



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**DISEÑO DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DEL  
MONOCLORURO DE VINILO (VCM)**

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

DIANA GABRIELA GONZALEZ GOMEZ

**ASESOR: DR. ROMÁN RAMÍREZ LÓPEZ**



CDMX NOVIEMBRE DEL 2019



T-DEySA-085-18

**Asunto**

Autorización de Impresión

CDMX, a 12 de noviembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

**Pasante**

DIANA GABRIELA GONZÁLEZ GÓMEZ  
PRESENTE

**Boleta**

2011320252

**Programa Académico**

I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**"Diseño de un reactor químico para la obtención del monocloruro de vinilo (VCM)"**

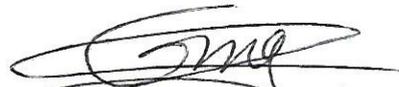
encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el examen profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente  
**JURADO**

  
Ing. Román Ramírez López  
Presidente

  
Ing. Gustavo Pérez López  
Secretario

  
Ing. Silverio Mera Luna  
Vocal 1

  
Ing. Gabriel Moreno Garibay  
Vocal 2

  
Dr. Antonio Cadena Arenas  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar  
CRG/mlcp





Folio  
T-DEySA-085-18

Asunto  
Cesión de derechos

CDMX, 12 de noviembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Diana Gabriela González Gómez** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2011320252**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Ing. Román Ramírez López** ceden los derechos del trabajo: **"Diseño de un reactor químico para la obtención del monocloruro de vinilo (VCM)"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **shizudidi@gmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e

Diana Gabriela González Gómez

Nombre y Firma del/la  
estudiante

Román Ramírez López

Nombre y Firma  
Del/la director(a)





Folio  
T-DEySA-085-19

Asunto  
Autorización de tema

CDMX, 17 de octubre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante  
DIANA GABRIELA GONZÁLEZ GÓMEZ  
PRESENTE

Boleta  
2011320252

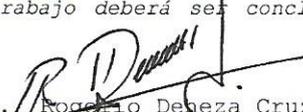
Programa Académico  
I.Q.I.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Ing. Román Ramírez López** sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Diseño de un reactor químico para la obtención del monocloruro de vinilo (VCM)"**

- Resumen.
- Introducción.
- I. Generalidades.
- II. Diseño.
- III. Simulación.
- Conclusiones.
- Referencias.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

  
Q.F.I. Rogelio Deheza Cruz  
Presidente de la Academia de  
Matemáticas

  
Dr. Román Ramírez López  
Director

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico.

  
M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp





## ÍNDICE

<b>OBJETIVOS GENERALES .....</b>	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS ESPECIFICOS.....</b>	<b>4</b>
<b>FUNDAMENTACION.....</b>	<b>5</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPITULO I GENERALIDADES .....</b>	<b>11</b>
1.1 Hidrocarburos .....	11
1.2 Clasificación de los hidrocarburos .....	11
1.3 Etileno .....	12
1.3.1 Estructura Química .....	12
1.3.2 Aplicaciones del Etileno .....	13
1.4 Cloruro de Etileno .....	14
1.4.1 Métodos de producción del 1,2- dicloroetano (DCE). .....	14
1.4.1.1 Adición de Cloro al Etileno.....	16
1.4.1.2 Oxidación del Etileno con Ácido Clorhídrico y O <sub>2</sub> . .....	16
1.4.1.3 Cloración directa del Etileno .....	17
1.5 Fuentes de emisión y aplicaciones del 1,2-dicloroetano .....	18
1.6 Propiedades del dicloroetileno .....	19
1.6.1 Características y propiedades químicas y físicas .....	19
1.6.2 Estabilidad e identificación de riesgos (toxicología).....	19
1.6.3 Medidas de seguridad industrial .....	20
1.6.4 Protección personal .....	20
1.6.5 Primeros auxilios.....	20



---

1.7 Cloruro de vinilo .....	21
1.7.1 Propiedades físicas del Cloroetileno.....	21
1.8 Proceso de producción del Cloruro de Vinilo .....	22
1.8.1 Métodos de síntesis del Cloruro de Vinilo.....	22
1.8.1.1 Metodo a partir del Acetileno. ....	22
1.8.1.2 Metodo a partir del Etileno. ....	23
<b>CAPITULO II DISEÑO.....</b>	<b>25</b>
2.1 Producción de MVC en México .....	25
2.2 Proceso de elaboración de Cloruro de Vinilo .....	25
<b>CAPITULO III SIMULACION.....</b>	<b>31</b>
3.1. Modelado de la reacción química y la Transferencia de Masa. ....	41
3.1.1 Reacción Química de Etileno y Cloro en 1,2-dicloroetano líquido .	41
<b>ANALISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>53</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>56</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>



## **OBJETIVO GENERAL.**

- Plantear un sistema de reactores que operen de manera segura y eficiente para la elaboración del monocloruro de vinilo en una planta química.
- Diseñar y proponer los elementos necesarios en el sistema de reactores con ayuda del software PRO II.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Estudiar las propiedades específicas de cada uno de los compuestos que se utilizarán.
- Evaluar la producción del monocloruro de vinilo en plantas químicas.
- Plantear el sistema de reactores y proceso para su obtención.
- Definir las variables y tipos de reactores a utilizar en el proceso.
- Elaborar el proceso con el software PROII.
- Analizar los resultados obtenidos del diseño para la obtención del monocloruro de vinilo.



## **FUNDAMENTACION.**

Este diseño de reactores proporcionara diversos sistemas para llegar a la producción del monocloruro de vinilo, tiene la finalidad de describir cada uno de los compuestos que lo conforman, propiedades y parámetros a utilizar. Las propiedades, riesgos y cuidados que conllevan a utilizar cada uno de los compuestos y reactores determinara su obtención.

Mediante un estudio el diseño pretende dar los datos y variables específicos, así como los elementos claves para poder obtener el monocloruro de vinilo mediante alianzas estratégicas de tecnologías y estudios ya existentes.

Es por ello que se recomienda utilizar herramientas específicas como la del software PRO II, para que antes de llevar a cabo dicha elaboración a nivel industrial, se puedan definir correctamente los equipos, compuestos y variables pertinentes, cumpliendo así el objetivo de la obtención del monocloruro de vinilo exitosamente.



## **RESUMEN.**

La Cinética Química y el diseño de Reactores Químicos Industriales son fundamentales para la producción de la mayoría de las sustancias y productos químicos en la industria. La selección de un sistema de reacciones que operen de manera segura y eficiente puede ser el éxito económico de una planta química.

El presente proyecto abarca desde la obtención del Monocloruro de Vinilo (VCM) a partir del Cloruro de Etileno mediante una cloración directa, cabe mencionar que dicho proceso tiene aplicaciones en la producción de PVC.

Para la obtención del (VCM) se desarrolló el diseño de un reactor mediante el software de simulación de procesos de Reactores Químicos Industriales (PRO II versión 9.0).

El presente trabajo detallara tres capítulos de los cuales se describe lo siguiente:

En el Capítulo I, se describen las generalidades del Etileno, Cloruro de Etileno (EDC) y Monocloruro de Vinilo (VCM), así como los métodos de su obtención, características, propiedades físicas y químicas, y aplicaciones que tiene en la industria y en la vida cotidiana.

En el Capítulo II, se describen las características de cada uno de los reactores que se involucran en la producción, así como las ecuaciones cinéticas que modelan a estos reactores químicos y su producción a futuro.

En el Capítulo III, se describe paso a paso el uso del software PRO II, a su vez se describe la simulación de obtención de VCM usando la instrumentación adecuada para el proceso.

Finalmente, se realiza un análisis de resultados de los datos obtenidos con el software Pro II y las conclusiones a las cuales se llegó después de analizar y discutir los resultados de la simulación de obtención de Monocloruro de Vinilo.

## INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que contienen diferentes combinaciones de carbono e hidrógeno, presentándose en la naturaleza como gases, líquidos, grasas y, a veces, sólidos. El petróleo crudo, en cualquiera de sus formas, y el gas natural, que son una combinación de diferentes hidrocarburos, son sus principales representantes.

En la siguiente imagen se muestra con más detalle la clasificación de los hidrocarburos:

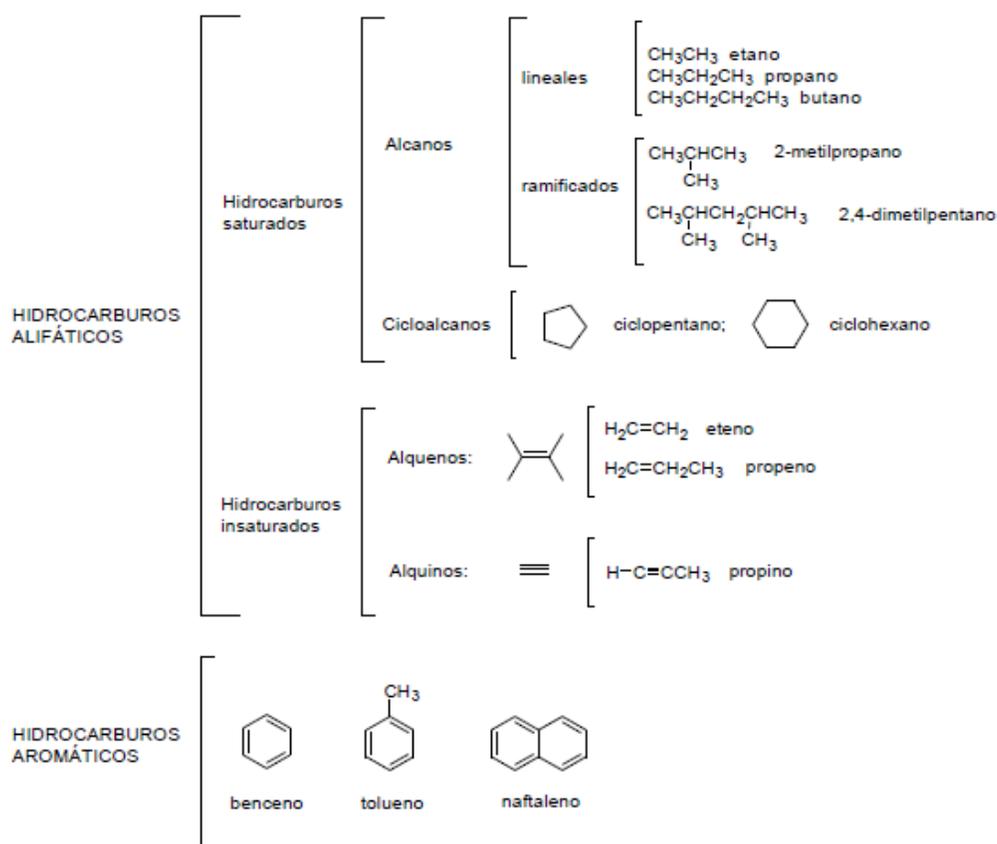


Figura 1. Clasificación de los hidrocarburos.

### ETILENO

El etileno fue usado en la práctica desde el antiguo Egipto, en donde se trataban con gas los higos para estimular su maduración, así como en la antigua china donde se quemaban incienso en locales cerrados para incrementar la maduración de las peras.



El etileno, es también conocido como eteno y es el compuesto más simple, perteneciente a la familia de los hidrocarburos insaturados; es gas incoloro, inflamable, soluble en agua y más ligero que el aire por lo tanto se almacena y transporta con dificultad en condiciones criogénicas, por lo que su producción y consumo se realiza dentro de grandes complejos industriales en los que se encuentra integrada la refinería de tipo petroquímico y las plantas de producción de derivados. A continuación se ilustra la estructura química de dicho compuesto:

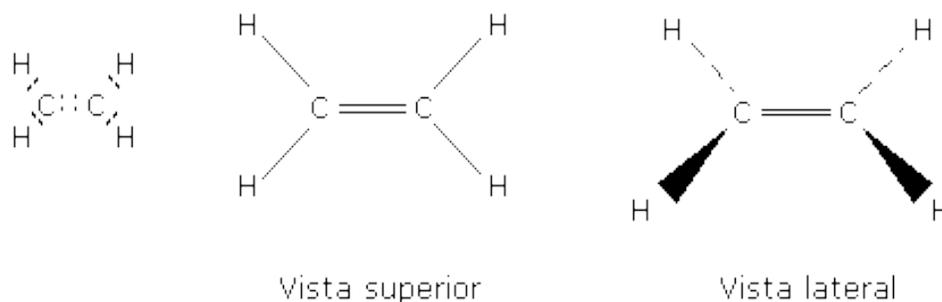
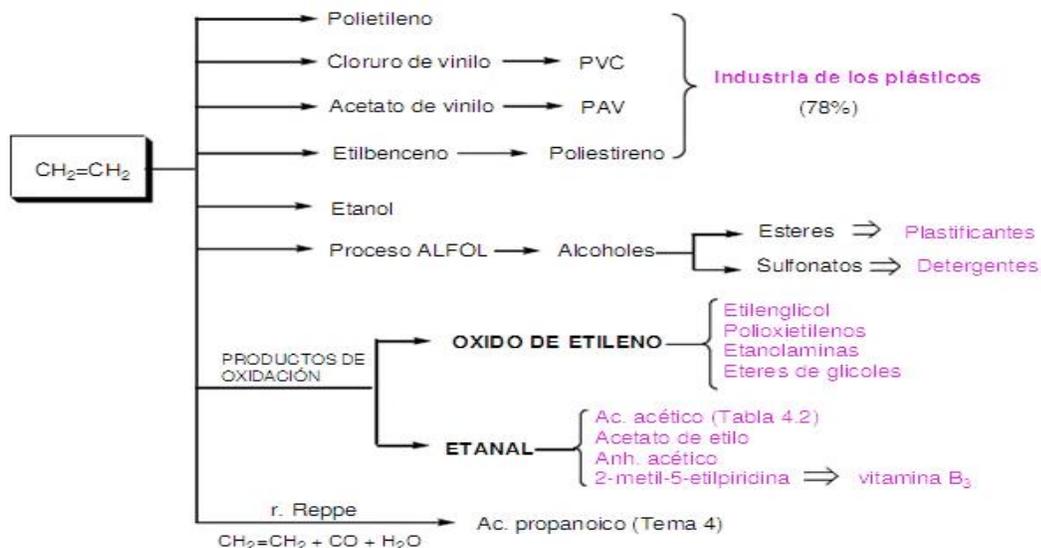


Figura 1.1 Estructura química del etileno.<sup>[1]</sup>

La mayor parte del etileno se emplea para la obtención de polímeros. Mediante reacciones de polimerización se obtiene el polietileno de alta densidad y el de baja densidad. También se obtiene dicloroetileno, intermedio para la síntesis de cloruro de vinilo, que se polimeriza a cloruro de polivinilo, y otros hidrocarburos clorados. Además se puede hacer reaccionar con benceno para dar etilbenceno, que puede polimerizarse dando poliestireno.

Se emplea como producto de partida de otros polímeros, como la síntesis del monómero acetato de vinilo para la obtención de acetato de polivinilo o la síntesis de etilenglicol (a través del intermedio óxido de etileno) que con ácido terftálico da tereftalato de polietileno.

A continuación, se muestra una figura con las principales aplicaciones del



etileno:

Figura 1.2 Principales Aplicaciones del etileno.

El 1,2-dicloroetano (DCE) se presenta a temperatura ambiente como un líquido incoloro, viscoso, de olor dulce agradable, y se caracteriza por ser un compuesto nocivo e irritante por inhalación y posiblemente cancerígeno. Es una sustancia altamente inflamable y durante su combustión libera ácido clorhídrico y fosgeno a la atmósfera.

Generalmente viene preparado por síntesis directa, mezclado en la misma proporción etano y cloro gaseoso a una temperatura y presión standard, siendo la reacción catalizada por la luz o por cloruro férrico.

### MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL 1,2- DICLOROETANO (DCE)

Uno de los usos principales del DCE es la fabricación del cloruro de vinilo y este a su vez para la producción de PVC, el cual se utiliza en cables, tuberías, partes automotrices, etc.



El VCM empezó a producirse en la década de los 30 mediante reacción del ácido clorhídrico con acetileno. Según creció la demanda de VCM y dada la gran disponibilidad de etileno desde el principio de los años 50, aparecieron nuevos procesos de fabricación basados en etileno y cloro.

Estos procesos incluían la cloración directa de etileno para formar EDC (1,2-dicloroetano) y posteriormente mediante pirolisis del mismo producir el VCM. Sin embargo, al principio la industria no tuvo un gran crecimiento pues el craqueo del EDC produce ácido clorhídrico como coproducto el cual no tenía tanta salida comercial. A finales de los años 50, el desarrollo de la Oxiclación solucionó el problema del ácido clorhídrico permitiendo una expansión de la industria de VCM.

En la Oxiclación el EDC reacciona con el ácido y con oxígeno para producir EDC. La combinación de la cloración, Oxiclación y pirolisis del EDC proporciona lo que se conoce como proceso balanceado de producción de VCM. La razón es que teóricamente el consumo de ácido clorhídrico es nulo.

El cloruro de vinilo (CV) base de fibras sintéticas y plásticos, se produce en nuestro país a razón de 400 mil toneladas anuales (MEXICHEM). Sin embargo la demanda interna del producto es superior, lo cual arroja un déficit que cobra especial importancia cuando se analiza desde el punto de vista económico, ya que representa una muy importante salida de divisas.

El CV se obtiene industrialmente mediante la pirolisis del 2,3 dicloroetano (DCE), y este a su vez se produce mediante dos procesos industriales: Cloración directa de etileno, Oxiclación de etileno.

El proceso de Oxiclación del etileno aporta cerca del 50% de la cantidad del DCE que se destina a la producción de CV. De acuerdo a las normas operativas de las plantas industriales para la producción de cloruro de etileno, es necesario alimentar aproximadamente 3 toneladas de DCE para obtener una de CV. Así pues, resulta claro que deben buscarse y perfeccionarse métodos de producción de DCE.



---

## CAPITULO I GENERALIDADES

### 1.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que contienen diferentes combinaciones de carbono e hidrógeno, presentándose en la naturaleza como gases, líquidos, grasas y, a veces, sólidos. El petróleo crudo, en cualquiera de sus formas, y el gas natural, que son una combinación de diferentes hidrocarburos, son sus principales representantes.

Los hidrocarburos se forman por la descomposición y transformación de restos de animales y plantas, que han estado enterrados a grandes profundidades durante siglos, así tenemos que:

El petróleo crudo, es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos, compuesto en mayor medida de carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre.

El gas natural, es un hidrocarburo en estado gaseoso compuesto de metano, principalmente, y de propano y butano en menor medida.

Los hidrocarburos son una fuente importante de generación de energía para las industrias, para nuestros hogares y para el desarrollo de nuestra vida diaria. Pero no son sólo combustibles, sino que a través de procesos más avanzados se separan sus elementos y se logra su aprovechamiento a través de la industria petroquímica.

### 1.2 Clasificación de los hidrocarburos.

Los hidrocarburos y sus compuestos derivados se pueden clasificar en general en dos grandes categorías:

Hidrocarburos alifáticos, formados por cadenas de átomos de carbono en las que no hay estructuras cíclicas. Se les denominan en general, hidrocarburos de cadena abierta o acíclicos.



Son solventes o combustibles derivados del petróleo, según su peso molecular pueden ser gases (metano, butano); líquidos (bencina, nafta o queroseno); o viscosos (aceites, lubricantes, parafinas).

Hidrocarburos cíclicos o aromáticos, casi todos derivan de la hulla y constituyen un grupo especial de compuestos cíclicos que contienen en general anillos de seis eslabones en los cuales alternan enlaces sencillos y dobles.

Se clasifican, independientemente de los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, por sus propiedades físicas y químicas muy características. [2]

### **1.3 Etileno.**

El etileno fue usado en la práctica desde el antiguo Egipto, en donde se trataban con gas los higos para estimular su maduración, así como en la antigua china donde se quemaban incienso en locales cerrados para incrementar la maduración de las peras.

#### **1.3.1 Estructura Química.**

El etileno, es también conocido como eteno y es el compuesto más simple, perteneciente a la familia de los hidrocarburos insaturados; es gas incoloro, inflamable, soluble en agua y más ligero que el aire por lo tanto se almacena y transporta con dificultad en condiciones criogénicas, por lo que su producción y consumo se realiza dentro de grandes complejos industriales en los que se encuentra integrada la refinería de tipo petroquímico y las plantas de producción de derivados.

Posee dos átomos de hidrógeno menos que el etano, por lo que cada carbono sólo está unido al otro carbono y a dos átomos de hidrógeno. Su estructura se explica admitiendo la hibridación  $Sp^2$  para sus átomos de carbono. Cada carbono utiliza uno de los orbitales híbridos que posee para formar un enlace con el otro y los dos restantes para solaparse con los orbitales  $s$  de dos átomos de hidrógeno, formándose así cuatro orbitales moleculares carbono-hidrógeno. La molécula de



etileno consta, por tanto, de cinco enlaces fuertes de tipo, uno carbono-carbono y cuatro carbonos hidrógeno:  $CH_2 = CH_2$

### 1.3.2 Aplicaciones del Etileno.

La mayor parte del etileno se emplea para la obtención de polímeros. Mediante reacciones de polimerización se obtiene el polietileno de alta densidad y el de baja densidad. También se obtiene dicloroetileno, intermedio para la síntesis de cloruro de vinilo, que se polimeriza a cloruro de polivinilo, y otros hidrocarburos clorados. Además, se puede hacer reaccionar con benceno para dar etilbenceno, que puede polimerizarse dando poliestireno.

Se emplea como producto de partida de otros polímeros, como la síntesis del monómero acetato de vinilo para la obtención de acetato de polivinilo o la síntesis de etilenglicol (a través del intermedio óxido de etileno) que con ácido terftálico da tereftalato de polietileno.

El etileno se utiliza, en combinación con otros hidrocarburos saturados e insaturados, sintetizados a partir del caucho, teniendo estas muchas aplicaciones en la industria. Destaca fundamentalmente el EPDM, Etileno Polietileno Dieno Monómero, con el que se obtienen películas de caucho saturado con múltiples aplicaciones en la industria automovilística y de la construcción, por su alta resistencia a las oscilaciones de temperatura, su flexibilidad y su capacidad impermeabilizante.

El etilenglicol también sirve como anticongelante, y el óxido de etileno se puede emplear para la síntesis de algunos éteres glicólicos (para pinturas o tensioactivos) y otros productos. El etanol se puede obtener mediante la hidratación del etileno y se emplea como combustible o en la síntesis de ésteres etílicos, disolventes, y otros productos. También se puede obtener, a través de la síntesis de propionaldehído, ácido propiónico y alcohol n-propílico. Por oxidación del etileno se obtiene acetaldehído, el cual se emplea en la síntesis de n-butanol y ácido acético.



Figura 1.3 Grafica del Consumo y Producción de los derivados del etileno en los últimos 4 años.

El etileno también se emplea para provocar la maduración de la fruta.

#### 1.4 Cloruro de etileno

El 1,2-dicloroetano (DCE) se presenta a temperatura ambiente como un líquido incoloro, viscoso, de olor dulce agradable, y se caracteriza por ser un compuesto nocivo e irritante por inhalación y posiblemente cancerígeno. Es una sustancia altamente inflamable y durante su combustión libera ácido clorhídrico y fosgeno a la atmósfera.

Generalmente viene preparado por síntesis directa, mezclado en la misma proporción etano y cloro gaseoso a una temperatura y presión estandar, siendo la reacción catalizada por la luz o por cloruro férrico.

##### Propiedades físicas:

- Formula química:  $C_2H_4Cl_2$
- Masa molecular: 98.86
- Punto de fusión:  $-35.7^\circ C$
- Punto de ebullición:  $83.5^\circ C$
- Densidad relativa del líquido (agua =1 g/ml): 1.235 g/ml
- Solubilidad en agua: 0.87g/100ml
- Presión de vapor (kPa a  $20^\circ C$ ): 8.7
- Densidad relativa del gas (agua =1 g/ml): 3.42 g/ml



- Punto de inflamación: 13° C
- Temperatura de autoignición: 413° C
- Límites de explosividad (%de volumen en el aire): 6.2-16
- Coeficiente de reparto octanol/agua: 1.48. [1]

#### 1.4.1 Métodos de producción del 1,2- dicloroetano (DCE).

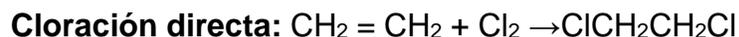
Uno de los usos principales del DCE es la fabricación del cloruro de vinilo y este a su vez para la producción de PVC, el cual se utiliza en cables, tuberías, partes automotrices, etc.

El VCM empezó a producirse en la década de los 30 mediante reacción del ácido clorhídrico con acetileno. Según creció la demanda de VCM y dada la gran disponibilidad de etileno desde el principio de los años 50, aparecieron nuevos procesos de fabricación basados en etileno y cloro. Estos procesos incluían la cloración directa de etileno para formar EDC (1,2-dicloroetano) y posteriormente mediante pirolisis del mismo producir el VCM. Sin embargo, al principio la industria no tuvo un gran crecimiento pues el craqueo del EDC produce ácido clorhídrico como coproducto el cual no tenía tanta salida comercial.

A finales de los años 50, el desarrollo de la Oxiclорación solucionó el problema del ácido clorhídrico permitiendo una expansión de la industria de VCM. En la Oxiclорación el EDC reacciona con el ácido y con oxígeno para producir EDC. La combinación de la cloración, Oxiclорación y pirolisis del EDC proporciona lo que se conoce como

Proceso balanceado de producción de VCM. La razón es que teóricamente el consumo de ácido clorhídrico es nulo.

Las reacciones que tienen lugar en cada una de las secciones son las siguientes:





En una planta balanceada todo el HCl producido en la pirolisis es alimentado a la Oxidación, sobre esta base, la producción de EDC está prácticamente al 50% entre la cloración y la oxidación.

#### 1.4.1.1 Adición de Cloro al Etileno.

La cloración del etileno se efectúa preferentemente en fase líquida en un reactor de burbujeo con el producto de reacción DCE como medio de reacción que contiene disuelto  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  o  $\text{SbCl}_3$  como catalizador, con presión de 1 bar a  $40^\circ\text{-}70^\circ\text{C}$  y 4-5 horas.

Se supone que la adición del cloro transcurre según un mecanismo iónico electrofónico, en el cual el catalizador posibilita la polarización de la molécula de cloro y con ello facilita el ataque electrofónico.

Las selectividades en 1,2-dicloroetano llega hasta el 98% ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y 99% ( $\text{Cl}_2$ ).

También se puede efectuar la cloración del etileno en fase gaseosa a  $90^\circ\text{-}130^\circ\text{C}$ . Se supone que la formación del DCE transcurre por un mecanismo radicalario en cadena, iniciado por radicales de cloro, que se producen por hemólisis de las moléculas de cloro en las paredes del reactor. [7]

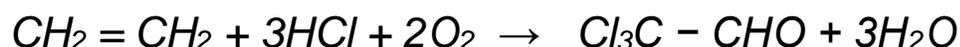
#### 1.4.1.2 Oxidación del Etileno con Ácido Clorhídrico y $\text{O}_2$ .

La oxidación del etileno se realiza preferentemente en fase gaseosa. Para ello se hace reaccionar etileno con cloruro de hidrógeno anhidro y aire u oxígeno a  $220^\circ\text{-}240^\circ\text{C}$  y 2-4 bar, con formación de DCE y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Como catalizador se usa  $\text{CuCl}_2$  depositado sobre materiales de soporte, que frecuentemente contienen activadores y estabilizadores, como, por ejemplo, cloruro de tierras raras o metales alcalinos. En las condiciones de reacción indicadas no se forma nada de cloro libre, sino que el cloruro cúprico actúa como agente de cloración, que finalmente se regenera en la etapa de oxidación como HCl y aire. Lo mismo ocurre en la oxidación de benceno a cloro benceno.



La oxiclорación es un proceso que necesita una inversión mayor de capital, unos mayores costos de operación y que proporciona un EDC algo menos puro que la cloración, sin embargo, su presencia es necesaria para cerrar el ciclo del HCl. La reacción se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fluido, la reacción secundaria que se considera es la formación de cloral (tricloroacetaldehido):



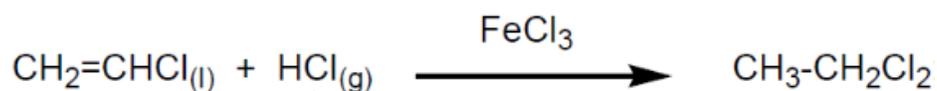
Considérese la reacción según esta formulada, aunque lo que realmente se forma es el cloral hidrato  $Cl_3C - CHOHOH$  y 2 moléculas de agua. [5]

#### 1.4.1.3 Cloración directa del etileno

La cloración directa del etileno para obtener dicloroetano es una reacción exotérmica que utiliza la fase líquida del dicloroetano como medio de reacción.

Las condiciones de operación varían entre 50 °C y 120 °C de temperatura y de 1 a 5bar (absolutos) de presión. La reacción puede tener lugar con exceso de etileno o de cloro y como catalizador se utilizan cloruros metálicos, normalmente cloruro férrico, (otros cloruros de aluminio, cobre, antimonio también pueden ser utilizados).

Los productos resultantes de la reacción son: 99% dicloroetano y menos del 1% de otros productos tales como cloruro de etilo y 1, 1,2 tricloroetano. La formación de estos subproductos se puede reducir utilizando ciertos inhibidores (oxígeno, Dimetilformamida).





La cloración se puede realizar a baja temperatura (menos de 70 °C), por debajo del punto de ebullición del dicloroetano. En este caso, el dicloroetano debe ser lavado (para eliminar el arrastre del catalizador) y por tanto secado (mayor consumo de energía), por el contrario el proceso es más selectivo y genera menos subproductos.

En la cloración a alta temperatura, la reacción se desarrolla a una temperatura superior al punto de ebullición del dicloroetano, incluso mayor de 90° C. El dicloroetano se obtiene en fase gaseosa y se puede utilizar directamente en la unidad de cracking, aunque se generan más subproductos que en la variante precedente.

En este caso, se puede recuperar la energía del flujo de dicloroetano en fase vapor. En ambos procesos se generan pequeñas cantidades de residuos y los venteos de gases residuales (principalmente etileno, cloro, cloruro de hidrógeno e inertes) deben ser tratados antes de su emisión a la atmósfera. Para producir una tonelada de dicloroetano por cloración directa se requiere unos 315 kg de etileno y 800 kg de cloro. En la reacción de cloración no se produce agua. [5]



### 1.5 Fuentes de emisión y aplicaciones del 1,2-dicloroetano.

Esta sustancia se utiliza principalmente como intermediario en la síntesis del monómero de cloruro de vinilo (el cual es el precursor del cloruro de polivinilo o PVC) bajo la formación de ácido clorhídrico. Es un buen disolvente apolar, por lo que es utilizado en muchas ocasiones como agente desengrasante y diluyente.

En cantidades más pequeñas también se utiliza en la fabricación de productos químicos, como fungicida para productos alimenticios y tapicería y como limpiador del plomo en la gasolina.



Por evaporación, esta sustancia a 20° C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire, provocando dolores abdominales, tos, vértigo, somnolencia, dolor de cabeza y garganta, náuseas, vómitos y pérdida del conocimiento. Según estudios epidemiológicos, existen evidencias claras de que el 1,2-dicloroetano es un posible cancerígeno para los seres humanos.

Una exposición repetida a este compuesto puede provocar alteraciones funcionales en el sistema nervioso central, riñón e hígado. Por contacto con la piel y los ojos provoca enrojecimiento y sensibilización, y si la exposición es prolongada puede causar dermatitis.

Con respecto a su incidencia en el medio ambiente, se trata de una sustancia extremadamente inflamable, que se descompone al calentarla intensamente y al arder, produciendo humos tóxicos y corrosivos, incluyendo ácido clorhídrico y fosgeno que se libera a la atmósfera.

Debido a su gran persistencia y lenta degradación, puede permanecer muchos años en el medio ambiente, provocando alteraciones severas en la fauna y flora autóctona. [5]

## **1.6 Propiedades del Dicloroetileno**

NOMBRE COMERCIAL: 1,2-Dicloroetano

Bicloruro de acetileno

Nº CAS: 540-59-0 [1]

### **1.6.1 Características y Propiedades Químicas y Físicas**

Estado Físico: Líquido incoloro, de olor característico.

Punto de ebullición: 55°C

Densidad relativa (agua = 1): 1.28

Solubilidad en agua: muy escasa

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.34



Punto de inflamación: 2°C c.c.

Temperatura de auto ignición: 460°C

Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 9.7-12.8

Coeficiente de reparto octano/agua como log Por: 2 [1]

### 1.6.2 Estabilidad e Identificación de Riesgos (toxicología)

La sustancia se descompone al calentarla intensamente o bajo la influencia de aire, luz y humedad, produciendo humos tóxicos y corrosivos, incluyendo cloruro de hidrógeno. Reacciona con oxidantes fuertes. Reacciona con cobre o aleaciones de cobre, y bases produciendo cloro acetileno tóxico que es espontáneamente inflamable en contacto con aire.

La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en sistema nervioso central a altas concentraciones, dando lugar a disminución del estado de alerta.

El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar al hígado.

### 1.6.3 Medidas de seguridad industrial

Para prevenir incendios: Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.

Para prevenir explosiones: Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.

En caso de incendio utilizar: Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.

En caso de derrames y fugas: Eliminar toda fuente de ignición. Ventilar. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena seca o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. [8]



#### 1.6.4 Protección personal

En caso de inhalación: Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.

En caso de contacto con la piel utilizar: Guantes protectores.

En caso de contacto con los ojos utilizar: Gafas de protección de seguridad.

No comer, beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer. [8]

#### 1.6.5 Primeros auxilios

Proporcionar a la víctima:

En caso de inhalación: Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.

En caso de contacto con la piel: Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con abundante agua o ducharse.

En caso de contacto con los ojos: Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (en caso de usar lentes de contacto proceder a retirarlos inmediatamente).

En caso de ingestión: Enjuagar la boca. Dar a beber agua abundante.

Para toda acción referente con la asistencia de primeros auxilios en la víctima es conveniente proporcionar asistencia médica y posteriormente enviarla a consulta médica para asegurar su condición física. [8]

#### 1.7 Cloruro de vinilo

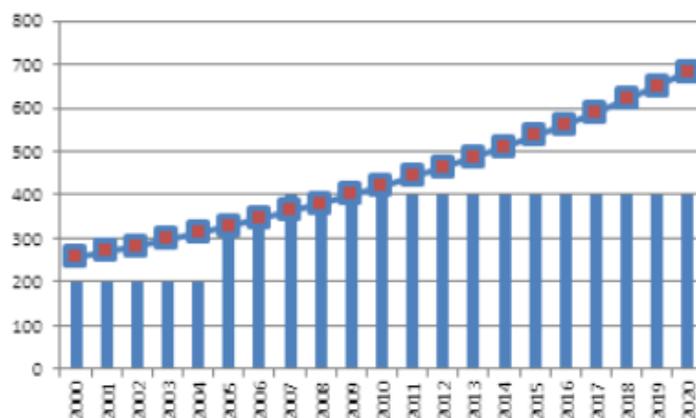
El cloruro de vinilo también conocido como cloro eteno, cloro etileno y mono cloruro de etileno, presenta la siguiente fórmula química  $C_2H_3Cl/H_2C=CHCl$ . Es un gas inflamable incoloro a temperatura ambiente con suave aroma dulce. Es un producto que se usa para fabricar cloruro de polivinilo (PVC), el cual es utilizado para manufacturar una variedad de productos plásticos tales como cañerías, cables, tapices para muebles y automóviles.



Puede formar peróxidos en circunstancias específicas, iniciando una polimerización explosiva, generando peligro de incendio o explosión. Al arder se descompone produciendo humos tóxicos y corrosivos de cloruro de hidrógeno y fosgeno.

El cloruro de vinilo también se origina de la degradación de otras sustancias como el cloro etano, tricloroetileno y tetracloroetileno. También se le conoce como cloroeteno, cloroetileno y monocloruro de etileno.

**Tabla 1.7 Demanda aparente del cloruro de vinilo**



### 1.7.1 Propiedades Físicas del Cloroetileno

Peso Molecular: 62.5 g/mol

Densidad del líquido (1.013 bar en el punto de ebullición): 970 kg/m<sup>3</sup>

Equivalente Líquido/Gas (1.013 bar y 15 °C (59 °F)): 365 vol/vol

Punto de ebullición (1.013 bares): -13.8 °C

Calor latente de vaporización (1.013 bares en el punto de ebullición): 333 kJ/kg

Presión de vapor (a 20 °C o 68 °F): 3.4 bar

Temperatura Crítica: 156.5 °C

Presión Crítica: 55.9 bar

Densidad del gas (1.013 bar): 3.01 kg/m<sup>3</sup>



Densidad del Gas (15°C y 1 bar): 2.67 kg/m<sup>3</sup>

Gravedad específica (aire = 1) = (1.013 bar y 15 °C (59 °F)): 2.15

Volumen Específico (1.013 bar y 21 °C (70 °F)): 0.387 m<sup>3</sup>/kg

Capacidad calorífica a presión constante (C<sub>p</sub>) (1.013 bar y 25 °C (77 °F)): 0.053 kJ/  
(mol.K)

Misceláneos Solubilidad en agua (1.013 bar y 20 °C (68 °F)): 1.315 vol/vol

Temperatura de Autoignición: 435 °C<sub>[7]</sub>

## 1.8 Proceso de producción del cloruro de vinilo

La destacada importancia del cloruro de vinilo como monómero universal en la obtención de homo-, co- y ter- polímeros se refleja en el impetuoso crecimiento de su producción industrial, que comenzó en los años 30 y alcanzó en 1976 capacidades de producción en los EE.UU. de unos 3.5 millones de toneladas (en 1979 cerca de 4 millones de toneladas); en el Japón, 1.89 millones de toneladas y en la URSS, 0.56 millones de toneladas, por lo cual el cloruro de vinilo, con su producto de partida, el 1,2-dicloroetano han llegado a ser los mayores consumidores de cloro.

Aproximadamente, la producción de la producción total de cloro dedicada a la obtención de cloruro de vinilo en los EE.UU. es de un 20%, y en Europa occidental y Japón más del 30%.

El imperativo de perfeccionar y racionalizar ha conducido a una constante mejora de los procesos y también a consecuencia de ello a una ampliación de las unidades de producción que permite esperar en la actualidad una óptima economicidad para capacidades de unas 450 000 toneladas al año. [4]

### 1.8.1 Métodos de síntesis del Cloruro de Vinilo.

Se describen los dos principales métodos de síntesis.



### 1.8.1.1 Método a partir del Acetileno.

Se basa en la adición de HCl al acetileno. En años posteriores se empleó también el acetileno procedente de la petroquímica para la obtención de cloruro de vinilo. El HCl procedía, en un principio aun, de las síntesis a partir del  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ , pero paulatinamente fue sustituido por el que resultaba como subproducto de cloraciones, se utilizaba como catalizados el  $\text{HgCl}_2$  sobre carbón activado a  $140^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ .

La conversión del acetileno es del 96-97% y la selectividad en cloruro de vinilo de un 98% ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). El aislamiento del cloruro de vinilo es relativamente sencillo, puesto que como subproductos solo se producen pequeñas cantidades de acetaldehído y 1,1-dicloroetano.

Esta vía, basada exclusivamente en acetileno, con la finalidad de utilizar etileno, por ser una de las materias primas más baratas, esta se ha abandonado a pesar de sus menores costos de inversión y proceso.<sup>[9]</sup>

### 1.8.1.2 Método partir del Etileno.

El cloruro de vinilo se obtiene hoy casi exclusivamente por la disociación térmica de 1,2- dicloroetano (DCE), es decir, por pirolisis del dicloroetano, la cual cuenta con las siguientes características.

La producción de cloruro de vinilo a partir del dicloroetano se realiza por la pirolisis de éste aproximadamente  $480^\circ\text{C}$  de temperatura, seguido de un enfriamiento rápido de  $90^\circ\text{C}$  en el flujo de gases, al objeto de minimizar la formación de alquitranses y pesados.

La molécula de dicloroetano se rompe dando lugar a una molécula de cloruro de vinilo y otra de cloruro de hidrógeno. La tasa de conversión del dicloroetano varía entre 50-65%. El dicloroetano no transformado se retorna al proceso de depuración.



La pureza del dicloroetano (99,5%) que alimenta la pirolisis tiene un impacto muy importante para reducir la formación de impurezas y coque. La humedad debe ser despreciable para evitar problemas de corrosión.

Las emisiones de ese sector son únicamente los gases de la combustión del gas natural en los hornos de pirolisis.

El proceso global de producción de dicloroetano y cloruro de vinilo, consume muy poca energía. A continuación, se detallan algunas medidas que permiten optimizar el consumo energético:

- Recuperación del calor de los gases de combustión en los hornos de pirolisis.
- Recuperación del calor de los gases de proceso en la pirolisis.
- Producción de vapor en el sector de Oxidación (recuperación del calor de reacción).
- En la cloración a alta temperatura recuperación del calor de reacción.
- Recuperación del calor de oxidación a alta temperatura o catalítica de los venteos Gaseosos.
- Recuperación del calor de oxidación a alta temperatura de los componentes ligeros y los componentes pesados. [9]



## CAPITULO II DISEÑO.

### 2.1 Producción de MVC en México

Como se ilustra en la gráfica del MVC, la producción en Pajaritos ha mejorado considerablemente en los últimos meses. Esto, a su vez, ayuda a la producción de cloro y soda caustica de la cercana planta de Mexichem. Los precios de la sosa caustica continúan firmes en los últimos meses y prevemos que se mantendrán hasta el final de este mes. Los niveles de precio están cerca de US\$ 590 por tonelada corta base seca ex-tanque de la Ciudad de México. [6]

$$\text{Produccion de MVC} = 20000 \frac{TM}{mes} \times \frac{1 mes}{30 días} \times \frac{1 día}{24 horas} \times \frac{1000 Kg}{1 Tonela Métrica}$$

$$\text{Produccion de MVC} = 27777 \frac{Kg}{h}$$

### 2.2 Proceso de elaboración de Cloruro de Vinilo.

Entre los procesos en que se emiten hidrocarburos clorados, el proceso de producción de cloruro de vinilo, constituye uno de los de mayor interés por su importancia industrial, puesto que se trata del monómero utilizado en la fabricación de PVC. Para la elaboración del cloruro de vinilo se utiliza al 1,2 DCE como materia prima. Se produjeron cerca de 18 x 10<sup>6</sup> ton de 1,2 DCE en el mundo y en México 245 x 10<sup>3</sup> ton. En México la producción de cloruro de vinilo se realiza en el complejo petroquímico de Pajaritos ubicado en Coatzacoalcos, Ver.

Más del 90% del cloruro de vinilo se obtiene a partir del etileno en plantas integradas con procesos balanceados de la siguiente forma:



Figura 2.2 Reacción para la formación de Cloruro de Vinilo.



El 95% de la producción mundial de cloruro de vinilo se usa en la generación de cloruro de polivinilo. El 5% restante se utiliza en la producción de solventes clorados y no clorados. El complejo petroquímico Pajaritos cuenta con dos plantas para la elaboración de cloruro de vinilo y actualmente se encuentra en construcción una planta para sustituir a éstas. La tabla muestra la producción de cloruro de vinilo en las plantas I y II así como las toneladas por día consumidas de 1,2 DCE. De acuerdo a estos datos podemos notar que se necesitan aproximadamente 3 toneladas de 1,2 DCE para producir una tonelada de cloruro de vinilo. [6]

**Tabla 2.0 Producción de CV y consumo de DCE.**

Planta	Producción de CV (Ton/d)	Consumo de DCE (Ton/d)
Cloruro de vinilo I	212	676
Cloruro de vinilo II	606	1748

En base a los datos anteriores, se puede construir la siguiente tabla de valores, para la producción de MVC, dentro del complejo petroquímico Pajaritos, durante los últimos años:

**Tabla 2.1 Producción de MVC complejo petroquímico Pajaritos en los últimos años.**

Planta	Producción de MCV (Ton/d)	Producción de MCV (%)	Consumo de DCE (Ton/d)	Consumo de DCE (%)
Cloruro de Vinilo I	212	25.91	676	27.88
Cloruro de Vinilo II	606	74.09	1748	72.12
Capacidad total de Producción de MVC	818	100	2424	100



Estableciendo los nuevos cálculos, de acuerdo a la producción de MVC reportada durante los últimos años y de acuerdo la capacidad de producción total y parcial del complejo petroquímico Pajaritos, refleja dicha capacidad en unidades de porcentaje\*, como se muestra en la Tabla 2.0.

\*Los porcentajes de capacidad total y parcial de producción de MVC, para este trabajo en particular, se mantienen fijos, ya que se hace la suposición de que, aún con el transcurso de los años, el complejo petroquímico Pajaritos, no hace considerables modificaciones al arreglo de su planta en general. [6]

**Tabla 2.2 Producción de MVC complejo petroquímico Pajaritos.**

Planta	Producción de MCV (Ton/d)	Producción de MCV (%)	Consumo de DCE (Ton/d)	Consumo de DCE (%)
Cloruro de vinilo I	172.73	25.91	294.3	27.88
Cloruro de vinilo II	493.93	74.09	761.27	72.12
Capacidad Total de Producción de MVC	666.67	100	1055.56	100

Los datos de esta última tabla (Tabla 2.2) se ajustan a los valores obtenidos de los siguientes cálculos:

$$Produccion\ de\ MVC = 20000 \frac{TM}{mes} \times \frac{1\ mes}{30\ días} \times \frac{1\ día}{24\ horas} \times \frac{1000\ Kg}{1\ Tonela\ Métrica}$$

$$Produccion\ de\ MVC = 27777\ Kg/hr$$

$$Produccion\ de\ MVC = 20000 \frac{TM}{mes} \times \frac{1\ mes}{30\ días} = 666.67\ TM/día.....ec\ (A)$$



Para saber los flujos de alimentación de 1,2 DCE (1,2-dicloroetano) y de HCl requeridos (en la simulación en PRO/II), para las plantas "Cloruro de Vinilo I" y "Cloruro de Vinilo II" concerniente a una producción promedio de 27777 kg/hr de MVC (Cloruro de Vinilo Monómero), del complejo petroquímico Pajaritos, se establece el consecuente balance de flujo másico.

**Tabla 2.3. Flujos másicos y molares (teóricos) totales requeridos de 1,2-dicloroetano**

	$C_2H_4Cl_2$	$\rightarrow C_2H_3Cl$	$+ HCl$
P.M (Kg/Kgmol)	98.9517	62.49852	36.46064
Flujo molar (Kgmol/hr)	444.443	444.443	444.443
Flujo másico (Kg/hr)	43981.7	27777	15315.8

Con el valor numérico correspondiente al flujo másico de 1,2-dicloroetano obtenido de la tabla anterior (Tabla 2.3), se puede predecir el tonelaje requerido en la alimentación de cada una de las plantas, I y II de "Cloruro de Vinilo", del complejo petroquímico Pajaritos, haciendo hincapié (el autor de este trabajo), de que cada una de estas consideraciones y valoraciones teóricas, se han dispuesto, o establecido, únicamente con la finalidad de simular de manera correcta, en PRO/II, la producción de MVC, es decir, de simular con valores numéricos aproximados la producción de MVC a escala industrial. [6]

$$\begin{aligned} & \frac{TM}{día} \text{ de } C_2H_4Cl_2 \text{ totales requeridas para producir } 20000 \frac{TM}{día} \text{ de MVC} \\ & = 43981.7 \frac{Kg \text{ de } 1,2 \text{ dicloroetano}}{hr} \times \frac{1 TM}{1000 Kg} \times \frac{24 hrs}{día} \\ & = 1055.56 \frac{TM}{día} \dots \dots \dots ec(B) \end{aligned}$$

Con este último dato, que representa el consumo total requerido de 1,2-dicloroetano para la producción (asimismo) total de MVC en el complejo petroquímico Pajaritos, posteriormente sólo se asignan los valores numéricos de



flujo másico de 1,2-dicloroetano, de acuerdo a los porcentajes manejados en cualquiera de ambas tablas, ya sea Tabla 2.0 o Tabla 2.1, en donde se muestran los consumos de DCE en (%) para cada una de las plantas.

$$\frac{TM}{\text{día}} \text{ de } C_2H_4Cl_2 \text{ requeridas en Planta Cloruro de Vinilo I} = 1055.56 \frac{TM}{\text{día}} \times 0.2788 = 294.3 \text{ TM/día} \dots \text{ec(C)}$$

$$\frac{TM}{\text{día}} \text{ de } C_2H_4Cl_2 \text{ requeridas en Planta Cloruro de Vinilo II} = 1055.56 \frac{TM}{\text{día}} \times 0.7212 = 761.27 \frac{TM}{\text{día}} \dots \text{ec(D)}$$

Ahora bien, para simular con estos datos numéricos, en PRO/II, basta únicamente hacer las respectivas conversiones de estos mismos valores, de TM/día a Kg/hr, para de esa forma asimismo obtener las siguientes tablas que se manejan análogamente a la Tabla 3.0.

$$\frac{Kg}{hr} \text{ de } C_2H_4Cl_2 \text{ requeridos en Planta Cloruro de Vinilo I} = 294.3 \frac{TM}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ hrs}} \times \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ TM}} = 12262.5 \text{ Kg/hr} \dots \text{ec (E)}$$

Con este último dato se puede generar la siguiente tabla que representa fielmente la Reacción de Cloración Directa I:

**Tabla 2.4. Reacción de Cloración Directa I.**

	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+ Cl <sub>2</sub>	→ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
P.M (Kg/Kg-mol)	28.05376	70.9054	98.95917
Flujo molar (Kg-mol/hr)	123.915	123.915	123.915
Flujo másico (Kg/hr)	3476.27	8786.22	12262.5



Para efectos de este trabajo, el cual involucra la simulación en PRO/II de la producción de MVC, nos apoyamos en los datos obtenidos y se realizara la simulación de cada una de las tres etapas de reacción (Cloración Directa, Oxidación y Craqueo Térmico), me basare en la designación, en PRO/II, de cada una de dichas etapas. De acuerdo a lo establecido por el esquema representado en la siguiente figura:

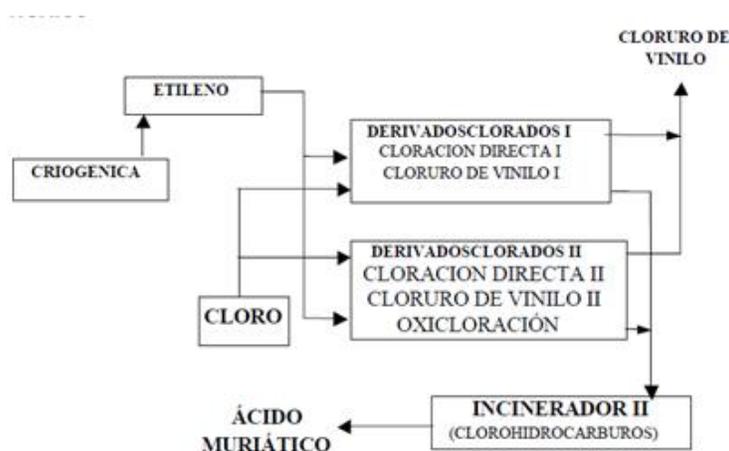


Figura 2.3 Diagrama de flujo para la obtención de Cloruro de Vinilo.

De este último esquema se puede establecer que los datos obtenidos ya en la simulación en PRO/II, quedan asociados a la Planta "Cloruro de Vinilo I", del Complejo Petroquímico Pajaritos, específicamente a la zona que ellos mismos (los ingenieros del complejo) denominan como de "CLORACIÓN DIRECTA I", esa última, confinada a su vez, dentro del sector que está catalogado como "Derivados Clorados I". [7]

Todo lo anterior expresado con palabras se demuestra la primera etapa de reacción, que concierne a la Cloración Directa de etano, se respetan los flujos másicos establecidos en los cálculos anteriores. Para el diseño del Reactor de Cloración Directa I, se propuso un modelo PFR, con las siguientes características:

### Dimensiones

Nº de Tubos: 5000

Diámetro interno de tubos: 200 mm

Longitud de reactor: 200 m



## CAPITULO III SIMULACION

Al no existir a la mano datos cinéticos para esta reacción, se dispuso a simular el reactor únicamente en operación isotérmica, fijándose entonces la temperatura en 120°C y estableciendo una presión a la salida del mismo de 2.52 barg.

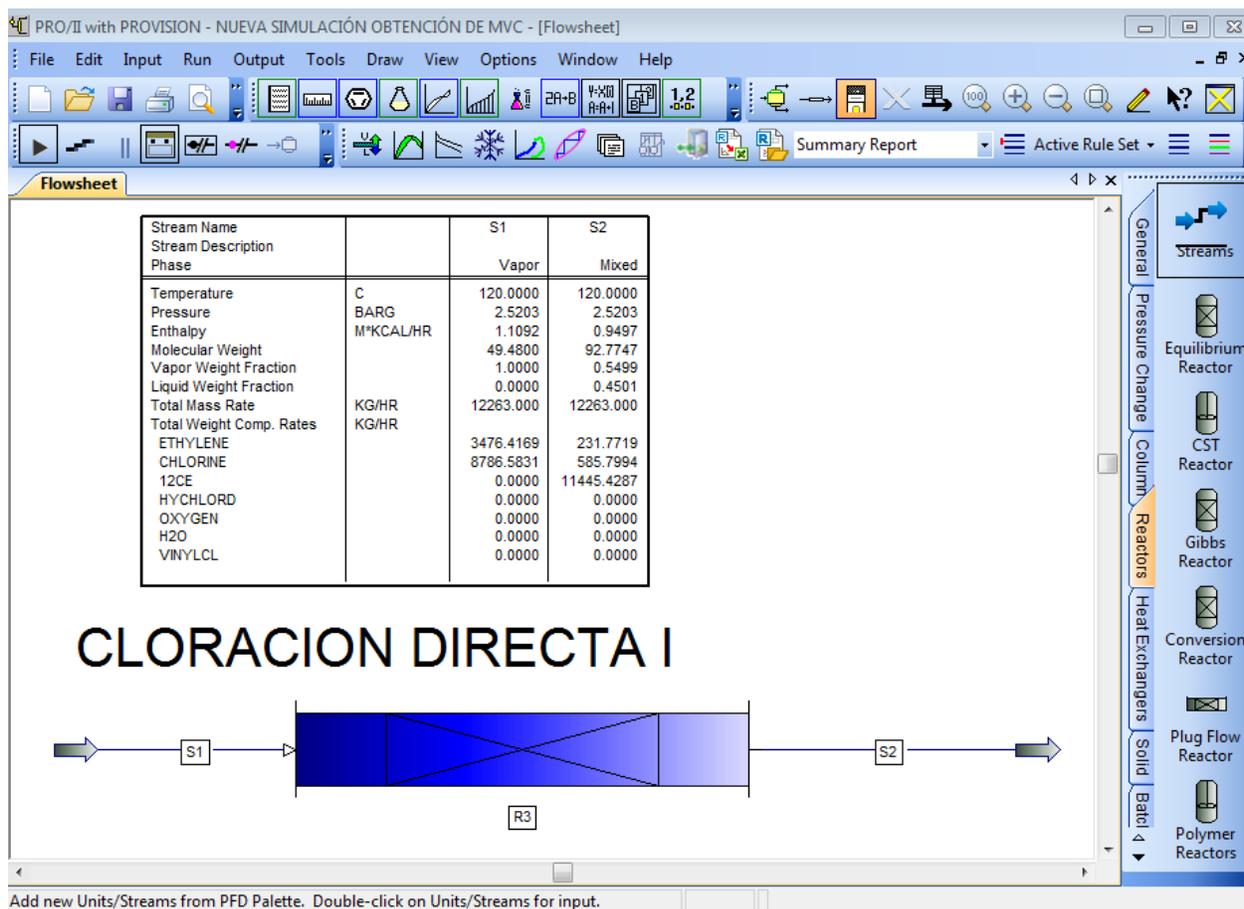


Figura 3.0. Resultados teóricos de la primera secuencia de simulación

En este punto es preciso hacer mención acerca del método termodinámico elegido de acuerdo a la siguiente tabla que muestra los paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso.



Tabla 3.0 Paquetes básicos en simulador recomendados en función del tipo de proceso.

Tipo de Proceso	Paquete Termodinámico recomendado
Deshidratación de TEG	PR
Acuoso ácido	Sour PR
Procesamiento de gas criogénico	PR, PRSV
Separación de aire	PR, PRSV
Torres atmosféricas de crudo	PR y sus variantes, Grayson Streed (GS)
Torres a vacío	PR y sus variantes, GS, Braun K10, Esso
Torres de etileno	Lee Kesler Plocker
Sistemas con alto contenido de H <sub>2</sub>	PR, Zudkevitch-Joffe (ZJ), GS
Reservorios	PR y sus variantes
Sistemas de vapor	ASME Steam, Chao Seader, GS
Inhibición de hidratos	PR
Productos químicos	Modelos de actividad, PRSV
Alquilación de HF	PRSV, NRTL
Hidrocarburos-agua (alta solubilidad del agua en HC)	Kabadi Danner
Separaciones de hidrocarburos	PR, SRK
Aromáticos	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo)	PR, SRK
Producción de éter (MTBE, ETBE, ter-amil metil eter TAME)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Plantas de etilbenceno / estireno	PR, SRK o Wilson, NRTL, UNIQUAC (según la tecnología de producción)
Producción de ácido tereftálico	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Planta de amoníaco	PR, SRK



Como se puede observar, de la Tabla 3.0, el método termodinámico recomendado, para el tipo de procesos que involucra hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo), y por consiguiente (aconsejado) para esta simulación en particular, es el denominado Soave-Redlich-Kwong Modificado Panag Reid (SRKM-PR). [9]

Una vez que fueron fijadas las condiciones y flujos de entrada teóricos requeridos para esta primera etapa de Cloración Directa I, esos mismos parámetros se pueden utilizar para la segunda etapa, que funge como ruta complementaria y que, en el complejo petroquímico Pajaritos, se denomina Planta de Cloración Directa II.

Sería entonces redundante mostrar las condiciones de entrada y de operación, así como los flujos másicos teóricos involucrados o los resultados obtenidos, ya que toda la planta en general (Cloración Directa II), al haber sido simulada idénticamente a la primera, no difiere en absolutamente ningún aspecto matemático. Lo único que es imprescindible señalar es que dicha etapa se simuló por separado, ya que como se planteó desde un principio, la simulación y su diseño se hace en base al esquema de la figura 2.1. Al final, ambas plantas (Cloración Directa I y II), se muestran unidades dentro del proceso aún mayor que es el de la obtención de Cloruro de Vinilo Monómero, misma que es la meta principal de este trabajo.

Sin embargo, es preciso dejar en claro el valor del flujo másico requerido para la planta de Cloración Directa II, por lo que a continuación se muestran los datos siguientes:

**Tabla 3.1 Flujos másicos y molares (teóricos) parciales requeridos de etano y cloro, para la Planta "Cloruro de Vinilo II."**

	$C_2H_4$	+	$Cl_2$	→	$C_2H_4Cl_2$
P.M (Kg/Kg-mol)	28.05376		70.9054		98.95917
Flujo molar (Kg-mol/hr)	123.915		123.915		123.915
Flujo másico (Kg/hr)	3476.27		8786.22		12262.5



$$\frac{Kg}{hr} \text{ de } C_2H_4Cl_2 \text{ requeridos en Planta Cloruro de Vinilo II} = 294.3 \frac{TM}{día} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ hrs}} \times \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ TM}} = 12262.5 \text{ Kg/hr ... ec. (F)}$$

Antes de proceder a explicar el balance de flujo másico y molar de entrada, que involucra a la vía alterna (Oxicloración), por la que se obtiene el resto del 1,2-dicloroetano, necesario para producir la cantidad total de MVC reportado en la literatura, es ineludible saber que la cantidad de ese mismo flujo mencionado (1,2-dicloroetano) es de 19456.7 Kg/hr. Dicho flujo es exactamente el teórico requerido para la única etapa de Oxicloración dentro del Complejo Petroquímico Pajaritos. A partir de este último dato se construye la tabla siguiente:

Tabla3.2. Flujos másicos y molares parciales requeridos de las sustancias.

	2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4HCL	O <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O
P.M (Kg/Kg-mol)	28.05376	36.46064	21.9988	98.95917	18.01528
Flujo molar (Kg-mol/hr)	196.613	393.227	98.3067	196.613	196.613
Flujo másico (Kg/hr)	5515.75	14337.3	2161.57	19456.7	39123.9

Ahora bien, a partir de estos últimos datos se simuló en PRO/II la etapa correspondiente a la Oxicloración de etileno, basándome en la ecuación estequiometría y a las relaciones de flujo molar y másico de la Tabla 3.2.

Es evidente que la simulación comparte el método termodinámico (SRKM-PR) que viene siendo íntegro para la totalidad del proceso de producción de MVC, y cambia únicamente en la elección del tipo de reactor, habiéndose escogido para ello un Reactor de Gibbs, el cual, como su nombre lo indica, minimiza teóricamente



la energía libre de Gibbs de los reactivos a la entrada del reactor, logrando con ello el equilibrio a la salida del mismo, alcanzándose asimismo la minimización del valor de los potenciales termodinámicos.

Las condiciones en las que trabaja teóricamente el reactor, aunadas a la fijación de la temperatura en 220°C y de la presión en 0.98675 barg, hacen que los resultados luego de la simulación sean favorables, hacia la formación del 1,2 dicloroetano, hasta en un 68%, como se muestra en la figura siguiente:

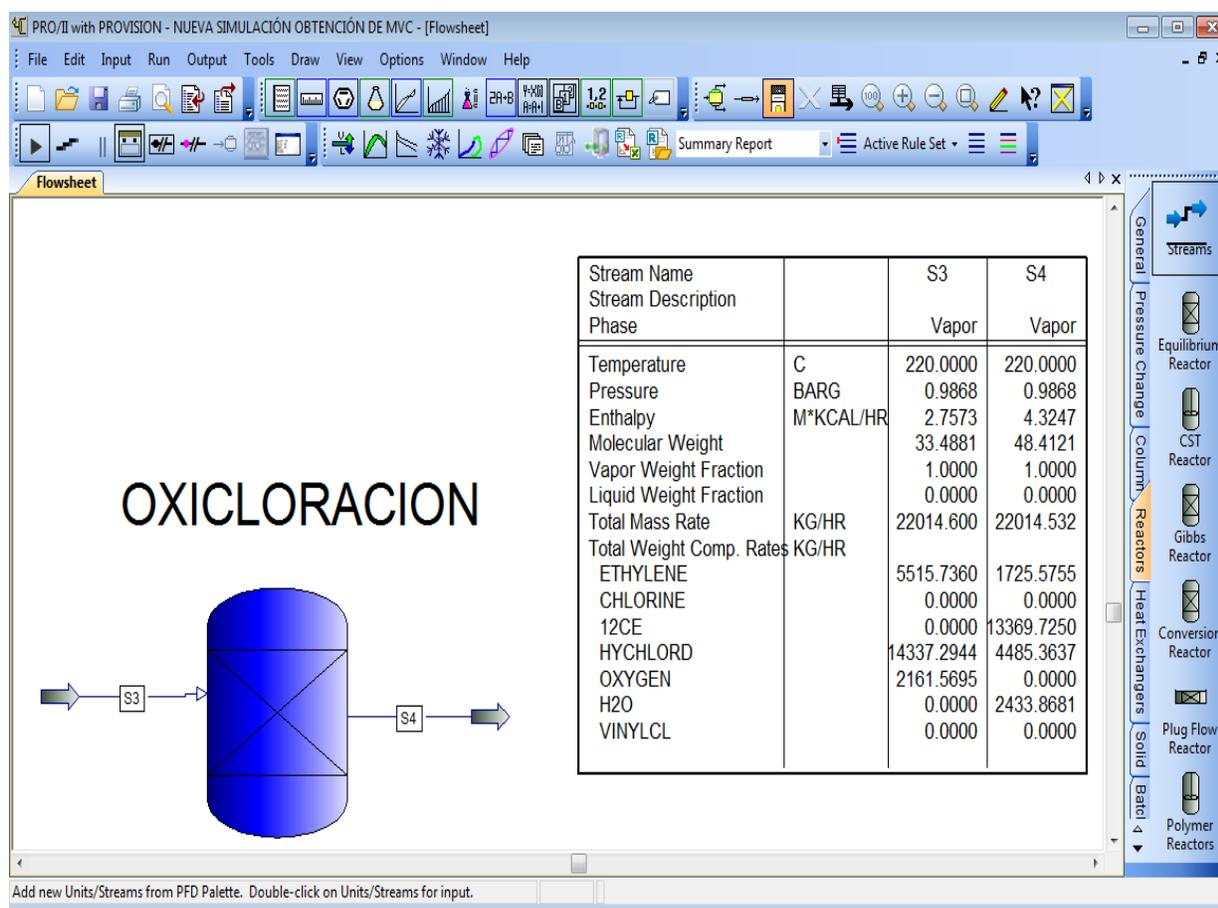


Figura 3.1. Resultados teóricos de la primera secuencia de simulación para el proceso de obtención del 1,2-dicloroetano, correspondiente al proceso de Oxidación.

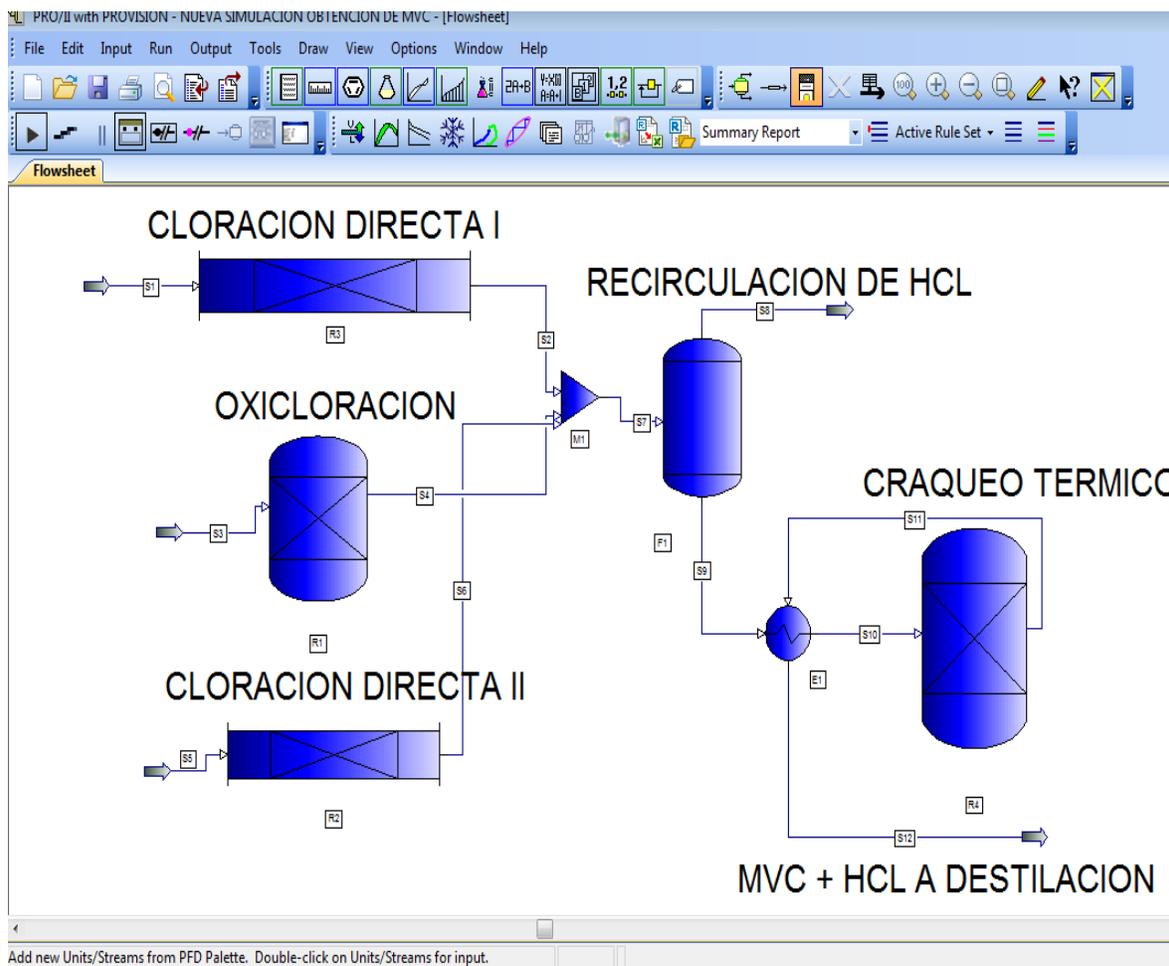


Posteriormente las dos corrientes provenientes de las etapas de Cloración Directa I y II, más a esta última, derivada de la etapa de Oxiclорación, se juntan en un mezclador, para inmediatamente, la nueva corriente, entrar de lleno a la etapa de separación de HCl.

La destilación como tal, involucrada en esta parte del proceso, queda fuera del alcance de este trabajo, ya que para simular correctamente la torre de destilación especificada (para este proceso en particular) a las condiciones que vienen acordadas en la literatura, además de ello, hacer los extensivos cálculos previos para conocer el número teórico de platos, y el valor numérico de la proporción de recirculación en el condensador.

Respecto a la separación del HCl en este punto de la simulación se emplea un tanque separador de tipo Flash a las condiciones de 100 °C y 31 Barg, basados, esos valores en las diferentes presiones de vapor de los compuestos a dicha temperatura y en base a las presiones parciales que subsisten dentro del sistema que separa.

Inmediatamente luego de haber separado la fracción de agua proveniente de la etapa de Oxiclорación, la corriente nueva que sale del separador flash entra a un intercambiador de calor en el cual se eleva su temperatura para que la fase dominante de la corriente, que ahora entra a la etapa de craqueo, sea la fase gaseosa, y ello mismo se ajuste al método termodinámico arriba estipulado. Lo anterior se refleja en el siguiente diagrama plasmado en la siguiente figura, obtenido ese mismo a partir de la simulación en PRO II.



**Figura 3.2. Resultados teóricos de la secuencia entera de simulación para el proceso de obtención del MVC.**

La siguiente tabla muestra los flujos másicos, así como la temperatura y presión, de las corrientes más predominantes del proceso simulado de obtención de MVC, a escala industrial.



Corriente	S1	S3	S5	S8	S10	S11	S12
Fase de la corriente	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Mezcla
Temperatura (°C)	120	220	120	85	300	500	78.82
Presión (bar)	2.52	0.9868	2.5203	13	13	13	13
Entalpía (M*Kcal/hr)	1.1092	2.7573	1.1092	0.8492	7.1884	9.2184	3.7113
Peso Molecular	49.48	33.48	49.48	37.91	74.51	44.71	44.71
Fracción Vapor	1	1	1	1	1	1	0.9591
Fracción Líquido	0	0	0	0	0	0	0.0409
Flujo Másico Total (kg/hr)	12263	22014	12263	7296.62	39243	39243	39243

### Flujo Másico por Componentes (kg/hr)

Etileno	3476.1	5515.3	3476.41	1875.34	313.77	313.77	313.77
Cloro	8786.58	0	8786.5831	450.321	721.27	721.27	721.26
1,2 Cloroetileno	0	0	0	1488.3448	34772.23	30.2753	30.2753
Ácido Clorhídrico	0	14337	0	3173.82	1311.5	14111.	14111.
Oxígeno	0	2161.569	0	0	0	0	0



Agua	0	0	0	308.7852	2125.082	2125.082	2125.
VCM	0	0	0	0	0	21941	21941

Tabla 3.3. Flujos máxicos y condiciones de presión y temperatura de las corrientes más sobresalientes del proceso teórico.

\* Elaborada a partir de los resultados arrojados de la simulación en PRO II.

De la tabla anterior podemos observar que de los 27777.77 Kg/hr teóricos esperados como producción de MVC, al haber introducido al simulador cifras aproximadas en cuanto a las cargas de reactivos realizadas por el complejo petroquímico Pajaritos, sólo 21941.5717 Kg/hr de MVC (en la corriente 12) se obtienen, ello a raíz de haber introducido al simulador las corrientes previamente calculadas y los modelos de equipo ya descritos. Cabe mencionar que para esta simulación restó el haber introducido más etapas de separación (torres de destilación) y demás aditamentos que el proceso en la realidad conlleva. Sin embargo, el haber propuesto un dimensionamiento acorde a los manejados en la industria, respecto al diseño del par de reactores PFR, no contando con datos cinéticos, ni del equilibrio, podemos asegurar que la pauta teórica para el diseño de reactores queda hasta el momento aún abierta.

Ahora bien, la cloración de etileno ha sido estudiada por muchos investigadores por su interés académico e industrial. Estudios anteriores exponen esa misma reacción en fase gaseosa.

Rust y Vaughan informaron que la reacción de etileno y cloro en fase gaseosa era significativamente lenta a temperatura comparativamente baja, pero que a temperaturas por encima de 200 ° C se llevaban a cabo tanto reacciones de adición como de sustitución.<sup>[9]</sup> Stewart y Smith intentaron estudiar la reacción en fase vapor entre el cloro y el etileno a temperatura ambiente, pero encontraron que la mayor porción de la reacción se producía en películas líquidas del producto depositada sobre las paredes del recipiente y que dos reacciones parecían ocurrir simultáneamente: 1) La formación del 1,2-dicloroetano y 2) la sustitución sobre este producto a la forma 1, 1,2- tricloroetano.<sup>[9]</sup>



Recientemente, Poutsma, declaró que la reacción de sustitución del cloro en fase líquida, aún no develada en su totalidad, es un proceso de radicales libres a causa de la iniciación espontánea de cadenas radicales por la interacción entre el cloro y la olefina. Nishiwaki et al informó que la reacción de sustitución del cloro y el 1,2-dicloroetano mejora significativamente por la presencia de una pequeña cantidad de etileno. [9]

Dado que la cloración en fase líquida de etileno es una reacción rápida, es decir, el proceso de tasa global es generalmente controlado por la transferencia de masa de los componentes reaccionantes, es difícil obtener información cuantitativa acerca de la cinética de reacción química.

Balasubramanian et al propuso un modelo de absorción y la reacción de etileno y cloro en 1,2-dicloroetano líquido, y Chua y Ratcliffe también describen una investigación experimental de la cloración fotocatalítica de etileno. [4]

Sin embargo, en estos trabajos, se asume que la reacción en fase líquida de etileno y cloro es una reacción instantánea irreversible.

Wachi y Morikawa<sub>[13]</sub> investigaron la cinética de las reacciones químicas para la cloración en fase líquida de etileno y el 1,2-dicloroetano. Para tales propósitos fue utilizado un recipiente agitado con una interfaz gas-líquido libre y plana para los experimentos de la difusión simultánea de etileno y cloro en 1,2-dicloroetano líquido.

Por lo tanto, a través de un análisis teórico del modelo de película, Wachi y Morikawa aclararon la interacción específica del etileno con la reacción de sustitución. Los mecanismos de las reacciones elementales que dichos investigadores trataron se presentan a continuación. [13]

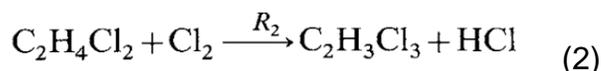
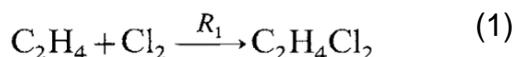
### 3.1. Modelado de la reacción química y la Transferencia de Masa.

Se enuncia el tipo de reacción.



### 3.1.1 Reacción química de etileno y cloro en 1,2-dicloroetano líquido

La reacción de etileno y cloro en 1,2-dicloroetano en fase líquida implica dos caminos de reacción compitiendo. Estas dos rutas, que son reacciones de adición y sustitución, se presentan como sigue:



La reacción de adición (1) es explicada por un mecanismo iónico, [12] y así, la cinética de las reacciones químicas muestra presumiblemente orden de dependencia (1, 1) en las concentraciones de etileno, A, y de cloro, B, como:

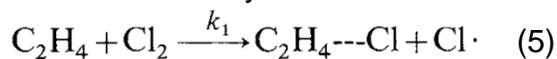
$$R_1 = k_{R1}AB \quad (3)$$

Por otro lado, la reacción de sustitución de cloro y 1,2-dicloroetano se acomoda por un mecanismo de cadena de radicales.

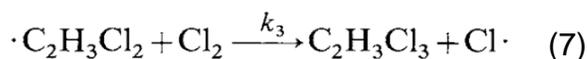
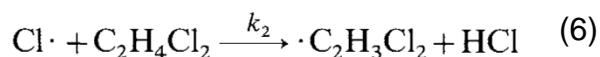
La iniciación fotoquímica o térmica del radical cloro es usualmente considerada como:



Sin embargo, en el caso de la cloración en fase líquida, aún no develada en su totalidad, Poutsma<sub>[9]</sub> propone la iniciación espontánea de cadenas de radicales mediante la interacción entre el cloro y el etileno como:



Las etapas de propagación son generalmente consideradas como:





En cuanto a los pasos de terminación de la reacción, la probabilidad de acoplamiento entre los radicales de baja concentración no debe ser tan grande, sin embargo, la desactivación radical por la colisión entre moléculas circundantes es lo bastante importante, como lo reporta Franklin et al y Knox y Waugh. [15] Entonces, las desactivaciones de los radicales 1,2-dicloroetilo y cloro se dan respectivamente por las ecuaciones. (8) y (9).



Donde  $M_i$  representa las moléculas circundantes.

Dado que la producción del radical cloro es significativamente promovida por la existencia de etileno, la etapa de terminación puede ser controlada por la desactivación del radical 1,2-dicloroetilo. Por lo tanto, de acuerdo con la habitual suposición del estado estacionario de las concentraciones de radicales, los mecanismos de las ecuaciones (5) a (8) conduce a la ecuación global de velocidad de formación del 1, 1,2-tricloroetano con orden (1, 2) dependiente de las concentraciones de etileno y cloro, como:

$$R_2 = \left\{ \frac{k_1 k_2 [C_2H_4Cl_2]}{k_4 [M_i]} - k_1 \right\} \cdot [C_2H_4] \cdot [Cl_2]^2 \quad (10)$$

$$R_2 = k_{R2} \cdot [C_2H_4] \cdot [Cl_2]^2 \quad (11)_{[12]}$$

Si (por otro lado) la etapa de terminación se controla mediante la desactivación de radicales cloro, involucrando para ello las ecuaciones (5), (6), (7) y (9) resulta la ecuación de velocidad general con orden (1, 1) dependiente de las concentraciones de etileno y cloro, como:

$$R_2 = \left\{ \frac{k_1 k_2 [C_2H_4Cl_2]}{k_4 [M_i]} \right\} \cdot [C_2H_4] \cdot [Cl_2] \quad (12)$$



$$R_2 = k_{R2} \cdot [C_2H_4] \cdot [Cl_2] \quad (13)$$

En la operación sin olefina, donde la etapa de iniciación de la ecuación (4) es más lenta que la de la ecuación (5), la ecuación global de velocidad de reacción de sustitución de cloro puede considerar las ecuaciones (4), (6), (7) y (9), lo cual conduce a:

$$R'_2 = \left\{ \frac{k_1 k_2}{k_4 [M_i]} \right\} \cdot [Cl_2] \cdot [C_2H_4Cl_2] \quad (14)$$

$$R'_2 = k'_{R2} \cdot [Cl_2] \cdot [C_2H_4Cl_2] \quad (15)$$

De dicho planteamiento teórico, pero más a raíz realizar experimentalmente el proceso de cloración en fase líquida de etileno a 60°C y 1 atm de presión, a diferentes valores de concentración de cloro y etileno, Wachi y Morikawa<sub>[13]</sub> así mismo obtuvieron la sucesiva información cinética que se presenta en la siguiente figura.<sub>[12]</sub>

Corrida No.	Caso 1.		Caso 2.	
	$k_{R1}$ [m <sup>3</sup> /(mol·s)]	$k_{R2}$ [m <sup>6</sup> /(mol <sup>2</sup> ·s)]	$k_{R1}$ [m <sup>3</sup> /(mol·s)]	$k_{R2}$ [m <sup>3</sup> /(mol·s)]
1	0.120	0.0227	0.126	0.395
2	0.115	0.0215	0.122	0.411
3	0.143	0.0296	0.149	0.524
4	0.157	0.0250	0.162	0.447
5	0.122	0.0177	0.134	0.173
6	0.124	0.0199	0.134	0.202
7	0.125	0.0225	0.130	0.236
8	0.146	0.0297	0.147	0.307

**Tabla 3.4. Resultados calculados de las constantes de velocidad de reacción, a partir de los experimentos de cloración directa realizados por Wachi y Morikawa.**



Para el análisis de los datos cinéticos, las ecuaciones 10 y 11 son adoptadas para el caso 1 y 2 respectivamente. Teniendo ello en cuenta, entonces, los valores de las constantes de las velocidades de reacción  $K_{R1}$  y  $K_{R2}$ , Wachi y Morikawa<sub>[13]</sub>, los obtuvieron con ayuda de las siguientes ecuaciones (18 y 19) de acuerdo con los valores experimentales.

$$N_A = -D_A(dA/dx)_{x=0} \quad (16)$$

$$N_B = -D_B(dB/dx)_{x=0} \quad (17)$$

En donde  $N_A$  y  $N_B$ , son los flujos de absorción de A (etileno) and B (cloro), respectivamente en unidades de  $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ .

Corrida No.	$N_L$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_{L_A} \times 10^5$ [m/s]	$k_{L_B} \times 10^5$ [m/s]	$A_i$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	$B_i$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	$B_0$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	$N_A \times 10^4$ [ $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ]	$N_B \times 10^4$ [ $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ]	$\beta_A$ [—]	$\beta_B$ [—]	HCl producción/ consumo de etileno
1	0.95	1.32	1.28	6.51	24.9	7.28	5.19	21.2	6.06	9.41	3.02
2	1.52	2.17	2.10	6.45	25.6	11.3	5.27	21.0	3.77	6.99	2.78
3	2.50	3.14	3.04	6.42	23.6	8.09	5.60	21.3	2.78	4.65	2.70
4	4.00	5.09	4.92	6.32	22.8	2.27	6.02	22.5	1.87	2.12	2.66
5	0.95	1.32	1.28	14.9	15.4	4.82	8.32	16.8	4.23	12.40	1.02
6	1.52	2.17	2.10	14.7	15.2	4.01	8.65	16.9	2.71	7.17	0.89
7	2.50	3.14	3.04	14.6	15.0	2.98	9.17	17.1	1.99	4.69	0.80
8	4.00	5.09	4.92	14.2	14.1	2.01	10.8	17.6	1.49	2.94	0.65

**Tabla 3.5. Condiciones experimentales y resultados de absorción y reacción, de los experimentos de cloración directa de etileno realizados por Wachi y Morikawa.**

Al observar las tablas 3.4 y 3.5 se puede observar que Wachi y Morikawa<sub>[13]</sub> obtuvieron distintos valores para las constantes de velocidad de reacción, a una misma temperatura (60°C), no obstante tales diferenciaciones las alcanzaron precisamente, como ya se dijo, al hecho de que los investigadores variaron, en cada corrida, la concentración de etileno y cloro sucesivamente. Ello se atiende claramente al observar las columnas 5 y 6 de la Tabla 3.4 (leyendo la tabla de izquierda a derecha) en donde  $A_i$  y  $B_i$ , son las concentraciones de Etileno y Cloro respectivamente, en unidades de  $\text{mol}/\text{m}^3$ .



Utilizando el primer apoyo bibliográfico, obtengo el primer valor de la constante de velocidad de reacción, para la segunda simulación en PRO/II que trata únicamente de la cloración de etileno, empero utilizando un reactor CSTR en fase líquida a 60°C (como lo llevaron a cabo Wachi y Morikawa) [13], no obstante realice el mismo proceso utilizando por el contrario los flujos de alimentación reportados a escala industrial. [9]

Ese primer dato de constante de velocidad de reacción utilizado equivale a una primer  $K_{R1} = 0.146 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{seg}$ . Como se observa, en la Tabla 3.4, para la corrida N°8 (que realizaron Wachi y Morikawa) [13], dicho valor de constante de velocidad es correspondiente a una alimentación equimolar ( $A_i = 14.2 \text{ mol}/\text{m}^3$  y  $B_i = 14.1 \text{ mol}/\text{m}^3$ ), para el Caso 1, y tomando en cuenta únicamente la primer ruta de reacción, es decir, desechando (para la simulación en PRO/II) la ecuación (2).

Con dichos datos de concentración y constante de velocidad de reacción, y asumiendo que el reactivo A (etileno) es el reactivo limitante y al realizar los cálculos correspondientes se muestran a continuación:

$$\begin{aligned} -r_A &= 0.146 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} * 14.2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} * 14.1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \\ -r_A &= 29.2321 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} * \frac{60\text{s}}{1\text{min}} * \frac{60\text{min}}{1\text{hr}} = 105236 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{hr}} \end{aligned}$$

Ahora bien, del libro del Dr. Román Ramírez López (Cinética y Reactores Homogéneos, pag 181), se sabe que: [10]

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_A}{-r_A}$$

De los datos de la tabla 2.5 para la etapa de cloración directa para la planta "Cloruro de Vinilo I"

$F_{Ao}$  = moles alimentados de etileno por unidad de tiempo

$$F_{Ao} = 123.915 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}} * \frac{1000\text{mol}}{1\text{kmol}} = 123915 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$



Y asumiendo una conversión del 99.9% procedemos a calcular el volumen del reactor.

$$V = \frac{X_A * F_{A0}}{-r_A}$$

$$V = 0.999 * 123915 \frac{\text{mol}}{\text{hr}} * \frac{1 * \text{m}^3 * \text{hr}}{105236 \text{mol}}$$

$$V = 1.176 \text{m}^3 = 1176.32 \text{ litros}$$

Pese a haber obtenido el volumen de reactor teórico requerido para un CSTR y pese a ya contar con una primera constante de velocidad de reacción, referente a la cloración de etileno en fase líquida, a partir de los experimentos de Wachi y Morikawa<sub>[13]</sub>, en este punto del trabajo, aún no se cuenta, para la simulación de un CSTR, con los datos cinéticos concernientes a la Energía de Activación y el Factor de Colisión A.

Respecto a lo anterior, obtuve una segunda constante de equilibrio a distinta temperatura, haciéndolo a partir del trabajo de Szépvölgyi<sub>[11]</sub>, en donde se reporta que a una temperatura de 300 K, para la cloración de etileno en fase líquida, y a 1 atm de presión, se obtiene una constante de velocidad de reacción equivalente a  $10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ .

Teniendo ya dos constantes de velocidad de reacción (C1 y C2, Wachi&Morikawa<sub>[13]</sub> y Szépvölgyi<sub>[11]</sub>, respectivamente), a dos distintas temperaturas, para el mismo proceso, los autores de este trabajo realizaron los siguientes cálculos:

$$k_{1@60^\circ\text{C}} = 0.146 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}} \dots \dots \dots (c1)$$

$$k_{2@26^\circ\text{C}} = 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}} \dots \dots \dots (c2)$$

Utilizando dichas constantes en la ecuación de Vant Hoff, se obtiene la energía de activación para la cloración de etileno.

$$Ea = \frac{R}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]} * \ln \frac{k_1}{k_2}$$



$$Ea = \frac{1.9872 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}}}{\left[ \frac{1}{300\text{K}} - \frac{1}{333.15\text{K}} \right]} * \ln \frac{0.146 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}}}{10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}}}$$
$$Ea = 29858.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 29.8581 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Ahora utilizando la Ecuación de Arrhenius se obtiene el factor de colisión:

$$k_{@60^{\circ}\text{C}} = 0.146 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}}$$

$$k = A * e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$0.146 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} * \text{s}} = A * e^{-29858.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} / 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}} * 333\text{K}}$$

$$A = 5.6397 \times 10^{18}$$

Con el valor de estos dos últimos datos (Energía de Activación y Factor de Colisión A) y con el valor de volumen calculado para un CSTR ( $V_{\text{CSTR}} = 1.176 \text{ m}^3$ ), asimismo utilizando los flujos molares reportados en la Tabla 2.5, para la etapa de Cloración Directa, concerniente a la planta "Cloruro de Vinilo", perteneciente esta última al complejo petroquímico Pajaritos, simule la cloración de etileno en fase líquida en PRO/II como se muestra en las siguientes figuras:

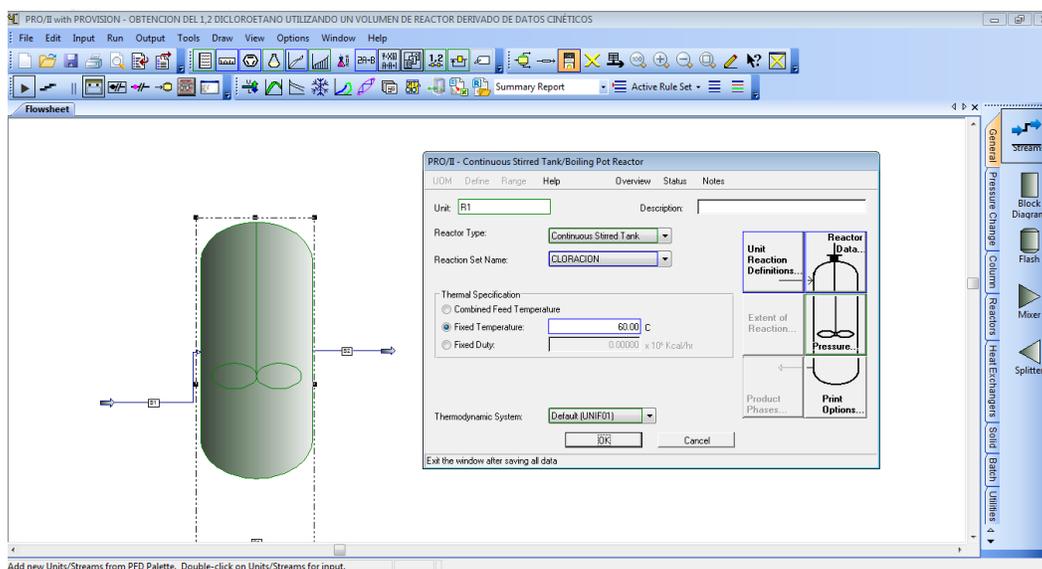


Figura 3.5. Suministro de los datos necesarios para la configuración del reactor.



Continuous Stirred Tank Reactor - Unit Reaction Definitions

UDM Range Help

Reaction Set: CLORACION Description: CLORACION DIRECTA DE ETILENO

Operation Phase and Activity Basis

Reactor Operation Phase: Liquid Reaction Activity Basis: Molar Concentration

Default Option for Kinetic Rate Calculation

Calculation Method: Power Law Procedure Name: Enter Data...

Name	Definition	
R1	C2H4 + Cl2 = C2H4Cl2	Kinetic Data...

OK Cancel

Exit the window after saving all data

Figura 3.6 Configuración de los datos cinéticos de la reacción para producir Cloruro de Vinilo

Continuous Stirred Tank Reactor - Unit Kinetic Data

UDM Define Range Help

Reaction Set: CLORACION Reaction Name: R1

Reaction: C2H4 + Cl2 = C2H4Cl2

Kinetic Data

Power Law:  $\text{Rate} = A \cdot \exp[-E/RT] \cdot T^n \prod (\text{Activity})^{\text{Order}}$

Pre-exponential Factor (A): 5.6397e+018

Activation Energy (E): 29.8581 x10<sup>3</sup> kcal/kg-mol

Temperature Exponent (n): 0.00000

Base Component: ETHYLENE

Units

Temperature: K

Weight: kg

Volume: m<sup>3</sup>

Pressure: kg/cm<sup>2</sup>

Time: sec

Reaction Order and Activity Basis

Default Phase: Liquid Reaction Orders...

Reaction Activity Basis: Molar Concentration

OK Cancel

Exit the window after saving all data

Figura 3.7 Declaración de los valores de Energía de Activación y factor de frecuencia de choques entre las moléculas.



Reactor - Unit Reaction Order

UOM	Range	Help
-----	-------	------

Reaction Set: CLORACION  
Reaction Name: R1  
Reaction:  $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$   
Phase: Liquid

Component	Reaction Order
ETHYLENE	1.0000
CHLORINE	1.0000
12CE	0.00000

OK Cancel

Exit the window after saving all data

Figura 3.8. Ordenes de la reacción.

Figuras 3.5, 3.6 ,3.7 y 3.8, corresponden a los datos introducidos al simulador PRO/II, para el estudio del proceso de Cloración Directa I en fase líquida para obtención del 1,2-dicloroetano, habiendo utilizado un reactor CSTR y datos cinéticos, así como flujos molares correspondientes a la planta "Cloruro de Vinilo I", del complejo petroquímico Pajaritos:

- Diagrama general de la simulación.
- Fijación de la temperatura a 60°C.
- Definición de las unidades de reacción.
- Introducción de los datos cinéticos.
- Introducción de los órdenes de reacción.



Luego de haber introducido, los autores de este trabajo, al PRO/II los datos anteriormente obtenidos de las referencias bibliográficas, asimismo calculados con la ayuda de las ecuaciones ya expuestas, el simulador en cuestión arrojó los datos siguientes:

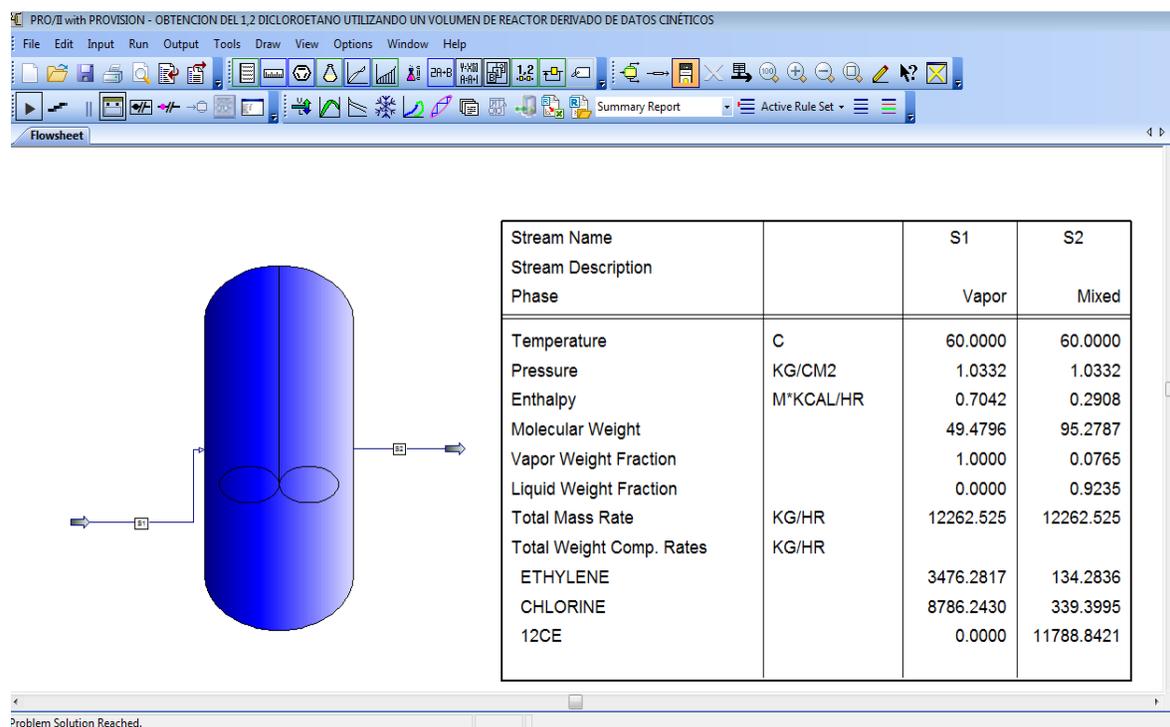


Figura 3.9. Simulación en Pro/II, del proceso de Cloración Directa I en fase líquida para obtención del 1,2-dicloroetano.



Tabla 3.6. Flujos másicos de entrada y salida de un reactor CSTR a 60°C y 1 atm de presión, para la simulación en PRO/II.

Corriente	S1	S2
Fase de la corriente	Vapor	Mezcla
Temperatura (°C)	60	60
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	1.0332	1.0332
Entalpía (M*Kcal/hr)	0.7042	0.2908
Peso molecular	49.4796	95.2787
Fracción Vapor	1	0.0765
Fracción Líquido	0	0.9235
Flujo Másico Total (kg/hr)	12262.525	12262.525
Flujo Másico por componentes (kg/hr)		
Etileno	3476.2817	134.2836
Cloro	8786.2430	339.3995
1,2 Cloroetileno	0	11788.8421

En base a los resultados de la primera simulación, en donde para las etapas de cloración directa I y II, se utilizaron reactores PFR, suponiendo únicamente dimensiones del reactor, y en base los resultados de esta segunda simulación, en donde, como ya se presentó, se utilizan datos cinéticos, se procede a presentar el siguiente análisis de resultados. Pero antes de ello se presentan las siguientes figuras, que conciernen a los resultados de la fracción convertida durante la cloración directa de etileno, para la primera y segunda simulación respectivamente.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
"DISEÑO DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DEL  
CLORURO DE VINILO (VCM)"



```
663
664 REACTION DATA
665
666 ----- Rates, KG-MOL/HR -----
667 Component          Feed      Change    Product    Fraction
668 -----
669 1 ETHYLENE          131.6725  -111.2469  20.4255    0.8449
670 2 CHLORINE          131.6725  -111.2469  20.4255    0.8449
671 3 12CE              68.1964   111.2469   179.4434
672
673 Total              331.5413  -111.2469  220.2944
674
675 Base Component      Reaction  KG-MOL/HR  Fraction
676 -----
677 1 ETHYLENE          1         111.2469    0.8449
678
679
680
681 REACTOR MASS BALANCE
```

Normal text file 76106 chars 79046 bytes 1471 lines Ln: 625 Col: 55 Sel: 0 (0 bytes) in 0 ranges Dos/Windows ANSI [Mostrar escritorio]

Figura 3.10. Fracción convertida de etileno y cloro, durante la simulación en PRO/II, habiendo utilizado un reactor PFR a 60°C

```
291
292 REACTOR MASS BALANCE
293
294 ----- Rates, KG/HR -----
295 Component          Feed      Change    Product    Fraction
296 -----
297 1 ETHYLENE          3476.2817 -3341.9981  134.2836    0.9614
298 2 CHLORINE          8786.2430 -8446.8435  339.3995    0.9614
299 3 12CE              0.0000    11788.8421 11788.8421
300
301 TOTAL              12262.5248 0.0000    12262.5252
302
303 SIMULATION SCIENCES INC. R PAGE P-5
304 PROJECT PRO/II VERSION 9.0 ELEC V7.0
305 PROBLEM OUTPUT
306 STREAM MOLAR COMPONENT RATES 05/01/13
307 =====
308
309 STREAM ID S1 S2
```

Normal text file 17660 chars 18460 bytes 401 lines Ln: 231 Col: 2 Sel: 0 (0 bytes) in 0 ranges Dos/Windows ANSI [Mostrar escritorio]

Figura 3.11. Fracción convertida de etileno y cloro, durante la simulación en PRO/II, habiendo utilizado un reactor CSTR a 60°C



---

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al comparar los resultados obtenidos de ambas simulaciones es evidente que el hecho de no contar con datos cinéticos para la simulación del proceso de obtención del Monómero de Cloruro de Vinilo, afecta notablemente la credibilidad de las dimensiones de diseño de reactores requeridas para este proceso. De las dos últimas figuras (Figura 3.10 y Figura 3.11) de este trabajo, se puede deducir lo siguiente:

En la primera simulación, para la etapa de cloración directa de etileno se ocupó un reactor PFR por considerar la mezcla reaccionante en fase gaseosa, fue necesario involucrar un volumen de reactor de magnitudes un tanto exageradas (Longitud del PFR= 200 m y Número de Tubos= 5000) debido a la falta de datos cinéticos de la reacción se buscó únicamente obtener un valor alto de la fracción convertida de los reactivos, es decir, acorde a lo reportado por la literatura. Sin embargo, fundamentados en los principios termodinámicos que para esta reacción se plantean, esta primera simulación, que prácticamente arroja resultados en base a prueba y error, no es confiable pero en todo momento respeta los fundamentos de la termodinámica de soluciones. Dicha simulación al utilizar el modelo matemático de Soave-Redlich-Kwong<sub>[9]</sub> para fase gaseosa, habiendo fijado las tres condiciones más fáciles de otorgar al software, es decir, la presión, el volumen y la temperatura, a la hora de realizar los cálculos, toma en cuenta toda una serie de cuantificaciones, como las del factor  $\alpha$  dependiente de la temperatura, con los que el software busca ajustar aquellas propiedades de la mezcla en fase gas, como lo es la curva de presión de vapor, a las condiciones de presión y temperatura implicadas. No obstante, como ya se dijo, la no confiabilidad declarada en este punto del análisis de resultados, para esta primera simulación en particular, radica en que el simulador, al no proporcionarle datos cinéticos correspondientes a la cloración de etileno, no calcula tampoco la fracción convertida de reactivos en base a la interacción que sucede entre las moléculas de los reactivos participantes, por lo que es obvio, que el simulador, al no facilitarle tales parámetros (mismos que sí



se aplican en una reacción auténtica, es decir, no simulada, entre el cloro y etileno), sugiera ajustes infinitos en cuanto al número de tubos y volumen de reactor, por lo que el recurrir a dicho método no es para nada conveniente.

Por otro lado, cuando el simulador PRO/II se introduce la cinética obtenida de cifras experimentales, es evidente que los resultados arrojados por el software adquirieron mucha más veracidad, y mucha mayor importancia, aunque ello finalmente no de una manera íntegra, ya que aún después de todo el simulador arroja datos meramente aproximados, pues en ninguno de los casos, un simulador, pese a usar información cinética puede predecir exactamente lo que sucede a escala intermolecular. No obstante, comparando los resultados de esta segunda simulación respecto de la primera, para el proceso de obtención del 1,2-dicloroetano, es posible entender claramente cómo es que con el uso de constantes de velocidad de reacción, el simulador sí toma en cuenta las interacciones moleculares y no sólo eso sino que, el haber empleado, el método UNIFAC, por tratarse ahora de la misma reacción, pero en fase líquida, el simulador no sólo asume los valores de la energía de activación y el factor de colisión A, sino que además el programa realiza todo una serie de cálculos rigurosos para el ajuste de las fases en equilibrio del sistema, por existir ahora esas mismas fases en condiciones estrictamente duales (vapor y líquido). [20]

Como bien lo sugirieron Wachi y Morikawa<sup>[13]</sup> en su investigación, la reacción entre cloro y etileno que se ve mayormente favorecida por sobre todas las demás es la que se lleva a cabo en fase líquida, debido a la interacción entre el cloro y el etileno. Al absorberse esas mismas moléculas dentro de la interfaz gas-líquido que se forma durante la reacción (fase líquida), es mucho más propicia que cuando dicha interacción se ejecuta meramente en la fase gas, ya que en esta última fase, al no existir ninguna especie de interfaz (pues todas las moléculas participantes se hallan en la fase vapor), las moléculas de cloro y etileno necesitan de una mayor energía para poder interactuar y reaccionar fácilmente, ello lo logran únicamente con un aumento considerable de la temperatura.



Es por ello que, para la segunda simulación en fase líquida, incluso el valor de la fracción convertida, de los reactivos etileno y cloro, se ve aún más favorecida, que en la primera simulación en fase gas, pues de la Figuras 3.10 y 3.11 se puede ver, claramente, cómo es que la fracciones convertidas para la primera y segunda simulación, concernientes a la obtención del 1,2-dicloroetano, adquieren valores de 0.8449 y 0.9614, respectivamente.

Para la etapa de Oxidación y craqueo térmico no se otorga un análisis concienzudo, ya que reiteradamente no se cuenta con datos cinéticos de dichas reacciones; además de que para la simulación en PRO/II de la etapa de Oxidación se requiere una cinética en la que el catalizador cloruro de cobre (II) participa en esa misma y todo ello, es decir el manejo de catalizadores másicos, ha quedado fuera del alcance de este trabajo.

Para la simulación correcta del craqueo térmico, un numeroso grupo de investigadores en esta materia sugiere que, dicha transformación, se realice en un horno de craqueo. Si bien, en PRO/II, se pueden simular dispositivos de intercambio térmico, teniendo datos de área y coeficientes de transferencia de calor, ninguno de esos dispositivos tiene la opción para asumir las reacciones de pirolisis. Es por ello que finalmente el análisis de resultados de este trabajo se ha centrado básicamente en la etapa de cloración directa del reactivo etileno, pues como ya se expuso previamente, de esta única etapa los autores de este trabajo pudieron obtener datos cinéticos experimentales.

Sin embargo, es muy conveniente, para los autores de este trabajo, recalcar que el hecho de seguir tomando en cuenta estas dos simulaciones (Oxidación y craqueo térmico), las cuales han sido anidados dentro del proceso, muestra gran beneficio, por el simple efecto de alcanzarse un importante demostración de cómo, a pesar de la utilización en PRO/II de los reactores de Gibbs, es 100% más favorable, en términos de ingeniería, contar con datos cinéticos experimentales, que únicamente esbozar un diseño suponiendo datos.



---

## CONCLUSIONES

La obtención del cloruro de vinilo monómero requiere una ardua investigación a nivel laboratorio de la cinética de la reacción en cada una de las etapas que involucra. Sin esa información a nivel laboratorio es imposible predecirlo pero si aproximadamente lo que sucederá en dicho proceso y sus reacciones se utilicen para trasladarlas a la escala industrial. [19]

El uso de simuladores de procesos, como PRO/II ayuda al estudiante de ingeniería química y al ingeniero de procesos a comprender, pero más que eso, a predecir aproximadamente los requerimientos mínimos para la parte introductoria de un buen diseño de reactor, sin embargo un simulador, por muy sofisticado que parezca, aún hoy en día no es confiable si el diseñador, o el ingeniero químico, no cuenta con el suficiente número de datos cinéticos, termodinámicos y experimentales.

Para este trabajo exclusivo se concluyó que el diseño de reactor más conveniente, para la obtención de 1,2-dicloroetano (cuyo producto es así mismo el precursor para la subsiguiente obtención de cloruro de vinilo), es a partir de aquella reacción en que las moléculas de etileno y cloro interactúan en una interfaz gas-líquido, es decir, en donde la reacción más favorable es la que se efectúa en la fase líquida en un reactor CSTR, a 60°C, y cuyo volumen calculado es a partir de los datos de la velocidades de reacción experimentales obtenidos a distintas temperaturas, factor clave a la hora de emplear la teoría del diseño, simulación y control de reactores químicos.

Si bien este trabajo sólo representa las simulaciones de acuerdo a unos cuantos datos experimentales, este mismo, bien se ajusta a un sin número de posibilidades en las que el estudiante de ingeniería, diseñador o ingeniero de procesos, puede instruir haciendo uso del sinfín de vías que la misma complejidad del proceso le ofrece para la resolución de un buen diseño de reactor.



## Bibliografía

- 1.- ARL LIQUIDE. (2013). Enciclopedia de los gases. Recuperado el 7 de marzo de 2013, de <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=9&GasID=104&CountryID=19#MajorHazards>
- 2.- Astudillo, E. (s.f.). Recuperado el 15 de Abril 25 de 2013, de <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/Juanka/Repaso-Mate-Quimica/Quimica/Documentos/Hidrocarburos.pdf>
- 3.- Cheminfo. (1997). Vinyl Chloride . Centre for Occupational Health and Safety, 250-255.
- 4.- Chua, Y. a. (1971). Mech. Chem. Eng. Trans.
- 5.- DIQUIMA. (2004). DIQUIMA. Recuperado el 25 de Marzo de 2013, de [www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/proyecto\\_VCM.pdf](http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/proyecto_VCM.pdf)
- 6.- ITESCAM. (s.f.). Recuperado el 1 de Abril de 2013, de <http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r51583.PDF>
- 7.- MEXICHEM. (2013). MEXICHEM. Recuperado el 17 de Abril de 2013, de <http://www.mexichem.com.mx/CloroVinilo/Compuestos/index.html>
- 8.- Parmeggiani, V. (1989). Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Madrid: Ministerio.
- 9.- Robert, P. H. (1994). Manual del Ingeniero Químico. Oklahoma: McGraw Hill.



- 10.- Román, R. (2013). Cinética y Reactores Homogéneos. Distrito Federal: ESIQIE.
- 11.- Szepevölgyi, J. (1988). Recent Data on the Kinetics of Ethylene Chlorination.
- 12.- Research Laboratory for Inorganic Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, 45.
- 13.- Wachi, S. (1988). Liquid-Phase Chlorination of ethylene and 1, 2-Dichloroethane. Engineering Research Laboratory, 676.
- 14.- Hikita, H., S. Asai and H. Ishikawa (1977): Ind. Eng. Chem. Fund., 16, 215
- 15.- Hildebrand (1962) "Regular Solutions," Prentice Hall, New Jersey  
Franklin J (1968) Busenges Phys Chem, 72, 173.
- 16.- Knox (1969) Trans. Faraday Soc., 65, 1585.
- 17.- Roper (1962) Pigford: Ind. Eng. Chem. Fund, 1, 144.
- 18.- PEMEX. (2013). PEMEX PETROQUÍMICA. Recuperado el 13 de Abril de 2013, de  
<http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/productos/Paginas/ClorurodeVinilo.aspx>
- 19.- IPCS, (1999): Vinyl Chloride. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud, Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (n.º 215 de la serie de la OMS Criterios de Salud Ambiental).
- 20.- OMS, (2003): Vinyl chloride in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud