

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA**  
**INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---



**ANTEPROYECTO  
DE UNA PLANTA PARA LA  
PREPARACION DEL  
D. D. T.**

**TESIS**

**FRANCISCO TRUJILLO PADILLA.**

**MAYO**  
**1946**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con gratitud y cariño  
a mis padres:

Sr. Isidro Trujillo R.  
Sra. Soledad Padilla G.

A mis hermanos.

**A mis maestros.**

**A mis compañeros.**

## HISTORIA

Un poco de historia acerca del dicloro—difeníl—tricloro—etano. Conocido más comunmente por D.D.T.

Este compuesto orgánico del cloro fue descrito primeramente por Othmar Zeidler en el año de 1874, él lo preparó cuando hacía sus trabajos de tesis para doctorarse en Química en la Universidad de Estrasburgo. Una de las Universidades por cuyas aulas han desfilado algunas de las más ilustres figuras de la ciencia. Entre los que se destacaron en esa época como investigadores se cita a Adolf von Baeyer, Emil Fischer, y Otto Fischer. Las investigaciones de Zeidler fueron publicadas en una serie de artículos intitulados "Investigations of the Synthesis of Aromatic Compounds by Removal of Water".

Algunos otros químicos hicieron trabajos sobre el mismo tema bajo la dirección de von Baeyer. Contemporaneo de Zeidler.

Las propiedades para usarlo como insecticida fueron descubiertas según Campbell y West en 1936-1937 por Paul Muller; químico de la "Basle Switzerland, laboratories of J. R. Geigy, A. G.", durante el curso de las investigaciones de los nuevos agentes químicos para la destrucción de las polillas. Los estudios duraron quince años y al fin fueron coronados por el éxito.

Las primeras publicaciones sobre el poder insecticida del D.D.T. fueron hechas en 1942 por Wiesmann en el "Schweizerische Zeitschrift für Obst-und Weinbau".

Este producto preparado por la Geigy fue lanzado al mercado con el nombre de "Gerasol".

Durante la pasada guerra que principio con la invasión de Polonia por las tropas alemanas en el año de 1939, el D.D.T. jugó un papel muy importante cuando en 1942 fueron comprobadas sus cualidades por los investigadores al servicio del ejército norteamericano.

Una composición contra los piojos fue preparada con 10% de D.D.T. y 90% de pirofilita, y fue adoptada por la Armada de los Estados Unidos de Norteamérica el 26 de mayo de 1943. La primera ocasión de probar la eficiencia de esta preparación

en el campo de la lucha fue en Nor-Africa después de la caída de éste sector en poder de los aliados. En éste lugar los soldados debido al contacto que tuvieron con los beduinos, y por falta de medios adecuados para su personal aseo, se vieron atacados por gran cantidad de piojos que a más de las molestias que causan son un peligro por los contagios que ocasionan. Los soldados fueron sometidos a un tratamiento externo con la preparación antes citada, y se observó que quedaron libres de piojos durante un mes. Se comparó éste resultado con el que se obtuvo por un tratamiento hecho en la misma forma; pero con un insecticida en polvo y con base de pyretrum, el cual perdió su efectividad al cabo de una semana.

Posteriormente se ensayó a tratar las ropas de los soldados por inmersión acuosa con 10% de D.D.T. puro en polvo en suspensión, y se vió que éstos se mantuvieron libres de parásitos por espacio de tres meses.

La prueba más grande y definitiva fue en diciembre de 1943 y enero de 1944 cuando se desarrollaba la campaña de Italia para desalojar a los alemanes, principalmente en la zona de Nápoles. Las uferzas hubieron de enfrentarse con una mortífera epidemia de tifo: llevada a éste lugar por las tropas italianas que regresaban de Yugoslavia, que mermaba en forma alarmante a la población civil y ponía en grave peligro a las tropas de ocupación. Inmediatamente las autoridades sanitarias del ejército con la cooperación de las autoridades civiles emprendieron una intensa campaña contra los piojos; tratando a soldados y civiles con D.D.T. en polvo, y en menos de dos meses la epidemia fue extinguida.

Es digna de mencionarse la labor desarrollada por el investigador Orlando que trabajó febrilmente a fin de tener listo el insecticida necesario para la campaña de Italia.

Después del ataque a Bahía Perla por las fuerzas japonesas, los Estados Unidos se vieron presionados a entrar abiertamente en la contienda y la mayor parte de su poderosa industria fue dedicada a la producción de materiales diversos para el abastecimiento de las fuerzas armadas. Entre los diversos artículos que demandaba la campaña, figuraba entre las primeras líneas los insecticidas; puesto que los lugares en que se vieron obligados a combatir se encuentran las zonas más propicias para el desarrollo y reproducción de las más variadas especies de plagas como moscas, mosquitos y demás insectos que en la mayoría de los casos son los más activos agentes para la propagación de enfermedades infecciosas, que dejándolas en descuido llegan a constituirse en terribles epidemias que en algunas ocasiones han dejado muy tristes recuerdos a la humanidad. En nuestro país las epidemias han llegado a marcar épocas para los habitantes de diversas regiones, pues aun hay



personas que citan fechas por el colera grande, el colera chico, la influencia española etc. En Sinaloa la fiebre amarilla y la peste bubónica (esta última parece que estransmitida por las pulgas de las ratas).

Así pues las autoridades sanitarias de los Estados Unidos tuvieron que buscar un insecticida adecuado a sus necesidades y facil de conseguir; puesto que el "pyretrum" y sus derivados que son la base de los insecticidas que se fabricaban avanzados que son la base de los insecticidas que se fabricaban hasta antes de la guerra no cubrían las demandas de ése tiempo, y además las fuentes de abastecimiento fueron totalmente cortadas desde la caída de Singapore en manos de los japoneses.

En el verano de 1942 fueron introducidas 200 lbs. de Gerasol a los Estados Unidos; procedentes de Suiza y con destino a las oficinas de la Geigy. En octubre del mismo año fue realizada en los E.E.U.U. la primera prueba entomológica por W. M. Davidson del cuerpo de administración de alimentos de guerra.

La prueba fue hecha para ver los efectos que causaba tanto en plagas agrícolas como domesticas. Se esparcieron por medio de atomisadores: solución de gerasol al 5%, y gerasol en polvo al tres por ciento; encontrándose que éste producto en sus dos formas de aplicación fue igualmente efectivo contra el pulgón de las coles, las larvas de la mariposa blanca, y varias clases de mayates y otros insectos perjudiciales a la agricultura; pero siendo inofensivo con las arañas rojas. Entre los insectos domésticos se encontró ser efectivo contra las moscas de todas clases, chinches, cucarachas, etc.,

Las cualidades anteriores fueron reforzadas por los informes que llegaron del Pacífico, en donde sirvió además como un excelente preventivo contra la fiebre amarilla, el tifo, la malaria, mal del sueño, y demas enfermedades que de otra manera hubieran causado tantas o más bajas que las que hicieran las balas enemigas. Esto fue visto practicamente cuando algunas avanzadas desprovistas o que habían agotado su dotación de D.D.T. fueron fuertemente mermadas por las enfermedades antes citadas.

## GENERALIDADES

De todos es conocido el gran revuelo que causó en nuestro medio la aparición en el mercado del nuevo insecticida nombrado generalmente D.D.T. Y aun cuando su precio fue en un principio bastante elevado la mayoría de los consumidores se apresuraron a comprarlo. Casi todos influenciados por la extensa propaganda comercial que lo presenta como un producto milagroso contra toda clase de plagas, no faltando quien asegurase que era la "penicilina" de los insecticidas; o bien superior a ésta por sus numerosas aplicaciones. Sin embargo algunas plagas lo resisten, como ejemplo cito la araña roja, el picudo de la papa y otras que por sus hábitos de vida interna no se prestan al contacto directo con la substancia, ya que esta mata por contacto o por ingestión.

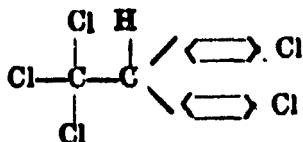
Entre los investigadores que han dedicado su tiempo al estudio del D.D.T. existen diversas opiniones acerca de cual de los dos grupos que forman la molécula actúa como tóxico, puesto que no está claramente definido a estas fechas. Martín y Wain sugieren que la porción tóxica de la molécula la lleva el grupo tricloretilico, mientras que los anillos clorofenilicos actúan como agentes transportadores. Otros investigadores opinan lo contrario, fijando para los clorofenilos la función tóxica y para el tricloracetilo la de transporte. Esto lo decidirán los biólogos cuando estudien el caso y puedan mostrar que función corresponde a cada grupo de la molécula.

Por ahora se ha visto que los insectos en contacto con el D.D.T. absorben a éste al través de sus poros y les altera el sistema nervioso terminando por darles muerte.

El simbolo D.D.T. es una contracción que se ha escogido para nombrar el dicloro-difenil-tricloro-etano, que es el nombre generico del principio activo del insecticida. Teóricamente existen 45 formas posibles para el dicloro-difenil-tricloro-etano excluyendo las formas estereoisómeras. Sin embargo el termino D.D.T. ha sido destinado para el producto resultante de la condensación de dos mols. de clorobenceno con una de cloral (o de su alcoholato, o hidrato) en presencia de ácido sulfúrico. El principal constituyente del producto así obtenido es el 1-tri-

cloro-2-2-bis (p—clorofenil) etano. (Este nombre le fue asignado en 1944 en el Chemical Abstracts).

La fórmula desarrollada es la siguiente:



#### Características del D.D.T.

El D.D.T. es un polvo cristalino casi blanco, grisáceo, o ligeramente coloreado en crema. Es poco oloroso y su fórmula condensada correspondiente es:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$  ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ), el peso molecular es 354.5, funde a  $105^\circ\text{C}$  635 mm de Hg.; es insoluble en el agua; pero se disuelve fácilmente en alcohol, acetona, ciclohexanona, bencol, y en los solventes derivados del petróleo. Sus principales disolventes son hidrocarburos derivados del benceno. Sus cualidades de insecticida perduran por ser poco volátil y muy estable; aunque en presencia de algunos óxidos de metales en estado anhidro, estos obran como catalizadores que tienden a dehidrohalogenizarlo. Se le considera como tóxico moderado cuando entra en el organismo por la vía bucal en pequeñas cantidades.

Cuando se aplica en forma de polvo sobre la piel de los animales de sangre caliente no produce irritación ni es absorbido por los poros.

En forma de solución si se le considera definitivamente tóxico, (aunque no violento) especialmente si el solvente es fácilmente absorbido por la piel. Es inflamable debido a los solventes; de suyo no lo es.

## PROPOSITO DEL PRESENTE TRABAJO

En éste pequeño trabajo que pongo a la consideración del H. Jurado me limito meramente a bosquejar un anteproyecto para la construcción de una planta de capacidad comercial, para la preparación del D.D.T. siguiendo los lineamientos establecidos por Brothman en un proceso continuo, los cuales han sido descritos por John R. Callahan Editor asistente de la revista **CHEMICAL & METALLURGICAL ENGINEERING**.

El proceso continuo de Brothman está basado en el original propuesto por Zeidler, (que fue el primero en prepararlo en 1874) y que consiste en la condensación de dos moléculas de cloro-benceno con una molecula de cloral en presencia de ácido sulfúrico fumante. (Oleum).

Considero que para un trabajo formal sería preciso construir primeramente una pequeña planta de experimentación, que pudiera aportar por medio de la observación inteligente y cuidadosa, los datos científicos y prácticos necesarios para calcular el establecimiento de una planta de capacidad comercial con bases sólidamente fundadas y probabilidades de éxito económico, para la obtención de un producto uniforme de alta calidad y máximo rendimiento, que pudiera lanzarse al mercado con un precio equitativo y justo. Razones todas estas que tiene que tomar en cuenta el ingeniero químico al diseñar una planta.

Las probabilidades del mercado para el producto que vengo tratando son muy grandes, tanto para usos domésticos como agrícolas y como preventivo e instituciones del servicio civil militar, las cuales por su naturaleza obligan a considerables cantidades de gentes a ponerse en contacto directo, o bien tienen que hacer uso comun de muebles, habitaciones, patios, sanitarios etc. En los transportes como barcos, ferrocarriles, aviones, camiones y demás medios en los que los asientos y otros muebles son usados por todas las clases sociales que actualmente tienen necesidad de viajar, y en los cuales es no muy difícil encontrar insectos asquerosos y molestos. En los hospitales, leprosarios, casas de salud, prisiones, salas de espectáculos, restaurants, centros de recreo y además en todos

aquellos lugares en donde abundan las moscas que son un serio peligro para la salud.

En los Estados Unidos se han realizado numerosos experimentos para librar a la agricultura de dicho país de las plagas que la azotan, y han alcanzado mucho éxito según los informes rendidos por el "Bureau of Entomology and Quarantine of the U. S. Department of Agriculture".

Por otra parte los informes rendidos por la Agricultura Research Administration U. S. consigna hechos de gran trascendencia, como es el salvamento de cosechas que se vieron amenazadas de perderse totalmente (citando entre otras la papa, frutas y legumbres) por causa de las plagas; pero que combatidas a tiempo con D.D.T. se logró una recuperación casi total.

## **MATERIA PRIMA**

Las materias primas necesarias para la fabricación del D.D.T. se reducen a los siguientes cuerpos: alcohol etílico 95-96 grados, benceno, cloro, ácido sulfúrico de 96%, ácido clorhídrico de 36%, y fierro en torneaduras en pedacera. Todos éstos cuerpos son bien conocidos y no muy difíciles de conseguir.

## **EQUIPO PARA EL ALMACENAGE DE LA MATERIA PRIMA**

Los tanques para el almacenamiento del alcohol se construyen con láminas de acero dulce.

Los tanques para los ácidos clorhídrico y sulfúrico son construídos del mismo material; solo que éstos están recubiertos interiormente con una capa de "peroflex" de 0.375 de pulgada de espesor y recubiertos con una hilada de 4.5 pulgadas de ladrillo inerte a los ácidos. Además el depósito del clorhídrico deberá estar equipado con un serpentín inter-cambiador de calor, a fin de mantener el ácido a una temperatura adecuada.

El cloro se almacena en botellas especiales que lo mantienen en estado líquido a una presión de 85/lbs. pulgada cuadrada. Por medio de una válvula reguladora adaptada a un aparato de calefacción que gasifica el cloro líquido a medida que éste sale, se gradúa la cantidad de gas que se necesita en el proceso.

Todos los tanques estarán dotados con bombas construídas de material resistente a la acción química de las sustancias que habrán de desplazar. Para el ácido sulfúrico sirve bien el plomo endurecido y para los compuestos del cloro el metal monel entre otros.

## PROCESO

La planta para la producción continua del D.D.T. consta de tres partes principales:

- I—Preparación del cloral.
- II—Preparación del clorobenceno.
- III—Preparación del D.D.T.

Producción continua del cloral (proceso desarrollado por Brothman).

La producción del cloral envuelve cuatro operaciones diferentes:

a) Cloración directa del alcohol en presencia de cloruro férrico como catalizador, para formar el alcoholato de cloral.

b) Liberación del cloral de su alcoholato por medio del ácido sulfúrico fumante.

c) Separación fraccionada del cloral de los productos formados por reacciones laterales durante la clorinación y acidulación.

d) Recuperación de los subproductos: cloruro de hidrogeno y exceso de gas cloro; el primero se recupera como ácido clorhídrico y el segundo como hipoclorito de sodio.

## C L O R A L

El cloral fue descubierto por Liebig en 1832 con motivo de sus trabajos de investigación sobre la acción del cloro con el alcohol, dándole el nombre de cloral.

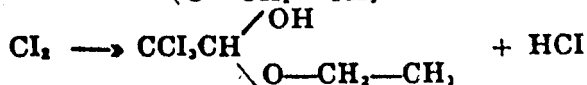
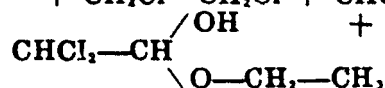
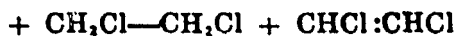
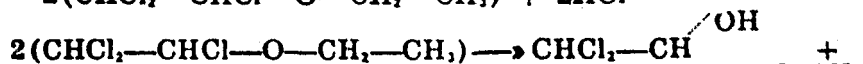
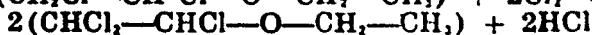
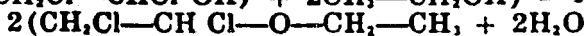
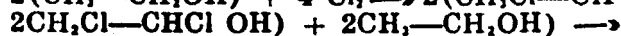
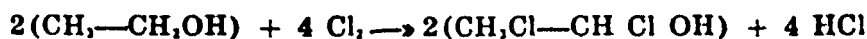
Las características del cloral son las siguientes: líquido incoloro, muy fluido, untuoso al tacto, de olor penetrante que produce lagrimeo, de sabor grasoso y cáustico. Su densidad es de 1.5183 a 0° C y de 1.502 a 18° C, hierve a 97° C y 760 mm Hg, funde a 57.5° C, se disuelve en alcohol y éter, a su vez es disolvente del cloro, bromo, yodo, azufre y fósforo, se descompone en presencia de cloruros anhidros de Fe, Al, etc. Cuando se conserva por largo tiempo en presencia de una pequeña cantidad de agua, o en contacto de ácido sulfúrico se forma un polímero llamado metacloral que es un polvo blanco, volatil

al aire, de olor étereo, insoluble en agua, éter y alcohol, el cual por la acción del calor regenera el cloral líquido entre 180-200° C.

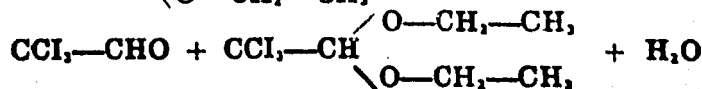
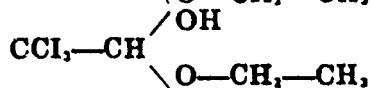
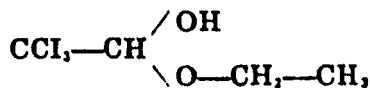
En medicina tiene muchas aplicaciones el cloral debido a que administrado en forma de hidrato y en pequeñas dosis provoca el sueño sin hacer desaparecer por completo la sensibilidad. En fuertes dosis es anestésico. En la industria se utiliza para la preparación del cloroformo.

### PREPARACION DEL CLORAL

Durante la preparación del cloral por acción directa del cloro sobre alcohol etílico líquido y en presencia de un catalizador (yodo metálico, limaduras de hierro, cloruro férrico, bromo o plomo) se cree que se forman los siguientes productos:

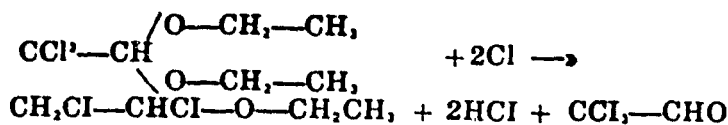


El alcoholato de cloral que es el principal de los productos finales resultantes de la acción del cloro sobre el alcohol, es tratado con ácido sulfúrico y deja en libertad al cloral, según la siguiente reacción:



Como se ve por la anterior reacción,, dos moléculas de alcoholato de cloral dan origen a una molécula de cloral, una de triclora-acetal y una de agua. La molécula de cloral es sacada del sistema por destilación fraccionada. La molécula de triclora-cetal es separada por sedimentación. El agua es arrastrada juntamente con el ácido sulfúrico.

Más adelante el triclora-acetal es reciclado al proceso en el tercer clorinador para reaccionar con el cloro y producir otra molécula de cloral y una molécula de éter diclorado, que es uno de los cuerpos formados en la segunda fase de cloración directa del alcohol. Como lo muestra la siguiente reacción:



Volviendo a la reacción básica, se ve que al mismo tiempo que se forma el alcoholato de cloral, se forman otros compuestos del cloro, entre los que se han encontrado además del cloruro de etileno y dicloroetileno: 1-1-2-tricloroetano, éter etílico del ácido dicloroacético, alcohol etílico triclorado y cloroformo.

## CLORACION DE ALCOHOL

Esta operación se lleva a cabo; bien por torres de reacción, o bien por tanques de reacción. Ambos procedimientos son adecuados para el caso y en lo sucesivo los llamaré clorinadores. En este caso voy a utilizar tres tanques reactores que serán numerados progresivamente asignando el número uno para aquel en el cual es alimentado alcohol, y el número tres para el que entrega "aceite clorinado". La reacción es catalizada por fierro disuelto en ácido clorhídrico; el alcohol y el catalizador siguen ambos una corriente en paralelo hasta el reactor número tres.

Los reactores están dispuestos en forma que el flujo del gas cloro sea en contracorriente con el alcohol y el catalizador.

Cuando el líquido del primer clorinador alcanza una densidad de 25° Be' se hace pasar al segundo, y en este deberá alcanzar 37-38° Be' para pasar al tercero, en el cual termina el proceso de cloración cuando la densidad del líquido alcanza 49° Be'.

Las densidades antes citadas son tomadas de la práctica, y se hace en la forma dicha para evitar una reacción violenta que desprende gran cantidad de calor. La cloración se hace por



pasos sucesivos que al mismo tiempo permitan aprovechar el calor generado en mantener la temperatura del líquido. Así como aumenta la densidad, aumenta el grado de cloración.

Las temperaturas de los clorinadores son controladas por termómetros y por serpentines de "Karbate" por los que se hace pasar vapor o agua según las indicaciones de los aparatos de control.

En el primer cuerpo es preciso mantener una temperatura entre 30-35° C, en el segundo 55-60° C, y en el tercero 90-95° C. La temperatura debe aumentarse gradualmente conforme avanza la cloración con el fin de ayudar a la reacción en su fase final; pero sin permitir la ebullición. El cloro gaseoso para el primer cuerpo es obtenido de la parte superior del condensador de reflujo del segundo cuerpo, el cual lo obtiene en igual forma del tercero. A éste último clorinador se le alimenta cloro directamente de los cilindros que lo contienen en estado líquido y también parte de la mezcla de cloro y ácido clorhídrico gaseoso que se desprende del primer clorinador.

La separación del cloro y ácido clorhídrico se lleva a cabo mediante lavado de los gases en agua, la cual disuelve el ácido dejando en libertad al cloro para ser reciclado al proceso o bien para ser recuperado como hipoclorito.

## **LIBERACION DEL CLORAL**

El líquido extraído del tercer clorinador tiene una densidad aproximada de 1.5; es de aspecto aceitoso, (ésto le ha valido el nombre de aceite clorado) está compuesto de cloral, alcoholato de cloral y otros derivados del cloro que ya fueron citados, además de una poca de materia resinosa. Este líquido es alimentado a un tanque que está equipado con borbotadores de aire comprimido. Este tanque es llamado acidulador por ser mezclados en él volúmenes iguales de aceite clorado y ácido sulfúrico de 96%. Es importante que la mezcla permanezca en éste tanque por lo menos una hora, a fin de que el ácido tenga suficiente tiempo de obrar sobre el alcoholato.

## **SEPARACION FRACCIONADA DEL CLORAL**

El aceite acidulado es enviado a dos columnas fraccionantes. En la primera son separados los productos de bajo punto de ebullición, los que son condensados y enviados a torres de recuperación para ser separados por medio de solventes adecuados. En ésta torre se usa una alta relación de reflujo.

La fracción no destilada que se recoge en la parte baja de

la columna, está formada en su mayor parte por cloral, mezclado con tricloroacetal, materia resinosa y una pequeñísima cantidad de productos de alto punto de ebullición. Esta mezcla es enviada a la segunda columna fraccionante que trabaja con una baja relación de reflujo. El producto de ésta columna es enviado a un tanque de almacenaje, situado entre las plantas de cloral y D. D. T.

La separación del cloral en la columna es casi total.

Del fondo de la columna es extraída una mezcla de ácido sulfúrico con materia orgánica carbonizada y tricloroacetal, la cual es descargada a una torre de decantación en donde se separa el ácido que es enviado a regeneración y el tricloroacetal que forma la capa superior es reciclado al proceso.

## RECUPERACION DE LOS SUBPRODUCTOS.

Tanto del último reactor como del acidulador y la primera columna fraccionante se desprenden mezclados: gas cloro que no reaccionó y ácido clorhídrico gaseoso formado durante la reacción del cloro con alcohol. Juntamente con éstos se desprenden algunos derivados orgánicos del cloro, y compuestos orgánicos de pocos carbonos que son gaseosos. Todos son aprovechados para la fabricación de productos secundarios.

Al través de una serie de tres torres de absorción se hacen pasar los gases antes mencionados, en la primera mediante un flujo en contra corriente se disuelven los compuestos orgánicos en clorobenzol (orto).

En la segunda torre se recupera el ácido clorhídrico por contacto con agua caliente que deja en libertad el cloro, el cual por último pasa a una tercer torre en contracorriente con lluvia de solución de sosa cáustica para formar hipoclorito de sodio en solución que luego pasa a proceso de concentración y cristalización.

## PREPARACION DEL CLOROBENCENO.

El clorobenceno es un derivado mono-alogenado del benceno. Es líquido incoloro que desprende un ligero olor a frutas, hierve a 132° C y 760 mm. Hg. funde a -45° C, su densidad a 20° C es de 1.106, tiene gran importancia en la industria, sobre todo en la preparación de colorantes.

La preparación del clorobenceno se llama a cabo en dos fases.

a) Cloración directa del benceno en presencia de cloruro

férrico y torneaduras de hierro; usadas como catalizador.

b) Purificación del benceno-monoclorado.

### **CLORACION DEL BENCENO.**

a) Para la cloración del benceno se hace pasar en contraflujo al través de una torre de absorción, o en un clorinador semejante a los usados en la preparación del cloral. La cantidad de benceno circulante deberá ser la doble de la calculada para la cantidad de cloro necesaria para la substitución de un átomo de hidrógeno por uno de cloro en el anillo bencénico. El hecho de circular doble cantidad de benceno es con el propósito de evitar en lo posible la formación de diclorobenceno. La temperatura del clorinador no deberá llegar al punto de ebullición y más bien se tenderá a mantenerla baja. De la parte baja de el aparato se recoge el producto clorinado.

### **PURIFICACION DEL CLOROBENCENO.**

b) Del clorinador sale una mezcla de benceno y clorobenceno, más una pequeña parte de diclorobenceno (5 a 10% con relación al monoclorobenceno). Esta mezcla va a una columna fraccionante para separar la fracción que destila entre 80-100° C y que está compuestas en su mayor parte de benceno, que luego de ser condensada es retornada nuevamente al clorinador para ser tratada nuevamente.

De la marmita que forma el fondo de la columna sale una mezcla de mono y dicloro-benceno, que pasa a una nueva columna rectificadora, en la que es recuperada de la parte superior la fracción que destila a 132° C, que consiste de mono clorobenceno puro, quedando en el fondo productos clorinados de más alto punto de ebullición.

El mono clorobenceno condensado es enviado al tanque de almacenamiento para ser usado en la planta del D. D. T.

También en éste proceso se desprenden considerables cantidades de gases: cloro y cloruro de hidrógeno, que son enviados a recuperación como supproductos juntamente con los de la planta del cloral.

### **PRODUCCION DEL D. D. T. (Proceso continuo de Brothman).**

Practicamente las materias primas para la producción del D. D. T. son: cloral, clorobenceno, y ácido sulfúrico fumante. El proceso incluye los siguientes pasos.

- a) Copulación de dos moléculas de clorobenceno con una de cloral.
- b) Separación y neutralización del licor crudo del D. D. T.
- c) Destilación al vacío para remover el solvente.
- d) Remoción por medio del aire del solvente remanente en la masa fundida del D. D. T.
- e) Enfriamiento, solidificación, pulverización, mezcla y empaque del producto.

## a) **C O P U L A C I O N .**

La copulación se lleva a cabo en tanques reactores como los utilizados para la clorinación. Los reactores son tres y trabajan en serie.

Al reactor número uno se le alimenta por medio de bombas medidoras: cloral, oleum, y clorobenceno; éste último en exceso.

Por medio de agitadores mecánicos se hace una distribución uniforme de la mezcla, y por medio de serpentines se mantiene la temperatura de reacción. En ésta reacción a más del 1-tricloro-2-2-bis (para cloroenil) etano que se forma en mayor cantidad, son formados los isómeros y polímeros correspondientes.

El paso de los reactantes al través de los reactores, (los tres reactores y siendo el agente de copulación el ácido sulfúrico fumante) debe hacerse en un tiempo de dos y media a tres horas, a fin de que la reacción se completa y produzca el máximo rendimiento.

## b) **S E P A R A C I O N Y N E U T R A L I Z A C I O N D E L L I C O R C R U D O D E L D . D . T .**

Al finalizar es extraída del último reactor una emulsión de color amarillo-verdoso, la cual es enviada a una torre de separación, en donde se activa la coalescencia por medio de un flujo suave y calor.

En la parte baja de la columna se separa la capa de mayor densidad, formado por oleum y pequeñas cantidades de clorobenceno sulfonado y cloral; ésta capa es enviada a tratamiento para recuperación del oleum que será reciclado.

En la parte alta de la columna se forma una capa oleosa, (dejando enfriar el aire ésta porción oleosa se solidifica en forma pastosa de color blanco grisáceo) que recibe el nombre de licor crudo de D. D. T.

Este licor engloba o arrastra algo de ácido sulfúrico y es

enviado a una segunda columna separadora, en donde por agitación mecánica y agua caliente se disuelve parte del ácido mezclado con el licor.

En ésta columna, parte del agua sigue flujo en paralelo y parte en contra flujo.

En la parte superior de ésta columna se separa la capa de agua con el ácido que disolvió y es sacada de ahí para el drenaje. En la parte inferior se separa la capa que contiene el D. D. T. todavía con parte del ácido que no fué removido por el agua.

En una tercera columna se verifica la neutralización del ácido que aun retiene el licor crudo por medio de solución de carbonato de sodio. Parte de ésta solución es alimentada por el lado de succión de la bomba juntamente con el licor; de tal manera que va en paralelo, y parte es alimentada directamente a la torre en un lugar más bajo que el de entrada del alimento, de manera tal que haya contraflujo.

La alimentación y descarga de la tercer torre se hace en la misma forma que en la segunda.

El licor neutralizado que viene de la capa inferior de la tercer torre retiene una pequeña cantidad de clorobenceno que está actuando como solvente. Este licor es pasado a una cuarta torre separadora en donde a la vez recibe un lavado con agua en condiciones semejantes a las que se aplican en la segunda torre; o sea parte del agua en paralelo y parte en contraflujo.

La temperatura en las tres últimas torres es mantenida sobre 225° F. a fin de evitar que el licor de D. D. T. que por ellas pasa se solidifique y cristalice.

### c) **DESTILACION AL VACIO PARA REMOVER EL SOLVENTE.**

En la última torre también se forman dos capas, la superior que es agua de lavados y la inferior que es licor de D.D.T. neutralizado. La primera es mandada al drenaje y la última va a un evaporador de simple efecto que trabaja a una presión absoluta de 35 mm. de Hg. y a una temperatura de 221° F.

El clorobenceno destilado es pasado a una cámara separadora, y luego por un condensador al vacío, después de condensado es enviado al tanque de almacenamiento.

El evaporador está dotado con un medio mecánico de agitación par ayudar a la remoción del solvente.

#### **d) REMOCION POR MEDIO DE AIRE DEL SOLVENTE REMANENTE EN LA MASA FUNDIDA DEL D.D.T.**

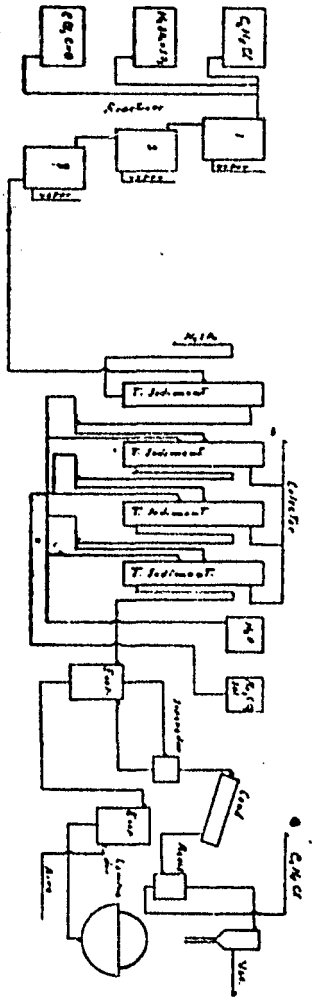
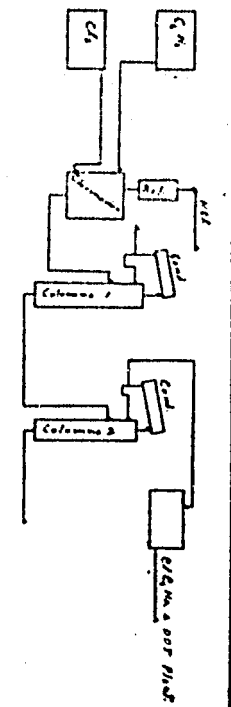
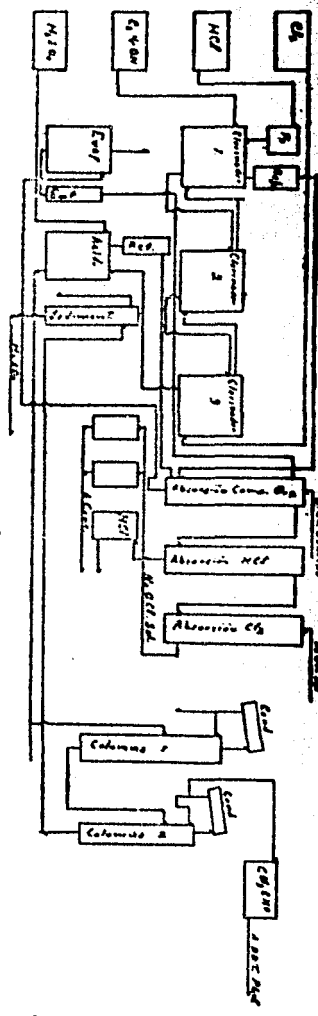
La masa fundida del D.D.T. que sale del evaporador, contiene una pequeña fracción del solvente, que se hace necesario remover por medio de aire caliente. Para ésto se hac pasar la masa a un sgundo cuerpo de evaporación semejante al anterior en construcción; pero diferente en su manera de operar, pues mientras que aquel trabaja al vacío, éste está equipado para hacer circular aire en contraflujo con el D.D.T. Hasta que la cantidad de solvente contenida en la masa sea aproximadamente de 0.32%. La temperatura debe ser un poco más alta que la de fusión.

#### **e) ENFRIAMIENTO, SOLIDIFICACIOT, PULVERIZACION, MEZCLA Y EMPAQUE.**

El D.D.T. fundido como sale del cuerpo donde se le trató por aire caliente, es vertido en una artesa de forma semi-cilíndrica, que se mantiene a la temperatura de fusión por medio de chaqueta de vapor. En ésta artesa está girando un cilindro o tambor a una velocidad baja; adecuada para que se forme en la superficie periférica una capa uniforme de la masa, que se solidifica cuando la temperatura baja a 186° F. y que es removida del cilindro por medio de una cuchilla.

Para enfriar el tambor se utiliza la circulación de gases refrigerantes. El D. D. T. una vez enfriado y solidificado, es llevado a un pulverizador, si es que se va a vender en forma de polvo pasará a un mezclador en donde se le agrega un tanto por ciento de material inerte; (generalmente talco) pero será tratado por solvente si es que se va a vender como solución.

El tipo de empaque será de acuerdo con el proceso anterior. Barricas de cartón o sacos de papel etc. o bien botellas y garrafones. Quedando en ésta forma listo para la venta.

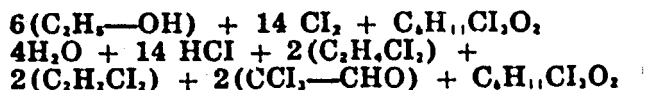


Diagramas cualitativos de flujo en las Plantas de: Cloral, Cloro-benceno y D. D. T.

## CALCULOS DE APARATOS EN LA PLANTA DEL CLORAL

Para calcular éstos aparatos y los de las otras plantas, voy a hacer uso de unidades del sistema inglés y del sistema métrico decimal.

La posible reacción cuantitativa de la cloración del alcohol es la que a continuación expongo. Considerando aquí la molécula de tricloroacetal que es separada del ácido sulfúrico por sedimentación, y que es reciclada al proceso para ser tratada con más cloro en el tercer clorinador.



En ésta reacción se ve que en ambos miembros de la ecuación hay una molécula de tricloroacetal. Completando así un ciclo.

Para la planta que me propongo diseñar voy a tomar como base una producción de 3,545 kilogramos de D.D.T. en 24 horas. O sea 10 kilos mols.

Una mol. de cloral entra en la oración de una mol. de D. D. T.

La relación de sus pesos moleculares es: 147.4/354.5; aproximadamente 41.6% del peso mol. del D. D.T. Así que teóricamente se necesitan 1,474 kilos de cloral por 24 horas de trabajo; pero como la reacción de copulación no es de 100%; sino

solamente 95.5%, luego:  $\frac{1,474 \times 100}{95.5} = 1,544$  kgs. de cloral

se deben producir en 24 horas, aproximadamente 43.6% del peso del D. D. T.

Por otra parte, la posible reacción cuantitativa muestra que por cada seis mols. de alcohol, 14 de cloro, más una mol. de tricloroacetal que se recicla de la primera torre de separación; son producidas 4 mols. de agua, 14 de ácido clorhídrico, 2 de cloruro de etileno, 2 de dicloroetileno, 2 de cloral, y una de



tricloroacetal. En realidad se forman también otros compuestos que ya cite al tratar de la preparación del cloral.

Por los motivos expuestos en párrafo anterior, para los cálculos voy a considerar que la producción de cloral es de 75 por ciento de lo teórico aproximadamente.

276 kgs. de alcohol; que es el peso de 6 K.—mol., producen 294.8 kgs. de cloral; peso de 2 K.—mos. (aquí tomo como base para los cálculos el peso del alcohol únicamente).  
obtenido.

$$\text{Ahora practicamente } \frac{294.8 \times 75}{100} = 221.1 \text{ kgs. de cloral}$$

$$\text{Luego con relación a 100 de peso del alcohol: } \frac{221.1 \times 100}{276} = 80.1\%$$

Voy a considerar que únicamente produce 80%. Así que para producir 1,544 kgs. se deben alimentar a los clorinadores  $1.544 \times 100$

$$\frac{80}{80} = 1930 \text{ K. de alcohol en 24 horas.}$$

La densidad del alcohol es 0.79 a 20°/4°, luego:

$$V = \frac{1,930}{0.79} = 2,443 \text{ lts.}$$

## CLORINADORES.

Como el gas cloro reacciona con el alcohol y forma un compuesto estable, la única resistencia que hay para la difusión del gas en el líquido es la película del líquido que engloba a la burbuja del gas; pero como ésta se va desplazando a la parte superior del cuerpo del líquido, va encontrando a su paso líquido fresco, y por tanto disminuye la formación la película en derredor de la burbuja, en la cual la concentración del gas es muy grande en comparación con la concentración del gas en el líquido que la rodea. Además como en éste caso el gas está reaccionando y no se está disolviendo, la concentración del gas en la película del líquido no llega a alcanzar el punto de equilibrio y por tal motivo siempre hay un gradiente de presión de la fase gaseosa a la fase líquida; aún cuando se haya completado la substitución de los tres átomos de hidrógeno por tres de cloro en la molécula del alcohol. Esto se debe a que una vez formado el cloral, comienza a disolver al cloro.

Por lo dicho en el anterior párrafo; para el proceso de cloración voy a utilizar tanques cilíndricos verticales, equipados con borbotadores que distribuyan el gas al través de toda la masa del líquido en forma de pequeñas burbujas, siendo suficiente para que los clorinadores tengan un volumen tal que puedan contener dos veces la cantidad de alcohol que se pretende alimentar en las 24 horas; con objeto de que el gas encuentre suficiente espacio de reacción, más un espacio libre para el desprendimiento de gases.

El alcohol alimentado por 24 horas es:	2,443 lts.
Volúmen del clorinador,	2,443 x 2...4,886
Espacio para gases	..... 414
<b>Total</b>	<b>..... 5,300</b> <b>lts.</b>

Los dos primeros reactores o clorinadores tendrán volúmenes iguales. El tercero debe tener un volúmen mayor, puesto que recibe como reflujo un volúmen aproximado de 2,000 lts. de tricloroacetal y además la cantidad de gas para la reacción y el aire para ayudar a la agitación, sobre esto hay que tomar en cuenta que en éste último cuerpo la temperatura se acerca al punto de ebullición, y por tanto el volumen de gases en el espacio libre es mayor. Así pues se hace necesario aumentar el cupo en 3,000 lts. sobre los anteriores. Luego tendrá éste cuerpo un volumen de 8,300 lts.

Los dos primeros reactores tendrán un diámetro interno de 1.50 mts. por 4.50 mts. de altura. Construidos con placas de acero y cubiertos interiormente con una capa de "piroflex" de 0.375 pulgadas de espesor, y recubiertos con una capa de 4.5 pulgadas de ladrillo inerte a los ácidos. Además de los borbotadores tienen serpentines para controlar la temperatura. En el primer clorinador se hace necesario un separador o un condensador de reflujo en la salida de los gases, a fin de evitar fugas de líquido.

## ACIDULADOR.

Este aparato es también un tanque cilíndrico, vertical, construido como los anteriores reactores, con capacidad volumétrica suficiente para contener el flujo de 10 horas de trabajo, más un volumen igual para el ácido sulfúrico que se habrá de agregar, más un tercer volumen libre igual a los anteriores para el

desprendimiento de gases y vapores. Estos últimos son condensados y refluados mediante un condensador.

El flujo de 10 horas de trabajo es: 2,443

$$\frac{\quad}{24} \times 10 = 1,020 \text{ lts.}$$

Volúmen del acidulador.  $1,020 \times 3 = 3,060 \text{ lts.}$

Este tanque tendrá un diámetro interno de un metro/; por tres metros y noventa centímetros de altura.

### COLUMNAS FRACCIONANTES.

Ateniéndome a la reacción cuantitativa; hago el siguiente balance:

Por el lado de los reactantes:

Kgs. de alcohol . . . . .	276
„ de cloro . . . . .	994
„ de tricloroacetal . . . . .	221.7
„ Totales . . . . .	<u>1491.7</u>

Por el lado de los productos:

Kgs. de cloruro de etileno . . . . .	198
„ de diclor-etileno . . . . .	194
„ de agua . . . . .	72
„ de ácido clorhídrico . . . . .	511
„ de cloral . . . . .	221.1
„ de tricloroacetal . . . . .	221.7
„ de productos no determinados.	73.9
„ Totales . . . . .	<u>1,491.7</u>

Tomando como base para los cálculos de las siguientes operaciones de los procesos unitarios; la relación de los productos de los reactores con el peso del alcohol, encuentro las proporciones siguientes:

Para alimentar a los clorinadores por 24 horas.

Kgs. de alcohol . . . . .	1,930
„ de cloro . . . . .	6,950.1
„ de tricloroacetal . . . . .	1,550.3
„ Totales . . . . .	<u>10,430.4</u>

Producen los clorinadores por 24 horas:

Kgs. de cloruro de etileno.....	1,385
„ de diclor-etileno ... ..	1,357
„ de agua ... ..	504
„ de ácido clorhídrico .. . . .	3,573.3
„ de cloral ... ..	1,544
„ de tricloracetal ... ..	1,550.8
„ de no determinados ... ..	516.8
„ Totales ... ..	<u>10,430.4</u>

El ácido clorhídrico, el diclor-etileno y los demás productos no determinados, que en la casi totalidad son de bajo punto de ebullición, son eliminados del cuerpo del líquido en el acidulador; así que el líquido que sale de éste aparato está formado por:

Kgs. de cloruro de etileno ... ..	1,385
„ de agua ... ..	504
„ de cloral ... ..	1,544
„ de tricloracetal ... ..	1,550.3
„ Totales. ... ..	<u>4,983.3</u>

A ésto se suman los kgs. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ... 4,519.6

Total de mezcla en kgs. ... .. 9,502.9

Para calcular la primera torre voy a considerar que únicamente hay dos componentes volátiles, el cloruro de etileno que hierve a 84° C. y el cloral que hierve a 98° C. Ambos considerados a 760 mm. Hg.; los demás productos componente tienen puntos de ebullición más altos; el tricloracetal hierve a 197° C. y el ácido sulfúrico diluído con el agua de la reacción hierve a 225° C. a la presión standar. Así que prácticamente no entran en la fase vapor.

Debido a que no encontré tablas de tensiones de vapor en las cuales estuvieran anotadas las correspondientes al cloruro de etileno, calculé éstas por la ecuación de Clausius-Clapeyron, tomando diferencias de temperatura de cinco en cinco grados y considerando que el calor latente de vaporización se mantiene constante.

Ecuación de Clausius-Clapeyron;  $\log. \frac{P}{P_o} = \frac{Lv}{2.303 R} \left( \frac{I}{T_o} - \frac{I}{T} \right)$

Las presiones de vapor del cloral las tomé del manual de J. H. Perry.

Temperatura C°.	Cloruro de etileno.	Cloral.
80.9	700	.....
84.0	760	.....
84.8	775.2	500
90.0	920.0	600
95.0	1,081.0	700
98.0	.....	760

Con éstos datos tracé el diagrama de las presiones parciales de los componentes de la mezcla.

Para trazar el diagrama de puntos de ebullición, consideré que los componentes siguen la ley de Raoult. y encontré los siguientes valores para el componente más volátil.

Temperatura C°.	X.	Y.
84.5	0.940	0.9583
90.0	0.500	0.6050
94.5	0.155	0.2250

Puesto que únicamente considero los componentes volátiles de la mezcla que entra en la torre. Tengo para destilar en 24 horas 1,385 kgs. de cloruro de etileno y 1,544 kgs. de cloral, que hacen un total de 2,929 kgs. con un promedio de 47.3% de cloruro y 52.7% de cloral.

Balance de cloruro de etileno:

$$\text{Peso de la mezcla que entra como alimento. } 2,929 = D + W$$

$$2,929 \times 0.473 = 0.98 D + 0.02 W$$

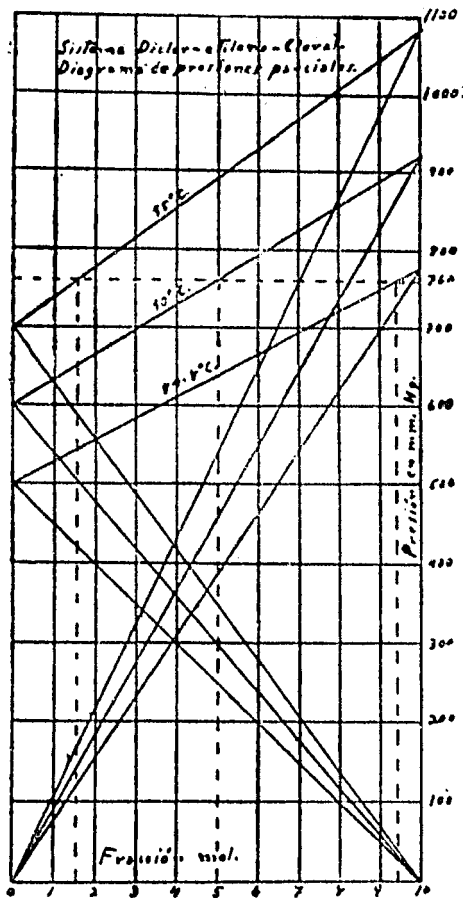
$$\text{De donde se deduce que: } D = 1,382.125$$

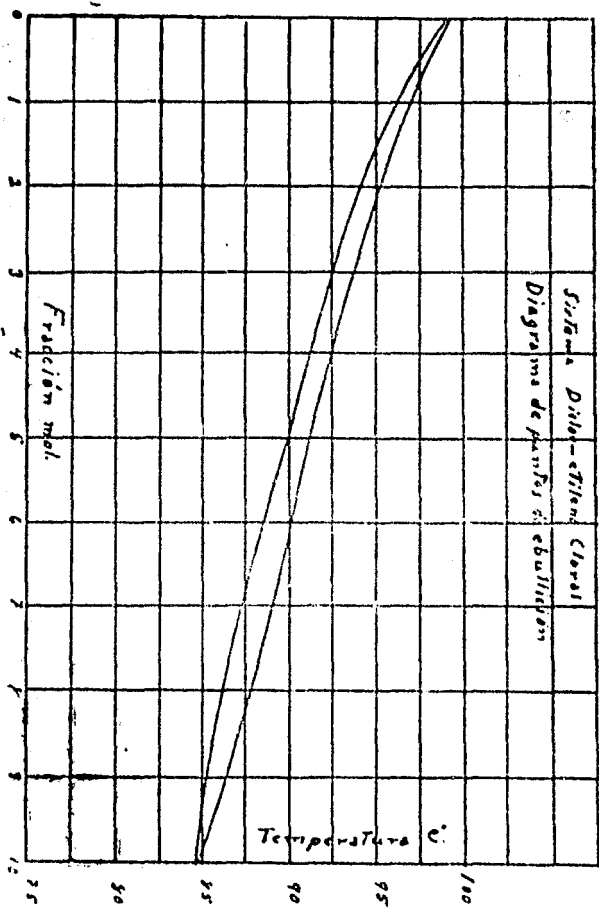
$$W = 1,546.875$$

Ahora para fijar la composición del alimento en fracciones de mol.

47.3/99	=	0.478	mol.	cloruro
52.71/47.4	=	0.857	„	cloral
		<u>0.835</u>	„	total

$$X_f = \frac{0.478}{0.835} = 0.572$$





Producto:

$$\begin{array}{rcl} 98/99 & = & 0.9898 \quad \text{mol. cloruro} \\ 2/147.4 & = & 0.01357 \quad \text{,, cloral} \\ \hline & & 1.00337 \quad \text{,, total} \end{array}$$

$$X_d = \frac{0.9898}{1.00337} = 0.9865$$

Residuo:

$$\begin{array}{rcl} 1.79/99 & = & 0.018 \quad \text{mol. cloruro} \\ 98.21/147.4 & = & 0.666 \quad \text{,, cloral} \\ \hline & & 0.684 \quad \text{,, total} \end{array}$$

$$X_w = \frac{0.013}{0.835} = 0.026$$

Todos estos valores están marcados en el diagrama de equilibrio.

Para trazar la línea q, encuentro que el peso molecular promedio del alimento, es de 119.7.

El calor específico de la mezcla es de 0.278 cal./g.

El calor específico de la mezcla en gramos mol. es:  $119.7 \times 0.278 = 33.27$  cal./grado C.

El punto de ebullición del alimento es: 89° C. y el alimento entra a 60° C. Así que para convertir una gmo. mol. en vapor saturado consumirá:

Calor sensible.....	33.27 x (89-60) =	965 cal.
„ latente de vaporización.....		9,123 „
	Total.....	10,088 „

$$\text{El valor de } q. = \frac{10,088}{9,123} = 1.105.$$

$$\text{La pendiente de la línea } q. = \frac{1.105}{1.105 - 1} = 10.52$$

Voy a considerar un reflujo de 7.9 mols./ mol. de producto; que es aproximadamente dos veces el reflujo mínimo con el cual podría trabajar la columna.

$$\text{El Valor de } Y: \frac{X_d}{R + I} = \frac{0.9865}{8.9} = 0.1107$$

En éste punto corta la línea operante de la parte alta de la columna, al eje de las Y.



La línea operante de la parte baja de la columna, parte del punto  $X_w = 0.0026$  hasta la intersección de la línea  $q$ , con la línea operante alta.

La densidad de los vapores de la mezcla es aproximadamente de 5.3857 con relación al aire.

El volumen producido por una mol. de alimento es 22,417 lts. Me refiero a una kilo mol.

$$\text{Mols. alimentadas en 24 hs. } \frac{2,929}{119.7} = 24.469.$$

Mols. alimentadas por hora  $24.468/24 = 1.02$

Los volúmenes están dados a la temperatura de ebullición y a presión de 760 mm. de Hg.

Como el reflujo es de 7.9 mols./mol. de producto; para destilar una mol. tengo que evaporar 8.9 mols.

Mols. evaporadas por hora  $8.9 \times 1.02 = 9.078$

Volumen del vapor producido por hora  $9.087 \times 22,417 = 203,500$  lts.

En pies cúbicos este valor es  $203,500/28.32 = 7,186$ .

En las columnas empacadas, la velocidad de vapor recomendada por los investigadores varía entre 0.15 y 2 pies por segundo.

Dentro de los límites citados, la altura equivalente de la placa teórica H. E. T. P. varía como la 0.2 potencia de la velocidad del vapor.

Dando a la columna un diámetro de 1.6 pies, el área de  $7,186$

la sección será de 2 pies. Y la velocidad igual a  $\frac{3,600 \times 2}{7,186} = 0.998$  pies/seg.; la cual está dentro de los límites aconsejables.

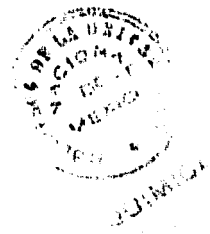
La relación del diámetro de la torre, al del material de empaque es de 10:1 o 8:1. Por tal motivo voy a usar como empaque anillos de porcelana de dos pulgadas de diámetro por dos pulgadas de altura.

El valor H. E. T. P. será:  $0.998^{0.2} = \log 0.998 \times 0.2 = 0.9996$  pies.

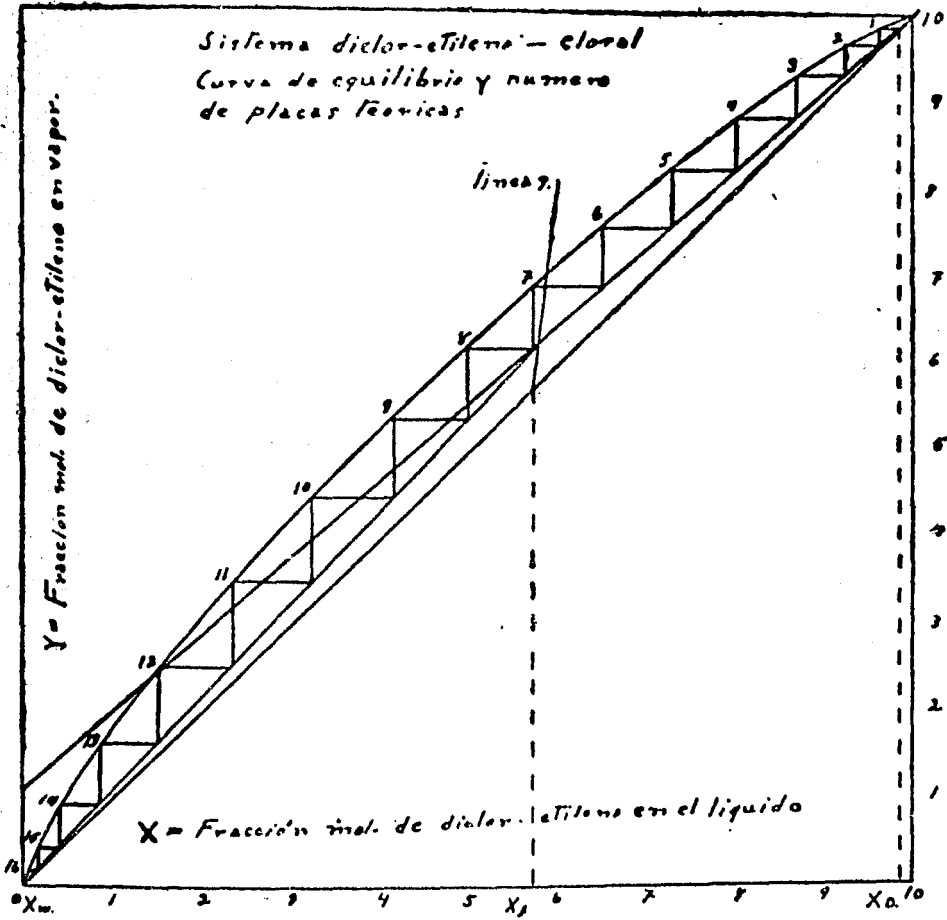
Por el diagrama encuentro que la columna requiere 16 placas teóricas.

Por lo tanto la altura del empaque es:  $16 \times 0.9996 = 15.9936$  pies.

El empaque estará repartido en cuatro secciones iguales de 4 pies de altura cada una, y entre sección y sección se colocará una placa de distribución con el propósito de que el reflujo mantenga húmedas las paredes del material de em-



Sistema diclor-etileno - cloral  
 Curva de equilibrio y numero  
 de placas teoricas



paque, y evite la canalización en solo parte de la sección transversal de la torre.

La entrada del alimento se hará entre las secciones segunda y tercera.

La altura de la torre será de 24 pies. distribuida en la siguiente forma.

De la salida del producto a la parte superior de la sección .....	2,	Pies
Altura de la sección 1.....	4'	"
Espacio entre una y otra sección.....	1'	"
Segunda sección.....	4'	"
Espacio entre las secciones 2a. y tercera	2'	"
Tercera sección.....	4'	"
Espacio entre las secciones 3a. y 4a....	1'	"
Cuarta sección.....	4'	"
Espacio entre la 4a. sección y la marmita	2'	"
Total.....	24'	

Para la destilación del cloral, el residuo de la primera columna fraccionante es enviado a una segunda torre; en la cual se separan, el cloral como producto y como residuo el tricloroacetal.

Las presiones de vapor de tricloroacetal fueron calculadas por la ecuación de Clapeyron, y las del cloral se tomaron del manual de Ingeniería Química de J. H. Perry. Ajustándolas, ambas presiones a las temperaturas que cito en la tabla que a continuación doy. Por la misma ecuación de Clapeyron, y considerando que el calor latente de vaporización se mantiene constante.

Presiones de vapor en mm. de Hg.

Temperatura C°.	Cloral.	Tricloroacetal.
98.	760	.....
100.	790	125.5
110.	1,045	186.0
120.	1,360	248.0
130.	1,760	296.0
140.	2,330	361.0
150.	2,800	410.0
160.	3,475	473.
170.	.....	543.
180.2	.....	620.
187.	.....	672.5
197.	.....	760.

Con estos valores está trazado el diagrama de las presiones parciales. Para trazar el diagrama de puntos de ebullición, tengo los siguientes valores: considerando que los componentes siguen la ley de Raoult.

Temperatura C°.	X.	Y.
99.5	0.95	0.988
110.0	0.665	0.915
120.0	0.460	0.823
130.0	0.315	0.729
140.0	0.205	0.628
150.0	0.145	0.834

Para calcular ésta segunda columna tengo una mezcla de los siguientes componentes 1517 kgs. de cloral, (en la anterior destilación se perdieron aproximadamente 27 kilos) y 1,550.3 kgs. de tricloroacetal que hacen un total de 3,067.3 kgs. con una composición promedia de 49.5% de cloral y 50.5% de tricloroacetal, aproximadamente.

Balance de cloral.

$$\begin{aligned} \text{Peso del alimento.} \quad & 3,067.3 = D + W \\ & 3,067.3 \times 0.495 = 0.99 D + 0.01 W \\ \text{De donde.} \quad & D = 1,518 \\ & W = 1,549.3 \end{aligned}$$

Composición del alimento en fracciones mol.

$$\begin{array}{rcl} 49.5/147.4 = 0.3358 & \text{mol. cloral} & \\ 50.5/221.7 = 0.2277 & \text{,, tricloroacetal} & \\ \hline & 0.5635 & \text{,, Total} \end{array}$$

$$X_f = \frac{0.3358}{0.5635} = 0.579$$

Composición del producto.

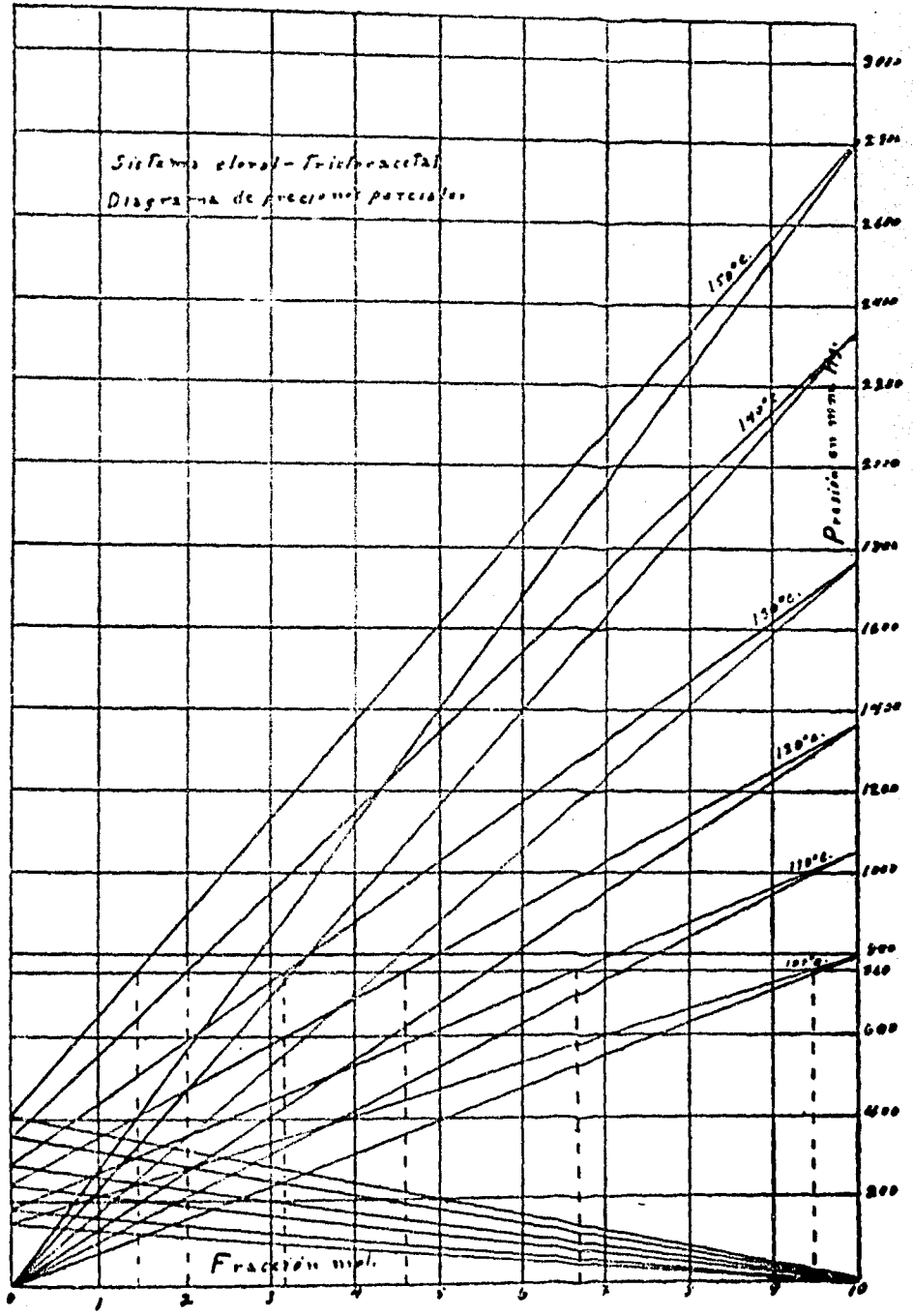
$$\begin{array}{rcl} 99/147.4 = 0.6716 & \text{,, cloral} & \\ 1/221.7 = 0.0045 & \text{,, tricloroacetal} & \\ \hline & 0.6761 & \text{,, total} \end{array}$$

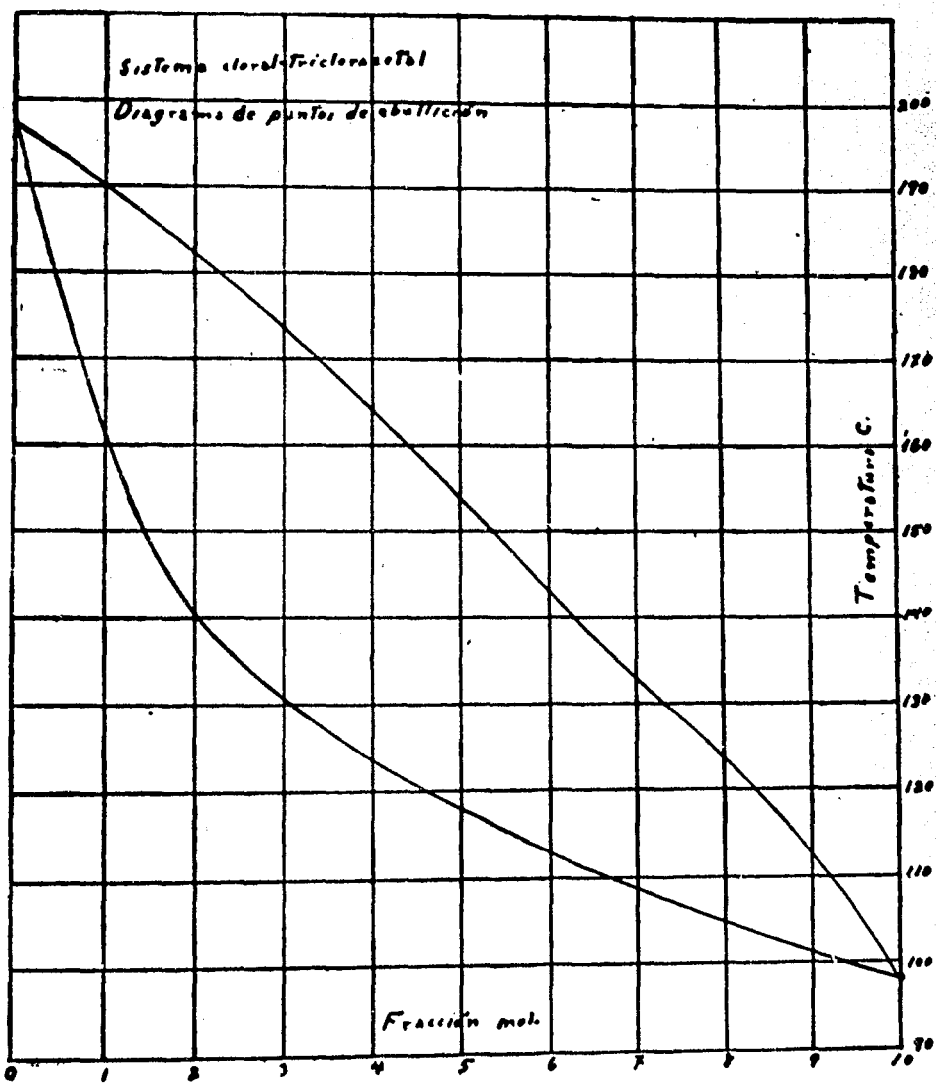
$$X_d = \frac{0.6716}{0.6761} = 0.9933$$

Composición de residuo.

$$\begin{array}{rcl} 1/147.4 = 0.0068 & \text{,, cloral} & \\ 99/221.7 = 0.4462 & \text{,, tricloroacetal} & \\ \hline & 0.4530 & \text{,, total} \end{array}$$

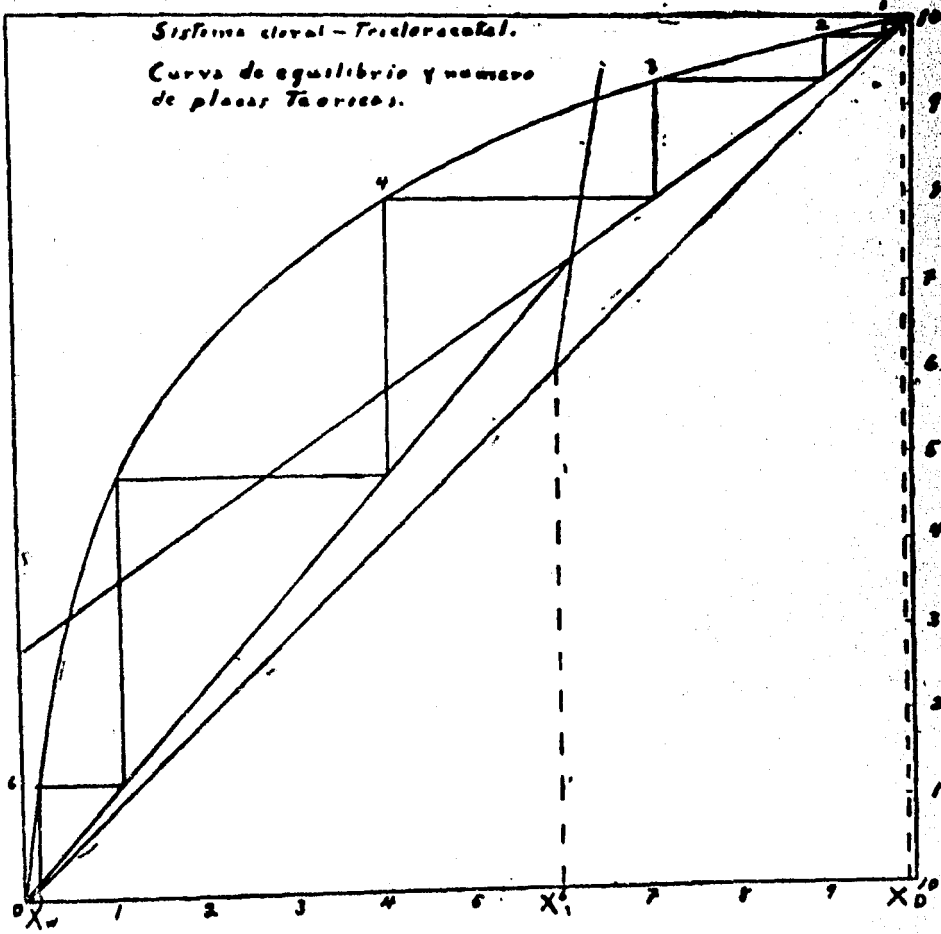
Sistema etanol - Fructosacetal  
Diagrama de presiones parciales







*Sistema elevat - Tricloracetal.*  
*Curva de equilibrio y número*  
*de placas Teóricas.*



$$X_w = \frac{0.0068}{0.4530} = 0.015$$

Todos estos valores están marcados en el correspondiente diagrama de equilibrio.

El alimento entra a 84° C. y tiene un calor específico de 0.24 g. cal./c°.

El peso medio molecular del alimento es: 177.15.

El punto de ebullición es de 113 C.

Para convertir una mol. de alimento en vapor saturado se consume:

Calor sensible	42.52 x (113-84) =	1,233 cal.
Calor latente de vaporización		6,660 "

Total.....		<u>7,893 cal.</u>
------------	--	-------------------

El valor de la línea q. es:	7,893	= 1.185
	<u>6,660</u>	
	1.185	

La pendiente de la línea q	<u>1.185 — 1</u>	= 6.40
	6.40	

Dadas las características de los componentes de la mezcla, la relación será de 2.5 mols. por mol. de producto.

El valor de Y es:	0.9933	= 0.283
	<u>2.5 + 1</u>	

Mols. alimentadas por 24 horas	3,067.3	= 17.313
	<u>177.15</u>	

Mols. alimentadas por hora.	17.313	= 0.722
	<u>24</u>	

Puesto que el reflujo es de 2.5 mols. por mol. de producto, para destilar una mol. de producto tengo que evaporar 3.5 mols.

El volumen de vapor producido por hora es: 0.722 x 22,417 x 3.5 = 56,650 lts.

En pies cúbicos: 56,650/28.32 = 2,000

Pies cúbicos por segundo: 2,000/3,600 = 0.555

Dando a la columna un diámetro interno de 0.85 pies, el área de la sección será de 0.567 pies, y la velocidad lineal del vapor de 0.98 pies.

Velocidad que está dentro de los límites correctos.

El valor H. E. T. P. será 0.98<sup>0.2</sup> = log. 0.98 x 0.2 = 0.9960 pies de empaque por placa teórica.



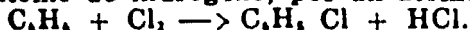
Por el diagrama encuentro que la columna requiere 6 placas teóricas, y por tanto la altura de el empaque en la columna será:  $6 \times 0.996 = 5.98$  pies.

El empaque estará repartido en dos secciones de tres pies de altura cada una. Entre estas dos secciones se hará la entrada del alimento que caerá sobre una placa de distribución que mantendrá igualmente húmeda toda la superficie del empaque.

La altura de la torre será de 12 pies; dejando un espacio de dos pies de altura entre la parte superior de la columna y la primera sección, y otro espacio de dos pies entre las dos secciones, más un tercer espacio de dos pies entre la segunda sección y la marmita.

### **CALCULOS DE APARATOS EN LA PLANTA DEL MONOCLOROBENCENO.**

La cloración del benceno es llevada a cabo por la sustitución de un átomo de hidrógeno, por un átomo de cloro.



Para la formación de una molécula de D. D. T. se requieren dos moléculas de monoclorobenceno. La relación de pesos es:  $225/354.5 = 63.46\%$  de m-clorobenceno aproximadamente, por peso de una mol. de D. D. T.

Teóricamente se necesitan 2,250 Kgs. de m-clorobenceno por 24 horas de trabajo. Hay que considerar además que una pequeña parte de éste cuerpo se vá en forma de solvente y no es recuperado. Por tal motivo voy a considerar un gasto diario de 2,500 Kgs.

Por las razones expuestas al tratar la cloración del alcohol, y además para evitar en cuanto sea posible la formación de diclorobenceno. Voy a utilizar para la cloración del benceno un clorinador semejante a los anteriores.

Por la ecuación se ve que por cada 78 kgs. de benceno, más 71 kgs. de cloro, se producen 112.5 kgs. de m-clorobenceno, y 36.5 de ácido clorhídrico.

En la practica se ve que siempre hay formación de diclorobenceno, en proporción de 5 a 10 % del peso del monoclorobenceno. Para evitar que la formación de diclorobenceno pase de éste límite, se hace circular doble cantidad de benceno de la calculada. Así que 156 kgs. de benceno, más 76.43 kgs. de cloro producen; 112.5 kgs. de monoclorobenceno, 11.25 kgs. de diclorobenceno, 42.086 kgs. de ácido clorhídrico, y 66.594 kgs. de benceno sin reaccionar.

Para tener una producción de 2,500 kgs. de monoclorobenceno en 24 horas tengo que alimentar al clorinador:

Benceno . . . . .	3,466	kgs.
Cloro . . . . .	1,690	"

Total	5,156	"
-------	-------	---

Produce el clorinador:

Monoclorobenceno . . . . .	2,500	kgs.
Diclorobenceno . . . . .	250	"
Benceno sin reaccionar . . . . .	1,471	"
Acido clorhídrico . . . . .	935	"

Total	5,156	"
-------	-------	---

La densidad del benceno a 20<sup>o</sup>/4 C. es: 0.873.

Volumen del benceno alimentado en 24 horas:

$$3,466 / 0.873 = 3,970.2 \text{ lts.}$$

El volumen del clorinador será.

Volumen para líquido . . . . .	3,970.2	lts.
--------------------------------	---------	------

Volumen para gases . . . . .	2,029.8	"
------------------------------	---------	---

Tota . . . . .	6,000.0	"
----------------	---------	---

Será éste un tanque vertical, con diámetro interno de 1.25 mts. y con altura de 4.90 mts. La construcción será como la de los anteriores clorinadores.

Columna fraccionadora para la recuperación del benceno.

Las presiones de vapor de los componentes son ajustadas igualmente como las anteriores. Por medio de la ecuación de Clapeyron:

Temperatura C'.	Benceno.	Monoclorobenceno.
80.6	760	.....
85.0	877	164.6
90.0	1,016	200.0
100.0	1,344	300.0
110.0	1,748	400.0
120.0	2,250	535.0
130.0	.....	760.0

Para trazar el diagrama de puntos de ebullición, tengo los siguientes valores. Considerando también que se cumpla la ley de Raoult.

Temperatura C'.	X.	Y.
85.0	0.835	0.964
90.0	0.685	0.915
100.0	0.440	0.778
110.0	0.265	0.610
120.0	0.130	0.385

Para calcular esta columna voy a considerar como componentes volátiles el benceno y el monoclorobenceno. Así que la mezcla considerada estará formada por 2,500 kgs. de monoclorobenceno y 1,471.43 kgs. de benceno que hacen un total de 3,971.43 kg. que pasarán en 24 horas. La composición media aproximada será de 68% de monoclorobenceno y 37% de benceno.

Balance de benceno.  $3,971.43 = D + W$   
 $3,971.43 \times 0.37 = 0.98 D + 0.02 W$   
 De donde.  $D = 1,447.8$   
 $W = 2,523.6$

Composición del alimento en fracciones mol.

37/78	= 0.474	mol. benceno
63/112.5	= 0.560	,, monoclorobenceno
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	,, total
	1.034	

$$X_f = \frac{0.474}{1.034} = 0.458$$

Composición del producto. (98% de benceno aproximadamente)

98/78	= 1.256	mol. benceno
2/112.5	= 0.0177	,, monoclorobenceno
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	,, total
	1.2737	

$$X_d = \frac{1.256}{1.2737} = 0.986$$

Composición del residuo.

1.2/78	= 0.0153	mol. benceno
98.8/112.5	= 0.876	,, monoclorobenceno
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	,, total
	0.8913	

$$X_w = \frac{0.0153}{0.8913} = 0.0172$$

Estos valores están marcados en el correspondiente diagrama de equilibrio.

El peso medio molecular del alimento es: 96.71.

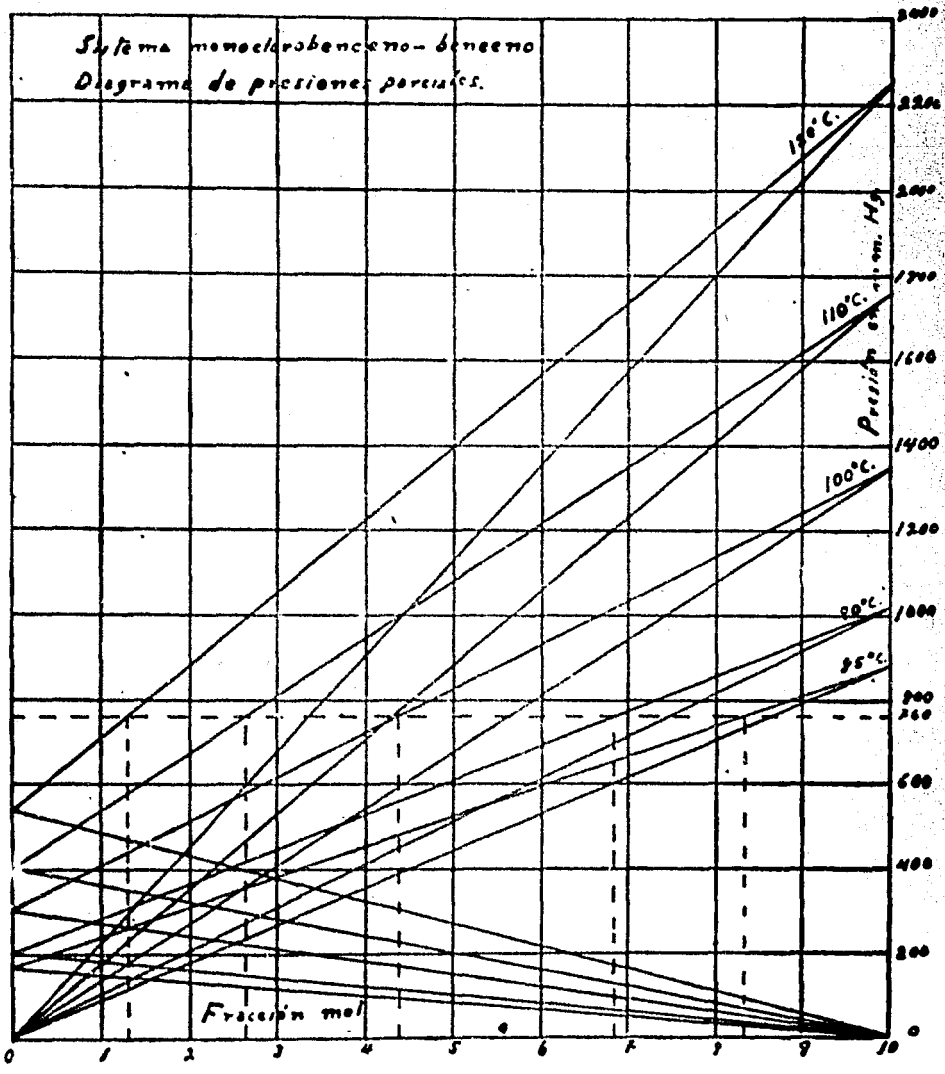
El calor específico de la mezcla es. 0.365 cal./gmo. x C°.

El punto de ebullición del alimento es de 99° C.

El alimento entra a 90° C.

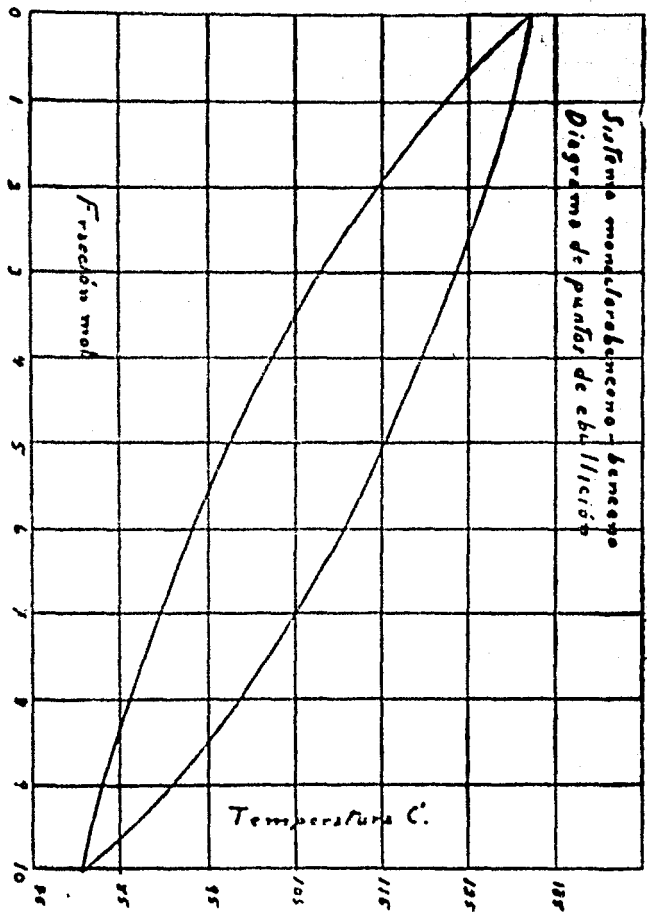
Para convertir una mol. en vapor saturado consumirá.

Calor sensible..... 35.3 (99-90) = 318 cal.



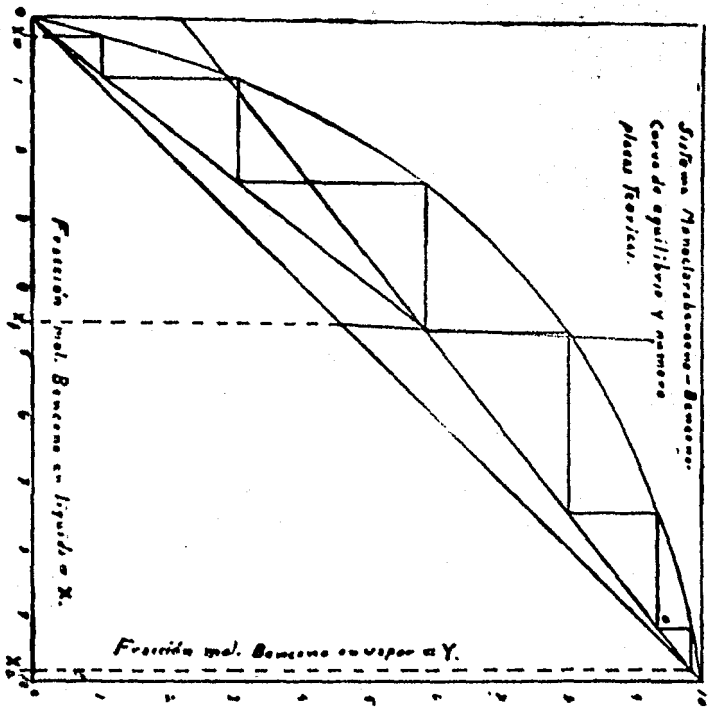


JIMICA





JIMICA



Calor latente de vaporización 8,178 "

Total

8,496 "

El valor de q es:  $8,496/8,178 = 1.038$ .

La pendiente de q es: 1.038

$$\frac{\quad}{1.038 - 1} = 27.31$$

Voy a considerar un reflujo de 3.5 mola. por mol. de producto, que es aproximadamente 3.88 veces el mínimo.

El valor de Y es 0.986

$$\frac{3.5 + 1}{\quad} = 0.219$$

Mols. alimentadas por 24 horas  $3,971.43/96.71 = 41.065$

Mols. alimentadas por hora 1.711

Volumen del vapor producido por hora:

$$1.711 \times 22,417 \times 4.5 = 172,600 \text{ lt.}$$

En pies cúbicos  $172,600/28,32 = 6,100$

En piec cúbicos por segundo  $6,100/3,600 = 1.695$

Dando a la columna un diámetro de 1.69 pies, de diámetro interno, la sección será de 2,25 pies cuadrados. Y la velocidad lineal del vapor será de 0.756 pies por segundo.

El vapor H.E.T.P. será  $0.756^{0.2} = \log. 0.756 \times 0.2 = 0.945$  pies de empaque por placa teórica.

El diagrama correspondiente muestra 6 placas teóricas. La altura del empaque por lo tanto será de 5.67 pies. Estará repartido en dos secciones iguales, con un espacio de dos pies de altura entre ellas y en éste estará localisada la entrada del alimento.

La altura será de 12, pies; distribuida como las anteriores.

El residuo de ésta columna será enviado a una segunda columna para la separación del monoclorobenceno.

La composición de la mezcla es de 2,471 kgs, de monoclorobenceno y 250 kgs. de diclorobenceno; siendo en total 2,721 kgs. con un 90.8 % de monoclorobenceno y 9.2 de diclorobenceno aproximadamente.

Balance de monoclorobenceno.  $2,721 = D + W$

$$2,721 \times 0.908 = 0.98 D + 0.02 W$$

De donde.  $D = 2,516.84$

$$W = 204.16$$

Composición del alimento en fracciones mol.

$90.8/112.5 = 0.8080$  mol. monoclorobenceno

$9.2/147 = 0.0625$  „ diclorobenceno

$0.8705$  „ total

$Xf = 0.8080/0.8705 = 0.928$

**Composición del producto:**

98/112.5 = 0.8710	mol. monoclorobenceno
2/147 = 0.0136	„ diclorobenceno
<hr/>	
0.8846	

$$X_d = \frac{.8710}{.8846} = 0.9846$$

**Composición del residuo.**

2/112.5 = 0.0177	mol. monoclorobenceno
98/147 = 0.6666	„ diclorobenceno
<hr/>	
0.6843	„ total

$$X_w = 0.0177/0.6843 = 0.0258$$

Presiones de vapor de los componentes del sistema monoclorobenceno diclorobenceno, ajustadas por la ecuación de Clapeyron.

**Presión en mm. Mg.**

Temperatura C	monoclorobenceno	diclorobenceno
132	760	.....
142	988	233.6
150	1,209	303.
160	1,533	417.3
170	1,934	570.
180.3	.....	760.

Para trazar el diagrama de puntos de abullición tengo los siguientes valores. Considerando valida la ley de Raoult.

Temperatura C	X	Y
142.	0.700	0.910
150.	0.510	0.811
160.	0.310	0.625
170.	0.140	0.356

En ésta columna voy a considerar que el alimento entra a la temperatura de ebullición.

Usando un reflujo de 3 mols. por mol de producto, el valor de Y es.  $0.9846/3 + 1 = 0.246$

El peso medio molecular. 114.96

Mols. alimentadas en 24 horas  $2,721/114.96 = 23.7$

Mols. alimentadas por hora.  $23.7/24 = 0.988$

Volumen de vapor producido por hora:

$$0.988 \times 22,417 \times 4 = 88,592 \text{ lts.}$$

En pies cúbicos.  $88,592/28.32 = 3,128$

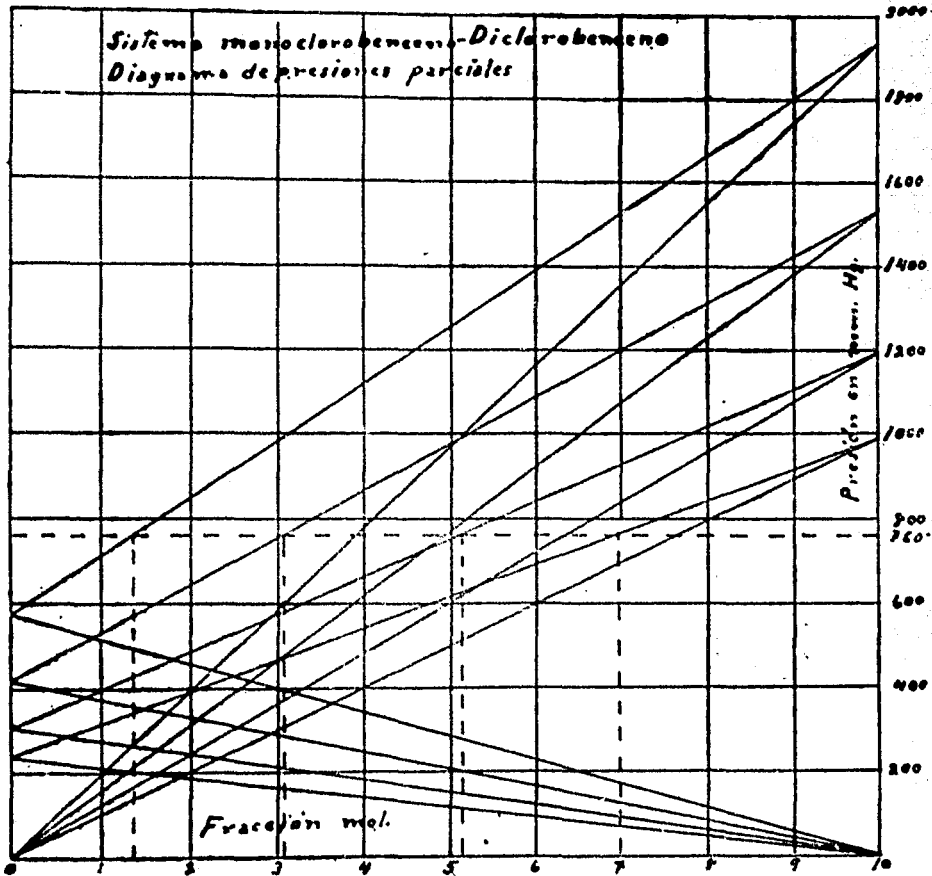
En pies cúbicos por segundo.  $3,128/3,600 = 0.87$

Dando a la columna un diámetro interno de 1.15 pies, la



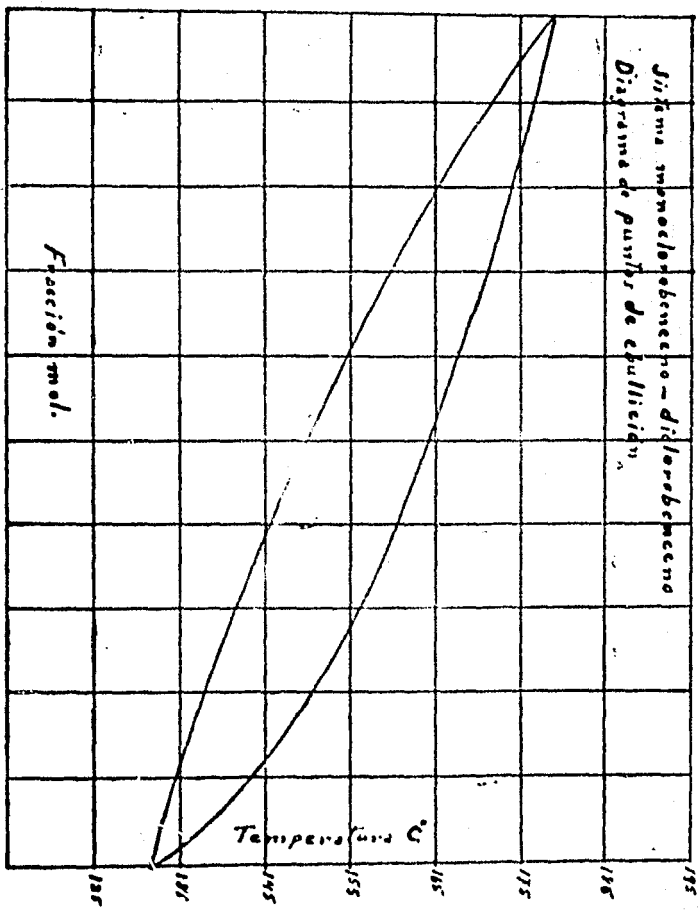


ESTADÍSTICA



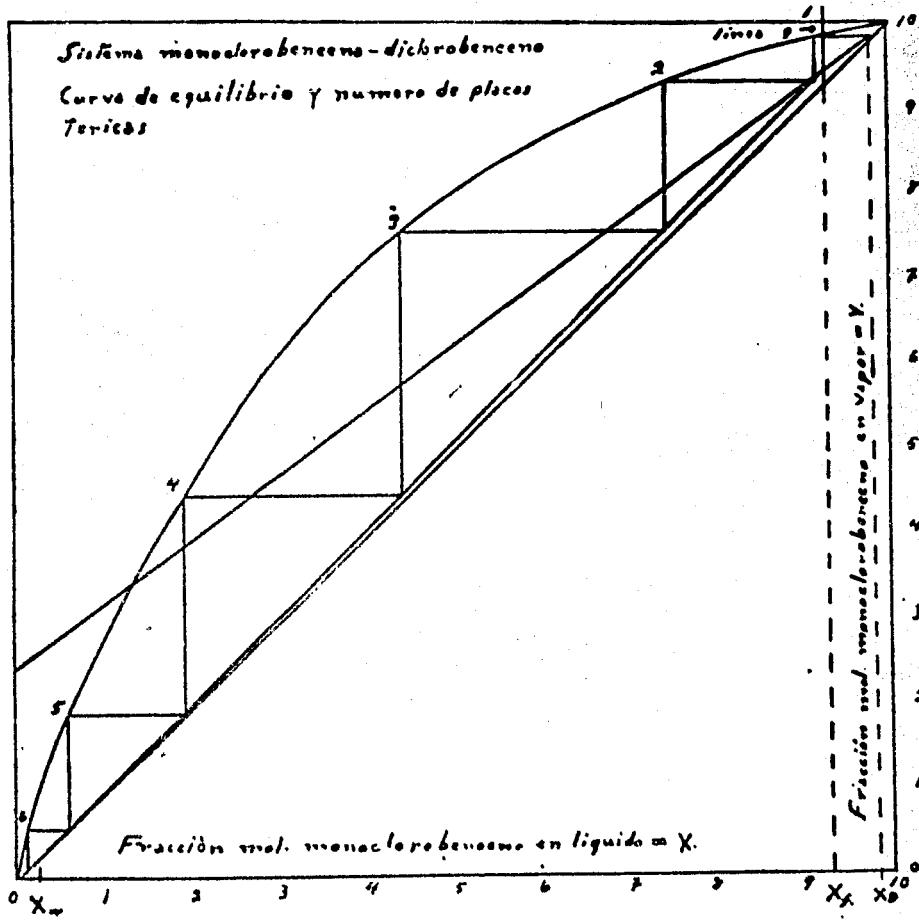


QUÍMICA





CHEMICA



sección será de 1.02 pies cuadrados y la velocidad lineal del vapor, aproximadamente de 0.84 pies segundo.

El valor H. E. T. P. será  $0.84^{0.2} = \log. 0.84 \times 0.2 = 0.9657$  pies de altura de empaque por placa teórica.

El diagrama muestra 6 placas teóricas, y por lo tanto la altura del empaque será.  $0.9657 \times 6 = 5.8$  pies. Y se usarán anillos de porcelana de una y cuarto pulgadas de diámetro por igual altura. Estará repartido en dos secciones; en la misma forma que en la anterior columna. La altura de esta columna será también de 12 pies.

### CALCULOS DE APARATOS EN LA PLANTA DEL D.D.T.

Los reactores tendrán una capacidad volumétrica que pueda contener el flujo de 24 horas de trabajo; más un espacio adecuado para la agitación.

Cloral .....	1,030	lbs.
Clorobenceno .....	4,000	"
Oleum .....	1,470	"
Espacio libre .....	2,000	"

Volumen total ..... 8,500 "

Estos aparatos tendrán un diámetro interno de 2 mts. y una altura de 4.30 mts. Tendrán chaqueta y serpentines para refrigeración, y agitadores del tipo de turbina.

### TORRES DE SEPARACION.

En éstas torres se verifica una separación en capas superpuestas de los diferentes materiales que forman la mezcla, correspondiendo a las capas inferiores las mayores densidades. Se formarán tantas capas como componentes no miscibles haya. En el presente caso se forman únicamente dos capas.

La velocidad de separación la tomé experimentalmente a diferentes temperaturas; encontrando que a la temperatura de 20° C la velocidad de separación es de 2.8 cms./min. para la fase de partículas de mayor peso, quedando una fase intermedia que desapareció al cabo de dos horas y fue entonces que se separaron totalmente las dos capas.

El flujo de la emulsión es de 6,510 lbs. por 24 horas.

Para asegurar una separación perfecta voy a construir dos torres separadoras que completen un ciclo de carga, separación y descarga en un tiempo de 6 horas.

El volumen de éstas torres será.  $6,510/4 = 1,627.5$  lbs.

El material de construcción de dichas torres es lamina de

acero, recubiertas internamente con ladrillos inertes. Tendrán lunetas a alturas convenientes para la localización de las capas y ajustar los tubos de descarga. El diámetro interno será de 60 cms. y la altura de 6 mts.

La capa superior de la primera torre está formada por el licor crudo del D.D.T., el cual arrastra aproximadamente un 5 % de ácido sulfúrico, es enviada a una segunda torre de separación en la cual recibe un lavado con agua.

Para calcular ésta torre debe tomarse en cuenta que la sedimentación no sea mayor de media pulgada por minuto; con objeto de que el material que se pretende lavar presente mayor superficie de contacto a las aguas de lavado, y éstas puedan disolver mayor cantidad de ácido.

Como el flujo de licor es de 0.159 pies cúbicos por minuto, haciendo ésta torre con un diámetro interno de 26,5 pulgadas, la sedimentación será de aproximadamente media pulgada por minuto.

La cámara de sedimentación tendrá aproximadamente una altura de tres veces el diámetro. La cámara de lavado en contra flujo tendrá una altura de una vez el diámetro. La parte superior por la cual se hace la descarga de las aguas de lavado, será de dos veces el diámetro. Así que la altura total será de trece y un cuarto pies.

Las entradas de agua y licor se harán por tubos de diámetro adecuado para que la velocidad de las corrientes no cause remolinos en la cámara de sedimentación.

El licor que sale de ésta torre lleva aproximadamente 0.36 % de ácido y pasa a una siguiente torre de iguales dimensiones, y con idéntica circulación, en la cual es neutralizada con solución de carbonato de sodio al 10 %.

El licor neutralizado que sale de ésta torre pasa a una siguiente; de iguales dimensiones, en la cual recibe el último lavado antes de pasar a los evaporadores.

## EVAPORADORES

El licor neutralizado como sale de la última torre, se encuentra disuelto en aproximadamente 2,000 kgs. de clorobenceno los cuales van a ser extraídos mediante un evaporador al vacío.

El alimento es de 5,545 kgs. por 24 horas, y ésta compuesto de 36 % de clorobenceno y 64 % de D.D.T.

El producto del evaporador contiene aproximadamente 3.55 % de clorobenceno.

El alimento por hora es de 231 kms. ó 508.2 lbs. y se va a concentrar de 64 % a 96.45 % de D.D.T.

Para calentar voy a usar vapor a 25 lbs. de presión absoluta (240° F y cuyo calor latente de vaporación es de 952 B.t.u. por libra).

La presión en el vaso del evaporador será aproximadamente de 35 mm Hg., correspondiendo a ésta presión una temperatura de 105° F para los vapores del clorobenceno. Cuyo calor latente de vaporización es de 77.6 gmo. cal./gmo.

El calor específico del alimento es de 0.22 con relación al del agua.

El coeficiente overall de transmisión de calor lo voy a suponer de 50 B.t.u. por pie cuadrado por grado F por hora.

El condensado deja el evaporador a 221° F.

La solución entra al evaporador a la temperatura de ebullición.

Para calcular la cantidad de solvente removida de la solución, voy a considerar las concentraciones inicial y final, y el peso del alimento por hora.

Concentración inicial.  $36/64 = 0.5625$  lbs. de solvente por lb. de soluto.

Concentración final.  $3.55/96.45 = 0.0368$  lbs. de solvente por lb. de soluto.

La evaporación es de  $0.0368 =$  lbs. de solvente por lb. de soluto.

La evaporación por hora.  $0.5257 \times 508.2 \times 0.64 = 171$  lbs. para hacer el balance de calor como dato base, la temperatura de salida del vapor del solvente. 105° F.

Calor entrado en vapor en la calandria.  $W (952(240 - 105) = 1,087 W$

Puesto que un gmo. caloria equivale a 1.8 B.t.u. por libra. El calor saliendo en el solvente evaporado es.  $77.6 \times 1.8 = 139.68$  B.t.u./lb. Luego  $171 \times 139.68 = 23,896.5$  B.t.u./hora.

Calor saliendo en el licor grueso.  $337.2 \times 0.22 (221 - 105) = 8,600$  B.t.u./hora.

Calor saliendo en el condensado.  $W (221 - 105) = 116 W$ .

Entonces:  $1,087 W = 23,896.5 + 8,600 + 116 W$

Vapor entrado a la calandria:

$$W = \frac{32,612.5}{1,087} = 30.00 \text{ lbs./hora.}$$

La superficie de calefacción la calculo por la ecuación:

$q = U.A.A.T.$

Substituyendo.  $32,612.5 = 50 \times 19 \times A.$

De donde  $A: = \frac{32,612.5}{950} = 34.4$  o 35.0 pies de área de calefacción.

La calandria estará construida con tubos de "KARBATE" con base de grafito. Seleccionados entre los Nos. 21 22, & 28.

El vaso del evaporador estará recubierto interiormente con ladrillo inerte.

Este evaporador estará equipado con agitador mecánico con el objeto de favorecer la evaporación.

El D.D.T. fundido como sale de éste, aparato, pasa a un segundo evaporador, semejante en todo al anterior; pero con la difefencia de que no trabaja al vacio; sino que será alimentado con aire caliente para agotar por arrastre el solvente remanente en la masa fundida, hasta que en ésta quede unicamente un 0.318% aproximadamente. La circulación del aire en términos medios es de 100 pies cúbicos por minuto.

El D.D.T. como sale del último evaporador, se encuentra casi libre de solvente, y es enviado a una artesa en la que está girando un tambor a una velocidad de 4.5 r.p.m. En la superficie del tambor se forma una capa de D.D.T. que enfriada a 185° F se solidifica sobre la misma superficie; de donde es arrancada por una cuchilla.

La artesa y el tambor son fabricados de lámina de acero inoxidable.

La refrigeración necesaria para el tambor y el enfriador del ortoclorobenzol; en la planta del cloral, es proporcionada por una unidad de 5 h.p. del tipo freon, que hace una succión de temperatura de — 10° F.

Los detalles de empaque son citados en la página 27.

## EXPERIMENTO

Practica realizada en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, para la obtención del D.D.T.

En un frasco de 1,000 cc. vacié 73.7 grs. de cloral (0.5 mol.) y agregué poco a poco y agitado 200 gms. de ácido sulfúrico concentrado de 66 Be°. Luego sumergiendo parcialmente en baño de agua, agregué gota a gota y agitado, procurando que la temperatura no se elevara más de 20° C. 112.5 gmos. de clorobenceno (1.0 mol.). Una vez agregado todo, se formó una emulsión amarillenta con tintes verdes. Sin dejar de agitar dejé elevar la temperatura a 50° C. manteniendola así por 15 minutos. Deje enfriar y reposar; en la parte superior se formó una capa oleosa, que después se solidificó en forma pastosa de color blanco grisáceo.

En la parte inferior se formó la capa de ácido sulfúrico, la cual fue separada por decantación.

La parte sólida la traté con agua, y después con solución de carbonato de sodio hasta neutralización, volví a lavar con agua, y después desequé los cristales.

Para purificar el producto disolví los cristales en alcohol con 20 % de benceno. Caliente con reflujo hasta evaporar la mitad del volumen del solvente, filtré en caliente al través de Kieselgur, recibiendo el filtrado en agua caliente y agitado con violencia para formar una emulsión uniforme. Después de reposar y enfriar cristalizó en forma de agujas pequeñas, blancas y de brillo sedoso.

Francisco Trujillo Padilla.



## BIBLIOGRAFIA.

### Libros.

Chemical Engineers Handbook.—Johon H. Perry.

Elementts Chemical Engineering.—Badger and McCabe.

Principles of Chemical Engineering.—Walker Lewis McAdams and Gilliland.

Elements of Fractional Distillation.—Robinson an Gilliland.

Industrial Chemical Calculations.—Hougen and Watson.

Chemical Engineering Plant Design.—Vilbrandt.

Enciclopedia de Química Industrial.—Ullmann.

Química General.—Dr. E. Calvet.

Química General.—Dr. Héctor Molinari.

Unit Processes in Organic Synthesis.—P. H. Grogins.

### Revistas.

CHEMICAL & METALLURGICAL ENGINEERING.

Chemical and Engineering NEWS.

INDUSTRIAL and ENGINEERING Chemistry.

Catálogos.

Carbide and Carbon Building "KARBATE".