

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

INSTITUTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

ESTUDIO SOBRE EL ETILENO

INGENIERO QUÍMICO ADMINISTRADOR

TRABAJO DE EVALUACION FINAL  
PRESENTADO POR:

MA<sup>12</sup> DEL ROSARIO TORRES SIERRA

MARIO RAMOS GONZALEZ

JOSÉ ALBERTO DIAZ GARCÍA

SERGIO ADRIAN TREVINO LOZANO

BIBLIOTECA  
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N.L.

NOVIEMBRE DE 1974

040.668  
T693e  
1974

800282

*A nuestros Padres y Maestros*

# I N D I C E

## PAGINA

PROLOGO.	
I HISTORIA DEL ETILENO.....	1
II PROCESOS PARA LA MANUFACTURA DEL ETILENO.....	5
a) Proceso SBA.....	5
b) Proceso HTP.....	7
c) Procesos Tsutsumi y TVC.....	8
III TECNOLOGIA MODERNA Y DISEÑO DE PLANTAS.....	18
a) Recuperación.....	18
b) Características de los compresores centrífugos	21
c) Separación de gases ácidos.....	22
d) Proceso de secado del gas.....	24
e) Demetanización.....	25
f) Separación de subproductos del etileno.....	27
g) Sistema de refrigeración.....	29
h) Eliminación de acetileno.....	30
i) Pirólisis y rompimiento del gas frío.....	33
j) Pirólisis.....	33
k) Enfriamiento.....	34
l) Influencias de materias primas.....	35
m) Materias primas de etano y propano.....	36
n) La nafta como materia prima.....	37
o) Variables del proceso.....	38
p) Sistemas de energía.....	40
q) Demanda de energía.....	41

IV	PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL ETILENO.....	43
	a) Peso molecular.....	43
	b) PVT, densidad y compresibilidad.....	43
	c) Entropía, entalpía y calor específico.....	50
	d) La relación de las capacidades de calor.....	56
	e) Otras funciones termodinámicas.....	56
	f) Tablas termodinámicas.....	57
	g) Coeficiente Joule-Thompson.....	58
	h) Fugacidad.....	58
	i) Propiedades de transporte.....	59
	j) Conductividad térmica.....	60
	k) Solubilidad.....	61
V	POLIMEROS DEL ETILENO.....	62
	a) Polietileno.....	62
VI	APLICACIONES PRESENTES Y FUTURAS DEL ETILENO....	64
	a) Crecimiento del etileno basado en la indus--- tría química.....	64
	b) Razones del rápido crecimiento del etileno...	66
	c) Presentes utilizaciones del etileno en la in- dustria química.....	66
	d) Producciones de la industria petroquímica en México de 1960 a 1973.....	67
	BIBLIOGRAFIA.....	69

## PROLOGO

Este estudio fué realizado con el propósito de dar un breve panorama del enorme desarrollo de la industria del etileno, conjuntamente con el de los hidrocarburos derivados del petróleo.

En base a esto realizamos nuestro trabajo de evaluación final el cual contiene, la historia del etileno, manufactura, tecnología moderna y factores involucrados en el diseño de una planta, propiedades físico-químicas, así como la utilización presente y futura del mismo.

Esperamos que el trabajo sirva para orientar y dar información a nuestros compañeros de las generaciones siguientes.

Queremos agradecerle al Sr. Ing. Roberto Reza Núñez, toda su ayuda, interés y dedicación que prestó como asesor de nuestra carrera.

## I. HISTORIA DEL ETILENO

La primera observación de que al calentar alcohol y ácido sulfúrico se formaba un gas inflamable parece haber sido hecho por Becker a mediados del siglo XVII. La siguiente información que tenemos acerca de este gas es un artículo publicado por Ingen Housz en "Experimentos y observaciones relacionados con varias ramas de la filosofía natural", en el cual él dice que vió al señor Enee, "un señor muy instruído", hacer algunos experimentos con varios gases inflamables, en uno, él extrajo un gas inflamable muy poderoso de iguales -- cantidades de aceite de vitriolo y espíritu del vino, aplicando calor a un recipiente que contenía estos ingredientes. Una mezcla de este gas con aire podría explotar con gran violencia.

Cuatro químicos holandeses, Deimann, Vann Troostwyk, Bondt y Lowvrenburgh llegaron a la conclusión de que una mezcla de cuatro partes en peso de ácido sulfúrico concentrado por una de alcohol es la mejor manera para producir muy rápidamente una cantidad del gas que se conoce ahora como etileno a lo que ellos llamaron "aceite carbónico del gas hidrógeno".

Estos químicos holandeses encontraron que el gas -- contiene ciertas cantidades de bióxido de azufre que se po--

día quitar fácilmente lavándolo con agua o añadiendo amoníaco. El gas no contenía bióxido de carbón, el bióxido de azufre era la única impureza encontrada.

Ellos describieron las propiedades del gas como sigue: el gas que formaba el objeto real de nuestros experimentos mostraba las siguientes propiedades: después de haber sido lavado con agua y purificado tanto como fue posible su peso era cercano al del aire atmosférico, el olor del gas era sofocante a menos de que hubiera sido lavado con agua, y el éter que estaba originalmente ahí hubiera sido removido, se quema con flama intensiva como aceite. Muchos agentes no tenían efecto en este gas, excepto uno que originaba un gran cambio. El único agente que en el gas producía un fuerte, no vedoso y hasta ahora no conocido efecto era el cloro, si es mezclado con él en forma gaseosa.

Ellos repitieron experimentos en los cuales el etileno era mezclado con cloro como sigue "inmediatamente vimos que el volumen de la mezcla disminuía... algunas gotas de -- aceite espeso de color perla era notado en la parte superior del agua; un vapor visible llenaba el recipiente que se calentaba. Después que el vaso se enfriaba y que la disminución del gas se detenía el volumen era solo la octava parte del original, este residuo era tan inflamable como antes".



Los químicos holandeses examinaron una cantidad del aceite producido en esta reacción lo cual conocemos con el nombre de dicloro etileno. Ellos registraron que tenía una gravedad específica mayor que el agua y un olor penetrante y agradable, no era afectada por agua potásica. Consideraron que el gas producido de alcohol y ácido sulfúrico podía estar compuesto sólo de hidrógeno, carbón, azufre y oxígeno. Después de un número de experimentos, llegaron a la conclusión de que el azufre y el oxígeno estaban ausentes, y que el gas estaba compuesto de carbón e hidrógeno.

#### OTROS METODOS DE PREPARACION REALIZADOS POR LOS QUIMICOS HOLANDESES.

Ellos descubrieron algunos experimentos interesantes mostrando que el alcohol podía ser transformado al mismo gas de otras maneras:

Un gas similar fue obtenido de alcohol, fue puesto en un pequeño vaso en el que al final del mismo pusieron una boquilla de pipa así que el vapor del alcohol tenía que pasar a través de ella. Tan pronto como el alcohol del pequeño vaso era calentado obteníamos un gas el cual al añadir cloro precipitaba. Ellos repitieron el experimento con éter y encontraron que el gas obtenido se comportaba de la misma manera. "Cuando nosotros pasamos el vapor de éter o

alcohol a través de un tubo caliente de vidrio en lugar de uno de arcilla observamos un hecho que nos llama la atención, ambos éter y alcohol eran convertidos a un gas y aunque --- eran diferentes uno del otro ninguno de los gases obtenidos producían el pequeño átomo de aceite producido con cloro".

Ellos concluyeron de estos y otros experimentos que el alcohol en presencia de arcilla a temperaturas elevadas se convierte en etileno, y que ésto no sucedía en presencia de vidrio.

En vista de la composición química de la arcilla -- ellos llevaron a cabo experimentos para determinar el efecto de la alumina, sílica y otros materiales en la descomposición de vapores de alcohol. De estos experimentos ellos --- concluyeron que sin lugar a dudas que la alumina y sílica -- presentes en la arcilla dan al gas producido la propiedad es pecial de poder convertirse en un aceite bajo la influencia del cloro.

## II. PROCESOS PARA LA MANUFACTURA DEL ETILENO

Existen varios procesos para la obtención del etileno, entre estos están los siguientes:

- 1) Procesos no petroquímicos
- 2) Procesos que no utilizan oxígeno
- 3) Procesos que usan oxígeno

De los métodos anteriormente mencionados nos referiremos especialmente a los procesos que utilizan oxígeno.

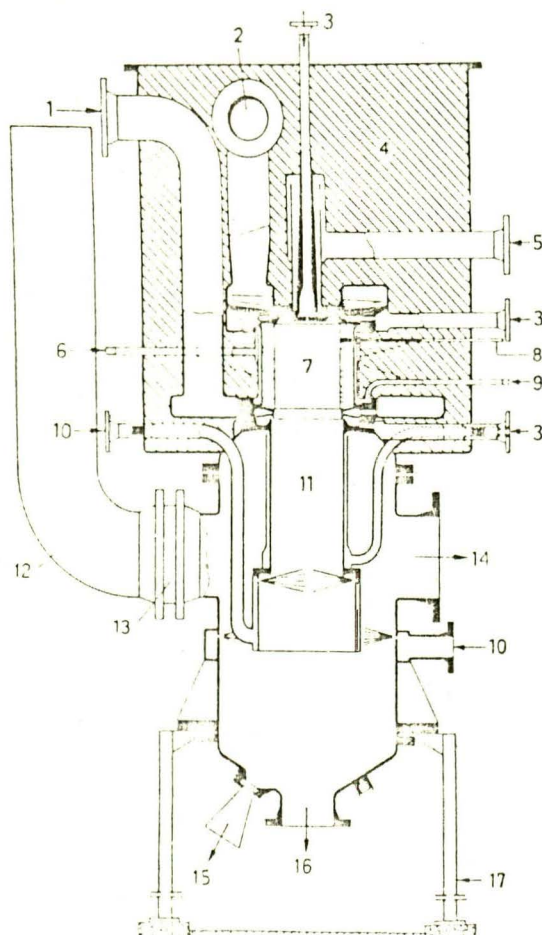
### a) PROCESO SBA (SACHSSE OF BADISCHE ANILIN).

Este fue el primer proceso en el cual el acetileno se produjo industrialmente a partir de un hidrocarburo a altas temperaturas y usando oxígeno. El hidrocarburo usado -- fue el metano.

El quemador SBA tipo II (quemador de dos estados), fue usado para producir mezclas de acetileno-etileno, utilizando en vez de metano la nafta ligera y una mezcla de hidrocarburos incluyendo el etano.

A continuación se muestra un esquema de este quemador (ver figura #1), el quemador SBA tipo II y los quemadores descubiertos por Farbwerke Hoechst fueron las bases para el proceso HTP.

La relación de acetileno-etileno se puede seleccionar ya que la misma naturaleza del proceso así lo permite.



- 1.- Tubo alimentador de nafta
- 2.- Entrada de oxígeno
- 3.- Tres entradas de vapor
- 4.- Aislador de calor
- 5.- Entrada de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , y algo de  $\text{CH}_4$ )
- 6.- Entrada de agua fría
- 7.- Cámara de combustión
- 8.- Tubo de ignición
- 9.- Entrada de agua fría
- 10.- Entrada de agua templadora
- 11.- Zona de reacción
- 12.- Chimenea a la atmósfera
- 13.- Plato de seguridad normalmente cerrando a 12
- 14.- Salida de gases destilados
- 15.- Orificio de inspección
- 16.- Salida de agua
- 17.- Soportes

Fig. #1. Quemador SBA Tipo II.

Si se reduce la relación de nafta alimentada con respecto al calor de los gases en la chimenea se favorece el acetileno sobre el etileno, ya que este se diluye más y hace más difícil su recuperación. Si se aumenta la relación de nafta a los gases de combustión calientes, se favorece el etileno.

b) Proceso Hoechst HTP.

La relación de 40:60 de acetileno-etileno es considerada como muy buena, y en la cual el rendimiento del peso total de acetileno y etileno en la nafta alimentada es el -- 54%. El 31% del gas residual es primordialmente usado en -- los quemadores. El restante 15% está en forma de material -- pesado, el cual después se usa como aceite templador que se quema para generar vapor. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso HTP.

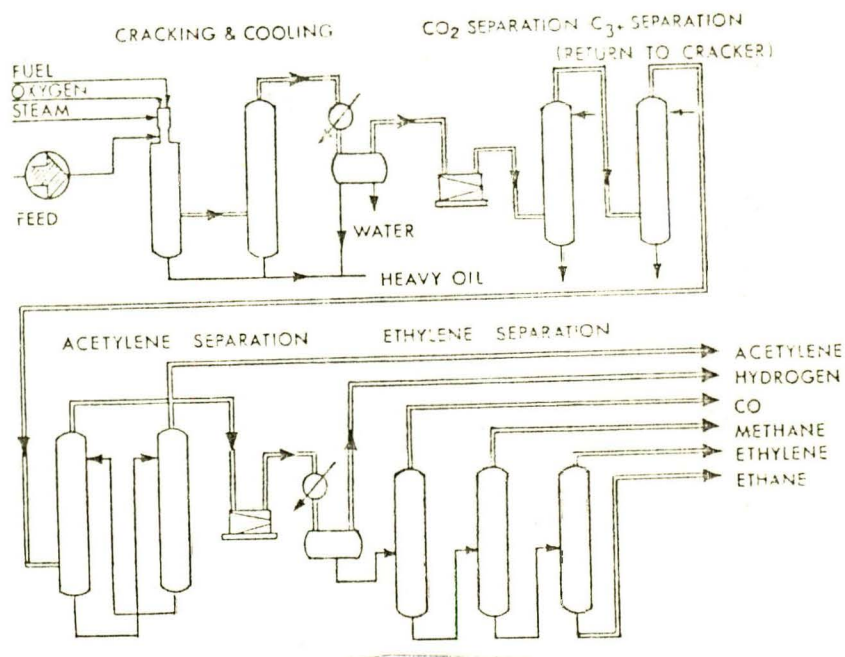


Fig. #2. Diagrama de flujo del proceso Hoechst HTP.

En la primera planta a gran escala del proceso HTP, cuatro reactores eran suficientes para una capacidad total de 70,000 toneladas/año de acetileno más etileno.

c) PROCESOS TSUTSUMI Y TVC.

Este proceso fue descubierto en el laboratorio Tsutsumi de la Universidad de Osaka y consta de tres partes:

(1) La completa gasificación del petróleo crudo para producir un gas fraccionado, el cual contiene una gran cantidad de hidrocarburos olefínicos gaseosos.

(2) Sin separar propileno del etileno, los gases fraccionados son usados para síntesis, en la cual el propileno y el etileno reaccionan simultáneamente.

(3) Si se necesita etileno puro, el propileno en el gas fraccionado es removido selectivamente por una reacción adecuada, y el etileno deseado es luego separado de la mezcla de etileno-metano-hidrógeno obtenida.

Los resultados experimentales del proceso de destilación obtenidos en una planta piloto destiladora de petróleo y puesta en operación en enero de 1954 fueron los siguientes.

Los aceites crudos, kerosene (EP 290°) y aceite li-

gero (EP 350°) fueron destilados a 875° y sometidos a una -- presión reducida de 200-300 mm en presencia de catalizadores especiales. La composición del gas producido fue la siguiente:

Propileno más butileno	15-20	por	ciento
Etileno	30-35	"	"
Hidrógeno	20-25	"	"
Metano (pequeña cantidad de etano)	30-35	"	"

La cantidad de gas que se produce es de 700-800 lts. partiendo de un litro de aceite, y contiene de un 50 a un 55% de olefinas. La producción de gases ricos en olefinas es la parte más importante del proceso Tsutsumi, porque los petroquímicos que son producidos por este proceso son muy influenciados por la olefina de los gases crudos.

En los siguientes experimentos iniciados en la planta piloto en abril de 1954. Los gases obtenidos anteriormente fueron catalíticamente isomerizados a aromáticos, y de nuevo el gas crudo pudo reaccionar con benceno en la presencia de catalizadores para dar etilbenceno y cumeno. De acuerdo a una nueva sugerencia, se propuso hacer reaccionar propileno con benceno en presencia de 84% de ácido sulfúrico a 45° y después separar el etileno, por métodos ya conocidos, de la mezcla con metano e hidrógeno.

Un plan general de las posibles combinaciones de varios procesos Tsutsumi se muestran en el siguiente diagrama.

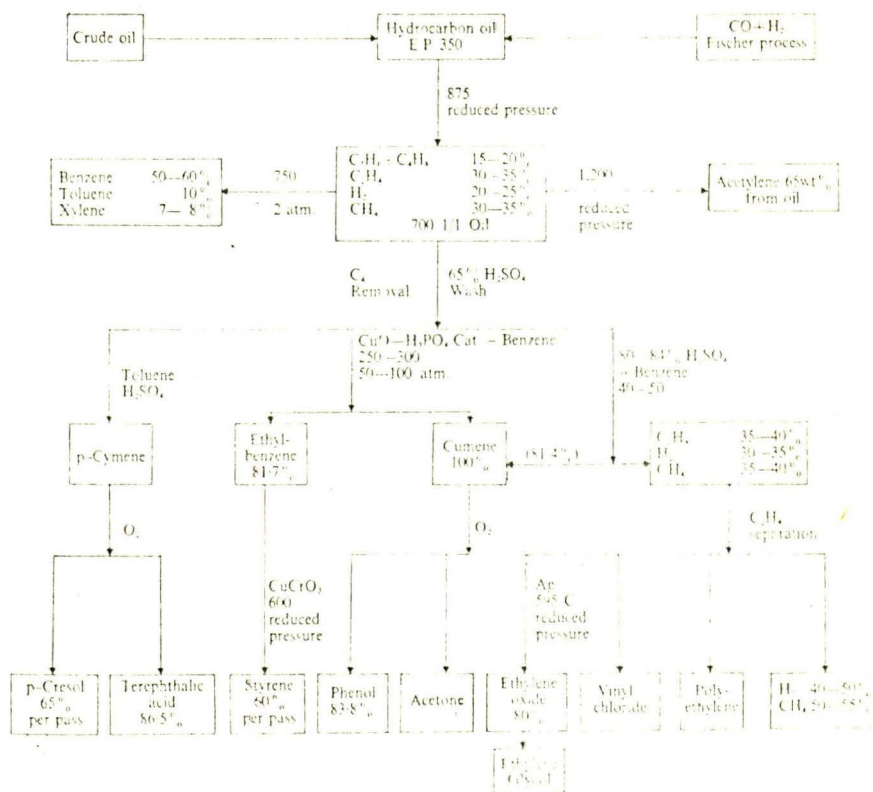


Fig. #3. Plan general de los procesos Tsutsumi

Por abril de 1956 una planta semi-industrial para la producción de acetileno encaminó sus trabajos a Kurashiki Rayon, con una capacidad de 1000 m<sup>3</sup>/día. Poco después una planta semi-industrial de cumeno y etilbenceno tuvo que ser enfocada al trabajo de la Yawata Iron. El profesor Tsutsumi, diseñador de la planta piloto, le cambió el nombre al proceso por el de Tsutsumi Vacuum Cracking (TVC) que se describe como sigue:



Esta planta es del tipo de cama móvil, alrededor de 23 metros de altura, y el sistema completo está sometido a presión reducida. Las principales partes consisten en un precalentador, reactor, enfriador, elevador y tolva. El catalizador de 4 mm de tamaño es circulado a un flujo de 200 - kg/hora. El catalizador es precalentado a 1100°-1200° y pasado al reactor donde la temperatura está a 750-900°.

Aproximadamente volúmenes iguales de aceite y agua son precalentados a 400-450° e introducidos al reactor donde ocurre el completo rompimiento del aceite y los aceites producidos son principalmente aromáticos. La mezcla entre los gases en el precalentador y los gases fraccionados en el reactor se minimizaron satisfactoriamente controlando la diferencia de presiones entre las dos partes por el uso de un controlador diferencial de presión (DPC).

Algunos resultados típicos se muestran en la siguiente tabla:

RESULTADOS DEL PROCESO TVC

KEROSENE DE PUNTO DE EBULLICION 115-270° Y GRAVEDAD ESPECIFICA 0.806

Alimentación	Gas	Análisis % Vol.	Rendimiento % Peso	Fracciones Líquidas	Análisis % Peso	Rendimiento % Peso
Kerosene, Tons. 3.24	Hidrógeno	18.0	1.1	Benceno	20	5.8
Vapor, 4.02 Tons	Etileno	39.0	34.2	Tolueno	10	2.9
Combustible 94,240,000 Kcal	Propileno	17.0	23.4	Xileno	10	2.9
Productos	Otros Hidrocarburos	16.0	11.4	Aromáticos de p.e. 150-200°	24	7.0
Aceite 0.947 Tons.				Naftaleno	13	3.8
Gas 2.273 Tons.				Aceite pesado	23	6.8
	Total		70.1			

Fig. #4

El diagrama de flujo y el balance de materiales dados por el proceso TVC II se muestran en las siguientes figuras (5, 6).

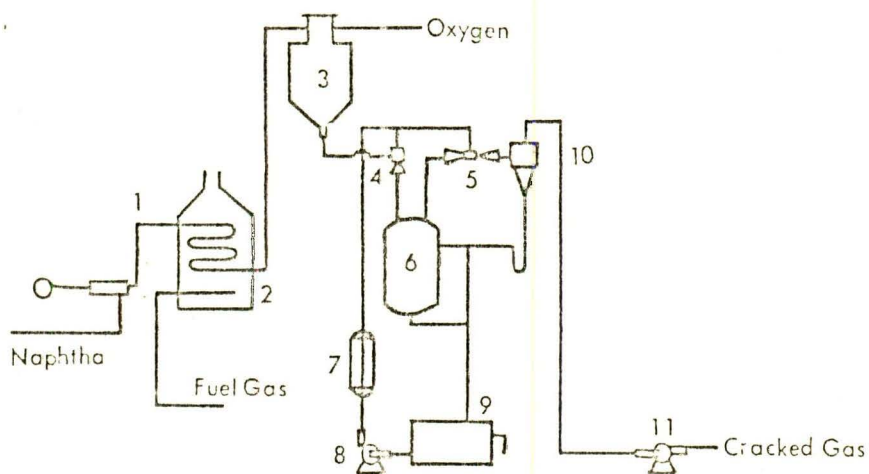


Fig. #5. Diagrama de flujo del proceso TVC II.

- |  |   |
|--|---|
| 1.- Bomba alimentadora de nafta.               | 7.- Enfriador.                            |
| 2.- Precalentador de nafta.                    | 8.- Bomba de agua utilizada para templar. |
| 3.- Reactor.                                   | 9.- Tanque de agua extinguidora.          |
| 4.- Templador de aire.                         | 10.- Separador.                           |
| 5.- Lavador de gases Venturi.                  | 11.- Bomba centrífuga de vacío.           |
| 6.- Recipiente de agua utilizada para templar. |   |

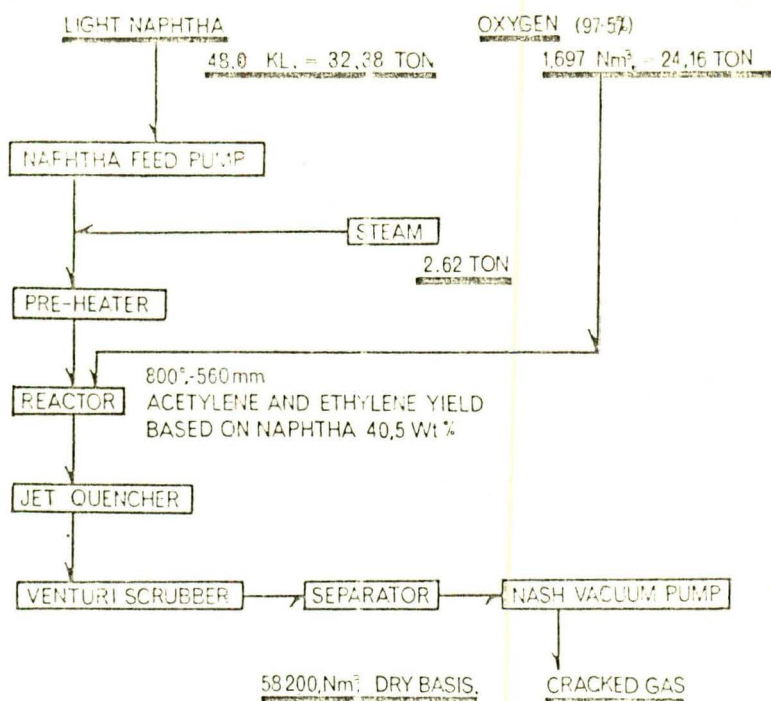


Fig. #6. Balance de materiales para el proceso TVC II.

El rendimiento del etileno y propileno es de un --- 57.6% y los líquidos son casi todos aromáticos.

Por otro lado, los resultados dados se obtuvieron con aceite crudo en lugar del amplio rango de destilaciones antes citadas.

En trabajos posteriores, la atención fue encaminada a la producción de acetileno, y fue donde el oxígeno empezó a usarse.

La producción de acetileno, por combustión parcial nafta gaseosa con oxígeno, fue llevada a cabo a presión redu

cida de cerca de 500 mm y a un flujo de cerca de 250 lts. de nafta gaseosa por hora.

Este proceso se caracterizó por los siguientes puntos:

1) No es necesario introducir vapor en el reactor, y las cantidades de carbón depositado en la superficie interna del reactor es insignificante aún después de una larga -- operación.

2) El extinguir los gases calientes, que dejan el reactor, con agua fría es innecesario, porque el acetileno -- producido es estable a presión reducida.

3) No se necesita combustible para calentar la materia prima, ya que el calor necesario para este propósito es recuperado de la superficie externa del reactor.

4) Los rendimientos totales de acetileno y etileno son 37-42% de la nafta alimentada, y la relación de acetileno a etileno varía hasta cierto punto con los cambios en la relación de nafta-oxígeno.

5) Un reactor de ladrillos refractarios en línea y un reactor metálico fueron diseñados y probados. Los rendimientos de acetileno-etileno fueron casi los mismos en ambos casos, sin embargo la recuperación de calor fué mucho más --

grande en el reactor completamente metálico.

6) Sin embargo, este proceso a vacío requiere más energía eléctrica en comparación con el proceso atmosférico, este defecto se compensa satisfactoriamente ya que se requiere mucho menos equipo. Por ejemplo, no se necesita introducir vapor, y la recuperación de calor es posible en la superficie del reactor.

Basándose en los resultados de la planta piloto, poco tiempo después empezó a operar una planta de acetileno-etileno con capacidad de 24 tons.

El profesor Tsutsumi hizo las distinciones entre los procesos TVC I y el TVC II. Fué entonces que surgió un poco de confusión, porque mientras en el proceso SBA tipo I se produce solo acetileno (con la síntesis del gas), en el quemador SBA tipo II se produce acetileno y etileno, pero en los procesos TVC I y TVC II se pueden producir tanto acetileno sólo como acetileno y etileno.

Tsutsumi explicó lo siguiente:

1) El proceso TVC I produce acetileno-etileno, quemando con poco oxígeno un combustible gaseoso común, seguido por la destilación fraccionada de la nafta alimentada a altas temperaturas.

2) El proceso TVC II produce acetileno y etileno -- por la reacción directa entre la nafta gaseosa y el oxígeno.

3) Ambos procesos se efectúan a presión reducida y no es necesario el uso de vapor.

4) La presión reducida se aplica a la menor temperatura de reacción.

5) El reactor se diseñó para lograr una combustión en la superficie del ladrillo refractario o en la superficie metálica.

### III. TECNOLOGIA MODERNA Y DISEÑO DE PLANTAS

El enorme crecimiento del etileno en las dos últimas décadas puede ser atribuido al desenvolvimiento de muchas tecnologías las cuales no solo proveen de substitutos baratos de materiales tradicionalmente caros, sino que introduce nuevos productos jamás imaginados. Entonces el crecimiento del etileno estimulado por los reducidos costos de manufactura de olefinas, diolefinas y productos aromáticos producidos en una planta de etileno, permitiendo el crecimiento de otros productos petroquímicos.

#### a) RECUPERACION.

El gas obtenido de la pirólisis de hidrocarburos -- contiene muchos productos en variada concentración, dependiendo de la materia prima. Todas las plantas de recuperación son similares porque en cada caso los productos de la pirólisis son diluidos con hidrógeno y metano y contaminados con acetilenos y dienos. El proceso utilizado para condensar y recuperar estos constituyentes emplea combinaciones de alta presión y baja temperatura diseñados de tal manera que minimice la irreversibilidad termodinámica y los costos de inversiones y operación.

Los residuos de acetileno y dienos son removidos ca



talíticamente por una hidrogenación selectiva. La mayoría de las plantas nuevas usan una destilación secuenciada de -- una fracción de metano seguida por una de etano.

Sin embargo el orden básico de la fraccionación es esencialmente independiente de la materia prima. La complejidad y costo de una planta de recuperación y purificación de etileno aumenta al incrementar el peso molecular promedio de la materia prima o sea de los constituyentes que la complementan.

#### Proceso de compresión del gas.

Este proceso se basa en elevar la presión del sistema desde la atmósfera hasta cerca de 35 atmósferas. Esto se logra secuencialmente en 4 ó 5 etapas de compresión con enfriamiento entre cada una y recuperación de condensado entre cada etapa.

Aún en plantas de mediana capacidad, compresores -- centrífugos son usados en este servicio para economía de capital y costos de operación, y para garantizar una operación continúa partiendo de que la pirólisis del gas produce grandes cantidades de hidrocarburos insaturados los cuales tienden a polimerizarse, una práctica común es la de limitar la temperatura entre las etapas a 110° e inyectar aceite al gas para prevenir que los polímeros se depositen en el compresor.

Conforme el gas es comprimido en el proceso los hidrocarburos son condensados en los enfriadores entre cada etapa de acuerdo con su peso molecular. Como los condensados no son los hidrocarburos puros, sino que contienen contaminantes de otros gases disueltos en ellos, se purifican estos por evaporación flash y regresando los gases resultantes al compresor. La composición y cantidad de condensado y gases disueltos están en función de la pirólisis y se muestran en la siguiente tabla:

ALIMENTACION	ETANO	PROPANO	NAFTA
Hidrógeno	3.1	1.6	1.3
Metano	6.5	21.2	16.5
Etano y Etileno	81.8	48.5	42.0
Propano y Propileno	3.8	19.9	15.4
Butileno, Butano y Butadieno	1.4	2.3	8.5
Gasolina	3.4	6.5	16.3
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
Hidrocarburos condensados % en peso de la alimentación arriba de 17 ATM	0	1.2	16.5
Recirculación de gas % en volumen de la alimentación neta	0	1.4	2.2

## b) CARACTERISTICAS DE LOS COMPRESORES CENTRIFUGOS.

Los compresores centrífugos de múltiples etapas, -- los cuales son usados en procesos de compresión de gas y en servicio de refrigeración de propileno y etileno, tienen un costo de aproximadamente un 15% del total de los materiales de la planta de etileno y un consumo de un 30 a 40% de la -- energía total de la planta. Aquí la importancia que tiene -- esta máquina en la planta, su selección y la necesidad de re-- cordar un poco sobre teoría de compresores centrífugos.

La compresión centrífuga consiste en una coraza -- estacionaria y un rotor que comprende una serie de impulso-- res montados en una flecha. Esto sirve para guiar el gas en el rotor y convertirse energía cinética en presión. La fun-- ción de los impulsores es la de generar energía fluida o ca-- beza de presión cuyos promedios son de 10,000 ft/impulsor.

De acuerdo con esto, en el curso del diseño detalla-- do de la planta, se establece que en el compresor, cada im-- pulsor debe de tener la misma cabeza y un máximo de 9 aspas, entonces dentro de estas circunstancias ideales una cabeza -- total de 90,000 fts, pueden ser generados. El caballaje del compresor, cabeza y temperaturas entre etapas pueden ser de-- terminadas por varias condiciones de proceso aplicando las -- siguientes fórmulas:

$$\text{bhp} = 5.05 \times 10^{-5} (W/E) (\text{cabeza})$$

$$\text{cabeza} = 1545 \frac{n}{n-1} (ZT_1/M) (P_2/P_1)^{n-1/n-1}$$

$$T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{n-1/n}$$

$$n-1/n = (100/E) (k-1)/k$$

Donde:

W = Libras/hora de gas

E = Eficiencia politr6pica en porciento

n = Factor de compresi3n politr6pico

Z = Factor de compresiibilidad

T<sub>1</sub> = Temperatura de entrada en °R

T<sub>2</sub> = Temperatura de salida en °R

P<sub>1</sub> = Presi3n de succi3n PSIA

P<sub>2</sub> = Presi3n de descarga PSIA

M = Peso molecular del gas

k = Factor de compresi3n adiab6tico (C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub>)

cabeza = Pies de fluido

### c) SEPARACION DE GASES ACIDOS.

Las especificaciones del producto para alta fuerza de etileno y propileno dicen que el 6cido sulfh6drico debe ser reducido a 1 6 2 ppm (partes por mill3n); el 6cido sulfh6drico se produce en la pir3lisis por la combinaci3n quimica del azufre con el hidr3geno, asicomo, el di3xido de carbo

no es un producto del vapor de carbón y el agua gaseosa. Estos gases ácidos son separados durante el proceso para evitar la corrosión, para minimizar la depositación de dióxido de carbono sólido el cual solidifica a las bajas temperaturas del proceso y para prevenir la desactivación del catalizador de paladio usado en los convertidores de acetileno.

Aunque un proceso regenerativo de etanolamina es -- frecuentemente usado para remover estos gases ácidos de el gas refinado, este método no es económico en las plantas de etileno por las pequeñas cantidades presentes de ácido en el gas. Por lo tanto la remoción de estos contaminantes se hace metiendo el gas a contra corriente en un scrubber con sosa cáustica diluida en el cual reaccionan químicamente obteniéndose carbonatos de sodio y sulfhidratos de sodio, esto se hace en varias etapas y la remoción del  $CO_2$  depende del número de estos.

Dos etapas son suficientes para reducir este a un nivel de 14 a 20 p.p.m. en el producto final, pero tres o -- más etapas son necesarias para llegar a las especificaciones de menos de 5 p.p.m.

En el caso de la pirólisis del etano el scrubber se coloca bajo la corriente al final de la última etapa del proceso, mientras que en el cracking del propano o nafta se co-

loca al final de la tercera etapa de compresión.

d) PROCESO DE SECADO DEL GAS.

La operación de secado del gas es importante en las plantas de producción de etileno, pues si no se quita el agua del gas este solidificará por la baja temperatura a la que trabajan los equipos fraccionadores causando que se tapen las líneas y equipos, bajando la productividad de la planta.

El método general de secado del gas después de la pirólisis, es por medio de un desecante sólido, por ejemplo alumina activada o malla molecular, contenida en dos o tres recipientes separados operados por ciclos. Típicamente uno o dos secadores son usados continuamente mientras que el tercero está en proceso de regeneración (eliminación de agua a alta temperatura). En secado mejores resultados se han logrado a temperaturas de 0 a 30°C y generalmente se reduce la cantidad de agua del gas procesado a concentraciones de 1 a 2 p.p.m. este contenido de agua forma hielo periódicamente en los fraccionadores de baja temperatura, y anticongelantes como metanol son usados para eliminar la obstrucción para evitar parar la planta.

e) DEMETANIZACIÓN.

La función de la demetanización es el de eliminar el metano e hidrógeno del etileno y al mismo tiempo minimizar las pérdidas de producto en la planta.

La economía de la demetanización está muy ligada a la de las otras etapas del proceso de recuperación del etileno, así pues estudios aislados de factores como recirculación, recuperación de energía calorífica y composición de materias primas son de poco valor, consecuentemente, muchos diagramas de flujo comerciales están establecidos en la base de sistemas específicos de análisis, donde valores de entalpía y datos de equilibrio son prerequisite para lograr un diseño óptimo. Casi todas las plantas de etileno emplean variación de alta presión (30-40 atm) bajas temperaturas (-100°) en demetanización, con una notable excepción; el proceso usado por Gesellschaft für Linden Esmaschinen, A.G. que utiliza demetanizadores de baja presión que operan aproximadamente a 10 atmósferas.

Desde un enfoque económico, se desea obtener una recuperación del 96 al 99% de etileno en pirólisis. Pero tomando en cuenta que el gas obtenido en la cabeza del demetanizador contiene cierto hidrógeno y metano, el potencial de etileno perdido en esta corriente será grande aun contando -

se trabaja a temperaturas de  $-130^{\circ}\text{C}$  o menos.

La necesidad de temperatura substancialmente bajas menores a los niveles de refrigeración del etileno, para eliminar las colas del gas, muchas plantas lo logran usando cámaras de expansión, efecto Joule Thomson.

Los sistemas de demetanización son semejantes usando diferentes materias primas ya sean etano, propano o nafta, aunque dependiendo de esto, son los niveles de refrigeración involucrados en el proceso para la separación de los gases - por fracciones. Sistemas complejos de intercambio térmico - son usados para lograr niveles críticos de bajas temperaturas en refrigeración; como las ya mencionadas celdas de expansión.

Los demetanizadores funcionan a presiones entre 30 y 35 atmósferas y así refrigeradores de etileno en la cabeza del equipo a  $-100^{\circ}\text{C}$  pueden ser usados pero con su debido reflujo. Sin embargo, la temperatura de la cabeza es independiente de la composición del gas de entrada, en la parte inferior de la torre la temperatura si cambia significativamente con la concentración de propileno y otros componentes presentes. Puesto que la operación del condensador del demetanizador es una parte muy importante de la planta de refrigeración, un diseño eficiente es requerido para utilizar un má



nimo de reflujos y evitar pérdidas que se acumulan reduciendo nuestra productividad.

#### f) SEPARACION DE SUBPRODUCTOS DEL ETILENO.

Continuando con la demetanización el etileno se recupera en dos torres en serie, empezando con un deetanizador el cual separa etano y otros componentes del propileno y los divide, seguido de un splitter que efectúa la separación final de alta pureza para el etileno del etano. Si el convertidor de acetileno está colocado entre estas torres, entonces la pequeña cantidad de metano e hidrogeno introducidos en el splitter es eliminado en forma gaseosa purgándose por la cabeza de la torre. Una fracción adicional se puede introducir al proceso dependiendo de la purificación de subproductos. Por ejemplo si se desea obtener además butadieno y propileno, entonces la corriente del reboiler del deetanizador es procesada en un depropanizador y otro splitter obteniéndose propileno de alta pureza. La corriente del reboiler del depropanizador es pasado a un debutanizador y seguidamente a un tercer splitter obteniendo así el butadieno puro.

La influencia de la pirólisis en el diseño de los equipos antes mencionados se muestra en la siguiente tabla:

Producción constante de:	Etileno			Etileno			Propileno	
En torre fraccionadora:	Deetanizador			Splitter			Splitter	
Materia prima:	Etano	Propano	Nafta	Etano	Propano	Nafta	Propano	Nafta

Rangos de Flujo

Alimentación	100	104	106	100	73	68	100	58
Cabeza	95	69	64	53	53	53	55	55
Parte Baja	5	35	42	47	20	15	45	3

Calores Relativos

Condensador	100	90	87	100	78	62	100	70
Reboiler	102	93	89	121	91	77	101	68

Las especificaciones del producto final, etileno, - pueden variar de la siguiente forma:

Etileno, pureza (%)	99.90-99.99
Acetileno (p.p.m.)	1 - 5
Oxígeno (p.p.m.)	1 - 5
Monóxido de carbono (p.p.m.)	1 - 10
Dióxido de carbono (p.p.m.)	5 - 15
Hidrógeno (p.p.m.)	2 - 10

#### g) SISTEMA DE REFRIGERACION.

La refrigeración es requerida a diferentes niveles de temperatura en los procesos de enfriamiento y condensación en cualquier planta de etileno. Para conocer esta necesidad una gama muy amplia de sistemas son comunmente empleados, usando refrigerantes como etileno o propileno contenido en circuitos cerrados donde estos líquidos en el proceso al absorber calor, estos vapores son mandados a compresores, en friadores y condensadores para regresarla de nuevo al proceso. Los sistemas son diseñados para dar la mayor eficiencia termodinámica según la capacidad de cada planta.

Porque en muchos de los procesos son usados como reflujo a niveles de temperatura constantes en los fraccionadores refrigerados. Aunque la demanda de refrigeración en una de estas plantas es muy alta, mediante estudios se pueden ha

cer ahorros de energía, en la selección del caballaje de los compresores. Este tipo de estudios implica la minimización de la reversibilidad termodinámica efectuada por el buen diseño de dichos compresores. En parte estos se pueden disponer para trabajos a diferentes niveles de temperatura y ser usados en diferentes pasos en los procesos.

#### h) ELIMINACION DE ACETILENO.

En general, el acetileno es reducido a un nivel de algunas partes por millón en el producto por medio de una hidrogenación selectiva con la ayuda de catalizadores especialmente diseñados, catalizadores similares son usados para minimizar impurezas como propino y propadieno en el propileno. - Dos tipos de catalizadores son empleados comunmente depen---diendo de la aplicación en el proceso.

Ambos llevan alumina como un estabilizador para los agentes catalizadores, contienen también paladio como metal activo o una combinación de níquel, cobalto y cromo.

Para fines comerciales, el acetileno es hidrogenado antes que el gas es fraccionado o inmediatamente después de ser purificado el etileno en el splitter.

Estos métodos son llamados respectivamente purificaciones "front-end" "tail-end". Para el primero de ellos el

acetileno es removido de una compleja mezcla de hidrocarburos en presencia de grandes cantidades de hidrógeno.

Mientras que en el segundo proceso el hidrógeno es agregado estequiométricamente para purificar corrientes concentradas de etileno. Algunas plantas usan el sistema "front-end" para eliminar impurezas conjuntamente con un pequeño sistema "tail-end" para asegurar continuidad en la pureza del producto y esencialmente independiente de los trans tornos operativos.

El diseño del sistema de hidrogenación "front-end" se ve influenciado por la naturaleza de la aplicación y por las características de funcionamiento del catalizador; factores como concentración de hidrógeno, acetileno, olefinas, otros hidrocarburos, azufre y monóxido de carbono, son tomados en cuenta en la aplicación mientras que la temperatura de operación y velocidad del fluido están determinados por la naturaleza del catalizador. La hidrogenación selectiva del acetileno es mantenida en presencia de más de 40% de con centración de hidrógeno esencialmente independiente de la con centración de olefina o tipo de catalizador.

Desde que el funcionamiento del catalizador de paladio es afectado por la presencia de hidrocarburos de alto peso molecular, estos se mantienen en concentraciones menores

al 1% por el uso del splitter; azufre y bióxido de carbono - menores a 1 p.p.m. cada uno; aunque se puede eliminar esto - usando catalizadores de níquel, cobalto y cromo. Temperatura de operación y velocidad de flujo difieren significativamente dependiendo qué sistema se escoja. Típicamente el catalizador de paladio opera en un rango de temperaturas entre 40-90° y velocidad de 4000-7000 lts/hr. y con catalizadores de níquel cobalto y cromo el rango de temperatura está entre 150-260° una velocidad de 1,500-5000 lts/hr. Ambos catalizadores son usados a una presión en el sistema de 5 a 35 atmósferas.

La efectividad de la hidrogenación del acetileno a una temperatura dada decrece con el tiempo por la polimerización del etileno en la superficie del catalizador, por lo -- tanto la temperatura de operación es incrementada gradualmente conforme se va perdiendo actividad, para mantener uniforme la eficiencia y evitar diferencia de pureza en el producto.

El tiempo normal en el cual el catalizador debe ser regenerado varía entre tres meses a un año dependiendo de -- las condiciones de operación. Es muy común que las plantas cuenten con recuperadores de catalizador para facilitar la - operación.

i) PIROLISIS Y ROMPIMIENTO DEL GAS FRÍO.

Desde que el costo de recuperación y purificación del etileno y subproductos está directamente relacionado con la composición del gas, el cual es determinado por la materia prima y las condiciones de proceso, se parte que la pirólisis y sección de recuperación de una planta de etileno están íntimamente relacionadas; la naturaleza de los subproductos están en función de la composición del gas de alimentación, y condiciones de pirólisis.

j) PIROLISIS.

El área de pirólisis consiste en: a) una serie de hornos los cuales contienen cada uno secciones de convección y radiación, b) Calentadores que funcionan con gases de la chimenea de los mismos, c) Calentadores que funcionan con los gases de desperdicio de la planta, estos dos últimos tomados como un criterio de la recuperación de la energía, --- d) Un fraccionador de los gases previamente enfriados por un compresor.

La pirólisis se lleva a cabo en hornos a fuego directo en presencia de vapor, los hidrocarburos son precalentados en una sección de convección hasta rangos de 400-600°, a una presión de 4 a 6 atmósferas dependiendo de la concentración.

Los precalentadores en el caso de etano y propano - se limitan a utilizar intercambio de calores sensibles, partiendo que su calor latente puede ser recuperado como refrigeración en la planta de recuperación antes que el gas sea introducido en el horno. Por otro lado ambos calores de evaporación y latente necesitados son proporcionados por el horno en el cracking de la nafta.

El cracking empieza en la sección de radiación para la cual los criterios de diseño y condiciones de operaciones varían considerablemente dependiendo de la alimentación, proporciones del cracking y distribución del producto. Comúnmente crackings de bajo tiempo y altas temperaturas son efectuados con una alimentación de etano a través del aceite gaseoso conducido a cerca de  $800-900^{\circ}$  con un tiempo de residencia de 0.2 a un segundo.

#### k) ENFRIAMIENTO.

Los productos de la pirólisis son enfriados hasta  $300^{\circ}$  en una caldera donde se aprovecha el calor de los procesos calientes y recuperados generalmente a una alta presión de vapor (40-120 atm). El boiler de enfriamiento está colocado muy cerca del quemador para reducir el tiempo de residencia adiabático del gas procesado, así minimizando la degradación del producto.



El gas después de esta etapa es enfriado en un scrubber con agua. La transferencia de calor está en función de la cantidad de agua del scrubber.

#### l) INFLUENCIA DE MATERIAS PRIMAS.

Los requerimientos para el diseño de la planta del capital y costos de operación están influenciados más por la alimentación (materia prima) que por cualquier otro factor.

Las materias primas comerciales están compuestas de hidrocarburos como etano propano y butano extraídos comunmente del gas natural, o son mezcla de parafina, naftalenos y productos aromáticos contenidos en la nafta, keroseno o derivados del petróleo crudo. Cada uno de estos materiales térmicamente descompuesto en hornos de pirólisis en una mezcla de compuestos desde hidrógeno a aceite combustible.

Las primeras reacciones de deshidrogenación y demetanización están acompañadas de reacciones secundarias las cuales involucran descomposición de productos primarios; la situación resultante es la de una polimerización seguida de una ciclación, entonces las reacciones secundarias deben ser suprimidas conduciendo la pirólisis bajo condiciones de poco tiempo de residencia a bajas presiones.

En general la eficiencia del etileno y subproductos varía con el peso molecular del gas alimentado. Este efecto es ilustrado en la siguiente tabla:

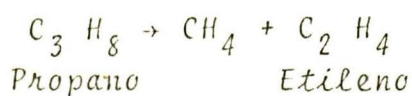
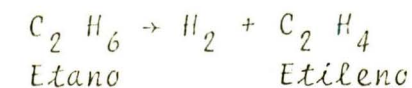
Alimentación	$\frac{\text{Kg Etileno}}{\text{Kg Alimentación}}$	$\frac{\text{Kg Subproductos}}{\text{Kg Etileno}}$	$\frac{\text{Kg Combustible}^*}{\text{Kg Etileno}}$
Etano	0.80	0.25	0.25
Propano	0.43	1.32	0.62
Nafta	0.36	1.78	0.53
Aceite Gaseoso	0.24	3.16	1.55

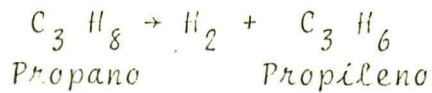
\* Hidrógeno, metano y aceite.

m) MATERIAS PRIMAS DE ETANO Y PROPANO.

La química y cinética del cracking del etano y propano ha sido estudiada e investigada ampliamente, además se tienen datos de plantas piloto, sin embargo se cree que la pirólisis procesada por el mecanismo de radicales libres se asemeja al proceso de hidrogenación.

Los productos primarios nos dan de acuerdo a las siguientes ecuaciones:





Desde que los productos principales son etileno e hidrógeno, las plantas son diseñadas a operar de 800-870°, tomando en cuenta subproductos correspondientes a una conversión de 50-70% de etano a etileno por paso. Además recirculando el etano no convertido, llegamos a rendimientos del 80-85%.

Dependiendo de las condiciones, el propano nos da una cantidad variable de propileno como subproducto. Ajustando la operación de 800 a 870° se convierte el 90% de propano a etileno y se usa para minimizar el rendimiento de propileno; para maximizarlo es necesario trabajar en rangos de 700-800° donde la conversión es de 60-65% a etileno.

#### n) LA NAFTA COMO MATERIA PRIMA.

Como la nafta es una combinación de cientos de hidrocarburos en variadas concentraciones y de muy diferente peso molecular y estructuras, la pirólisis químicamente es mucho más complicada y se llega a muchas variaciones en los rendimientos de los productos, esto es un factor dominante en la economía de una planta de etileno, por ejemplo, la importancia de la estructura molecular de los compuestos se puede observar en la siguiente tabla:

Alimentación	Conversion %	Rendimiento en % en peso de materia prima convertida con etano recirculado hasta extinción.		
		Etileno	Butadieno	Propileno
N-Hexano	90	44.0	4.4	22.2
2-Metilpentano	85	24.2	4.4	28.6
2-3-Dimetilbutano	95	16.0	3.7	31.8
Ciclohexano	65	37.0	28.8	11.0
Metilciclopentano	35	18.3	7.8	33.2

Está claro que el grado de rompimiento (medido por la conversión) y la naturaleza del producto dependen de si el compuesto es nafta o parafina de cadena completa o cortada y donde el rompimiento se efectúa. Desde que la nafta -- contiene no solamente compuestos de 6 carbonos, sino que normalmente incluye cadenas desde 4 a 12 carbonos, es aparente que los datos específicos de rompimiento son prerequisite para predecir el rendimiento final de producto.

#### o) VARIABLES DEL PROCESO.

El grado de rompimiento y la distribución resultante del producto son funciones complejas, de variables de proceso independientes, como el tiempo de residencia, temperatura, presión y relación de vapor-hidrocarburo; en un tiempo se creía que la producción del gas seco estaba directamente re-

lacionada con el rendimiento del etileno.

Sin embargo los diseñadores pueden ahora variar las condiciones del proceso para minimizar el gas seco a un rendimiento dado de etileno.

Avances recientes en la tecnología de la pirólisis han dado como resultado disminuciones en el tiempo de reacción, variando las temperaturas del cracking. La siguiente fórmula nos da el tiempo de reacción relacionado con otras variables del proceso:

$$\theta = V_e MP / GRT$$

Donde:

$\theta$  = Tiempo de residencia

$V_e$  = Volumen del cracking

$M$  = Peso molecular de hidrocarburos y vapor

$P$  = Presión total

$G$  = Flujo Total por unidad de tiempo

$T$  = Temperatura

$R$  = Constante universal de los gases.

La presión en el sistema, temperatura y peso molecular continuamente cambian durante el proceso, es evidente -- que el tiempo de reacción disminuye reduciendo el volumen -- del reactor, incrementando la temperatura y reduciendo la --

presión en el sistema.

Claro que una gran relación existe entre sostener - el tiempo y temperatura de operación, pues a un bajo tiempo, la temperatura debe ser incrementada para mantener constante el rompimiento.

Otra vez se debe enfatizar que aunque el grado de - rompimiento se puede mantener constante, el rendimiento de - los productos deseados es mejorado con un corto tiempo de residencia.

Este efecto es más pronunciado cuando el proceso se efectúa con alimentación líquida como la nafta. Por ejemplo, los rendimientos del etileno a partir de nafta han sido incrementados desde cerca de un 20 a 23% hasta 30 a 35% a rendimientos constantes de gas seco disminuyendo el tiempo de - rompimiento de segundos a fracciones de segundo, mientras -- que simultáneamente se incrementa la temperatura a un máximo de 900°.

#### p) SISTEMAS DE ENERGIA.

Los costos de producción de las olefinas petroquímicas refleja la cantidad de energía requerida para su manufactura, su demanda y abastecimiento. La economía de capital, resulta de la integración óptima de los sistemas de la plan-

ta. Por ejemplo, el abastecimiento de vapor en una planta -satellite, generalmente será independiente día a día y aun -año con año. Por ese lado la inversión y ahorro en la operación pueden ser logrados a través de la integración, sin sacrificar la flexibilidad necesaria de un gran complejo industrial.

q) DEMANDA DE ENERGIA.

La energía térmica y mecánica usada en una planta -de olefinas puede ser separada en las siguientes categorías como sigue:

1) El calor de vaporación: calor sensible que toma el gas a la temperatura ambiente para elevar su temperatura hasta 400-600°.

2) Calor de reacción: calor sensible adicional desde la entrada a la salida de la zona radiante de reacción.

3) El trabajo mecánico para comprimir el gas desde la presión atmosférica hasta cerca de 40 atmósferas, para recuperación y purificación del etileno y sub-productos.

4) La energía de refrigeración para los procesos de recuperación.

5) La energía térmica usada para generar vapor de -

media presión para dilución de hidrocarburos en los hornos.

6) Demanda de vapor para distintas partes de la ---  
planta, para reboilers, eyectores de hornos, calentamiento -  
de bombas, etc.

El rápido avance de la tecnología en los procesos -  
de "cracking" y purificación, en los últimos siete años, ---  
ha reducido la energía básica necesitada, en más de un 50%;  
así también el caballaje requerido. Conforme pasa el tiempo  
los ahorros aumentan, pues la investigación sobre procesos,  
equipos y sistemas va encaminada conjuntamente a utilizar me  
nor energía, y aumentar la eficiencia, aumentando por ambos  
conceptos la productividad de la planta.



#### IV. PROPIEDADES FISICAS DEL ETILENO

##### a) PESO MOLECULAR.

El peso molecular del etileno está basado sobre la escala  $C^{12} = 12.0000$ , es de 28.03188.

##### b) PVT, DENSIDAD Y COMPRESIBILIDAD.

Primero recordaremos la medición de la compresibilidad del etileno llevadas a cabo por Amagat. Subsecuentemente otras mediciones fueron llevadas a cabo a través de estrictos rangos de temperatura y presión, y no con un adecuado orden de precisión para un tratamiento futuro próximo.

Las mediciones de alta precisión fueron hechas por Michels, cubriendo temperaturas de 0-150° y presiones arriba de 3000 ATM.

Los valores del volumen específico han sido derivados de estos datos, usando bars como la unidad de presión y estos son reproducidos en la tabla 1.

VOLUMEN ESPECIFICO DEL ETILENO, CU. CM/G

Bars de Presión	Temperatura, °C						
	0	25	50	75	100	125	150
1.0	803.61	878.71	953.61	1028.40	1103.00	1177.60	1252.00
1.2	668.67	731.41	793.97	856.38	918.66	980.86	1043.00
1.4	572.28	626.21	679.94	733.53	786.99	840.37	893.66
1.6	499.98	547.30	594.42	641.39	688.24	735.00	781.68
1.8	443.75	485.92	527.00	569.73	611.43	653.05	694.58
2.0	398.77	436.83	474.69	512.40	549.98	587.48	624.90
2.5	317.79	348.44	378.90	409.20	439.38	469.47	499.48

TABLA 1

Los datos son mostrados gráficamente como PV contra presión sobre una escala logarítmica en la figura #1.

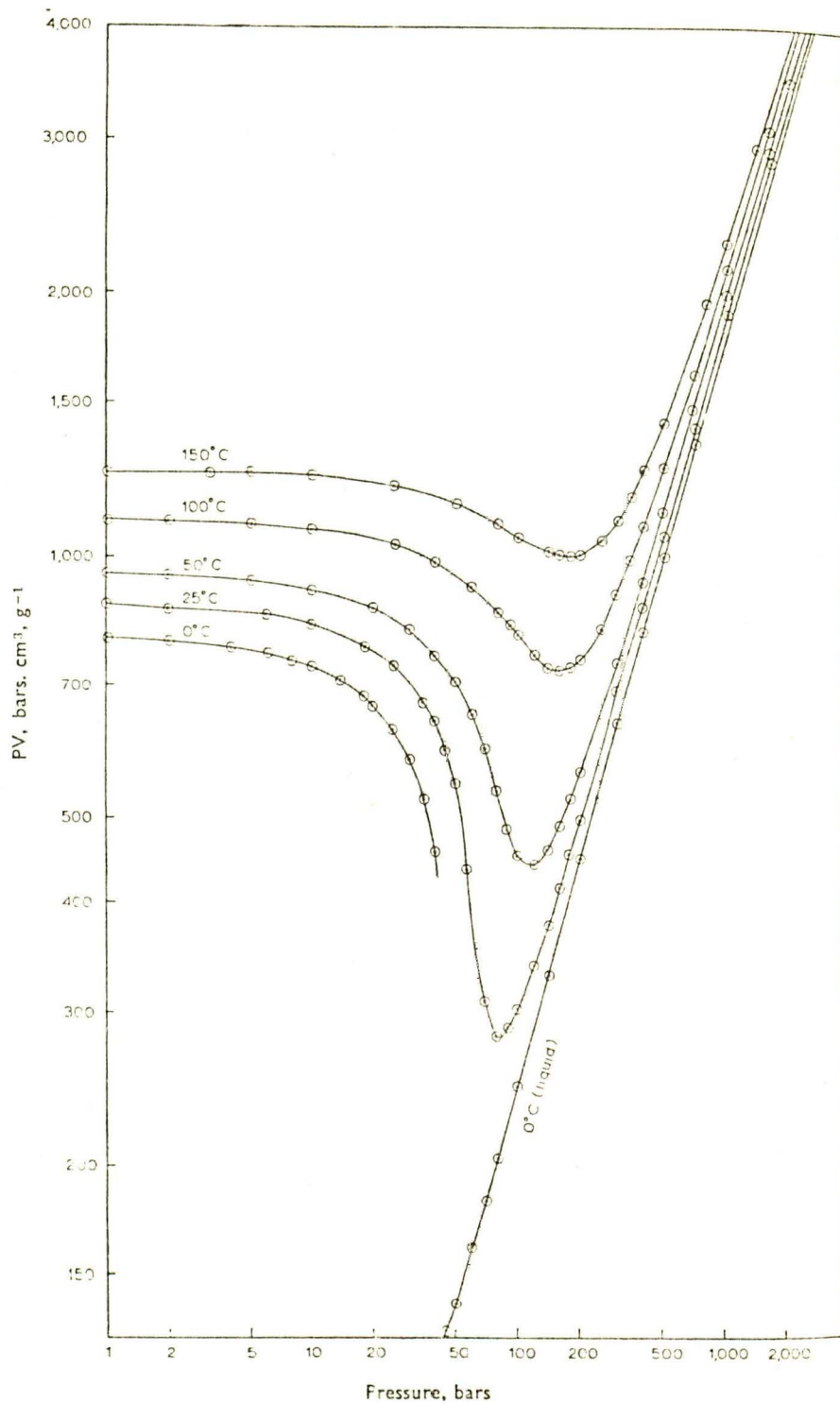


FIGURA 1

DENSIDAD DEL ETILENO EN mg/c.c.

Pressure atm	Temperature, °C.				
	0	25	50	100	150
1.0	1.2610	1.1532	1.0620	0.9187	0.8093
1.2	1.5155	1.3854	1.2762	1.1030	0.9715
1.4	1.7708	1.6182	1.4903	1.2875	1.1339
1.6	2.0269	1.8516	1.7048	1.4723	1.2964
1.8	2.2838	2.0855	1.9197	1.6573	1.4589
2.0	2.5415	2.3199	2.1348	1.8425	1.6215
2.5	3.189	2.908	2.675	2.306	2.029
3.0	3.842	3.501	3.217	2.772	2.437
3.5	4.501	4.096	3.762	3.238	2.845
4.0	5.164	4.696	4.309	3.706	3.255
4.5	5.834	5.299	4.858	4.175	3.665
5.0	6.508	5.905	5.411	4.645	4.076
6	7.875	7.130	6.524	5.590	4.900
7	9.266	8.371	7.647	6.540	5.727
8	10.682	9.628	8.781	7.496	6.557
9	12.123	10.901	9.926	8.458	7.390
10	13.595	12.192	11.083	9.425	8.226
12	16.625	14.827	13.432	11.376	9.907
14	19.784	17.539	15.830	13.350	11.600
16	23.086	20.334	18.280	15.347	13.305
18	26.553	23.218	20.784	17.368	15.022
20	30.205	26.195	23.346	19.415	16.752
25	40.35	34.12	30.00	24.65	21.13
30	52.55	42.83	37.08	30.05	25.59
35	68.48	52.58	44.65	35.62	30.13
40	91.77	63.65	52.77	41.36	34.74
45	352.9	76.68	61.57	47.29	39.43
50	361.2	92.51	71.08	53.42	44.20
60	375.3	143.8	93.23	66.30	54.01
70	385.4	235.6	119.57	79.97	64.05
80	393.3	288.6	152.72	94.62	74.42
90	400.1	316.2	189.5	109.97	85.00
100	406.1	332.8	224.7	126.0	95.84
120	416.2	355.4	274.1	159.1	117.97
140	424.8	371.4	306.2	191.4	140.1
160	432.1	383.9	327.9	220.4	161.8
180	438.9	394.2	344.4	245.3	182.5
200	444.7	403.0	357.4	266.3	201.7
250	457.4	421.0	382.6	305.8	243.0
300	468.1	435.2	401.3	333.9	275.4
350	477.3	447.0	416.2	355.4	301.1
400	485.5	457.2	428.6	372.7	322.0
450	492.9	466.2	439.3	387.2	339.6
500	499.8	474.3	448.5	399.8	354.9
600	511.9	488.4	465.2	420.8	479.7
700	522.5	500.5	479.0	437.9	399.7
800	531.9	511.2	490.9	452.3	416.6

El volumen molecular a condiciones normales es ----  
22.320 c.c. Los resultados experimentales han sido repre-  
tados por una serie de fuerzas.

$$PV = A + Bd + Cd^2 + Zd^3 + Dd^4 + Yd^5 + Ed^6$$

donde d es la densidad en unidades de Amagat y A, B, C, etc.  
son constantes para cualquier temperatura dada.

Los valores numéricos de estas constantes están en  
la tabla 2.

CONSTANTES NUMERICAS DE LA SERIE DE FUERZAS

Tem- perature	A	B. 10 <sup>3</sup>	C. 10 <sup>5</sup>	Z. 10 <sup>9</sup>	D. 10 <sup>12</sup>	Y. 10 <sup>15</sup>	E. 10 <sup>18</sup>
0°	1.007526	-7.547208	9.986890	169.8126	-1117.346	2574.578	-1678.789
25°	1.096504	-6.595575	4.786190	168.9001	-996.0618	2274.842	-1462.893
50°	1.188234	-6.000185	6.552788	124.4417	-749.2238	1796.149	-1144.402
75°	1.279360	-5.391539	6.020634	110.2406	-641.1927	1582.912	-1009.174
100°	1.372791	-4.970870	7.634562	86.27056	-509.2971	1332.537	-847.2137
125°	1.461910	-4.351752	5.178556	97.58054	-519.1989	1344.884	-868.2760
150°	1.555980	-4.023550	7.215812	78.09239	-422.7762	1175.214	-767.8247

TABLA 2

Los datos de Michels han sido usados para calcular  
los valores de los coeficientes viriales de segundo y tercer  
orden, en la ecuación: (tabla 3)

$$PV = TR (1 + B/V + C/V^2 + \dots)$$

El factor de compresibilidad,  $Z = PV/RT$ , fué deter-  
minado a 15.56° (60°F) y a una atmósfera tomando como rango  
0.99401 ± 0.00014.

COEFICIENTES VIRIALES DE SEGUNDO Y TERCER ORDEN

Temperatura °C	Coeficientes viriales, cm <sup>3</sup> /mol	
	B	C
0	-167.84	8091
25	-140.55	7644
50	-118.07	6743
75	- 99.90	5999
100	- 85.11	5464
125	- 72.61	4990
150	- 62.07	4670

TABLA 3

Los factores de compresibilidad han sido medidos bajo el rango de temperatura de -7 a 38° y a una presión de --3-40 atmósferas y una ecuación de estado derivada al extra -polar los resultados a bajo de -29°. Las mediciones pedi--das tienen un + 0.25% de corrección. Estos datos se mues---tran en las tablas #4 y 5.

FACTORES DE COMPRESIBILIDAD

Pressure lb/sq.in.abs.	Temperature, °F.							
	20	40	50	60	70	80	90	100
50	0.9712	0.9743		0.9772		0.9798		0.9822
75	0.9560	0.9612		0.9657		0.9695		0.9730
100	0.9406	0.9478		0.9539		0.9593		0.9637
125	0.9251	0.9337	0.9381	0.9419	0.9451	0.9489	0.9513	0.9542
150	0.9093	0.9202	0.9254	0.9301	0.9339	0.9384	0.9416	0.9451
175	0.8932	0.9063	0.9126	0.9181	0.9229	0.9278	0.9317	0.9357
200	0.8770	0.8925	0.8996	0.9061	0.9114	0.9172	0.9218	0.9262
225	0.8601	0.8782	0.8863	0.8933	0.8998	0.9065	0.9118	0.9167
250	0.8428	0.8638	0.8732	0.8812	0.8884	0.8956	0.9019	0.9075
275	0.8243	0.8490	0.8595	0.8686	0.8770	0.8850	0.8919	0.8981
300	0.8054	0.8336	0.8452	0.8558	0.8652	0.8738	0.8814	0.8889
325	0.7856	0.8173	0.8303	0.8420	0.8528	0.8620	0.8710	0.8792
350	0.7653	0.8007	0.8152	0.8281	0.8403	0.8504	0.8603	0.8694
375		0.7833	0.7994	0.8138	0.8272	0.8387	0.8493	0.8595
400		0.7654	0.7832	0.7995	0.8141	0.8267	0.8382	0.8494
425		0.7465	0.7666	0.7845	0.8006	0.8142	0.8270	0.8389
450		0.7265	0.7495	0.7689	0.7865	0.8013	0.8154	0.8282
475		0.7055	0.7316	0.7530	0.7721	0.7888	0.8035	0.8175
500		0.6835	0.7127	0.7365	0.7576	0.7755	0.7918	0.8065
525		0.6599	0.6925	0.7193	0.7422	0.7621	0.7796	0.7952
550		0.6336	0.6715	0.7016	0.7267	0.7482	0.7673	0.7839
575		0.6043	0.6488	0.6831	0.7106	0.7340	0.7545	0.7722
600			0.6251	0.6631	0.6940	0.7191	0.7417	0.7605

TABLA 4

FACTORES DE COMPRESIBILIDAD DERIVADOS DE LA ECUACION DE ESTADO

Presión lb/sq. in. abs.	Temperatura, °F				
	-20	-10	0	10	30
50	0.9613	0.9638	0.9669	0.9689	0.9727
100	0.9214	0.9270	0.9323	0.9369	0.9444
150	0.8789	0.8875	0.8960	0.9030	0.9154
200	0.8332	0.8459	0.8572	0.8676	0.8855
250		0.8005	0.8161	0.8300	0.8537
300			0.7716	0.7898	0.8199
350				0.7451	0.7840
400					0.7457
450					0.7021
500					0.6498

TABLA 5

Se afirma que el etileno tiene un promedio de desviación de 1 a un máximo de 10%.

c) ENTROPIA, ENTALPIA Y EL CALOR ESPECIFICO.

Los valores  $C_p$ , el calor específico a una presión constante corregida, a una presión cero basadas sobre mediciones calorimétricas han sido determinadas de  $-91$  a  $18^\circ$ , de  $2$  a  $67^\circ$ , de  $-95$  a  $191^\circ$ , y de  $-3$  a  $48^\circ$ .

Los valores de  $C_p$  basados sobre datos espectroscópicos fueron obtenidos de  $0$  a  $3000^\circ$ , de  $-100$  a  $300^\circ$ , y de  $0^\circ\text{K}$  a  $1500^\circ\text{K}$ .

Tomando en cuenta que los datos están basados en mediciones calorimétricas, Dick y Hadley fijaron el peso de aquellos y adaptaron estos con los datos espectroscópicos de Beecks y formaron una ecuación cúbica, la cual cubre un rango de temperatura de  $-91$  a  $191^\circ$ .

$$C_p^\circ = 8.022 - 1.3158 \times 10^{-2} T + 0.93617 \times 10^{-4} T^2 - 0.07943 \times 10^{-6} T^3 \text{ cal/mol, } ^\circ\text{K}.$$

Como un primer paso Dick y Hadley integraron la ecuación de el calor específico ideal y estos obtuvieron la entropía del gas ideal a 1 bar.

Luego usando los datos experimentales de Michels y aplicando integración numérica y gráfica, ellos convirtieron



la entropía del gas ideal a entropía de gas real utilizando los rangos de presión y temperaturas cubiertas por Michels. (tabla #6). La entropía para el gas ideal a  $0^{\circ}$  y a 1 ATM. - Sobre la escala es  $-0.00389$  JOULE/g deg.

Por un procedimiento similar que usamos en el cálculo de entropía Dick y Hadley obtuvieron datos de entropía. (tabla #7).

ENTALPIA, JOULES/g

Pressure bars	Temperature, °C.						
	0	25	50	75	100	125	150
1.0	-1.89	+35.88	+75.60	+117.36	+161.25	+207.30	+255.53
1.2	-2.25	+35.57	+75.33	+117.13	+161.04	+207.12	+255.38
1.4	-2.61	+35.26	+75.06	+116.89	+160.84	+206.94	+255.23
1.6	-2.98	+34.94	+74.78	+116.66	+160.63	+206.76	+255.07
1.8	-3.34	+34.63	+74.51	+116.42	+160.42	+206.58	+254.92
2.0	-3.71	+34.31	+74.24	+116.18	+160.22	+206.40	+254.76
2.5	-4.63	+33.52	+73.55	+115.59	+159.70	+205.95	+254.38
3.0	-5.56	+32.72	+72.86	+114.99	+159.18	+205.50	+254.00
3.5	-6.49	+31.92	+72.17	+114.40	+158.66	+205.04	+253.61
4.0	-7.43	+31.12	+71.48	+113.80	+158.14	+204.59	+253.22
4.5	-8.39	+30.31	+70.79	+113.20	+157.62	+204.14	+252.83
5.0	-9.34	+29.50	+70.09	+112.60	+157.10	+203.68	+252.44
6	-11.27	+27.86	+68.69	+111.40	+156.05	+202.77	+251.66
7	-13.23	+26.21	+67.29	+110.19	+155.00	+201.86	+250.88
8	-15.22	+24.54	+65.87	+108.98	+153.95	+200.95	+250.10
9	-17.24	+22.85	+64.44	+107.76	+152.90	+200.03	+249.31
10	-19.30	+21.14	+63.00	+106.53	+151.84	+199.11	+248.53
12	-23.51	+17.68	+60.09	+104.03	+149.71	+197.26	+246.95
14	-27.88	+14.13	+57.14	+101.57	+147.57	+195.40	+245.36
16	-32.42	+10.50	+54.14	+99.05	+145.41	+193.53	+243.76
18	-37.16	+6.78	+51.09	+96.51	+143.23	+191.65	+242.15
20	-42.12	+2.96	+48.00	+93.94	+141.04	+189.77	+240.53
25	-55.69	-7.05	+40.03	+87.39	+135.49	+184.98	+236.44
30	-71.63	-17.87	+31.70	+80.65	+129.84	+180.12	+232.31
35	-91.64	-29.70	+22.98	+73.72	+124.09	+175.19	+228.13
40	-118.76	-42.82	+13.81	+66.59	+118.23	+170.20	+223.91
45	-152.67	-57.70	+4.13	+59.24	+112.27	+165.16	+219.66
50	-193.21	-74.92	-6.12	+51.68	+106.22	+160.07	+215.38
60	-253.17	-122.66	-28.76	+35.86	+93.82	+149.76	+206.72
70	-327.28	-195.64	-54.12	+19.09	+81.07	+139.31	+197.97
80	-430.25	-233.10	-82.65	+1.48	+68.03	+128.78	+189.17
90	-562.50	-248.51	-111.86	-16.61	+54.74	+118.23	+180.37
100	-734.25	-257.77	-137.16	-34.70	+41.24	+107.72	+171.62
120	-1036.73	-268.57	-169.56	-67.70	+15.73	+87.25	+154.46
140	-1418.29	-274.95	-187.19	-92.91	-7.12	+68.23	+138.27
160	-1909.20	-279.09	-197.92	-110.48	-25.89	+51.26	+123.42
180	-2569.63	-281.87	-204.92	-122.64	-40.70	+36.66	+110.20
200	-3469.68	-283.75	-209.80	-131.30	-52.08	+24.66	+98.71
250	-5338.68	-285.91	-216.83	-144.21	-70.32	+3.41	+76.84
300	-7536.53	-285.85	-219.62	-150.46	-80.04	-9.02	+62.74
350	-10233.62	-284.41	-220.12	-153.19	-85.12	-16.25	+53.92
400	-13530.16	-282.08	-219.20	-153.85	-87.41	-20.05	+48.80
450	-17526.26	-279.07	-217.31	-153.15	-87.98	-21.86	+45.91
500	-22220.01	-275.54	-214.59	-151.30	-87.05	-21.86	+45.11
600	-31217.72	-267.58	-207.71	-145.70	-82.83	-19.07	+46.51
700	-40217.73	-258.58	-199.45	-138.29	-76.36	-13.61	+50.92
800	-49219.10	-248.82	-190.27	-129.71	-68.45	-6.43	+57.26
900	-58125	-238.50	-180.40	-120.31	-59.55	+1.91	+64.97
1000	-67007	-227.75	-170.01	-110.27	-49.93	+11.07	+73.60
1200	-84706	-205.39	-148.18	-88.95	-29.14	+31.27	+93.07
1400	-102363	-182.36	-125.50	-66.49	-6.94	+53.15	+114.47
1600	-119983	-158.83	-102.23	-43.43	+15.95	+75.89	+136.87
1800	-137570	-134.90	-78.50	-19.90	+39.36	+99.19	+159.94
2000	-155129	-110.62	-54.38	+4.05	+63.17	+122.88	+183.47
2500	-289092	-49.42	+6.60	+64.79	+123.68	+183.17	+243.57

TABLA 6

ENTROPIA, JOULES/g, °K

Pressure bars	Temperature, °C.						
	0	25	50	75	100	125	150
1.0	-0.00465	+0.12760	+0.25546	+0.37991	+0.50161	+0.62104	+0.73850
1.2	-0.05957	+0.07284	+0.20083	+0.32540	+0.44719	+0.56668	+0.68420
1.4	-0.10615	+0.02644	+0.15457	+0.27924	+0.40111	+0.52067	+0.63826
1.6	-0.14562	-0.01385	+0.11441	+0.23918	+0.36114	+0.48077	+0.59842
1.8	-0.18243	-0.04949	+0.07891	+0.20350	+0.32483	+0.44553	+0.56325
2.0	-0.21455	-0.08144	+0.04710	+0.17209	+0.29421	+0.41398	+0.53176
2.5	-0.28295	-0.14938	-0.02050	+0.10476	+0.22709	+0.34703	+0.46497
3.0	-0.33928	-0.20525	-0.07601	+0.04953	+0.17207	+0.29218	+0.41028
3.5	-0.38727	-0.25277	-0.12318	+0.00264	+0.12540	+0.24568	+0.36394
4.0	-0.42918	-0.29419	-0.16424	-0.03814	+0.08483	+0.20528	+0.32370
4.5	-0.46644	-0.33096	-0.20064	-0.07425	+0.04893	+0.16956	+0.28814
5.0	-0.50004	-0.36406	-0.23336	-0.10669	+0.01671	+0.13752	+0.25625
6	-0.55890	-0.42188	-0.29041	-0.16315	-0.03931	+0.08184	+0.20090
7	-0.60950	-0.47139	-0.33914	-0.21128	-0.08700	+0.03451	+0.15389
8	-0.65409	-0.51484	-0.38178	-0.25331	-0.12858	-0.00071	+0.11298
9	-0.69409	-0.55368	-0.41979	-0.29069	-0.16551	-0.04327	+0.07674
10	-0.73052	-0.58889	-0.45417	-0.32440	-0.19875	-0.07616	+0.04418
12	-0.79531	-0.65106	-0.51450	-0.38346	-0.25686	-0.13354	-0.01255
14	-0.85227	-0.70512	-0.56665	-0.43422	-0.30666	-0.18261	-0.06096
16	-0.90367	-0.75335	-0.61281	-0.47895	-0.35038	-0.22559	-0.10325
18	-0.95103	-0.79713	-0.65442	-0.51907	-0.38948	-0.26393	-0.14091
20	-0.99546	-0.83755	-0.69250	-0.55559	-0.42494	-0.29862	-0.17491
25	-1.0985	-0.92806	-0.77641	-0.63528	-0.50183	-0.37353	-0.24809
30	-1.1975	-1.0090	-0.84924	-0.70335	-0.56688	-0.43648	-0.30933
35	-1.3020	-1.0846	-0.91485	-0.76359	-0.62385	-0.49130	-0.36236
40	-1.4253	-1.1581	-0.97565	-0.81825	-0.67498	-0.54016	-0.40937
45	-2.1458	-1.2326	-1.0332	-0.86883	-0.72170	-0.58448	-0.45181
50	-2.1676	-1.3107	-1.0887	-0.91634	-0.76498	-0.62527	-0.49065
60	-2.1993	-1.5016	-1.1976	-1.0048	-0.84391	-0.69880	-0.56015
70	-2.2240	-1.7657	-1.3061	-1.0875	-0.91555	-0.76438	-0.62156
80	-2.2443	-1.9042	-1.4180	-1.1665	-0.98192	-0.82413	-0.67707
90	-2.2618	-1.9671	-1.5269	-1.2423	-1.0442	-0.87938	-0.72800
100	-2.2773	-2.0079	-1.6204	-1.3144	-1.1029	-0.93086	-0.77520
120	-2.3042	-2.0637	-1.7457	-1.4420	-1.2099	-1.0245	-0.86081
140	-2.3274	-2.1036	-1.8218	-1.5408	-1.3022	-1.1069	-0.93632
160	-2.3478	-2.1353	-1.8746	-1.6141	-1.3790	-1.1790	-1.0032
180	-2.3662	-2.1619	-1.9147	-1.6697	-1.4419	-1.2415	-1.0622
200	-2.3830	-2.1851	-1.9476	-1.7138	-1.4936	-1.2947	-1.1143
250	-2.4200	-2.2331	-2.0112	-1.7949	-1.5896	-1.3986	-1.2196
300	-2.4517	-2.2721	-2.0594	-1.8534	-1.6577	-1.4738	-1.2989
350	-2.4798	-2.3054	-2.0989	-1.8996	-1.7104	-1.5320	-1.3608
400	-2.5051	-2.3347	-2.1327	-1.9381	-1.7535	-1.5790	-1.4111
450	-2.5283	-2.3609	-2.1625	-1.9713	-1.7901	-1.6188	-1.4537
500	-2.5495	-2.3847	-2.1891	-2.0006	-1.8221	-1.6533	-1.4903
600	-2.5882	-2.4280	-2.2358	-2.0511	-1.8764	-1.7112	-1.5514
700	-2.6226	-2.4658	-2.2759	-2.0938	-1.9216	-1.7591	-1.6015
800	-2.6537	-2.4996	-2.3115	-2.1312	-1.9608	-1.8002	-1.6442
900	-2.6823	-2.5302	-2.3436	-2.1644	-1.9955	-1.8363	-1.6815
1000	-2.7088	-2.5584	-2.3728	-2.1946	-2.0269	-1.8688	-1.7150
1200	-2.7569	-2.6088	-2.4249	-2.2481	-2.0815	-1.9250	-1.7731
1400	-2.8000	-2.6532	-2.4706	-2.2947	-2.1290	-1.9734	-1.8225
1600	-2.8390	-2.6932	-2.5114	-2.3363	-2.1711	-2.0160	-1.8655
1800	-2.8747	-2.7297	-2.5486	-2.3740	-2.2093	-2.0545	-1.9043
2000	-2.9078	-2.7632	-2.5826	-2.4086	-2.2442	-2.0897	-1.9397
2500	-2.9820	-2.8378	-2.6579	-2.4845	-2.3208	-2.1669	-2.0173

TABLA 7

CALOR ESPECIFICO A PRESION CONSTANTE

Pressure bars	Temperature, °C.						
	0	25	50	75	100	125	150
0	1.461	1.539	1.621	1.706	1.793	1.881	1.969
1	1.472	1.549	1.629	1.713	1.798	1.886	1.974
2	1.483	1.558	1.637	1.720	1.804	1.891	1.980
3	1.495	1.568	1.645	1.727	1.810	1.896	1.985
5	1.521	1.588	1.662	1.740	1.821	1.906	1.995
7	1.550	1.609	1.679	1.754	1.833	1.917	2.005
10	1.594	1.644	1.707	1.776	1.851	1.933	2.021
15	1.69	1.714	1.759	1.816	1.882	1.960	2.047
20	1.82	1.800	1.819	1.859	1.914	1.988	2.074
25	2.00	1.905	1.887	1.907	1.948	2.016	2.102
30		2.034	1.964	1.960	1.985	2.045	2.130
35		2.21	2.055	2.017	2.024	2.075	2.159
40		2.48	2.169	2.079	2.066	2.106	2.190
45			2.300	2.149	2.110	2.140	2.21
50			2.461	2.228	2.156	2.175	2.24
60			2.95	2.417	2.260	2.247	2.29
70			3.8	2.640	2.378	2.324	2.35
80		5.4	4.3	2.921	2.508	2.406	2.41
90		4.7	4.6	3.23	2.648	2.494	2.46
100		4.1	4.6	3.52	2.798	2.590	2.52
120		3.43	4.1	3.704	3.047	2.760	2.63
140		3.13	3.71	3.630	3.212	2.889	2.73
160		2.92	3.43	3.469	3.240	2.976	2.82
180		2.78	3.23	3.308	3.196	3.010	2.88
200		2.70	3.071	3.172	3.129	3.010	2.92
250		2.54	2.853	2.937	2.956	2.942	2.94
300		2.45	2.726	2.796	2.829	2.854	2.89
350		2.39	2.644	2.703	2.738	2.775	2.83
400		2.34	2.585	2.639	2.674	2.718	2.78
450		2.30	2.538	2.589	2.624	2.671	2.74
500		2.26	2.505	2.553	2.587	2.636	2.71
600		2.22	2.456	2.499	2.530	2.579	2.66
700		2.18	2.424	2.463	2.491	2.538	2.62
800		2.16	2.401	2.437	2.463	2.507	2.59
900		2.14	2.383	2.418	2.442	2.483	2.56
1000		2.12	2.369	2.403	2.425	2.464	2.54
1200		2.10	2.348	2.383	2.402	2.438	2.50
1400		2.09	2.336	2.372	2.391	2.425	2.48
1600		2.08	2.328	2.365	2.385	2.416	2.46
1800		2.07	2.321	2.359	2.380	2.409	2.45
2000		2.06	2.315	2.353	2.375	2.404	2.44
2500		2.05	2.306	2.344	2.367	2.396	2.43

JOULES/g °C

TABLA 8

CALOR ESPECIFICO A VOLUMEN CONSTANTE

Pressure bars	Temperature, °C.						
	0	25	50	75	100	125	150
0	1.167	1.244	1.327	1.412	1.499	1.587	1.675
1	1.168	1.245	1.328	1.413	1.500	1.588	1.676
2	1.169	1.246	1.329	1.414	1.501	1.589	1.678
3	1.171	1.248	1.331	1.416	1.502	1.591	1.680
5	1.174	1.251	1.334	1.419	1.505	1.594	1.684
7	1.178	1.255	1.338	1.422	1.508	1.598	1.688
10	1.185	1.261	1.344	1.427	1.512	1.603	1.695
15	1.199	1.273	1.355	1.436	1.519	1.610	1.705
20	1.216	1.286	1.367	1.446	1.527	1.618	1.716
25	1.238	1.302	1.380	1.457	1.534	1.626	1.727
30	1.266	1.320	1.394	1.468	1.542	1.634	1.739
35	1.303	1.341	1.408	1.478	1.549	1.641	1.750
40	1.354	1.367	1.423	1.489	1.557	1.648	1.761
45		1.398	1.440	1.500	1.564	1.655	1.771
50		1.438	1.458	1.511	1.571	1.661	1.779
60		1.530	1.500	1.534	1.585	1.672	1.792
70		1.559	1.543	1.557	1.598	1.681	1.803
80			1.582	1.579	1.610	1.689	1.812
90			1.601	1.600	1.621	1.696	1.818
100		1.39	1.603	1.615	1.632	1.702	1.822
120		1.36	1.582	1.630	1.650	1.713	1.827
140		1.35	1.565	1.628	1.660	1.721	1.828
160		1.344	1.554	1.622	1.662	1.726	1.829
180		1.342	1.548	1.617	1.663	1.729	1.829
200		1.341	1.545	1.615	1.663	1.731	1.830
250		1.339	1.543	1.614	1.662	1.732	1.830
300		1.339	1.544	1.615	1.663	1.733	1.83
350		1.340	1.548	1.619	1.666	1.735	1.83
400		1.344	1.553	1.624	1.670	1.738	1.84
450		1.352	1.559	1.630	1.674	1.741	1.84
500		1.362	1.566	1.636	1.679	1.745	1.85
600		1.378	1.580	1.649	1.688	1.752	1.86
700		1.389	1.593	1.662	1.698	1.761	1.87
800		1.397	1.605	1.674	1.707	1.769	1.88
900		1.404	1.615	1.686	1.716	1.777	1.89
1000		1.411	1.624	1.697	1.724	1.783	1.89
1200		1.424	1.641	1.716	1.740	1.796	1.90
1400		1.436	1.657	1.733	1.754	1.807	1.91
1600		1.447	1.673	1.749	1.767	1.817	1.91
1800		1.46	1.688	1.765	1.779	1.827	1.92
2000		1.47	1.703	1.780	1.791	1.836	1.92
2500			1.733	1.811	1.819	1.858	1.93

JOULES/g °C

TABLA 9

El calor específico a presión constante fue calculado a partir de los datos de la tabla de entalpía (tabla #8).

$$C_p = (\Delta H / \Delta T)_p \text{ a presión constante}$$

El calor específico a volumen constante fueron calculados por la tabulación de los datos de entropía,

$$C_v = T(\Delta S / \Delta T)_V$$

donde  $T$  es la principal temperatura absoluta en el  $(\Delta T)$  intervalo de temperatura. (tabla #9).

d) LA RELACION DE CAPACIDADES DE CALOR. (tabla #10).

La relación de  $C_p/C_v$  para el etileno han sido calculados en el rango de 10 a 950° y arriba de 680 atmósferas.

Edmister sacó una gráfica de capacidades de calor de vapor para el estado del gas ideal para 28 hidrocarburos, incluyendo el etileno. El efecto de presión sobre la capacidad de calor y la diferencia de  $C_p - C_v$  y la relación  $C_p - C_v$  -- han sido también presentados sobre tablas generalizadas relacionando temperatura y presiones.

e) OTRAS FUNCIONES TERMODINAMICAS.

El valor de la energía interna ( $U$ ), energía cinética ( $K$ ) energía libre ( $F=U-TS$ ), potencial termodinámico o fun

ción de Gibbs ( $G = H - TS$ ), han sido calculados de 0 a 105°, arriba de 3000 atmósferas están tabuladas en calorías por -- mol como función de temperatura (en °C) y densidades (en ama gat). Ver tabla #11.

f) TABLAS TERMODINAMICAS.

Los diagramas termodinámicos han sido sacados por -- varias gentes y están citadas en la tabla #11.

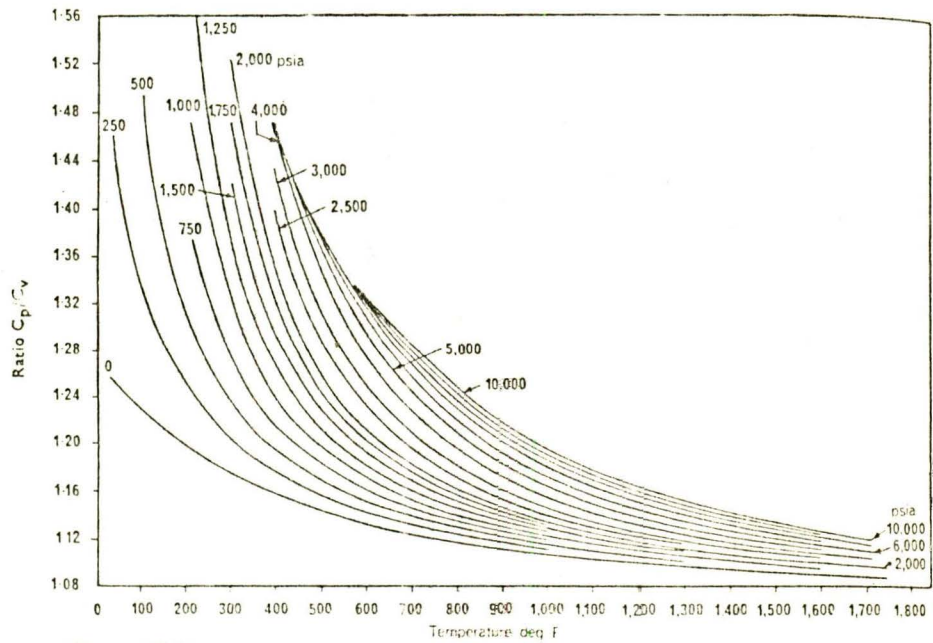


TABLA 10

RELACION DE CAPACIDADES DE CALOR

DIAGRAMAS TERMODINAMICOS

Reference	Co-ordinates	Units	Range
Keesom <sup>22</sup>	Temperature-Entropy	cal, kg, °C., atm	-100 to 100°, 1-80 atm
Keesom <sup>22</sup>	Enthalpy-Entropy	cal, kg, °C., atm	-100 to 100°, 1-80 atm
York <sup>23</sup>	Pressure-Enthalpy	Btu, lb, °F., atm	-140 to 520° F., 1-300 atm
Keesom <sup>24</sup>	Pressure-Enthalpy	cal, g, °C., atm	-150 to 200°, 1-300 atm
Bolshakov <sup>25</sup>	Temperature-Entropy	°C., atm	-110 to 200°, 1-3,000 atm
Benzler <sup>26</sup>	Pressure-Enthalpy	kcal, kg, °C., kg/cm <sup>2</sup>	-110 to 200°, 1-10,000 kg/cm <sup>2</sup>
Dick <sup>5</sup>	Temperature-Entropy	joules, g, °K., bars	0 to 150°, 1-2,500 bars
Am. Inst. Pet. <sup>27</sup>	Enthalpy-Entropy	Btu, lb, °F., p.s.i.	-100 to 600° F., 5-1,000 p.s.i.a.

TABLA 11

g) COEFICIENTE JOULE-THOMPSON.

El coeficiente Joule-Thompson,  $\mu = (\partial P / \partial T)_H$ , han sido calculados de los datos de Michels, después transformando la ecuación:

$$\mu = (1/C_p) T(\partial V / \partial T)_p - V$$

A

$$\mu = (T^2 / C_p P) \partial(PV/T) / \partial T - P$$

La inversión de temperatura ( $\mu=0$ ) fueron también determinadas por Groot.

Los valores más recientes obtenidos fueron un 2% - más altos, incluyendo rangos bajos y altos por extrapolación.

h) FUGACIDAD.

Una ecuación generalizada basada sobre presión redu



cida ( $P_r$ ) y temperatura reducida ( $T_r$ ) está dada para hidrocarburos en la siguiente forma:

$$\log f/P = (\log f/P)^{(0)} + W (\log f/P)^{(1)}$$

donde  $f$  es la fugacidad,  $P$  la presión,  $(\log f/P)^{(0)}$  es la fugacidad de un fluido simple tabulado como una función de  $P_r$  y  $T_r$ .  $(\log f/P)^{(1)}$  es el término de corrección para la acentricidad molecular también tabulada como una función de  $T_r$  y  $P_r$  y  $W$  es el factor acéntrico, para el etileno  $W = 0.0868$ .

#### i) PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

La primera determinación de la viscosidad del etileno gaseoso datan desde 1898 y fueron hechas de  $-21$  a  $302^\circ$  habido varios estudios subsecuentes de una a 171 atmósferas y de  $30$  a  $95^\circ$ , a una atmósfera y de  $35$  a  $91^\circ$ , a una atmósfera y de  $22$  a  $120^\circ$ , a una atmósfera y de  $19$  a  $250^\circ$ , y a una atmósfera y  $40^\circ$ .

La última determinación fue la que se tomó como verdadera por determinarse con alta precisión. Los valores altos del 2 al 5% han sido derivados de la siguiente fórmula:

$$\eta = 0.002669 (MT)^{0.5} / \sigma^2 \Omega v$$

Donde:

$n$  = es la viscosidad en centipoises

$M$  = es el peso molecular 28.032

$T$  = es la temperatura, en  $^{\circ}K$

$\sigma$  = es el diámetro de colisión Lennard-Jones

$\Omega$  = es la integral de colisión de la viscosidad

Para el etileno, parámetro de potencial Lennard-Jones  $E/K$  está a  $230^{\circ}K$ , y la integral de colisión para la viscosidad ha sido tabulada como una función de parámetros dimensionales  $KT/E$ . Para presiones altas una tabla generalizada para viscosidades  $n/n$ , se puede formar como una función de presión y temperaturas reducidas, donde  $n$  es la viscosidad a alta presión,  $n$  es la viscosidad a una temperatura dada.

La gráfica ofrece valores confiables a 0.006 centipoises y arriba de 140 ATM. La desviación máxima a 340 ATM es de 0.0125 centipoises.

#### j) CONDUCTIVIDAD TERMICA.

Ha habido varias determinaciones de la conductividad térmica incluídas en el rango de  $-77$  a  $0^{\circ}$  a 1 ATM, de las cuales existen gráficas.

k) LA SOLUBILIDAD.

La solubilidad del etileno en cualquier líquido o gas está dada en coeficientes. Existen diferentes tipos de tablas donde se muestran dichos coeficientes, las cuales vienen expresadas con los siguientes símbolos:

B = Coeficiente de absorción de Bunsen.

B' = El volumen del gas (reducido a  $0^{\circ}$  y 760 mm) el cual es absorbido por un volumen del líquido cuando la presión total es de 1 ATM.

l = Coeficiente de solubilidad de Ostwald.

q = El peso del gas en gramos el cual es tomado de 100 gramos del solvente puro a la temperatura indicada y presión total (presión parcial del gas + la presión de vapor del líquido) de 1 ATM.

## V. POLIMEROS DEL ETILENO

Los polímeros del etileno son los más importantes - en la industria, y del presente tiempo.

El homopolímero, polietileno es extensamente usado como una resina barata para molduras o películas y su producción excede a 3500 millones de toneladas contra 1500 millones en los Estados Unidos.

Los copolímeros con otras olefinas son plásticos -- versátiles o elastómeros con excelente resistencia para la oxidación.

Los polímeros del etileno pueden ser también convertidos en derivados con propiedades interesantes, acerca de -- esto los derivados clorados, clorosulfonados y oxidados son particularmente usados.

Los polímeros del etileno con un peso molecular entre 250,000 y algunos millones son potencialmente usados para la fabricación de plásticos. Pero las dificultades del -- proceso han restringido su fabricación.

### a) POLIETILENO.

Engañosamente la fórmula empírica simple  $(-CH_2-CH_2-)_n \bar{n}$

común para todos los polietilenos son a primera vista difíciles de adivinar, las muchas posibilidades estructurales, las cuales requirieron varias décadas para desenredarlas y entenderlas.

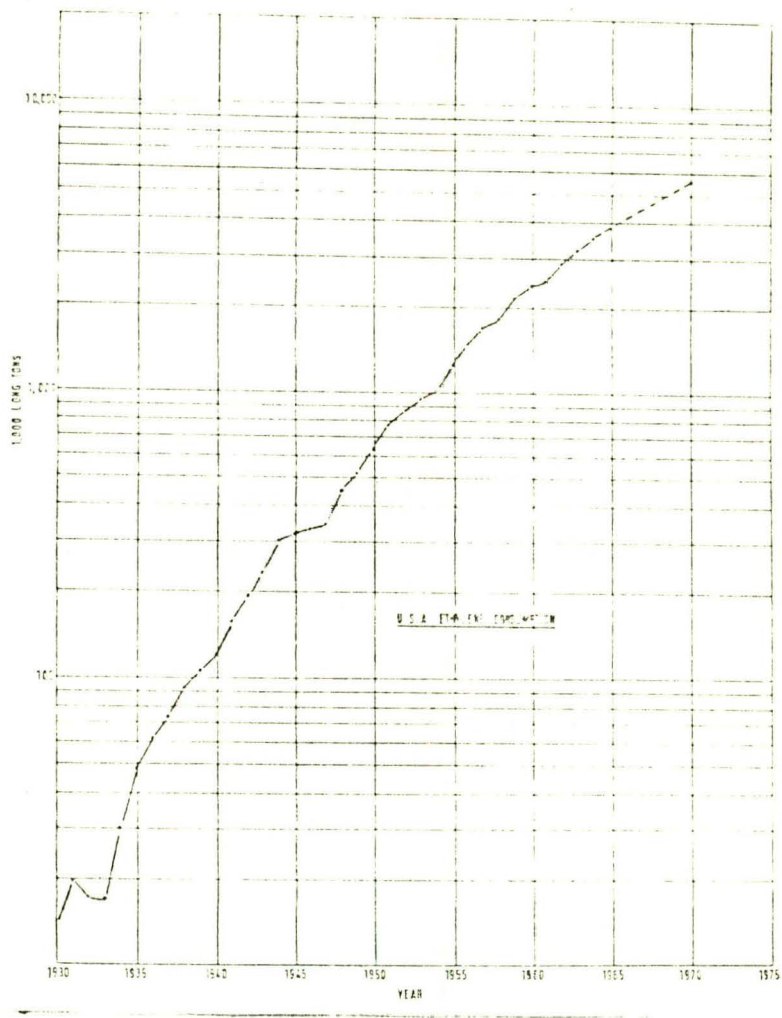
En estas interpretaciones elementales, el polietileno no consiste en numerosas moléculas de etileno unidas ambas - en cadenas. Aún también, el número de unidades de etileno - en cada cadena puede variar, así mismo la distribución.

## VI. APLICACIONES PRESENTES Y FUTURAS DEL ETILENO

El enorme crecimiento de la industria de la química orgánica el cual se ha efectuado en las últimas décadas, ha sido basado ampliamente en los hidrocarburos del petróleo -- con un mínimo de olefinas y particularmente el etileno como el más importante de los hidrocarburos intermedios.

### a) CRECIMIENTO DEL ETILENO BASADO EN LA INDUSTRIA QUIMICA.

El incremento en el consumo de etileno en los Estados Unidos desde 1930 es mostrado en la siguiente gráfica:



Consumo de etileno en Estados Unidos de 1930-1970.

Se muestra el crecimiento de sus más importantes de rivados en términos de las cantidades de etileno consumido - en su manufactura.

Se puede ver que el consumo de etileno se ha incrementado en 1930 hasta 14,000, en 1940 hasta 122,000, 630,000 en 1950 y 2'350,000 toneladas en 1960.

El crecimiento de producción de 1960 a 1965 fue --- aproximadamente del 13% por año.

#### b) RAZONES DEL RAPIDO CRECIMIENTO DEL ETILENO.

El extremadamente alto crecimiento de la industria química basada en el petróleo y gas natural puede ser atribuido a los siguientes factores:

1) La basta expansión de la industria de consumo, - particularmente aquellas que fabrican polímeros, incluyendo plásticos, hule y fibras sintéticas.

2) El establecimiento de refinerías de petróleo. En muchos países industrializados, en europa y aún en Japón.

En algunos países, el descubrimiento y explotación del gas natural no solamente como recurso energético sino -- también como materia prima para la producción de etileno y - etano.

3) La fácil transformación de los hidrocarburos del petróleo en productos químicos.

#### c) PRESENTES UTILIZACIONES DEL ETILENO EN LA INDUSTRIA QUIMI CA.

El etileno se utiliza para la fabricación de:



- a) Poliolefinas
- b) Derivados del Óxido de etileno, incluyendo etil--  
len glicol, dietilenglicol, etanol aminas, etc.
- c) Etanol con acetato aldehido.
- d) Monómero del estireno.
- e) Dicloruro de etileno.
- f) Cloro etano.
- g) Dibromuro de etileno
- h) Acetato de vinilo
- i) Alcoholes primarios de alto peso molecular.
- j) Alfa-Olefinas.

d) Las producciones de la industria petroquímica en México -  
de 1960 a 1973 se pueden observar en la siguiente tabla:

	1960	1970	1971	1972	1973
Benceno	0.0	554.1	503.2	418.7	555.6
Tolueno	0.0	644.8	660.4	607.2	731.7
Xileno	0.0	39.7	41.6	43.8	52.9
<u>Etileno</u>	0.0	59.7	68.7	82.6	164.5
<u>Poliétileno</u>	0.0	25.8	35.9	65.2	86.7
Dodecílbenzeno	0.0	49.8	47.6	53.3	48.7
Anhídrido carbónico	0.0	619.2	642.1	746.0	759.6
Anhídrido ftálico	0.0	13.7	11.5	14.1	15.5
Estireno	0.0	28.0	30.7	32.0	32.8

Cifras expresadas en miles de toneladas.

*El productor en México es "Pemex", con sus plantas en Pajaritos, Veracruz y en Reynosa, Tamaulipas.*

**800282**

## BIBLIOGRAFIA

*Ethylene and its industrial derivates*

Editado por S.A. Miller

Ernest Benn Limited

London, 1969.

*The Petrochemical Industry*

*Market and Economics*

Albert V. Hahn

McGraw-Hill Book Company

1970.

*Industrias de Proceso Químico*

R. Norris Shreve

Ma. Teresa Toral

Editorial Dossat, S.A.

Madrid, 1954

*Análisis-73 (La Economía Mexicana)*

Publicaciones Ejecutivas de México, S.A.

## FECHA DE DEVOLUCION

---

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará **S**00 peso por cada día que pase.

Plata 153,672

<del>14</del> <del>17</del> <del>25 OCT. 1982</del>		
---	--	--