



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Diseño de un Proceso de Cloración
de Etileno.

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a :
Arturo Castro Cruz



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.

Tesis 1977
100 M - ~~100~~ 89
FECHA _____
REC _____



A MIS PADRES:

Sra. ELVIRA CRUZ DE CASTRO
Sr. SILVANO CASTRO HERAS.

Y A TODOS MIS FAMILIARES .

A MIS MAESTROS.

AL H. JURADO:

PRESIDENTE Ing. CARLOS DOORMAN MONTERO

VOCAL: ING. CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ

SECRETARIO: Dr. ERNESTO ZELLER EPSEN

1er. SUPLENTE: Mtro. ANDONIO GARRITZ

2do. SUPLENTE: Mtra. AMELIA CRUZ DE RIVERA

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química

Nombre y firma del sustentante: ARTURO CASTRO CRUZ. 

Nombre asesor del tema: Dr. ERNESTO ZELLER EPSEN.

I.- INTRODUCCION.

- a) Naturaleza del producto.
- b) Propiedades físicas y químicas.
- c) Formas de producción.
- d) Toxicidad.
- e) Usos.

II.- TERMODINAMICA.

III.- CINETICA Y CATALISIS.

IV.- DISEÑO DEL PROCESO.

V.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO.

VI.- DESCRIPCION DEL PROCESO.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

I.- INTRODUCCION.

a).- Naturaleza del producto: 1,2- Dicloroetano (cloruro de etileno, dicloruro de etileno, s-dicloroetano); fué uno de los primeros - hidrocarburos clorados conocidos y se ha estado produciendo -- desde ~~1775~~ ¹⁷⁷⁵ y por muchos años conocido como " el aceite de los químicos holandeses ". A temperaturas ordinarias es un líquido incoloro con olor semejante al del cloroformo.

b).- Propiedades físicas y químicas: (ref. II, III).

Punto de fusión. 35.4°C

Punto de ebullición. 83.5°C

Densidad:

0°C *a 68°F* 1.28165 g./cm³

15°C *1.017 g/cm³* 1.26000

20°C *p/la mayoría de los problemas de fug.* 1.25280

25°C 1.24530

30°C 1.23831

n_D^t (índice de refracción)

15°C 1.44759

20°C 1.4449

Viscosidad.

15°C 0.887 Cp.

20°C 0.840

Eg

30°C	0.730
Tensión superficial.	
15°C	32.93 dina/cm.
20°C	32.23
30°C	30.84
Calor latente de fusión, cal./g	21.12
Calor latente de vaporización, cal./g	77.3
Calor de combustión Kcal/g.mol.	
líquido.	37.6
Vapor.	29.3
Capacidad calorífica, cal/(g) (°C)	
líquido, 20°C	0.308
Vapor, 1 atm, 97.1°C	0.255
Temperatura crítica, °C	288
Presión crítica, atm.	53
Temperatura de autoignición en el aire, °C	449
Límites de explosión en el aire, % en vol.	6.2-16.9
Conductividad térmica, líquido, 20°C, Btu/(hr) (ft ²) (°F/ft)	0.825
Constante dieléctrica líquido, 20°C	10.45

Handwritten notes in parentheses:
 $\left(\frac{870}{2500}\right)$ and $\left(\frac{454}{116}\right)$

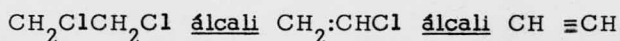
Vapor, 120°C				1.00481
Coeficiente de expansión térmica				
0-30°C				0.00117
Momento dipolar, u.e.s.				1.57×10^{-18}
Punto de destilación por vapor				71.4 °C
Presión de vapor	°C	mmHg	°C	mmHg
	0	25	50	240
	10	40	60	350
	20	64	70	500
	30	100	80	700
	40	160	83.5	760

Es miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos como los alcoholes, glicoles cellosive, carbitol, actetato de etilo, acetona y éter; disuelve el aceite de risino, de linaza, aceites minerales y otros aceites, el alcanfor, la caseina, resinas, gomas, derivados de celulosa, parafina, cera de abeja y otras ceras. El dicloruro de etileno con alcohol etílico en la razón de 9:1 es un disolvente muy bueno de ésteres de celulosa.

Se han reportado 12 azeotropos binarios, el primero con 8.1% agua con punto de ebullición de 71.9°C. En presencia de aire, humedad y luz a temperatura ordinaria sufre ligera descomposición tornándose ácido y de color oscuro. Esta descomposición se inhibe completamente en el producto comercial añadiendo pequeñas cantidades (0.1% en peso) de alkilamina.

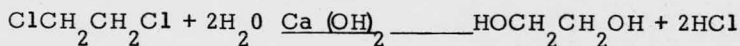
REACCIONES. - Se puede usar dicloruro de etileno con metales comunes de construcción hasta 100°C sin riesgo de corrosión ni de descomposición aunque actuen el aire y la luz. Evitando esta acción, la sustancia es estable hasta 160°C. En contacto con agua se hidrolisa lentamente a 80°C y rápidamente a 100°C.

- 1.- Calentando con un álcali fuerte, el dicloruro de etileno pierde una molécula de cloruro de hidrógeno para formar cloruro de vinilo que es la materia inicial de diversos plásticos el tratamiento posterior con álcalis cáusticos produce acetileno:



Se producen reacciones similares cuando se calienta el dicloroetano a temperatura de 600 a 1000°C.

- 2.- Por hidrólisis con una base débil el dicloruro de etileno forma glicol etilénico aunque la producción comercial de esta sustancia es normalmente por oxidación directa del etileno:



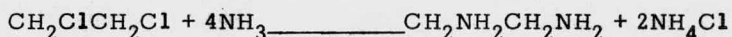
- 3.- Tratándolo con sales de ácidos orgánicos se obtiene ésteres de glicol etilénico, como el diacetato de glicol:



4.- Se pueden producir éteres por condensación de dicloruro de etileno con alcoholes en un medio alcalino.

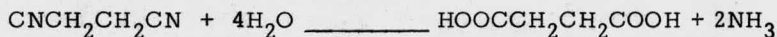
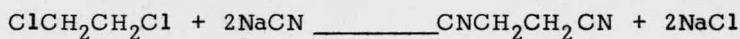
5.- También es la materia inicial en la síntesis de la taurina - - -
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

6.- El tratamiento con amoníaco dá etilenodiamina:



Elevando la relación molar entre el 1-2 dicloroetano y amoníaco se producen polietilenaminas de cadena más larga. Estos compuestos se emplean en la fabricación de sustancias químicas para caucho, insecticidas, intermedios de resinas para intercambio de iones y compuestos antiestáticos.

7.- Tratando cianuro sódico con dicloruro de etileno e hidrolizando el succinonitrilo que resulta, se produce ácido succínico que se emplea en la fabricación de ésteres plastificantes para la industria de plásticos.



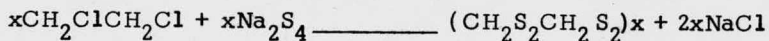
8.- Los hidrocarburos aromáticos se condensan con dicloruro de etileno en presencia de cloruro de aluminio. Se fabrican productos de

condensación de xileno y dicloruro de etileno, que se usan como aceites lubricantes y como resinas. El producto de condensación de benceno y dicloruro de etileno es el dibencilo:



Por oxidación en el aire el dibencilo forma fácilmente benzaldehído y ácido benzoico. Cuando el hidrocarburo aromático tiene la fórmula general RC_6H_4R' (en que R y R' pueden ser un hidrógeno o un radical alifático saturado con más de un átomo de carbono) se forma una serie de resinas diariletánicas. Los productos que tienen plasticidad de cortadura de 40 a 80 a 65.5°C (medida con el plastómetro de Mogney) se denominan "AXF". Estas resinas son particularmente interesantes como ingredientes de composición con caucho natural o sintético.

9.- Dicloruro de etileno reacciona con polisulfuros para producir sustancias elásticas algo semejantes al caucho sintético, insolubles en disolventes orgánicos y aceites, y estables con ácidos, bases y agentes oxidantes:



el polímero que resulta tiene peso molecular indeterminado pero muy alto, pero este proceso no es deseable.

FORMAS DE PRODUCIR DICLOROETANO.- Un método consiste de tratar cloro con etileno, debido a que hay tendencia a la formación de productos secundarios por sustitución como el tricloroetano. Es difícil restringir la reacción a la formación de dicloruro de etileno sobre todo a temperaturas mayores de 150°C mientras que en el rango de 50-150°C la reacción es lenta. Se encontró que a las temperaturas de -25°, 0° y 20°C la mezcla final contenía 93,69 y 28% de dicloroetano (II.) mientras que la proporción de 1, 1, 2 -tricloroetano varió de 2-53% aunque a estas bajas temperaturas no favorecieron la producción significativamente.

También se obtuvo 1,2 dicloroetano al hacer reaccionar etileno con cloro en solución acuosa para obtener la clorhidrina del etileno, el que era el producto principal este método de obtención ha desaparecido debido al proceso de obtención de etileno glicol donde la clorhidrina era un intermediario, también se puede obtener indirectamente durante la producción de cloruro de etilo clorando gases -C₂- derivados del petróleo.

El método escogido para el diseño del proceso presentado aquí consiste de la reacción catalítica de una mezcla gaseosa de C₂H₄, HCl y O₂ a temperatura de 286°C. El catalizador consiste de cloruro de cobre impregnado sobre un soporte de gel de sílica, las partículas de soporte son finamente divididas y forman un lecho fluidizado. Este pro-

ceso fué seleccionado debido a que se eliminan completamente los productos secundarios, el rendimiento de la reacción es alto y el tiempo de reacción es bajo (VII).

TOXICIDAD.- El dicloruro de etileno tiene efectos narcóticos similares al del cloroformo y al tetracloruro de carbono. Durante períodos cortos de exposición se dice que es menos tóxico que el cloroformo, pero la dosis fatal parece ser menor que en el caso del cloroformo. - La inhalación de sus vapores causan irritación del tracto respiratorio, insalivación, estornudo y opacación de la córnea. El envenenamiento severo se asocia con daño al hígado y los riñones. La exposición regular a baja concentración produce dolor de cabeza, vértigo, náusea, vómito, insomnio y pérdida de peso.

En las áreas de trabajo la concentración permitida en la atmósfera no deberá exceder de 50 ppm.

USOS.- El principal uso del dicloroetano es para la producción de cloruro de vinilo por medio de un proceso pirolítico en el que se forman cloruro de hidrógeno y acetileno; el segundo uso principal es como aditivo en el plomotetraetilo donde su función es limpiar el plomo originado en el cilindro del motor en la forma de cloruro de plomo volátil. Se usa en la relación de 0.1 parte en peso de dicloruro de etileno a una parte de plomotetraetilo antidetonante con una cantidad va--

riable de dibromuro de etileno. Como solvente industrial posee ventajas como su bajo costo, su gran potencia disolvente, su poca inflamabilidad y su fácil adquisición en gran cantidad. En la extracción de grasa y aceites su punto de ebullición preciso simplifica la separación del material extraído y facilita la recuperación del disolvente. Su punto de ebullición relativamente bajo permite el empleo de equipo de baja presión a temperaturas ordinarias. El dicloruro de etileno se emplea para extraer cafeína, aceite de semilla de algodón, piretrinas, vitamina A y otras muchas sustancias, se usa como agente extractor de agua en la concentración del ácido acético por destilación azeotrópica. El dicloruro de etileno es particularmente adecuado para el desaceitado de parafinas y para eliminar parafinas de los productos del petróleo; para otra segunda aplicación se usa una mezcla de 78% DCE y 22% de benceno. El dicloruro de etileno también es útil para el desgrasado en fase vapor de artículos metálicos, desde pequeñas piezas de maquinaria hasta cilindros de gases comprimidos. En la industria textil el DCE generalmente mezclado con CCL_4 sirve para quitar pinturas y marcas de fábrica de tejidos de lana y para desgomar algodón y seda. Incorporado en jabones y compuestos detergentes aumenta sus propiedades humectantes y de penetración y facilita el quitar grasas. Una de las mayores aplicaciones que tiene el 1-dCE es como agente de mezclas fumigantes para exterminar insectos, bacterias y hongos, por ejemplo el fumigante chlorasol (75% DCE y 25% CCL_4 en vol.) es una mezcla comercial para tales fines.

Estos fumigantes se utilizan para destruir polillas, gorgojos, etc. y si se aplica como es debido penetran en alfombras y tapetes enrollados, muebles acojinados y cajas de cartón cerradas. Son también eficaces en los molinos harineros contra infestaciones de la maquinaria, cribas, cedazos, transportadores y depósitos y para fumigar semillas de diversas clases sin perjuicio de su germinación.

En el campo de la síntesis química tiene gran importancia. Las especificaciones al producto comercial son: intervalo de ebullición, - - 83.5 = 1.5, acidéz en HCl 0.001% máx. en peso; pureza 99% mfn. se transporta en carros tanque y se puede guardar indefinidamente en cilindros de acero y latas.

II. - TERMODINAMICA .

La industria química tiene que ver con la transformación de materias primas en productos intermediarios o finales de consumo, ya que las reacciones químicas consisten de la transformación de los átomos - que forman los reactivos a un diferente arreglo de los mismos átomos en los productos, es tarea del químico el establecer las condiciones de temperatura, presión y otras variables bajo las cuales los materiales reaccionantes se reordenarán para formar los productos deseados.

Un análisis termodinámico de la reacción provee información sobre -- las condiciones apropiadas para obtener los productos deseados, las reacciones que no pueden ocurrir pueden definitivamente eliminarse. El éxito de un análisis termodinámico dependerá de que se conozcan las propiedades termodinámicas de las sustancias involucradas, pero aún en ausencia de datos completos la termodinámica química permite la especulación concerniente a los productos de reacción.

Al planear una investigación química es costumbre primero examinar la literatura y después hacer un análisis termodinámico de la reacción - para determinar su factibilidad y las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento.

Dada una reacción química $aA + bB \rightarrow cC + dD$ el cálculo de sus propiedades termodinámicas $\Delta H_r, \Delta S_r, \Delta G_r$ está dado por las siguientes reglas:

ETILENO cal/mol·K kcal/mol

No. 261 Ethylene C_2H_4 (Ideal Gas State) Mol Wt 28.052

T°K	C_p°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$H^\circ - H_{298}^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°		
298	10.41	52.45	52.45	0.00	12.50	16.28	-11.936	
300	10.45	52.52	52.46	0.02	12.49	16.31	-11.879	
400	12.90	55.87	52.89	1.19	11.77	17.09	-9.666	
500	15.16	58.99	53.81	2.60	11.14	19.25	-8.412	
600	17.10	61.93	54.92	4.21	10.60	20.92	-7.619	
700	18.76	64.70	56.12	6.01	10.15	22.68	-7.079	
800	20.20	67.30	57.36	7.96	9.77	24.49	-6.690	
900	21.46	69.75	58.60	10.04	9.45	26.35	-6.399	
1000	22.57	72.07	59.83	12.25	9.21	28.25	-6.173	

CLORDETILENO

No. 746 Chloroethylene C_2H_3Cl (Ideal Gas State) Mol Wt 62.501

T°K	C_p°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$H^\circ - H_{298}^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°		
298	12.34	63.08	63.08	0.00	8.40	12.31	-9.021	
300	12.89	63.16	63.09	0.03	8.39	12.33	-8.982	
400	15.55	67.25	63.52	1.45	7.86	13.73	-7.500	
500	17.80	70.97	64.73	3.13	7.43	15.24	-6.663	
600	19.61	74.38	66.06	5.00	7.06	16.84	-6.134	
700	21.10	77.52	67.47	7.04	6.76	18.50	-5.776	
800	22.35	80.42	68.91	9.21	6.51	20.19	-5.516	
900	23.43	83.11	70.34	11.50	6.31	21.92	-5.322	
1000	24.35	85.63	71.75	13.89	6.17	23.66	-5.170	

No. 727 1,1-Dichloroethane $C_2H_4Cl_2$ (Ideal Gas State) Mol Wt 98.966

T°K	C_p°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$H^\circ - H_{298}^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°		
298	18.22	72.89	72.89	0.00	-31.05	17.47	12.806	
300	18.29	73.01	72.90	0.04	-31.07	-17.39	12.667	
400	21.65	78.77	73.66	2.05	-31.77	-12.72	6.948	
500	24.82	83.98	75.21	4.39	-32.31	-7.89	3.448	
600	27.24	88.72	77.07	7.00	-32.73	-2.96	1.080	
700	29.21	93.07	79.05	9.82	-33.04	2.02	-0.632	
800	30.85	97.08	81.06	12.83	-33.25	7.04	-1.924	
900	32.25	100.80	83.05	15.98	-33.36	12.09	-2.936	
1000	33.45	104.26	85.00	19.27	-33.43	17.15	-3.748	

No. 728 1,2-Dichloroethane $C_2H_4Cl_2$ (Ideal Gas State) Mol Wt 98.966

T°K	C_p°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	$-(G^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$H^\circ - H_{298}^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°		
298	18.80	73.66	73.66	0.00	-31.00	-17.65	12.938	
300	19.00	73.78	73.67	0.04	-31.01	-17.57	12.799	
400	22.00	79.67	74.45	2.09	-31.67	-12.98	7.093	
500	24.70	84.87	76.02	4.43	-32.22	-8.25	3.604	
600	26.90	89.58	77.89	7.01	-32.66	-3.41	1.242	
700	28.80	93.87	79.87	9.80	-33.00	1.50	-0.467	
800	30.40	97.82	81.87	12.76	-33.26	6.44	-1.759	
900	31.80	101.49	83.85	15.87	-33.44	11.42	-2.772	
1000	33.00	104.90	85.79	19.12	-33.53	16.41	-3.586	

No. 729 1,1,2-Trichloroethane $C_2H_3Cl_3$ (Ideal Gas State) Mol Wt 133.415

T°K	Cp°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°		
298	21.27	80.57	80.57	0.00	-33.10	-18.52	13.575	
300	21.34	80.71	80.58	0.04	-33.11	-18.43	13.426	
400	25.03	87.37	81.46	2.37	-33.57	-13.46	7.355	
500	27.92	93.28	83.24	5.02	-33.88	-8.40	3.670	
600	30.13	98.57	85.36	7.93	-34.05	-3.28	1.196	
700	31.87	103.35	87.60	11.03	-34.19	1.86	-0.581	
800	33.28	107.70	89.84	14.29	-34.24	7.01	-1.915	
900	34.44	111.69	92.05	17.68	-34.23	12.17	-2.955	
1000	35.42	115.37	94.20	21.17	-34.16	17.32	-3.786	

No. 730 1,1,1,2-Tetrachloroethane C_2HCl_4 (Ideal Gas State) Mol Wt 167.864

T°K	Cp°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°		
298	24.09	86.69	86.69	0.00	-36.50	-20.45	14.992	
300	24.16	86.84	86.70	0.05	-36.51	-20.35	14.827	
400	27.90	94.33	87.69	2.66	-36.74	-14.93	8.157	
500	30.77	100.88	89.69	5.60	-36.85	-9.46	4.135	
600	32.91	106.68	92.04	8.79	-36.85	-3.98	1.451	
700	34.55	111.88	94.51	12.16	-36.78	1.49	-0.466	
800	35.85	116.58	96.98	15.69	-36.66	6.95	-1.898	
900	36.90	120.87	99.40	19.32	-36.48	12.39	-3.008	
1000	37.76	124.80	101.75	23.06	-36.26	17.61	-3.892	

No. 731 Pentachloroethane C_2HCl_5 (Ideal Gas State) Mol Wt 202.313

T°K	Cp°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°		
298	28.14	90.95	90.95	0.00	-34.00	-15.93	11.678	
300	28.23	91.13	90.96	0.06	-34.00	-15.82	11.525	
400	31.77	99.76	92.11	3.06	-33.91	-9.77	5.338	
500	34.42	107.15	94.39	6.38	-33.71	-3.76	1.641	
600	36.22	113.59	97.07	9.92	-33.45	2.21	-0.805	
700	37.53	119.27	99.84	13.61	-33.15	8.13	-2.539	
800	38.52	124.35	102.59	17.41	-32.84	14.01	-3.826	
900	39.26	128.93	105.27	21.30	-32.50	19.84	-4.818	
1000	39.88	133.10	107.85	25.26	-32.15	25.64	-5.603	

No. 732 Hexachloroethane C_2Cl_6 (Ideal Gas State) Mol Wt 236.72

T°K	Cp°	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
		S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°		
298	32.59	94.77	94.77	0.00	-33.80	-13.58	9.954	
300	32.67	94.98	94.78	0.07	-33.79	-13.45	9.801	
400	36.11	104.88	96.10	3.51	-33.33	-6.74	3.684	
500	38.29	113.18	98.71	7.24	-32.80	-0.15	0.068	
600	39.69	120.29	101.73	11.14	-32.26	6.32	-2.302	
700	40.63	124.49	104.83	15.16	-31.72	12.71	-3.968	
800	41.29	131.96	107.89	19.26	-31.20	19.02	-5.195	
900	41.76	136.85	110.84	23.41	-30.69	25.26	-6.135	
1000	42.11	141.27	113.67	27.61	-30.19	31.45	-6.873	

No. 25 Hydrogen Chloride ClH (Ideal Gas State) Mol Wt 36.465

T°K	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
	Cp°	S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°	
298	6.96	44.64	44.64	0.00	-22.06	-22.77	16.692
300	6.96	44.69	44.65	0.02	-22.06	-22.78	16.592
400	6.97	46.69	44.92	0.71	-22.13	-23.01	12.570
500	7.00	48.25	45.43	1.41	-22.20	-23.22	10.148
600	7.07	49.53	46.01	2.12	-22.29	-23.41	8.528
700	7.17	50.63	46.60	2.83	-22.36	-23.59	7.366
800	7.29	51.59	47.16	3.55	-22.44	-23.77	6.492
900	7.42	52.46	47.70	4.29	-22.50	-23.93	5.810
1000	7.56	53.25	48.22	5.03	-22.56	-24.08	5.263

No. 8 Oxygen O₂ (Ideal Diatomic Gas State) Mol Wt 32.000

T°K	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
	Cp°	S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°	
298	7.017	49.003	49.003	0.000	0.000	0.000	0.000
300	7.019	49.048	49.004	0.013	0.000	0.000	0.000
400	7.194	51.093	49.285	0.723	0.000	0.000	0.000
500	7.429	52.723	49.815	1.454	0.000	0.000	0.000
600	7.670	54.100	50.418	2.209	0.000	0.000	0.000
700	7.885	55.296	51.027	2.988	0.000	0.000	0.000
800	8.064	56.364	51.631	3.786	0.000	0.000	0.000
900	8.212	57.322	52.211	4.600	0.000	0.000	0.000
1000	8.335	58.194	52.767	5.427	0.000	0.000	0.000

No. 37 Water H₂O (Ideal Gas State) Mol Wt 18.016

T°K	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
	Cp°	S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°	
298	8.03	45.11	45.11	0.00	-57.80	-54.64	40.049
300	8.03	45.16	45.12	0.02	-57.80	-54.62	39.788
400	8.19	47.49	45.43	0.83	-58.04	-53.52	29.241
500	8.42	49.35	46.04	1.66	-58.28	-52.36	22.887
600	8.68	50.90	46.72	2.52	-58.50	-51.16	18.634
700	8.95	52.26	47.42	3.40	-58.71	-49.92	15.585
800	9.25	53.48	48.10	4.31	-58.91	-48.65	13.290
900	9.55	54.58	48.76	5.25	-59.08	-47.36	11.499
1000	9.85	55.61	49.39	6.22	-59.24	-46.04	10.062

No. 4 Chlorine Cl₂ (Ideal Diatomic Gas State) Mol Wt 70.914

T°K	cal/(mole °K)			kcal/mole			Log Kp
	Cp°	S°	-(G°-H° ₂₉₈)/T	H°-H° ₂₉₈	ΔHf°	ΔGf°	
298	8.111	53.289	53.289	0.000	0.000	0.000	0.000
300	8.119	53.339	53.289	0.015	0.000	0.000	0.000
400	8.437	55.724	53.612	0.845	0.000	0.000	0.000
500	8.624	57.628	54.231	1.698	0.000	0.000	0.000
600	8.741	59.212	54.933	2.567	0.000	0.000	0.000
700	8.821	60.565	55.643	3.445	0.000	0.000	0.000
800	8.878	61.747	56.334	4.331	0.000	0.000	0.000
900	8.922	62.796	56.995	5.221	0.000	0.000	0.000
1000	8.956	63.737	57.623	6.115	0.000	0.000	0.000

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reaccionantes.})$$

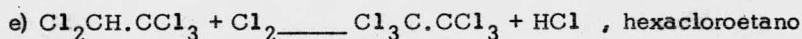
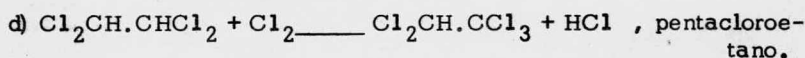
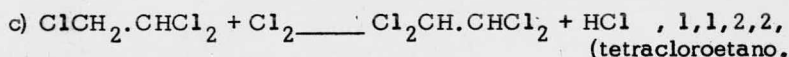
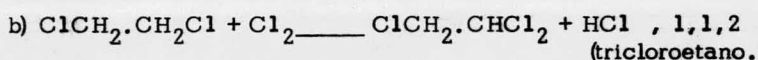
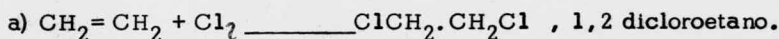
$$\Delta S_r = \sum \Delta S^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta S^\circ (\text{reaccionantes})$$

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reaccionantes})$$

donde los coeficientes estequiométricos a, b, c y d afectan proporcionalmente los valores de los compuestos:

$$\Delta H_r = [c(\Delta H_f^\circ C) + d(\Delta H_f^\circ D)] - [a(\Delta H_f^\circ A) + b(\Delta H_f^\circ B)]$$

y así para ΔS_r y ΔG_r : siguiendo estas reglas se harán los cálculos para las siguientes reacciones a distintas temperaturas empleando los datos de las tablas (ref. I)



a)	T (°K)	ΔG° Kcal/mol	LOG K
	298	-33.93	25
	300	-33.88	24.79
	400	-30.67	16.837
	500	-27.5	12.077

	600	-24.33	8.9
	700	-21.18	6.64
b)	T (°K)	ΔG° Kcal/mol.	LOG K
	298	-23.64	17.419
	300	-23.64	17.303
	400	-23.49	12.894
	500	-23.37	10.262
	600	-23.28	8.519
	700	-23.23	7.278
c)	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-24.7	18.198
	300	-24.7	18.079
	400	-24.48	13.439
	500	-24.28	10.663
	600	-24.11	8.823
	700	-23.96	7.515
d)	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-18.25	13.447
	300	-18.25	13.358
	400	-17.85	9.798
	500	-17.52	7.694

	600	-17.22	6.301
	700	-16.95	5.301
e)	T (°K)	ΔG° K cal/mol.	LOG K
	298	-20.42	15.045
	300	-20.41	14.939
	400	-19.48	10.968
	500	-19.61	8.611
	600	-19.3	7.063
	700	-19.01	5.959

Propiedades termodinámicas de las reacciones:

- a') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$; cloroetileno (cloruro de vinilo).
- b') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 1,1 Dicloroetano.
- c') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 1,2 dicloroetano.
- d') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ClCH}_2\text{.CHCl}_2 + \text{HCl}$; 1,1,2 tricloroetano.
- e') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2\text{CH.CHCl}_2 + 2\text{HCl}$; 1,1,2,2 tetracloroetano.
- f') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{C.CHCl}_2 + 3\text{HCl}$; pentacloroetano.
- g') $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 5\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{C.CCl}_3 + 4\text{HCl}$; hexacloroetano.

a')	T (°K)	ΔG° Kcal/mol.	LOG K
	298	-26.74	19.7

300	-26.76	19.58
400	-26.97	14.8
500	-27.23	11.95
600	-27.49	10.06
700	-27.77	8.71

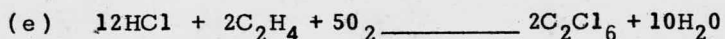
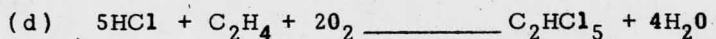
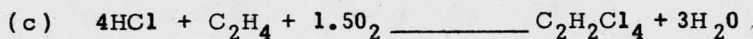
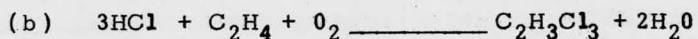
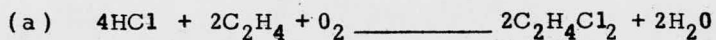
b') T (°K)	ΔG° Kcal/mol.	LOG K
298	-33.75	24.87
300	-33.7	24.66
400	-30.41	16.7
500	-27.14	11.919
600	-23.88	6.74
700	-20.66	6.48

c') Datos calculados anteriormente.

d') T (°K)	ΔG°	LOG K
298	-57.57	42.428
300	-57.52	42.100
400	-54.16	29.731
500	-50.87	22.340
600	-47.61	17.423
700	-41.41	13.930

e')	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-82.27	60.622
	300	-82.22	60.181
	400	-78.64	43.170
	500	-75.15	33.003
	600	-71.72	26.248
	700	-68.37	21.447
f')	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-100.52	74.068
	300	-100.47	73.539
	400	-96.46	52.969
	500	-92.67	40.698
	600	-88.94	32.550
	700	-85.32	26.764
g')	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-120.94	89.114
	300	-120.88	88.477
	400	-116.47	63.938
	500	-112.28	49.309
	600	-108.24	39.612
	700	-104.33	32.727

Propiedades termodinámicas de las reacciones:



(a) T(°K)	$\Delta G^\circ \text{Kcal/mol.}$	LOG K.
298	-86.06	63.415
300	-85.88	62.860
400	-76.36	44.919
500	-66.84	29.354
600	-57.34	20.985
700	-47.84	15.007

(b) T(°K)	ΔG°	LOG K
298	-75.77	55.832
300	-75.64	55.365
400	-69.16	37.966
500	-62.71	27.540
600	-56.29	20.600
700	-49.89	15.649

(c)	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-109.57	80.738
	300	-109.4	80.075
	400	-101.14	55.522
	500	-92.91	40.803
	600	-84.74	31.013
	700	-76.59	24.025

(d)	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-136.92	100.89
	300	-136.71	100.06
	400	-126.49	69.43
	500	-116.35	51.098
	500	-106.3	38.90
	700	-96.28	30.2

(e)	T (°K)	ΔG°	LOG K
	298	-332.28	245.28
	300	-332.36	243.27
	400	-307.94	169.049
	500	-283.76	124.62
	600	-259.88	95.11
	700	-236.06	74.05

Como se observa los resultados son muy favorables para todas las reacciones. La solución resultante del problema puede ser a groso modo una aproximación, ya que el sistema real puede tomar un curso grande tal que no estará en el equilibrio supuesto; la temperatura que debe ser constante puede variar considerablemente.

Se puede lograr un desplazamiento favorable del equilibrio variando la relación de los reaccionantes o al ir quitando alguno de los productos de reacción, según sea el caso. Los siguientes valores del cambio de energía libre se han usado como indicativos de la viabilidad de una reacción (ref. I):

$\Delta G^{\circ}_r < 0$ La reacción es factible.

$\Delta G^{\circ}_r = 0-10 \text{Kcal/mol}$. La reacción es de cuestionable factibilidad requiere de estudios mas amplios.

$\Delta G^{\circ}_r > 10 \text{Kcal/mol}$ La reacción es desfavorable: circunstancias no usuales pudieran hacerla útil.

La limitación principal común a todos los análisis termodinámicos es que en tanto resultados negativos son definitivos resultados positivos no son inequívocos. Una reacción termodinámicamente factible puede, sin embargo, ser lenta, como por ejemplo la reacción entre H_2 y O_2 a temperatura ambiente. Para determinar la rapidez de una reacción es necesario estudiar su cinética ya que la termodinámica se refiere sólo-

mente a las condiciones de equilibrio y no a la rapidez con que la reac
ción se aproxima a este estado de equilibrio. Aún cuando reacciones
químicas que tienen cambios de energía libre negativos grandes pue--
den ser lentas en ausencia de un catalizador. Por otra parte si una -
reacción tiene una alta energía libre positiva, la reacción no sucederá
espontáneamente y cualquier búsqueda de un catalizador sería comple-
tamente inútil. La presencia o ausencia de un catalizador puede favo-
recer la producción de un producto particular.

UTILIZACION DE LA TERMODINAMICA EN LA SELECCION DE CATALI- ZADORES.

Las características termodinámicas de las sustancias catalíticas son -
útiles en la selección de catalizadores adecuados. El catalizador de
berá tener una afinidad química por al menos uno de los reactantes.

Sustancias que son químicamente inerte son inmediatamente elimina-
das como prospectos catalizadores. El cambio en la energía libre que
acompaña la interacción de un catalizador con los reaccionantes debe
tener un valor negativo más pequeño que para la reacción catalizada.
Este criterio elimina como catalizadores a aquellos materiales que for
man compuestos estables con los reaccionantes. Si las relaciones -
estructurales de los intermediarios de la reacción produjeron un cam
bio de entropía cercano a cero entonces la relación:

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T \Delta S^{\circ}_r$$

indica el cambio de entalpia para esta reacción también sería un índice confiable para la efectividad del catalizador.

También son importantes el tipo de enlace electrónico, y la geometría atómica de compaginación del catalizador con los reaccionantes y productos. Tales factores ayudan a explicar la dependencia de la actividad catalítica sobre el método de preparación, la variación en el comportamiento de las caras de los cristales y la presencia de promotores (sustancia añadida durante la preparación del catalizador el cual mejora la actividad o selectividad o estabiliza el agente catalítico para prolongar su vida) y modificadores o inhibidores (sustancias contrarias a los promotores ya que disminuyen la actividad para reaccionar laterales no deseables).

En la figura de la cloración del etileno no catalizada pueden verse los diferentes productos obtenidos.

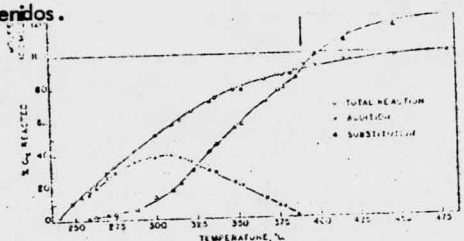


FIG. 2. CHLORINATION OF ETHYLENE. TEMPERATURE PROFILES
Flow (cc./min.): 50 Cl₂; 50 C₂H₄; 200 N₂

La concentración del diluyente, nitrógeno varió mientras se mantenía constante la relación de los reaccionantes, se observa que se produ

cen otros productos secundarios; otros autores han hecho investigaciones a muy bajas temperaturas donde el producto obtenido fue de 93% de 1,2-dicloroetano a -25°C con exceso de etileno pero la producción fué muy baja.

La cinética del proceso de cloración térmica del etileno en el intervalo de $320-380^{\circ}\text{C}$ con un exceso de etileno sigue una cinética de primer orden respecto al cloro cuando este ha reaccionado arriba del 25% y está dado por la siguientes expresión:

$$k = 7.2 \times 10^{12} \exp. (-33,700/RT)$$

(Rev. Kinetics and Cataliz 7 (2), 202-7 (1966) dando productos secundarios.

Se encontró (IV) un proceso catalítico adecuado pero con el inconveniente de una producción muy baja, donde la reacción se realiza bajo condiciones tales: $150-178^{\circ}/15-25 \text{ atm.}$ con una solución acuosa de CuCl_2 y CuCl con $\text{pH} < 0$, con una concentración total Cu con $\text{cn.} > 7 \text{ g.mol./l}$ y una fracción mol de CuCl_2 en el intervalo $0.82-0.96$; con velocidad del etileno de $6-18 \text{ cm./seg.}$ dando un 95% de $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ con una producción de $0.4 \text{ g.mol./hr./l soln.}$

Dado que se dispone del proceso de hidroxiclорación del etileno con materias primas adecuadas se procede a su estudio ya que el objetivo es el mismo, o sea dada una reacción haremos su estudio termodinámico (factibilidad de reacciones secundarias) buscando siempre te-

ner un producto principal libre que es el 1,2 dicloroetano.

Complementando con los siguientes resultados:

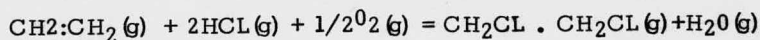
En las condiciones de la figura de la cloración del etileno tenemos -
los siguientes resultados:

	% molar de los productos clorados.	
	308°	346°
Cloruro de vinilo	20.7	52.7
1,1 y 1,2 Dicloroetileno	4.6	14.8
1,2 dicloroetano	64.0	20.2
1,1,2 tricloroetano	10.3	9.9
Tetracloroetano (est.)	0.4	2.4

(Ref. American Chemical Society Abril 1940).

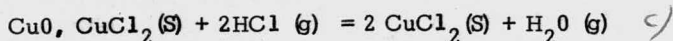
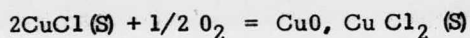
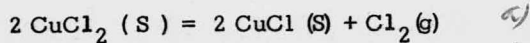
III.- CINETICA Y CATALISIS.

- a) Estudio Preeliminar.- La fosforilación oxidativa del etileno a 1, 2 dicloroetano.

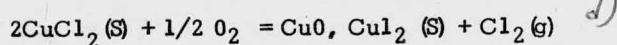


Se estudió sobre catalizadores de mezcla de cloruros de cobre y potasio impregnados sobre soporte de carbón activado óxido de aluminio y gel de sílice. (VII)

El mecanismo para la reacción de Deacon catalizada por CuCl_2 - consiste en primer lugar de la siguiente secuencia de pasos: (VI)



pasos a y b se pueden sumar para dar:



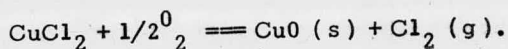
Un problema central en la reacción Deacon en procesos de oxiclорinación se origina en el hecho de que el catalizador CuCl_2 - presenta cierta volatilidad. Su presión de vapor a temperaturas menores de 407°C . Se puede calcular con la siguiente ecuación (VI)

$$\text{Log}_{10} P (\text{mmHg}) = - 3550 \text{T}^{-1} + 6.55$$

A partir de la que tendremos datos para calcular el calor de sublimación, haciendo uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el equilibrio fase condensada-gas, que es de 16.2 Kcal/mol. Para un proceso físico tal este valor de burdamente la energía de activación del mismo.

La reacción $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl (s)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$. Tiene una entalpia de 34.0 Kcal lo que también es el límite inferior para la energía de activación.

Para otras reacciones donde también está presente el $\text{CuCl}_2 \text{(s)}$ en las que la disociación de oxígeno esta implícita por ejemplo en la (d) y en :



La energía de activación del paso cinético determinante, cualesquiera que sean sus ecuaciones detalladas, es poco probable que sea tan baja como 16.4 Kcal. Se sigue por lo tanto que la sublimación del Cloruro Cúprico es muy probable que sea el proceso más favorecido cinéticamente. Mas aún, la posibilidad de reducir la velocidad de evaporación aumentando la energía de activación para la sublimación de 16,2 a la cercana de 30Kcal.; - ya sea escogiendo un soporte adecuado o incorporando algún otro compuesto, es remota. La proximación más favorable parecía re-

dir en mantener la masa de catalizador en una forma no volátil, por ejemplo, con óxido de sílice o en forma de sal doble como se emplea en este caso, por ejemplo la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro elemental procede en una película de gotas de un sistema mixto de sales fundidas $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ sobre la superficie de soporte. La capacidad del CuCl_2 para formar compuestos complejos con el KCl determina la transición y una porción substancial de sal de cobre al fusionarse a las temperaturas indicadas aún en presencia de pequeñas cantidades de KCl (aprox. 10% mol.) El aumento en la capacidad catalítica durante la transición de CuCl_2 con bajas concentraciones de KCl es bastante probable que esté asociado con esto, desde que la transición de cloruro de cobre sólido al estado fundido conlleva un aumento del número de cationes de cobre accesibles a las moléculas reaccionantes. Aumentando la concentración de KCl arriba de la necesaria para hacer la fusión del CuCl_2 conduce hacia una disminución en la actividad catalítica, que se explica en base a una disminución en el número de valencias libres en la esfera de coordinación de los cationes de cobre, resultante de la formación completa con moléculas de KCl . El uso en la práctica industrial de catalizadores en los que la relación atómica $\text{K/Cu} = 0.5 - 1$ por ejemplo es grande, se debe a la necesidad -

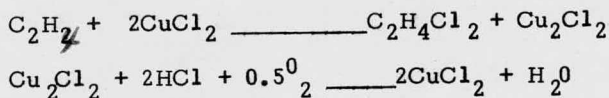
de reducir la volatilidad de CuCl_2 y así incrementar la estabilidad del catalizador aún a expensas de una cierta disminución en su actividad.

Una influencia análoga, la concentración del KCl sobre las propiedades catalíticas del sistema CuCl_2 - KCl se estableció también en este trabajo durante la cloración oxidativa del etileno.

Esto es evidencia de una generalidad definitiva en el mecanismo de la acción catalítica del sistema CuCl_2 - KCl durante la catalisis de ambas reacciones. Esta generalidad es más probablemente debida al papel substancial de la habilidad de los cationes de cobre a formar complejos con los componentes de la reacción (1) y (2) en la catalisis de esas reacciones. Se creó que en ambos casos la formación de compuestos intermediarios de cationes de cobre con HCl en la reacción (2) y con C_2H_4 y HCl en la reacción (1) está de acuerdo a un mecanismo de coordinación con la participación de los correspondientes orbitales libres del catión de cobre, los pares de electrones no compartidos de los iones de cloruro, y los electrones P_{ii} (π) del etileno, es responsable por la posibilidad de sus interacciones subsecuentes con el oxígeno de acuerdo a un mecanismo de Oxido-Reducción.

Se encontró que el CuCl_2 sobre carbón activado tiene una mayor

actividad que sobre gel de sílice o gamma-alumina; proponien-
do el siguiente mecanismo:

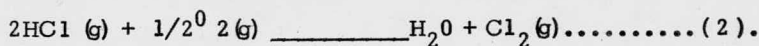


La velocidad de formación del dicloroetano está dada por $r = kP_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{HCl}}^{0.2}$ (IX) encontrando que la temperatura óptima de conversión del etileno en 220°C. con una velocidad de espacio de 300 (vol. reactante/hr/vol catalizador).

Respecto al óxido de aluminio éste se preparó a partir de una solución de HCl y CuCl mezclado con una solución acuosa de luminato de sodio. El hidróxido de aluminio formado y el hidróxido cuproso fué lavado con H₂O, secado entre 80 y 100°C. y calcinado. El experimento se hizo en un reactor de cama fija y fluizada, la máxima selectividad de dicloruro de etileno se observó entre 230 a 250°C. con un 99.5% respecto al cloro.

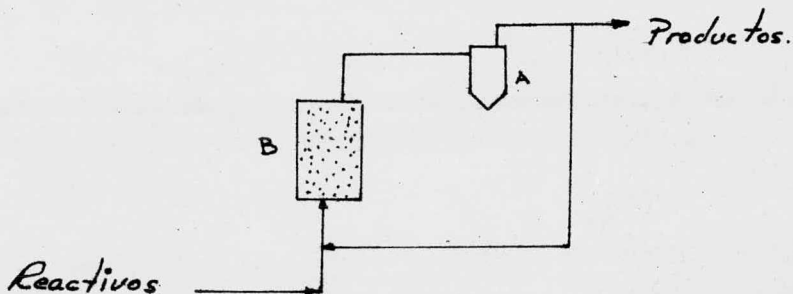
El producto secundario fué principalmente cloruro de etilo a menos de 250°C y arriba de 300°C hubo tricloroetano y cloruro de vinilo. La expresión simétrica a 230°C. es $r = 17.2 \times 10^{-2} \frac{(C_2H_4)(HCl)^{0.3}}{}$ la energía de activación global fué de 15 Kcal/mol. a 250°C. (X).

Típicamente, las reacciones de oxiclорinación, basadas en cloruro de hidrógeno, son consideradas como una combinación de una reacción clásica de Deacon:



seguidas por el paso de la cloración. Los catalizadores empleados son esencialmente catalizadores llamados de Deacon, por ejemplo: Cloruro cúprico de soporte, pero en las patentes pueden encontrarse una gran variedad de cloruros metálicos y óxidos solos o en combinación con distinto tipo de soporte. Los soportes del catalizador provee un medio de obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo lo que es importante cuando dichos agentes son costosos. Los pasos a seguir en la preparación de un catalizador impregnados sobre un soporte pueden incluir: Limpieza de soporte, contacto de soporte con la solución impregnadora, remoción del exceso de solución, secado, calcinación y activación. La naturaleza de soporte puede afectar la actividad y la selectividad del catalizador. Este efecto puede deberse a la influencia de la estructura superficial de los átomos del agente catalítico expresado y puede influir en la naturaleza del mecanismo de la reacción.

- b) Método de Investigación para la Cinética y Resultados. - Se utilizó el método de circulación de flujo el que se esquematiza en la figura:



A.- Ciclón recolector de partículas de catalizador que se reciclan al reactor.

B.- Reactor con el catalizador en condiciones de fluidización.

Se usaron dos muestras de catalizador: a) Superficie específica = 360 m². b) Superficie específica = 180 m². conteniendo una mezcla equimolar de cloruros de cobre y potasio soportados sobre gel de sílice. siendo el contenido de cobre de un 6% en peso con diámetro de partícula entre 0.1 - 0.5 mm. (VII).

Concentración de reactivos, muestra a) Mezcla de etileno con un 10% en exceso de HCl y O₂ respecto a las condiciones estequiométricas a la temperatura de : 1) 250, 2) 263, 3) 287°C., muestra b) teniendo una relación de C₂H₄ : O₂ = 1.0: 0.8 y a - 1) 280, 2) 317, 3) 340°C.

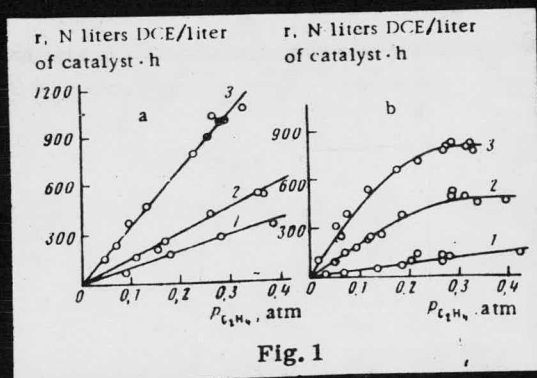


Fig. 1

Fig. 1. Dependencia de la velocidad de reacción sobre $p_{C_2H_4}$: a) muestra 1 (1-350°C; 2-263°C; 3-287°C); b) muestra 2 (1-280°C; 2-317°C; 3-340°C).

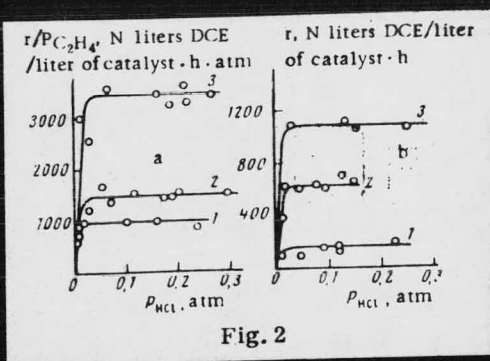


Fig. 2

Fig. 2. Dependencia de la velocidad de reacción sobre p_{HCl} .

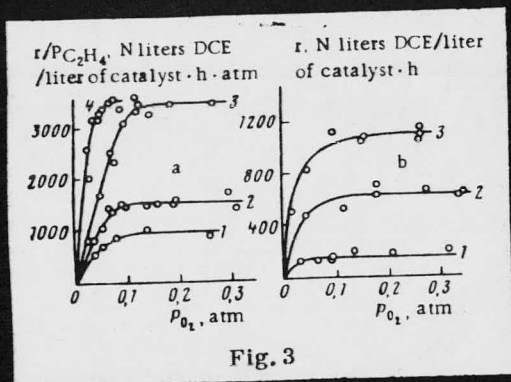


Fig. 3

Fig. 3. Dependencia de la velocidad de reacción sobre p_{O_2} : a) muestra 1 (con $p_{C_2H_4} \approx 0.3$ atm; 1) 250°C; 2) 263°C; 3) 287°C; 4) 287°C con $p_{C_2H_4} \approx 0.07$ atm; b) muestra 2 (con $p_{C_2H_4} \approx 0.27$ atm; 1) 280°C; 2) 317°C; 3) 340°C).

Fig. 4. Dependencia de la velocidad de reacción en la muestra 1 sobre el grado de conversión del etileno (x): a) 1) 263°C; 2) 287°C.

Fig. 5. Dependencia de la velocidad de reacción en la muestra 1 sobre $p_{C_2H_4}$ a 250°C (a) y 287°C (b) y diferente p_{O_2} : 1) 0.03 atm; 2) 0.05 atm; 3) 0.07 atm.

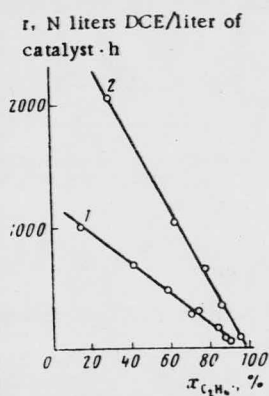


Fig. 4

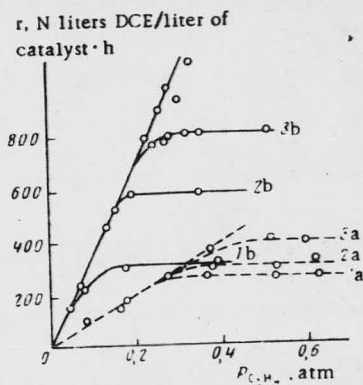


Fig. 5

El reactor se calentó con vapores de líquidos con distintas temperaturas de condensación con tiempo de contacto de 1.25 seg. Los gases de los cilindros conteniendo los reaccionantes estuvieron libres de compuestos de azufre y humedad usando el etileno lo más puro posible sin contaminación de olefinas diferentes y otros compuestos orgánicos.

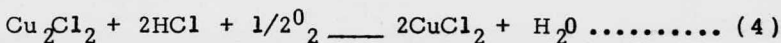
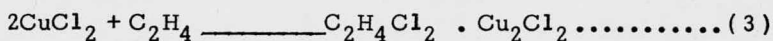
Analisis de Productos.- La mezcla de vapores de productos después de la catalisis fueron compuesto órgano clorado, nitrógeno, reactivos que no reaccionaron se analizaron cromatográficamente. El HCl en solución acuosa se analizó por titulación.

Se encontró que la oxidación del etileno a CO_2 y CO no excedió del 0.2% bajo las condiciones seleccionadas para la investigación.

c) Mecanismo de la Cinética Catalítica y ecuaciones Cinéticas.-

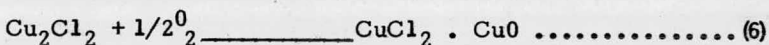
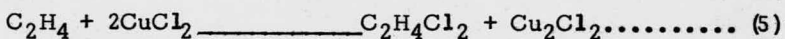
La naturaleza del mecanismo de la reacción (1) es ambigua. Algunos autores ^{su} ponen que la velocidad de reacción está determinada por la velocidad de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno a cloro elemental (2).

En este caso el mecanismo de la oxiclорinación de etileno está dada por la siguiente secuencia de reacciones:



En el caso de un bajo grado de conversión del etileno, la velocidad de reacción (1) está limitada por el paso (3) en tanto que para una velocidad más alta el paso (4) es el limitante, o sea que la formación de cloro según la reacción (2) no es un grupo determinante de la oxiclорinación de etileno. *paso*

Otros autores sugieren que la reacción (1) procede mediante la formación de oxiclорuro de cobre:



Otros creen que la reacción (1) procede mediante la formación intermedia de un complejo de etileno con cobre univalente, esto es cuando la oxiclорinación se lleva a cabo en soluciones de sales de cobre.

En la figura 2, se muestra que la velocidad de reacción sobre ambos catalizadores es independiente de la presión de HCl o sea que la cinética es de orden cero con respecto al HCl a valores relativamente bajos de p_{HCl} (0.02 - 0.03 atm.)

En ambas muestras de catalizador en todas las temperaturas investigadas, el orden de la cinética respecto al oxígeno probó ser variable, dependiendo no solamente sobre pO_2 sino también sobre pC_2H_4 (fig. 3.) El valor de $(pO_2)_{min.}$ no solamente varía ampliamente con la temperatura, sino también depende sobre la presión parcial del etileno.

A partir de una comparación de los datos obtenidos se sigue que los valores del parámetro $(p_i)_{min.}$ para los componentes de la reacción (1) se arreglan en la siguiente serie cuando se lleva a cabo con el catalizador $CuCl_2 - KCl$: $(pC_2H_4)_{min.} > (pO_2)_{min.} > (pHCl)_{min.}$

Donde la presión de cualquier componente de la reacción (p_i) arriba de la que la velocidad cesa de depender sobre este parámetro se denotan como $(p_i)_{min.}$

La presión parcial de vapor de agua sobre catalizador varió de -- 0.03 a 0.53 atm. que es equivalente a la del otro producto de -- reacción (1,2 dicloro-etano). Está indicado por la naturaleza -- lineal de la dependencia de la velocidad de reacción (1) sobre el grado de conversión de etileno (X_i) a distintas temperaturas (fig. 4). Tal dependencia de R sobre (x_i) se estableció sobre la muestra (1) usando las mezclas iniciales de reaccionantes en

las concentraciones ya establecidas anteriormente. De estos resultados también se sigue que la cinética de primer orden de la reacción respecto a etileno es preservada dentro de un intervalo completo de valores factibles del grado de conversión del C_2H_4 cuando se emplean mezclas iniciales conteniendo el exceso indicado de HCl y O_2 .

La velocidad de la reacción (1) mostró ser aproximadamente - dos órdenes en magnitud sobre la velocidad de la reacción (2) con el mismo catalizador. Como se mostró por cálculos, una - consideración de la inhibición de la reacción (2) por su producto -cloro- la cual es perjudicada a causa de una interacción del cloro formado con el etileno, no puede explicar una diferencia tal en las velocidades. Por lo que es natural suponer que esta diferencia se debe a la naturaleza distinta de los pasos limitantes de las reacciones indicadas. Como se mostró el paso limitante de la reacción (2) cuando ocurre bajo condiciones de cinética de orden cero respecto del HCl es una interacción del compuesto intermediario de combinación de la sal de cobre y el cloruro de hidrógeno con el oxígeno de la fase gaseosa. La considerable velocidad más alta de la reacción (1) es evidencia de que ya sea el paso donde el oxígeno participa a causa de la coordinación de los cationes de cobre no sólomente con el HCl,

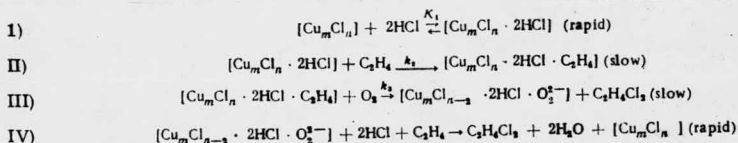
sino también con el etileno, quedando el paso limitante que procede con una energía de activación más baja, o bien que el paso limitante es un paso que incluye la formación de un compuesto intermediario de coordinación de cationes de cobre con el etileno.

En el caso de la reacción (2), su orden cinético verdadero con respecto del oxígeno queda de primero en prácticamente el intervalo entero de variación de las presiones parciales del HCl y del O_2 . Para la reacción (1) se estableció su logro de cinética de orden cero respecto al oxígeno bajo condiciones en que p_{O_2} es mayor o igual que p_{O_2} mínimo (ver fig. 3). También fué establecida su dependencia sobre la presión parcial del etileno - fig. 5. Consecuentemente la interacción del catalizador donde el etileno bajo estas condiciones procede más lentamente y precede el paso en el que el oxígeno actúa. Así dependiendo sobre la relación entre la presión parcial del etileno y del oxígeno, la naturaleza del paso limitante puede variar, o bien la velocidad observable del proceso está determinada por ambos pasos. Desde que el valor de (p_{HCl}) mín. es extremadamente pequeño, aún a valores relativamente bajos de p_{HCl} , la reacción es de orden cero respecto al HCl se puede suponer que el paso en el que participa el HCl procede rápidamente. La esencia de estos compues

tos, formulados en trabajos experimentales corresponde al esquema del mecanismo de procesos complejos de cloración oxidativa del etileno.

En el esquema se supone que la sucesión de pasos Oxido-Reducción en los que el oxígeno participa precedido por la formación de compuestos intermediarios del catalizador (el catión decobre), con el cloruro de hidrógeno y el etileno de acuerdo a un mecanismo de coordinación.

Guardando en mente que la reacción (1) se realiza en una película o gotas de la sal fundida sobre la superficie del soporte, también como la tendencia del CuCl_2 sus moléculas tienden a asociarse, a causa de la formación de puentes de enlace con la participación de iones cloruro, los "centros activos" en el esquema se denotan como (Cu_mCl_n) esta representación de la naturaleza de los "centros activos" de la fusión como coadyutores, corresponden a la necesidad de la presencia de una habilidad para la coordinación de algunas moléculas del reactivo, esto, es para la formación de -- complejos mixtos:



para que se lleve a cabo la reacción.

El primer paso en el esquema se supone que es rápido, en tanto que el segundo y el tercero se supone que son lentos, lo que se desprende de los datos cinéticos y de las consideraciones bosquejadas anteriormente. Los demás pasos se suponen que son rápidos por lo que su mecanismo no es significativo para la catálisis, y pueden combinarse formalmente (paso IV).

Un análisis del esquema del mecanismo citado para derivar una ecuación cinética se llevó a cabo por los métodos de la teoría de Tempkin de reacciones estacionarias (la cual) tiene que ver con las bases científicas para la selección y producción de catalizadores tan aplicada para el caso cuando la reacción está limitada por los pasos (II y III). En este caso la reacción (1) sobre el catalizador $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ se considera como heterogénea.

El análisis condujo a la siguiente ecuación para la velocidad de la reacción (1)

$$r = \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot p_{\text{HCl}}^2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K_1 \cdot p_{\text{HCl}}^2 \left(1 + \frac{k_2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{k_3 p_{\text{O}_2}} \right)} \quad (8)$$

Donde los subíndices próximos a las constantes de equilibrio corresponden a los números de los pasos siendo p la presión parcial de los componentes, correspondientes de la reacción.

Los datos experimentales obtenidos con la muestra 1, sobre la que el estudio experimental de la cinética de la reacción (1) - fué conducida en mayor detalle, fueron tratados según la ecuación (8). Los resultados se manejaron en una computadora digital Minsk-2 por el método de programación no lineal. Se obtuvieron las siguientes expresiones para la dependencia de las constantes de la ecuación (8) con la temperatura.

$$\ln K_1 = -7.27 + \frac{19300}{RT}; \ln k_2 = 24.87 - \frac{21400}{RT}; \ln k_3 = 12.8 - \frac{6200}{RT}$$

Estas ecuaciones son muy confiables con la temperatura. El cuadrado medio del error relativo no excedió del 15% el cual está de acuerdo con la precisión de los resultados experimentales con las velocidades.

Bajo condiciones donde $p_{O_2} = (p_{O_2})_{mfn.}$ y $p_{HCl} = (p_{HCl})_{mfn.}$, la velocidad de la reacción está dada por una ecuación sencilla de primer orden respecto del etileno:

$$r = k \cdot p_{C_2H_4} \quad (9)$$

La figura 1 es una ilustración gráfica de este resultado.

Una forma simplificada de la ecuación (8):

$$r = \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot p_{C_2H_4} p_{O_2}}{k_3 \cdot p_{C_2H_4} + k_3 p_{O_2}} \quad (10)$$

correspondiente a la condición:

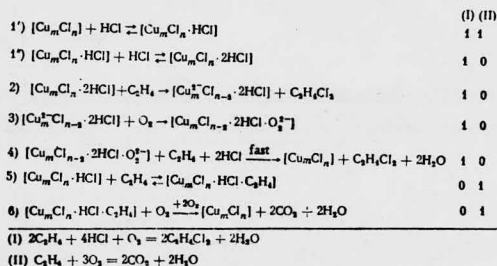
$$K_1 p_{\text{HCl}} \left(1 + \frac{k_2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{k_3 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) \gg 1$$

la cual puede emplearse para calcular la relación óptima de las concentraciones del etileno y del oxígeno.

Con los resultados de una oxidación más profunda del etileno al tener un mayor tiempo de contacto (15 seg.) y variar las concentraciones del oxígeno se obtuvieron los siguientes resultados, ampliación del mecanismo y ecuaciones cinéticas: (ref. VIII)

TABLE 1

Number	Partial pressure of component in cycle			$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$	Rate of reaction, liter CO ₂ /liter catalyst · h	$\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{O}_2}}{r_{\text{CO}_2}} \cdot 10^3$
	C ₂ H ₄	HCl	O ₂			
260 °C						
1	0,398	0,0	0,110	0,235	47,80	0,92
2	0,036	0,044	0,023	0,859	0,46	1,82
3	0,045	0,076	0,026	0,191	0,39	3,12
4	0,233	0,010	0,107	0,395	3,30	0,50
5	0,027	0,117	0,021	0,870	0,20	2,78
6	0,038	0,012	0,017	0,840	0,61	1,08
277 °C						
7	0,348	0,0	0,042	0,698	61,00	0,24
8	0,031	0,010	0,092	0,874	7,15	0,40
9	0,025	0,102	0,112	0,870	1,58	1,77
10	0,027	0,103	0,112	0,870	1,15	2,84
11	0,031	0,187	0,119	0,880	0,93	3,96
287 °C						
12	0,075	0,006	0,046	0,811	21,2	0,16
13	0,075	0,052	0,099	0,844	0,94	0,72
14	0,320	0,100	0,06	0,372	2,05	0,94
15	0,025	0,097	0,108	0,903	2,66	1,25
16	0,040	0,128	0,023	0,849	0,56	1,67
17	0,044	0,155	0,013	0,793	0,45	1,28
18	0,031	0,174	0,015	0,864	0,40	1,17
19	0,026	0,192	0,210	0,915	3,16	1,76
20	0,064	0,221	0,017	0,781	0,53	2,16
300 °C						
21	0,353	0,0	0,015	0,312	47,70	0,11
22	0,142	0,042	0,037	0,882	37,21	0,14
23	0,012	0,083	0,380	0,855	12,20	0,26
24	0,012	0,095	0,088	0,935	4,62	0,25
25	0,051	0,161	0,07	0,745	0,63	0,55
26	0,027	0,200	0,098	0,930	2,45	0,67



$$r_I = 2 \frac{K_1' K_2' k_3 \rho_{HCl}^2 \rho_{C_2H_4}}{1 + K_1' \rho_{HCl} \left[1 + K_4 \rho_{C_2H_4} + K_5' \rho_{HCl} \left(1 + \frac{k_2 \rho_{C_2H_4}}{k_3 \rho_{O_2}} \right) \right]} \quad (1)$$

$$r_{II} = \frac{K_1' K_2' K_4 \rho_{HCl} \rho_{C_2H_4} \rho_{O_2}}{1 + K_1' \rho_{HCl} \left[1 + K_4 \rho_{C_2H_4} + K_5' \rho_{HCl} \left(1 + \frac{k_2 \rho_{C_2H_4}}{k_3 \rho_{O_2}} \right) \right]} \quad (2)$$

Asumiendo que $k_1'' \rho_{HCl} \gg 1 + k_5 \rho_{C_2H_4}$ tendremos la ecuación cinética ya obtenida antes.

$$r_I = 2 \frac{K_1' K_2' k_3 \rho_{HCl}^2 \rho_{C_2H_4}}{1 + K_1' K_4 \rho_{HCl} \left(1 + \frac{k_2 \rho_{C_2H_4}}{k_3 \rho_{O_2}} \right)} = 2 \frac{K_1' k_3 \rho_{HCl}^2 \rho_{C_2H_4}}{1 + K_1' \rho_{HCl} \left(1 + \frac{k_2 \rho_{C_2H_4}}{k_3 \rho_{O_2}} \right)} \quad (3)$$

donde $k_1 = k_1'' k_1''$ con esta suposición la ecuación (2) se transforma en la ecuación (4)

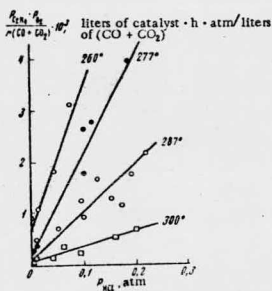
$$r_{II} = \frac{K_1' K_4 \rho_{HCl} \rho_{C_2H_4} \rho_{O_2}}{1 + K_1' K_4 \rho_{HCl} \left(1 + \frac{k_2 \rho_{C_2H_4}}{k_3 \rho_{O_2}} \right)} \quad (4)$$

esta ecuación describe la velocidad de la reacción de oxidación lateral de etileno, bajo condiciones en que la cinética de la reacción (1) no depende de la presión parcial del oxígeno; la ecuación (4) se transforma en la ecuación (5)

$$r_{II} = \frac{K_1 K_3 k_4 p_{HCl} p_{C_2H_4} p_{O_2}}{1 + K_1 K_1' p_{HCl}} = \frac{\frac{K_3}{K_1} k_4 p_{C_2H_4} p_{O_2}}{\frac{1}{K_1 p_{HCl}} + p_{HCl}} \quad (5)$$

Esta ecuación se puede sustituir por la siguiente ecuación empírica (6) donde $E = 0.02-0.04$ siendo ilustrada en la siguiente gráfica la que da la velocidad de la reacción lateral de la oxidación profunda del etileno dependiendo de las presiones parciales del etileno, oxígeno y cloruro de hidrógeno.

$$r_{CO_2} = \frac{k p_{C_2H_4} p_{O_2}}{e + p_{HCl}} \quad (6)$$



IV.- DISEÑO DEL PROCESO.

Condiciones de reacción: En la muestra 1, a 287°C, de la tabla I tomando el dato 15, al cumplir las condiciones de la Fig. 1, se hace uso de la ecuación 9 con tiempo de contacto de 1.25 segundos con condiciones isotérmicas en el catalizador que se encuentra en estado de fluidización debido a las características del catalizador y de las condiciones de operación siendo continua y sin acumulación de productos.

CONDICIONES A LA ENTRADA:

$$P_{C_2H_4} = 0.025 \text{ atm.}$$

$$P_{HCl} = 0.097 \text{ atm.}$$

$$P_{O_2} = 0.108 \text{ atm.}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN (r) :

$$r = kP_{C_2H_4} = 3333.33 \times 0.25 = 83.3 \text{ litros DCE/hr. litro cat.}$$

$$r = 0.023 \text{ l.DCE/l.cat. seg.} = 23.0 \text{ ml.DCE/l. cat. seg.} =$$

$$= 23 \times 1.257 = 29 \text{ g.DCE/l. cat. seg.} ; 29/99 = 0.294$$

$$= 0.294 \text{ gmol DCE/l.cat. seg.}$$

Por estequiometría de la reacción (1), también tendremos 0.294 g.mol H₂O/l.cat. seg. y por el dato de la conversión (x) deberemos tener a la entrada 0.294 x 1/0.9 = 0.326 g.mol C₂H₄/l.cat. seg. que consti-

tuye el 100% de las moles de C_2H_4 de las que se consumen solamente el 90% .

CALCULO DEL FLUJO VOLUMETRICO DE LA MEZCLA. -

Por Ley de Dalton para gases ideales y empleando el dato de la presión parcial del etileno tenemos:

$V = nRT/P = (0.326) (0.082) (560^\circ K)/0.025 = 598.8$ litros mezcla/litro cat. seg. lo que se comprueba con los siguientes resultados.

$$P_{HCl} \quad V/RT = n = 0.097 (598)/0.082(560) = 1.26 \text{ moles HCl/1. cat. seg.}$$

$$P_{O_2} \quad V/RT = n = 0.108 (598)/0.082 (560) = 1.4 \text{ moles } O_2/1. \text{ cat. seg.}$$

$$\text{moles totales} = 0.326 + 1.26 + 1.4 = 2.986.$$

Fracciones mol:

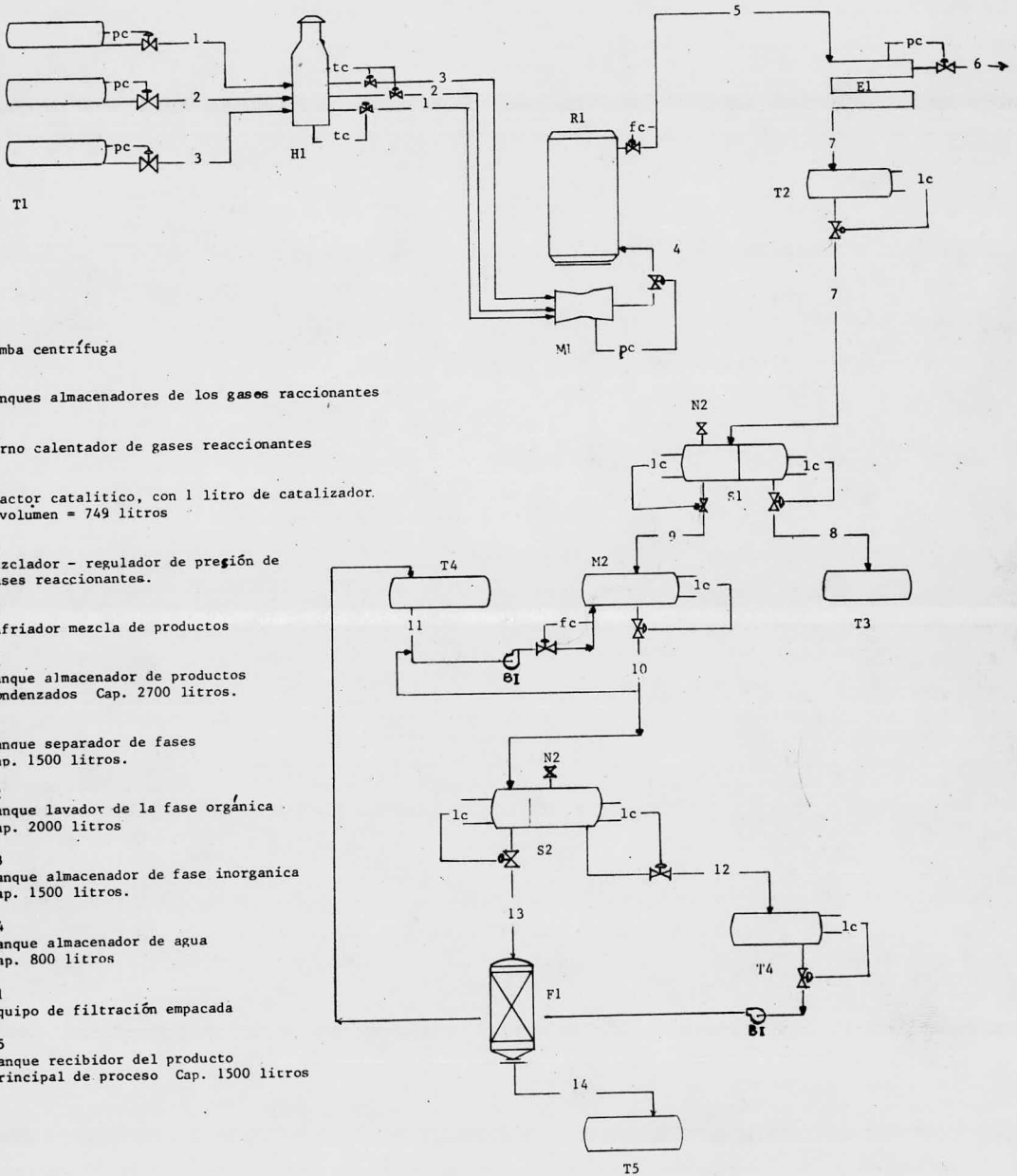
$$0.326/2.986 = 0.109 \quad \text{-----} \quad P_i/P_t = 0.025/0.23 = 0.109$$

$$1.26/2.986 = 0.4219 \quad \text{-----} \quad P_i/P_t = 0.097/0.23 = 0.4217$$

$$1.4/2.986 = 0.4688 \quad \text{-----} \quad P_i/P_t = 0.108/0.23 = 0.469$$

Por proporcionalidad estequiométrica podemos calcular ahora el número de moles en exceso así: $0.326 - 0.294 = 0.032$ moles de C_2H_4 /seg. l. cat, 0.672 moles de HCl sobrantes y 1.253 moles de O_2 sin reaccionar.

V. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO



- B1
Bomba centrífuga
- T1
Tanques almacenadores de los gases reaccionantes
- H1
Horno calentador de gases reaccionantes
- R1
Reactor catalítico, con 1 litro de catalizador.
y volumen = 749 litros
- M1
Mezclador - regulador de presión de
gases reaccionantes.
- E1
Enfriador mezcla de productos
- T2
Tanque almacenador de productos
condensados Cap. 2700 litros.
- S1
Tanque separador de fases
Cap. 1500 litros.
- M2
Tanque lavador de la fase orgánica
Cap. 2000 litros
- T3
Tanque almacenador de fase inorganica
Cap. 1500 litros.
- T4
Tanque almacenador de agua
Cap. 800 litros
- F1
Equipo de filtración empacada
- T5
Tanque receptor del producto
principal de proceso Cap. 1500 litros

VI. - DESCRIPCION DEL PROCESO.

Las corrientes representadas por los números; procurando tener los gases reaccionantes con la mayor pureza posible.

No. 1 = O_2 (g) con $P_i/P_t = 0.469$; temp. = $287^\circ C$

No. 2 = HCl (g) con $P_i/P_t = 0.4217$; temp. = $287^\circ C$

No. 3 = C_2H_4 (g) con $P_i/P_t = 0.109$; temp. = $287^\circ C$

No. 4 = mezcla de los gases reaccionantes, $P = 0.23$ atm. ; temp. = $287^\circ C$ flujo igual 598.8 litros/seg.

REACTOR.- 1 litro de catalizador muestra 1, tiempo de contacto 1.25 segundos, isotérmico, fluidizado, de operación continua sin acumulación de materia. Si las condiciones isotérmicas del reactor requirieran tener un lecho de catalizador fijo mas bien que fluidizado para un mejor control en la transferencia de calor de este proceso esotérmico, se tendría la siguiente relación entre el volumen V del reactor, flujo volumétrico Q , y concentración de la alimentación C_0 , siendo W la masa del catalizador:

$$W/QC_0 = \int dx/r_p$$

que relacionandolo con una ecuación similar de reactores homogéneos:

$$V/Q = \Theta = \text{tiempo de contacto ó residencia} = \int_{C_0}^C \frac{C}{C_0} \frac{dC}{r}$$

método que sugiere que la densidad de la mezcla de reacción permanece constante, pero que en nuestro caso es difícil al haber cambio del número de moles de los gases reaccionantes, dadas las condi--

ciones de flujo volumétrico, el cual es bastante grande y la presión total bastante pequeña, para poder tener un mejor control sobre estas variables haremos uso de la ecuación:

$$V/Q = \theta = 1.25 \text{ seg.} \quad \text{Con lo que resulta: } V = (1.25) (598.8) =$$

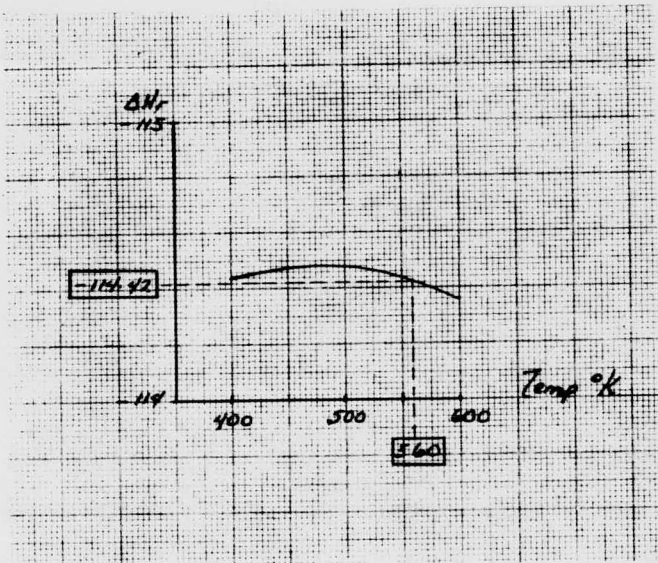
= 748.5 litros con un litro de catalizador colocado convenientemente en el interior del reactor cuya resistencia oponente al flujo de los gases se encargará de dar el tiempo de contacto requerido, se sugiere colocar este lecho a la entrada del reactor donde reciba a los gases provenientes del mezclador-controlador de presión para evitar posibles reacciones secundarias al interactuar entre sí a 287°C y el espacio libre restante dejarlo para aliviar un poco la presión que ayude a controlar la temperatura de los gases resultantes mejor y motive el flujo ascendente de los reaccionantes; si los gases de los productos elevaran más su temperatura podría originar la pirólisis del 1,2 dicloroetano a cloruro de vinilo; todas estas condiciones requieren de investigación a nivel de reactor piloto para optimizar el flujo, cantidad de catalizador, volumen del reactor, elemento enfriador, modelo de transferencia de calor, entre tanto dejaremos ver el siguiente punto de vista; si el catalizador es más susceptible a calentarse, que los gases producto; se buscará disminuir la cantidad de éste para mejor control del calor de reacción, con lo que podríamos disminuir también el tamaño del equipo de proceso al tener una menor producción.

CALCULO DE LA ENERGIA DE REACCION.

De los datos termodinámicos de las tablas tenemos los siguientes valores:

T	ΔH_r Kcal./mol.	
400°K	-114.44	
500°K	-114.48	
600°K	-114.36	
		550°K $\Delta H_r = -114.42$ Kcal./mol 1.25 seg.
		$= -91.536$ Kcal./mol.seg.

El flujo de calor necesario por remover es $-91.536 \times 0.9 \text{ mol} = -82.38$ Kcal/seg. para mantener el reactor isotérmico.



No. 5 $0.672 + 0.032 + 1.253 + 0.588$ (moles producto DCE y H_2O) = 2.545 moles totales salientes/seg.

Si se conservara la temperatura y presión constantes de 0.23 atm. y $287^\circ C$: $V = nRT/P = 2.545 \times 0.082 \times 560 / 0.23 = 508.114$ litros mezcla /seg.

No. 6 Salen los gases de C_2H_4 y O_2 sobrantes a razón de 1.285 moles mezcla /seg. del enfriador E1 el cual opera a una presión muy baja a fin de mantener el flujo de entrada de 508.114 litros /seg. proveniente del reactor R1, estos gases no condensados pueden servir para dar calor mediante su combustión, la temperatura de salida será tal que a la presión baja no se produzca la ebullición de la mezcla, teniendo en cuenta también el calor de dilución del HCl en H_2O .

No. 7 Mezcla de 1,2 dicloroetano y ácido clorhídrico, en una concentración de 69.5% molar del HCl sobrante y el agua formada en la reacción, la que llega a un tanque almacenador T1 que está a la misma presión que el enfriador E1 de modo tal que teniendo un nivel en rango estable pueda vencer la diferencia de presión del tanque separador S1 que está a condiciones atmosféricas -- siendo necesario tener una diferencia de altura entre T1 y S1 -- que está en función de la diferencia de presión y del peso específico de la muestra: presión = peso específico x altura.

No. 8 Solución 69.5% molar de HCl acuoso siendo separada por decantación interna motivada por la presencia de un baffle - separador, por donde escurre la fase inorgánica ya que ésta es - de menor densidad que fase orgánica. Es importante que estos - equipos estén prevenidos contra la corrosión ácida. Teniendo - también un venteo de un inerte (N_2) para evitar variaciones de la presión del tanque durante su llenado y vaciado. La presen- cia de oxígeno (aire) afecta al producto orgánico .

No. 9 Corriente de 1,2 dicloroetano con cierta acidez la que entrará al tanque mezclador M2 lavándose con agua de proceso, introducida por bombeo hacia un sistema de dispersión para -- crear turbulencia y para mejorar el mezclado se hace una recir- culación.

No.10 Mezcla acuosa de H_2O y DCE circulando por efecto de gravedad.

No. 11 Agua de proceso a condiciones ambiente les.

No. 12 Agua muy ligeramente ácida con una solubilidad de - 1,2 DCE en H_2O a $20^\circ C$ de 0.869 g/100 g. de H_2O . También al igual que en el tanque S1, la separación es por decantación interna en S2. De T4 una vez neutralizada la acidez se recicla al tanque T3.

No. 13 Flujo movido por gravedad de S2 hacia el sistema de -
filtración F1, el fluido es de 1,2 DCE húmedo (solubilidad de -
H₂O en 1-2 C₂H₄Cl₂ a 20°C es).160g./100g. 1,2 DCE .

No. 14 Fluido proveniente del equipo de filtración, formado --
por una cama empacada de CaCl₂ anhidro a fin de secar el pro-
ducto y que cumpla con las especificaciones comerciales de pure-
za 99% min. y otras ya señaladas, almacenándose en T5 que puede
ser de acero, el CaCl₂.H₂O se deshidrata por acción térmica --
usandose nuevamente y así obtenemos nuestro producto principal -
de proceso que es el dicloruro de etileno.

En 16 horas de operación se obtienen 1322.8 litros de DCE/litro cat.

B I B L I O G R A F I A .

- (I).- The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds .
por, Daniel R. Stull & Edgar F. Westrum Jr. & Gerard C. Sinke
- (II).- Chlorocarbons and Chlorohydrocarbons
Chemical Technology Enciclopedia Vol. 5
- (III).- Cloro, compuestos orgánicos.
Enciclopedia de la Tecnología Química
- (IV).- Catalysts for the chlorination of ethylene.
Chemical Abstracts Vol. 67, 1967, 21431-q
- (V).- The high temperature chlorination of olefin hidrocarbons.
American Chemical Society. Apr. 1940.
- (VI).- Energetic criteria for oxidchlorination catalysts.
by J.A.Allen; Journal of applied chemistry., Sept. 12, 1962
- (VII).- Kinetics and mechanism of the catalytic oxidative chlorination
of ethylene translated from Kinetika i Kataliz Vol. 12, --
pp. 407-413, March-April 1971.
- (VIII).- Kinetics of the side reaction of the hidroxychlorination process
of ethylene by V.M.Zhernosek, I.B.Vasil'eva, A.K.Avetisov,
and A.I.Gel'bshtein.
Translated from Kinetika i Kataliz, Vol. 14, No. 3 pp. 795-798 -
May-June, 1973.

- (IX).- N. Kominati, K. Kawarazaki, Y. Yamazaki and T. Sakurai.
Bull, Japan Petrol. Inst., 8,27 (1966)
- (X).- K. Miyauchi, Y. Sato, K. Higuchi and K. Fujimoto.
Kogyo Kagaku Zasshi 1968, 71 (5), 695-9 (Japan)
- (XI).- Chemical Engineering Kinetics
J.M. Smith Ed. Mc.Graw Hill.