

95 201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE
ACIDO TEREFTALICO**

T E S I S
Q U E P R E S E N T A :
L U I S F E L I P E S A N C H E Z A G U I R R E
P A R A O B T E N E R E L T I T U L O D E :
I N G E N I E R O Q U I M I C O

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1990

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION

1.0	PROPIEDADES FISICAS	4
2.0	MERCADO INTERNACIONAL Y NACIONAL DEL ACIDO TEREFTALICO	7
2.1	MERCADO INTERNACIONAL	7
2.2	USOS DE ACIDO TEREFTALICO	9
2.3	SITUACION ACTUAL Y PERSPECTIVAS	11
2.4	PRECIOS	15
2.5	MERCADO NACIONAL	16
2.6	CAPACIDAD INSTALADA	22
2.7	EXPORTACIONES	24
2.8	IMPORTACIONES DE ACIDO TEREFTALICO	28
2.9	PRECIOS DE ACIDO TEREFTALICO EN MEXICO	29
2.10	USOS DE ACIDO TEREFTALICO EN MEXICO	30
2.11	MERCADO NACIONAL DE MATERIAS PRIMAS	32
3.0	TECNOLOGIA	39
3.1	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA AMOCO	41
3.2	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA DYNAMIT NOBEL	53
3.3	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA MITSUBISHI CHEMICAL IND.	65
3.4	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA TORAY IND.	71
3.5	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA UNI-HULS CHEM IND.	80
3.6	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA EASTMAN KODAK Co.	83
3.7	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA MARUZEN OIL.	86
3.8	ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA HERCULES-WITTEN	92
3.9	ESTUDIO ECONOMICO PRELIMINAR	95
4.0	OXIDACION DE HIDROCARBUROS POLIALQUILAROMATICOS	99
	CONCLUSIONES	118
	BIBLIOGRAFIA	120

-INTRODUCCION-

A partir de la década de los 80s la producción de ácido tereftálico y de dimetil tereftalato empezó a crecer hasta en un 40% alcanzando una producción de 3 millones de toneladas al año a fines de dicha década.

Varias empresas en el mundo, tales como: Amoco Chemical Corporation, Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Mitsubishi Chemical Industries, Toray Industries, Eastman Kodak Co., Maruzen Oil Co.LTD, (Uni-Hüls)-Chemische Werke Hüls y Hercules-Witten invirtieron grandes sumas de dinero para desarrollar las mejores tecnologías del proceso que les permitiera competir en el mercado internacional destacando principalmente las empresas mencionadas.

Un común denominador en las tecnologías desarrolladas y que a su vez es un cuello de botella en la capacidad de producción, lo constituye la etapa de purificación y en particular la cristalización de los productos.

A mediados de la década de los 80's la compañía Amoco Chemical Corporation registro con la patente No. 4,675,438 de 1987, la tecnología para lograr a cabo la purificación en forma continua, lo cual en caso de ratificarse a escala industrial desplazará varias de las tecnologías vigentes ya que se incrementara sensiblemente la capacidad instalada de sus plantas existentes, realizando pocas y económicas modificaciones a dichas plantas.

Ante esta perspectiva nuestro país se vería afectado en corto o mediano plazo, ya que el precio de ácido tereftálico en el mercado internacional estará por debajo de los precios de producción nacionales.

Por tal motivo, en este trabajo de tesis se pretende sentar las bases que permitan llevar a cabo en otros trabajos de tesis evaluaciones más profundas y detalladas, desde el punto de vista tecnológico.

Para la realización de este trabajo fue necesario hacer una revisión bibliográfica que nos permitiera conocer los aspectos tecnológicos de los diversos procesos existentes, razón por la cual se revisaron las patentes vigentes.

La estructura principal de la tesis consta de las siguientes secciones:

1.0 Propiedades Físicas.

Aquí se presentan las propiedades físicas del ácido tereftálico y dimetil tereftálato. Es oportuno señalar que ambos compuestos se obtienen simultáneamente y que al hablar de uno es inevitable mencionar el otro.

2.0 Mercado Internacional y Nacional del Acido Tereftálico.

En esta sección se presenta un breve desarrollo histórico a nivel internacional de los consumos y producción del ácido tereftálico, indicando los principales usos del mismo. Asimismo, se incluyen la situación actual y perspectivas de producción y consumo mundial de ácido tereftálico(TPA) y dimetil tereftálato(DMT).

También se incluye en este capítulo el mercado nacional con cifras de producción y consumo aparente en los últimos diez años, así como la capacidad instalada y las exportaciones.

Por último se presentan las cifras correspondientes a las materias primas empleadas en México que son el p-xileno, ácido acético y metanol.

3.0 Tecnología

En esta parte del trabajo se presenta la información relacionada con las rutas existentes para los principales procesos de producción instalados en el mundo. Se lleva a cabo un análisis general de la tecnología de cada licenciador y se hace mención de los aspectos tecnológicos patentados más relevantes en aquellos casos donde se pudo contar con la información.

Se presenta un estudio económico preliminar de las tecnologías en donde se incluye para cada tecnología la capacidad de producción, los costos de operación, los costos totales por año y el costo unitario del ácido tereftálico.

4.0 Oxidación de Hidrocarburos polialquilaromáticos.

Uno de los aspectos comunes en la mayoría de los procesos y el más importante es la oxidación de hidrocarburos polialquilaromáticos por lo que en este punto se describen los puntos más importantes de esta sección del proceso.

1.0 PROPIEDADES FISICAS.

1.0 PROPIEDADES DEL ACIDO TEREFTALICO.

El ácido tereftálico es conocido químicamente como ácido 1-4 bencen-dicarboxílico y en inglés se le conoce como TPA (Terephthalic acid).

Su fórmula condensada es $C_6H_4(COOH)_2$ con un peso molecular de 166.14 g.

Su apariencia generalmente son cristales o polvo de color blanco. Se sublima a temperaturas mayores de 300°C y su temperatura de ignición es de 680°C. Es insoluble en agua, éter y ácido acético, soluble en ácido sulfúrico concentrado caliente y dimetil formamida, ligeramente soluble en alcohol etílico y piridina, tiene un grado técnico de 97%.

Las constantes físicas del ácido Tereftálico y del Dimetil Tereftalato se muestran en la Tabla 1.1

TABLA 1.1 Constantes Físicas del ácido tereftálico y Dimetil Tereftalato

	<u>Acido Tereftálico</u>	<u>Dimetil Tereftalato</u>
<i>Líquido</i>		
Punto de congelación (aire)°C	427a	140.65
Punto Triple, °C	427	140.64
Punto de ebullición, °C		284
Calor de fusión, KJ/mol (b)		31.6
Calor de vaporización, KJ/mol (b)		57.3
Constante crioscópica, °C/mol		2.28
Calor de combustión, KJ/mol (b)		4684.8
<i>Sólido</i>		
Calor de sublimación, KJ/mol	142	88.4
Punto de sublimación, °C	404	
Calor específico, J/Kg.K (c)	1202	1400 (50°C)
Densidad a 25°C, g/l	1510	1283

Calor de combustión, KJ/mol (b) 3223

Constantes de ionización

en Metanol acuoso 50%

pK 1 4.39

pK 2 6.08

Calor de formación a 25oC (b)

,KJ/mol -816 -711

General

Momento dipolar, C.m d 7.3 X 10⁻³⁰

susceptibilidad molar

magnética, ml/mol 83.51 X 10⁻⁶

Notas:

a Tubo sellado

b Para convertir J a cal dividir 4.184

c Para convertir J/(Kg-K) a cal/(goC) dividir entre 4184

d Para convertir C.m a debye dividir por 3.336 X 10⁻³⁰

Las presiones de vapor del ácido tereftálico y del Dimetil tereftalato se muestran en la tabla 1.2

TABLA 1.2 Presiones de vapor del ácido tereftálico y Dimetil Tereftalato

T E M P E R A T U R A		
Acido Tereftálico (Sólido)	Dimetil Tereftalato (Líquido)	Presión (KPa)
303	148	1.3
353	210	13.3
370	233	26.7
387	258	53.3
404	284	101.3

En la tabla 1.3 se muestran solubilidades del ácido tereftálico en más solventes a distintas temperaturas, y en la tabla 1.4 para el dimetil tereftalato.

TABLA 1.3 Solubilidad del Acido Tereftálico

Solvente	g/100g solvente				
	25oC	120oC	160oC	200oC	240oC
Metanol	0.1		2.9	15	
Agua	0.0019	0.08	0.38	1.7	9.0
Acido acetico (global)	0.035	0.3	0.75	1.8	4.5
Acido fórmico (45% peso)	0.5				
Acido sulfúrico (45% peso)	2				
Dimetil formamida	6.7				
Dimetil sulfoxido	20				

TABLA 1.4 Solubilidad del Dimetil Tereftalato g/100g Solvente

Solvente	25oC	60oC
Etilenglicol	0.8	
Dietilenglicol		
Metanol	1.0	5.7
Tetracloruro de Carbono	1.5	3.6
Etil eter	1.6	
Acetona		
Metil etil cetona	1.6	12.5
benceno	2.0	14.0
acetato de etilo	3.5	16.0
butil acetato		
Tolueno	4.3	10.4
Etilendiamina		
Dicloruro de etileno	6.4	18.8
Dioxano	7.5	28.5
Cloroformo	10.0	23.0

2.0 MERCADO INTERNACIONAL Y NACIONAL

DEL ACIDO TEREFTALICO

2.1 MERCADO INTERNACIONAL

2.1.1 DESARROLLO HISTORICO

Antes de la Segunda Guerra Mundial el Acido Tereftálico y el Dimetil Tereftálato no eran usados mucho en la producción de fibras.

Al mismo tiempo las fibras que eran hechas de polietilen tereftalato fueron comercializadas por Imperial Chemical Industries en 1949 y por Dupont en los Estados Unidos en 1953.

En el año de 1973 cerca de 1.25 billones de Kg. de Dimetil Tereftalato fueron consumidos. El fenómeno de crecimiento del ácido tereftálico y del Dimetil Tereftalato se debió a la penetración de mayores mercados de Textiles hechos por fibra de poliéster y más recientemente de hilos de poliéster. Durante el año de 1979 el consumo histórico mundial del ácido tereftálico creció en promedio en un 40 por ciento y la producción combinada de ácido tereftálico y dimetil tereftalato excedió las 3 millones de toneladas al año.

Compañías Japonesas alrededor de los 60's comenzaron a producir el ácido tereftálico y en los 70's modificaron sus procesos de manufactura para mejorar la calidad de su producto.

En el año de 1980 en los Estados Unidos la producción de los principales 50 químicos fué de 505 billones de libras, teniendo un incremento del 7.6%, cuando en 1976 la producción fué de 525 billones de libras. El ácido tereftálico en 1978 contribuía con 5.95 billones de libras pero para 1980 su producción era de 7.26 billones de libras, aumentando la producción del ácido tereftálico de 1978 a 1980 en un 22%.

De 1962 a 1972 el crecimiento del ácido tereftálico y Dimetil tereftalato fué del 31% por año y hasta 1980 fué del 10%. A partir del año de 1986 al año de 1989 el crecimiento en la producción de ácido tereftálico fue de 27%.

2.1.2 Distribución Porcentual de la demanda.

La distribución porcentual de la demanda en los mercados de Estados Unidos contra el mundo en 1989 se muestran en la tabla. 2.1

TABLA 2.1 Distribución porcentual de la demanda de ácido tereftálico/Dimetil Tereftalato

	Estados Unidos	M u n d o
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
Mercado		
Fibra de Poliester	85	76
Película de Poliester	8	16
Botellas de PET.	5	12
O t r o s	2	6
	---	---
Total	100	100

2.2 USOS DEL ACIDO TEREFALICO

El ácido tereftálico es usado principalmente en la fabricación de fibras de poliéster, se utiliza también en la producción de películas de poliéster y en la fabricación de botellas de envases de polietileno tereftalato, pocas veces se utiliza para producir cintas magnéticas, pero su principal aplicación como ya se había dicho es en la producción de fibra poliéster.

El ácido tereftálico también tiene usos en los diferentes mercados de alimentos, fabricación de telas, ropa, fabricación de películas fotográficas y de audio, resinas de Ingeniería y en la fabricación de algunos adhesivos.

Una breve descripción de cada uno de estos mercados se da a continuación.

2.2.1 Alimentos.

El polietileno tereftalato es usado en el empaque de alimentos y éste es casi su principal uso. Las botellas de poliéster en donde el ácido tereftálico tiene gran aplicación como se ha dicho son de cristal claro, peso ligero y resistencia a la rotura, así resulta un sustituto ideal de las botellas de vidrio para refrescos.

2.2.2 Fabricación de telas.

La fibra de poliéster es usada en grandes cantidades en fábricas de tejido para ropa, tapices y cuerdas. Tiene aplicaciones industriales en cinturones de seguridad, transportadores y camisetas contra fuego y también se usa el poliéster comúnmente como fibra textil.

2.2.3 Películas Fotográficas y de Audio.-

La película de poliéster cuando se recubre con emulsión química es usada en la aplicación de rayos X y microfilms; cuando se recubre con emulsión magnética es usada en cintas de grabación para audio y televisión y cuando se recubre con un adhesivo, es usada para una variedad de envolturas de cintas y demás empaques.

2.2.4 Resinas de ingeniería.

El ácido tereftálico y Dimetil tereftalato son empleados también en termoplásticos saturados para la aplicación de resinas de Ingeniería.

2.2.5 Adhesivos.

Pequeñas cantidades de ácido tereftálico grado-polímero y Dimetil Tereftalato son usados en varios casos como intermediarios en adhesivos, cubiertas y varias especialidades químicas.

El ácido tereftálico grado técnico se usa para la manufactura de dimetil tereftalato o ácido tereftálico grado-polímero.

2.3 SITUACION ACTUAL Y PERSPECTIVAS

En 1988 se produjeron 5510 toneladas de ácido tereftálico y 4027 de DMT en forma equilibrada entre Estados Unidos y Japón. Estos mercados consumieron el 99 % de la producción total. La tabla 2.2 muestra como se distribuye la capacidad mundial del ácido tereftálico y dimetil tereftalato entre las regiones anteriores. También en esta tabla se muestran las compañías que soportan esta producción, sobresaliendo la tecnología Amoco y Hercules-Witten.

Estas tecnologías tienen plantas en todo el mundo, predominando sobre las demás tecnologías y dominando el mercado internacional tanto de ácido tereftálico como el de dimetil tereftalato.

TABLA 2.2 Principales productores de ácido tereftálico y Dimetil Tereftalato a nivel mundial

COMPAÑIA	CAPACIDAD (Miles de Toneladas)	REGION	NOMBRE COMERCIAL
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft	200	R.F.A.	Acido Tereftálico
Dynamit Nobel	450	R.F.A.	Dimetil tereftalato
Mitsubishi chemical Industries	200	Japon	Acido tereftálico grado-polimero.
Maruzen Oil Co. LTD	210	Japón	Acido Tereftálico
Toray Industries, Inc.	200 150	Japón Japon	Acido Tereftálico Dimetil tereftalato
Eastman Kodak Co.	250	E.U.	Acido Tereftálico
Hercules-Witten	669 15	E.U. Argentina	Dimetil tereftalato Dimetil tereftalato
	1208	Europa	Dimetil tereftalato
	125	E.U.	Acido tereftálico
Amoco Chemicals Corp.	550	E.U.	Dimetil tereftalato
	550	E.U.	Acido tereftálico
	3784	Europa	DMT y TPA.

La situación actual y perspectivas para cada uno de los principales mercados del ácido tereftálico es el siguiente.

2.3.1 ESTADOS UNIDOS

En Estados Unidos AMOCO CHEMICALS CORPORATION junto con la EASTMAN KODAK CO. dominan el mercado de ácido tereftálico, se espera la expansión de las plantas Amoco ya que estas producen casi un 40% de la producción total de ácido tereftálico. Entre el año 1980 y 1981 hubo un incremento en la producción del 4.9% y de 1982 a 1986 fue del 10%.

2.3.2 EUROPA OCCIDENTAL

La capacidad del principal productor de ácido tereftálico en Europa Occidental que es la DYNAMIT NOBEL aumentó de 1979 a 1985 de aproximadamente 110 mil a 450 mil Toneladas. Esta compañía representa un 65% de los tereftalatos que produce la Alemania Federal. En el año de 1988 Alemania llegó a exportar parte de su producción a México y ya en 1989 dejó de hacerlo pues la producción en México aumentó.

2.3.3 JAPON

En 1980 Japón tuvo la mayor capacidad mundial para producir ácido tereftálico. Las principales compañías productoras de ácido tereftálico en el Japón son la MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, MARUZEN OIL CO. y la TORAY INDUSTRIES, INC. Debido a la mejora en el proceso en la producción de ácido tereftálico a mediados de los 70's, la capacidad de producción de 1973 a 1980 aumentó aproximadamente de 80 a 200 mil Toneladas en cada planta mencionada anteriormente.

A partir de cuando se empezó a obtener el ácido tereftálico más puro, éste reemplazo al dimetil tereftalato en la fabricación de fibra poliéster.

Ya que el rendimiento es mayor, la demanda mundial es de aproximadamente 12.6 millones de Toneladas y ésta es atendida por Estados Unidos y Japón principalmente. Esta demanda se espera que disminuya, aún cuando en Estados Unidos hubo un incremento en su producción como ya se había mencionado de un 4.9% y 10% en los años mencionados.

La producción y el consumo mundial entre los años de 1986 a 1995 se muestran en la tabla 2.3. La producción de TPA y DMT estan dadas con un crecimiento por año de 8% y 1.9% respectivamente, haciendo una predicción hasta 1995. El crecimiento que se tuvo de 1985 a 1986 fue de 12.7 y 3.7 % de TPA y DMT respectivamente.

TABLA 2.3 Producción y Consumo mundial de TPA y DMT.

		1986	1987	1988	1989	1990	1991	1995	
Capacidad productora	DMT	4711	4543	4533	4662	4822	4882	4987	
	TPA	4731	5248	5868	6483	7313	7628	9058	
Producción	DMT	4049	4191	4027	4144	4345	4489	4726	
	TPA	4356	4807	5510	6 14	6453	6888	8686	
Consumo para fibra	DMT	2819	2939	2875	2900	2986	3023	2992	
	para película	498	504	536	578	629	675	867	
	para botella	320	418	277	337	402	452	588	
	otros usos	380	358	339	329	328	339	279	
	Total	DMT	4017	4219	4027	4144	4345	4489	4726
	para fibra	TPA	3516	3863	4247	4585	4901	5231	6513
	para película	TPA	182	256	292	320	348	372	450
para botella	TPA	274	376	645	747	870	945	1242	
otros usos	TPA	347	337	326	332	334	340	481	
Total	TPA	4319	4832	5510	5984	6453	6888	8686	
Consumo (suponiendo 100%)	fibra	DMT	3640	3675	3635	3635	3735	3770	3800
	para película	DMT	560	560	615	655	740	755	950
	botella	DMT	400	460	530	725	875	910	945
	otros usos	DMT	265	270	270	275	285	285	270
	Total	DMT	4865	4965	5050	5290	5635	5720	5965

Consumo	fibra	TPA	4410	4800	5330	5965	6410	6505	7470
	pelicula	TPA	215	285	305	340	380	380	470
	botella	TPA	355	450	625	770	860	935	1205
	otros usos	TPA	205	250	260	275	290	290	385
	Total	TPA	5185	5785	6520	7350	7940	8110	9530

Requerimientos de p-xileno. 5445 5831 6214 6631 7052 7430 8802

En la tabla 2.3 se puede observar la producción y el consumo mundial de TPA y DMT para la diferente fabricación de fibras, películas, botellas y para otros usos de las cuales las materias primas son el TPA y DMT.

2.4 PRECIOS

2.4.1 Desarrollo Historico y situación actual.

El precio del ácido tereftálico y del dimetil tereftalato ha ido variando a través del tiempo debido al gran aumento de su consumo a través de los años. Al principio de la década de los 70's el precio unitario de ácido tereftálico era de 49\$/Kg.

Para 1980 el ácido tereftálico grado-polimero y el dimetiltereftalato fueron vendidos en 688\$/Kg en Estados Unidos y en Europa a 1550\$/Kg.

Los precios de ambos tienen una gran influencia por el precio de p-xileno, el cual se incrementa con el precio del petróleo crudo.

En la tabla 2.4 se muestran los precios en el mundo del año de 1980 al año de 1989 tanto en Estados Unidos como en Europa para el DMT y TPA.

Tabla 2.4 Precios de TPA y DMT en el mundo en el periodo del año de 1980 a 1988. (Dolares)

AÑO	ESTADOS UNIDOS		EUROPA	
	DMT (\$/TON)	TPA (\$/TON)	DMT (\$/TON)	TPA (\$/TON)
1980	688	740	815	740
1981	756	800	730	765
1982	768	820	700	685
1983	677	713	640	600
1984	687	595	620	620
1985	632	679	495	495
1986	618	669	645	685
1987	509	556	595	690
1988	500	519	625	690
1989	500	519	627	690

En la tabla anterior se puede observar que los precios del TPA y DMT han bajado en los últimos años, esto debido a la gran producción que se tiene a nivel mundial de estos productos.

2.5 MERCADO NACIONAL

2.5.1 CONSUMO Y PRODUCCION DE ACIDO TEREF TALICO EN MEXICO.

En México se produce el ácido tereftálico en grandes cantidades principalmente por dos compañías PETROCEL, S.A. y TEREF TALATOS MEXICANOS, S.A. Debido a la gran producción de ácido tereftálico que se tiene, parte de esta producción se exporta satisfaciendo al mercado internacional, pues el consumo nacional aparente no sobrepasa el límite de producción.

En el período 1978 a 1985 la tendencia global ha sido de crecimiento, pero a partir de 1985 la tendencia ha sido un poco irregular y bajó un poco a partir de esta fecha.

Para 1984 Tereftalatos Mexicanos exportó la mitad de su producción aproximadamente 125,000 Toneladas y para 1986 exportó alrededor de 130,000 Toneladas.

En el año de 1988 se redujo el índice de exportación a aproximadamente 71,000 Toneladas, ya que en México se utilizó más esta fibra debido a la apertura del comercio.

La producción y consumo del ácido tereftálico se muestran en la figura

2.1

PRODUCCION Y CONSUMO APARENTE DE ACIDO TEREF TALICO

PRODUCCION



CONSUMO
APARENTE

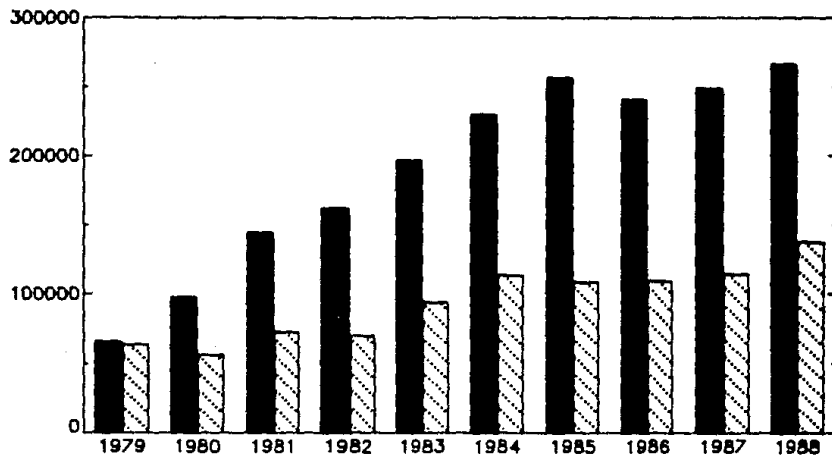


FIGURA 2.1

Las tablas 2.5 y 2.6 indican los datos de producción y consumo aparente del ácido tereftálico del período que comprende el año de 1979 a 1988, siendo los productores Petrocel, S. A. y Tereftalatos Mexicanos, S. A.

TABLA 2.5 Producción de Acido Tereftálico

<u>A Ñ O</u>	<u>PRODUCCION (Toneladas)</u>
1979	65,952
1980	97,621
1981	144,634
1982	162,243
1983	196,757
1984	229,982
1985	256,481
1986	240,900
1987	248,800
1988	266,535

TABLA 2.6 Consumo Aparente de Acido Tereftálico

<u>A Ñ O</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>	<u>INCREMENTO C.A.%</u>
1979	63,902	37.0
1980	56,360	(12)
1981	72,932	29.4
1982	70,593	(3.2)
1983	94,282	33.5
1984	113,858	20.7
1985	108,855	(4.4)
1986	109,631	0.7
1987	114,656	4.6
1988	137,886	20.2

Nota:

Los números entre parentesis son los porcentajes de consumo aparente que bajaron.

2.5.2 CONSUMO Y PRODUCCION DEL TEREFTALATO DE DIMETILO
DE MEXICO.

La principal compañía de tereftalato de dimetilo ó dimetil tereftalato es PETROCEL, S.A. A partir del período de 1978 a 1986 la tendencia global aunque un poco irregular, ha sido de crecimiento.

Apenas en 1979 se exportaban aproximadamente 15,000 Toneladas representando un 8% de la producción de Tereftalato de dimetilo. Ya para el año de 1982 se exportaban alrededor de 80,000 Toneladas aproximadamente un 50% de su producción.

En el período del año 1980 al año 1982 hubo un crecimiento irregular, pero a partir del período del año 1982 hubo un crecimiento casi en un 70% y en el año de 1988 se exportaron alrededor de 78,000 Toneladas de tereftalato de dimetilo.

En el año de 1986 se destinaron 60,000 Toneladas de dimetil tereftalato de la capacidad instalada para la producción de ácido tereftálico.

La producción y consumo del tereftalato de dimetilo se muestran en la figura 2.2

PRODUCCION Y CONSUMO APARENTE DE DIMETIL TEREFALATO

PRODUCCION



CONSUMO
APARENTE

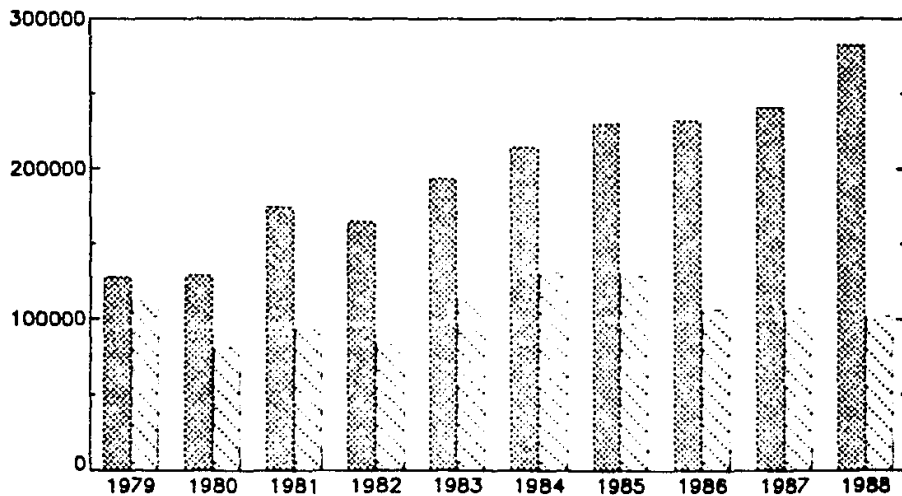
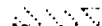


FIG. 2.2

Los datos de producción y consumo aparente del tereftalato de dimetilo se muestran en estas tablas 2.7 y 2.8 respectivamente para el periodo de 1979 a 1988, siendo el principal productor Petrocel, S.A.

TABLA 2.7 Producción del Tereftalato de Dimetilo

<u>A Ñ O</u>	<u>PRODUCCION DE DIMETILO (Tonelada)</u>
1979	128,000
1980	128,970
1981	174,485
1982	165,467
1983	194,065
1984	214,839
1985	230,000
1986	232,000
1987	241,000
1988	283,000

TABLA 2.8 Consumo Aparente de Tereftalato de Dimetilo

<u>A Ñ O</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>	<u>INCREMENTO C.A. %</u>
1979	112,199	(9.7)
1980	81,727	(27)
1981	93,448	14.3
1982	84,017	(10.1)
1983	114,838	36.6
1984	131,497	14.5
1985	129,257	(1.7)
1986	107,200	(17.1)
1987	107,700	0.5
1988	103,003	(44)

Nota: Los números entre parentesis son los porcentajes del consumo aparente que bajaron.

2.6 CAPACIDAD INSTALADA

En el período entre 1979 y 1988 se contó con una capacidad instalada para la producción de ácido tereftálico bastante grande, la cual pudo satisfacer gratamente la demanda del ácido tereftálico y del tereftalato de dimetilo. La tabla 2.9 muestra la capacidad instalada en este periodo tanto del ácido tereftálico como del tereftalato de dimetilo y se muestran también los productores correspondientes.

TABLA 2.9 Capacidad Instalada de ácido tereftálico y dimetil tereftalato

AÑO	ACIDO TEREFTALICO	TEREFTALATO DE DIMETILO
1979	190,000	*172,000
1980	190,000	172,000
1981	190,000	172,000
1982	205,000	172,000
1983	240,000	242,000
1984	245,000	242,000
1985	270,000	242,000
1986	280,000	*242,000
1987	280,000	242,000
1988	280,000	272,000
Productores:	Petrocel SA Tereftalatos Mexicanos S.A.	Petrocel SA

Nota(1) * 60,000 Ton/Año se destinan para la producción de ácido tereftálico

La capacidad instalada se incrementó en el segundo semestre de 1987 en 28,000 Ton/Año. Las figura 2.3 muestra la capacidad instalada para el ácido tereftálico y dimetil tereftalato.

CAPACIDAD INSTALADA DE AC. TEREFTALICO Y DIMETIL TEREFTALATO

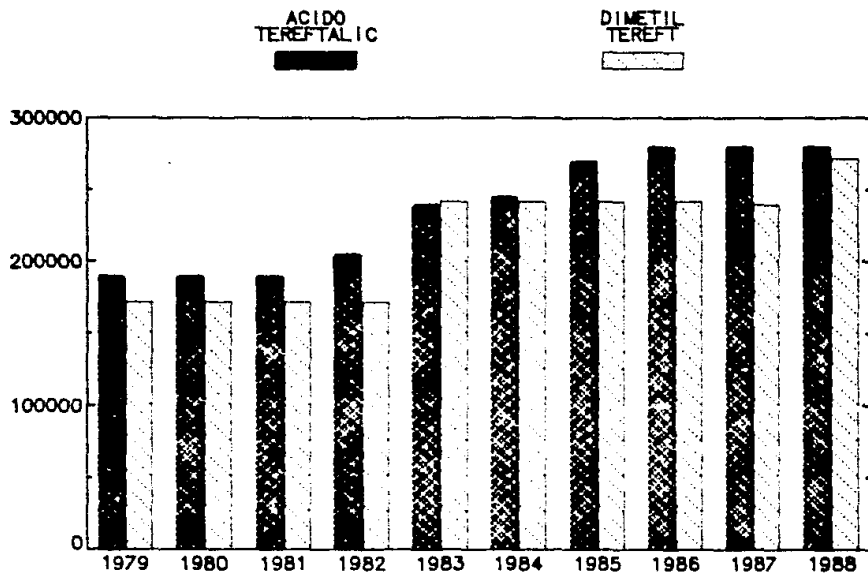


FIG. 2.3

2.7 EXPORTACIONES.

En México los principales y únicos productores de ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo son Petrocel, S. A. y Tereftalatos Mexicanos, S. A. los cuales satisfacen perfectamente la demanda y por ende se tiene que exportar el producto satisfaciendo perfectamente el mercado internacional y llevando su producto a países importantes como República Federal Alemana, Estados Unidos, Japón, etc.

En la tabla 2.10 se dan los informes de exportación apartir del año de 1979 a 1988 sobre el ácido tereftálico.

TABLA 2.10 Exportaciones del Acido Tereftálico (Toneladas)

A Ñ O	EXPORTACIONES DEL ACIDO TEREFTALICO (Ton.)
1979	2,050
1980	41,261
1981	71,702
1982	91,650
1983	102,480
1984	116,124
1985	147,626
1986	131,269
1987	134,144
1988	128,728

En la tabla 2.11 se muestran los informes de exportación del Tereftalato de Dimetilo de 1979 a 1988.

TABLA 2.11 Exportaciones del Tereftalato de Dimetilo.

A Ñ O	EXPORTACIONES DE TEREFTALATO DE DIMETILO (Ton)
1979	15,081
1980	47,243
1981	81,037
1982	51,450
1983	79,237
1984	83,342
1985	100,743
1986	124,800
1987	133,300
1988	144,000

En las tablas 2.12 y 2.13 se muestran a que países se exportó tereftálato de dimetilo y ácido tereftálico en el año de 1988 y la figura 2.4 muestra la exportación de TPA y DMT.

JYA
 REPORTE : VIFFP/ND
 MOVIMIENTOS DEFINITIVOS

SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL
 DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA SECTORIAL E INFORMÁTICA
 SISTEMA DE ESTADÍSTICAS DE COMERCIO EXTERIOR
 INFORMACION DE EXPORTACIONES DE 1988 (AL MES DE DICIEMBRE)

PAGINA : 138
 INFORMACION PRELIMINAR

CLAVES	FRACCION/PAIS	VALOR COMERCIAL (MILL.-DOL.)	PARTICIPACION (% EN INT)	VOLUMEN (MILL. MET)	PARTICIPACION (% EN INT)	PRE. REP. (MILL.-DOL.)	INT. (MILL. MET)
TOTAL NACIONAL :		19,691,701,186					
Z017-321	*** FRACCION SIN DESCRIPCION	358,977	0.0018	27112.0			
CB	ESTADOS UNIDOS	184,404	0.0009	13442.0		24,000	
CG	JAPON	184,973	0.0009	23670.0		23,900	
Z017-34	- ACINO TERRESTAL Y SUS SALES.	721,018,624	0.3668	128401037.4			
A	REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA	24,349	0.0000	2349.8		0.000	
CA	ARGENTINA	20,037	0.0000	4378.7		0.000	
CC	BELGICA-LUXEMBURGO	974,701	0.0000	148159.8		1,100	
CD	ISLAS CAIMAN	1,148.00	0.0000	200000.0		1,100	
CE	COLOMBIA	3,118,378	0.0158	979,000.0		9,000	
CF	COREA DEL NORTE	1,559,741	0.0079	2,000.0		2,000	
CG	COREA DEL SUR	13,073,918	0.0664	234,070.8		18,000	
CH	COSTA RICA	350,918	0.0018	1000000.0		0.000	
CI	CUBA	1	0.0000	107.4		0.000	
CJ	CHINA	28,364,225	0.1441	2011772.7		38,000	
CK	ESTADOS UNIDOS	400,048	0.0020	644008.9		0.000	
CL	MOZAMBIQUE	1,775,164	0.0089	1,042,233.0		1,300	
CM	INDONESIA (INCLUYE TIPO PORTUGUES)	8,428	0.0000	55.0		0.000	
CN	ITALIA	40,403	0.0002	63444.0		0.000	
CO	JAPON	2,004,094	0.0101	379397.1		0.000	
CP	NUEVA ZELANDIA	333,431	0.0017	11644.4		0.000	
CQ	PAISES BAJOS (INCLUIR HOLANDA)	478,324	0.0024	73201.1		0.000	
CR	FRANCIA	1	0.0000	1.0		0.000	
CS	SINGAPUR	776,441	0.0039	140,000.0		1,100	
CT	TAILANDIA	9,111,172	0.0463	844,224.0		1,200	
CU	TURQUIA	2,314,700	0.0117	1,000,000.0		1,000	
CV	VENEZUELA	9,401,207	0.0478	12,000,000.0		10,000	
Z017-37	- TERRESTAL Y DE BINETILO.	721,018,624	0.3668	130470248.8			
A	REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA	24,349	0.0000	2349.8		0.000	
CA	ARGENTINA	20,037	0.0000	4378.7		0.000	
CC	BELGICA-LUXEMBURGO	974,701	0.0000	148159.8		1,100	
CD	ISLAS CAIMAN	1,148.00	0.0000	200000.0		1,100	
CE	COLOMBIA	11,000,000	0.0560	1,000,000.0		10,000	
CF	COREA DEL NORTE	2,000,000	0.0101	2,000,000.0		2,000	
CG	COREA DEL SUR	3,000,000	0.0152	3,000,000.0		3,000	
CH	COSTA RICA	100	0.0000	118.1		0.000	
CI	CUBA	1	0.0000	1.0		0.000	
CJ	CHINA	10,787,841	0.0548	204440.4		14,000	
CK	ESTADOS UNIDOS	400,048	0.0020	644008.9		0.000	
CL	MOZAMBIQUE	3,000,000	0.0152	3,000,000.0		3,000	
CM	INDIA (INCLUYE CACHMIRA, JAMMU Y SIKIM)	143,491	0.0007	23000.0		0.000	
CN	INDONESIA (INCLUYE TIPO PORTUGUES)	7,159	0.0000	1,000.0		0.000	
CO	ITALIA	1,000,000	0.0051	1,000,000.0		1,000	
CP	JAPON	9,624,879	0.0489	1,000,000.0		11,000	
CQ	NUEVA ZELANDIA	300,000	0.0015	10,000.0		0.000	
CR	PAISES BAJOS (INCLUIR HOLANDA)	143,278	0.0007	24000.0		0.000	
CS	SINGAPUR	10	0.0000	1.0		0.000	
CT	TAILANDIA	810,000	0.0041	1,500,000.0		1,100	
CU	TURQUIA	9,000,000	0.0457	1,000,000.0		1,000	
CV	VENEZUELA	7,297,000	0.0371	1,000,000.0		8,000	

Tabla 2.12

ATA
 REPORTE: VIFF/AD
 REVISENTOS DEFINITIVOS

SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL
 DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA Y CENCENAL
 SISTEMA DE CLASIFICACION DE PRODUCTOS AL DETALLE
 INFORMACION DE EXPORTACIONES DE VALORES (AL FIN DE DESTINO)

PAGINA 1 139
 INFORMACION PUBLICADA

CLAVES	FRACCION/PAIS	VALOR COMERCIAL (MILL. US\$)	PARTICIPACION (% DEL TOT)	VOLUMEN (MILL. KG)	PARTICIPACION (% DEL TOT)	PRECIO UNIT. (US\$/KG)	COEF. CONV. (MILL. US\$/MILL. KG)
TOTAL NACIONAL 1		19,691,201.66					
297-39	- LOS DEMAS	2,580,176		40,716.1			
01	REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA	1,170,170		18,300.0			
02	ARGENTINA	1,200,000		19,416.1			
03	REPUBLICA FRANCESA	1,200,000		19,416.1			
04	CANADA	1,200,000		19,416.1			
05	COLOMBIA	1,200,000		19,416.1			
06	CHINA	1,200,000		19,416.1			
07	CHINA	1,200,000		19,416.1			
08	CHINA	1,200,000		19,416.1			
09	CHINA	1,200,000		19,416.1			
10	CHINA	1,200,000		19,416.1			
11	CHINA	1,200,000		19,416.1			
12	CHINA	1,200,000		19,416.1			
13	CHINA	1,200,000		19,416.1			
14	CHINA	1,200,000		19,416.1			
15	CHINA	1,200,000		19,416.1			
16	CHINA	1,200,000		19,416.1			
17	CHINA	1,200,000		19,416.1			
18	CHINA	1,200,000		19,416.1			
19	CHINA	1,200,000		19,416.1			
20	CHINA	1,200,000		19,416.1			
21	CHINA	1,200,000		19,416.1			
22	CHINA	1,200,000		19,416.1			
23	CHINA	1,200,000		19,416.1			
24	CHINA	1,200,000		19,416.1			
25	CHINA	1,200,000		19,416.1			
26	CHINA	1,200,000		19,416.1			
27	CHINA	1,200,000		19,416.1			
28	CHINA	1,200,000		19,416.1			
29	CHINA	1,200,000		19,416.1			
30	CHINA	1,200,000		19,416.1			
31	CHINA	1,200,000		19,416.1			
32	CHINA	1,200,000		19,416.1			
33	CHINA	1,200,000		19,416.1			
34	CHINA	1,200,000		19,416.1			
35	CHINA	1,200,000		19,416.1			
36	CHINA	1,200,000		19,416.1			
37	CHINA	1,200,000		19,416.1			
38	CHINA	1,200,000		19,416.1			
39	CHINA	1,200,000		19,416.1			
40	CHINA	1,200,000		19,416.1			
41	CHINA	1,200,000		19,416.1			
42	CHINA	1,200,000		19,416.1			
43	CHINA	1,200,000		19,416.1			
44	CHINA	1,200,000		19,416.1			
45	CHINA	1,200,000		19,416.1			
46	CHINA	1,200,000		19,416.1			
47	CHINA	1,200,000		19,416.1			
48	CHINA	1,200,000		19,416.1			
49	CHINA	1,200,000		19,416.1			
50	CHINA	1,200,000		19,416.1			
51	CHINA	1,200,000		19,416.1			
52	CHINA	1,200,000		19,416.1			
53	CHINA	1,200,000		19,416.1			
54	CHINA	1,200,000		19,416.1			
55	CHINA	1,200,000		19,416.1			
56	CHINA	1,200,000		19,416.1			
57	CHINA	1,200,000		19,416.1			
58	CHINA	1,200,000		19,416.1			
59	CHINA	1,200,000		19,416.1			
60	CHINA	1,200,000		19,416.1			
61	CHINA	1,200,000		19,416.1			
62	CHINA	1,200,000		19,416.1			
63	CHINA	1,200,000		19,416.1			
64	CHINA	1,200,000		19,416.1			
65	CHINA	1,200,000		19,416.1			
66	CHINA	1,200,000		19,416.1			
67	CHINA	1,200,000		19,416.1			
68	CHINA	1,200,000		19,416.1			
69	CHINA	1,200,000		19,416.1			
70	CHINA	1,200,000		19,416.1			
71	CHINA	1,200,000		19,416.1			
72	CHINA	1,200,000		19,416.1			
73	CHINA	1,200,000		19,416.1			
74	CHINA	1,200,000		19,416.1			
75	CHINA	1,200,000		19,416.1			
76	CHINA	1,200,000		19,416.1			
77	CHINA	1,200,000		19,416.1			
78	CHINA	1,200,000		19,416.1			
79	CHINA	1,200,000		19,416.1			
80	CHINA	1,200,000		19,416.1			
81	CHINA	1,200,000		19,416.1			
82	CHINA	1,200,000		19,416.1			
83	CHINA	1,200,000		19,416.1			
84	CHINA	1,200,000		19,416.1			
85	CHINA	1,200,000		19,416.1			
86	CHINA	1,200,000		19,416.1			
87	CHINA	1,200,000		19,416.1			
88	CHINA	1,200,000		19,416.1			
89	CHINA	1,200,000		19,416.1			
90	CHINA	1,200,000		19,416.1			
91	CHINA	1,200,000		19,416.1			
92	CHINA	1,200,000		19,416.1			
93	CHINA	1,200,000		19,416.1			
94	CHINA	1,200,000		19,416.1			
95	CHINA	1,200,000		19,416.1			
96	CHINA	1,200,000		19,416.1			
97	CHINA	1,200,000		19,416.1			
98	CHINA	1,200,000		19,416.1			
99	CHINA	1,200,000		19,416.1			
00	CHINA	1,200,000		19,416.1			
298-44	- ACIDO CITRICO.	8,222,222		82,222.2			
01	ARGENTINA	1,200,000		12,000.0			
02	ALETRALIA	1,200,000		12,000.0			
03	BRASIL	1,200,000		12,000.0			
04	CANADA	1,200,000		12,000.0			
05	COLOMBIA	1,200,000		12,000.0			
06	CHINA	1,200,000		12,000.0			
07	CHINA	1,200,000		12,000.0			
08	CHINA	1,200,000		12,000.0			
09	CHINA	1,200,000		12,000.0			
10	CHINA	1,200,000		12,000.0			
11	CHINA	1,200,000		12,000.0			
12	CHINA	1,200,000		12,000.0			
13	CHINA	1,200,000		12,000.0			
14	CHINA	1,200,000		12,000.0			
15	CHINA	1,200,000		12,000.0			
16	CHINA	1,200,000		12,000.0			
17	CHINA	1,200,000		12,000.0			
18	CHINA	1,200,000		12,000.0			
19	CHINA	1,200,000		12,000.0			
20	CHINA	1,200,000		12,000.0			
21	CHINA	1,200,000		12,000.0			
22	CHINA	1,200,000		12,000.0			
23	CHINA	1,200,000		12,000.0			
24	CHINA	1,200,000		12,000.0			
25	CHINA	1,200,000		12,000.0			
26	CHINA	1,200,000		12,000.0			
27	CHINA	1,200,000		12,000.0			
28	CHINA	1,200,000		12,000.0			
29	CHINA	1,200,000		12,000.0			
30	CHINA	1,200,000		12,000.0			
31	CHINA	1,200,000		12,000.0			
32	CHINA	1,200,000		12,000.0			
33	CHINA	1,200,000		12,000.0			
34	CHINA	1,200,000		12,000.0			
35	CHINA	1,200,000		12,000.0			
36	CHINA	1,200,000		12,000.0			
37	CHINA	1,200,000		12,000.0			
38	CHINA	1,200,000		12,000.0			
39	CHINA	1,200,000		12,000.0			
40	CHINA	1,200,000		12,000.0			
41	CHINA	1,200,000		12,000.0			
42	CHINA	1,200,000		12,000.0			
43	CHINA	1,200,000		12,000.0			
44	CHINA	1,200,000		12,000.0			
45	CHINA	1,200,000		12,000.0			
46	CHINA	1,200,000		12,000.0			
47	CHINA	1,200,000		12,000.0			
48	CHINA	1,200,000		12,000.0			
49	CHINA	1,200,000		12,000.0			
50	CHINA	1,200,000		12,000.0			
51	CHINA	1,200,000		12,000.0			
52	CHINA	1,200,000		12,000.0			
53	CHINA	1,200,000		12,000.0			
54	CHINA	1,200,000		12,000.0			
55	CHINA	1,200,000		12,000.0			
56	CHINA	1,200,000		12,000.0			
57	CHINA	1,200,000		12,000.0			
58	CHINA	1,200,000		12,000.0			
59	CHINA	1,200,000		12,000.0			
60	CHINA	1,200,000		12,000.0			
61	CHINA	1,200,000		12,000.0			
62	CHINA	1,200,000		12,000.0			
63	CHINA	1,200,000		12,000.0			
64	CHINA						

EXPORTACIONES DE AC. TEREFTALICO Y DIMETIL TEREFTALATO.

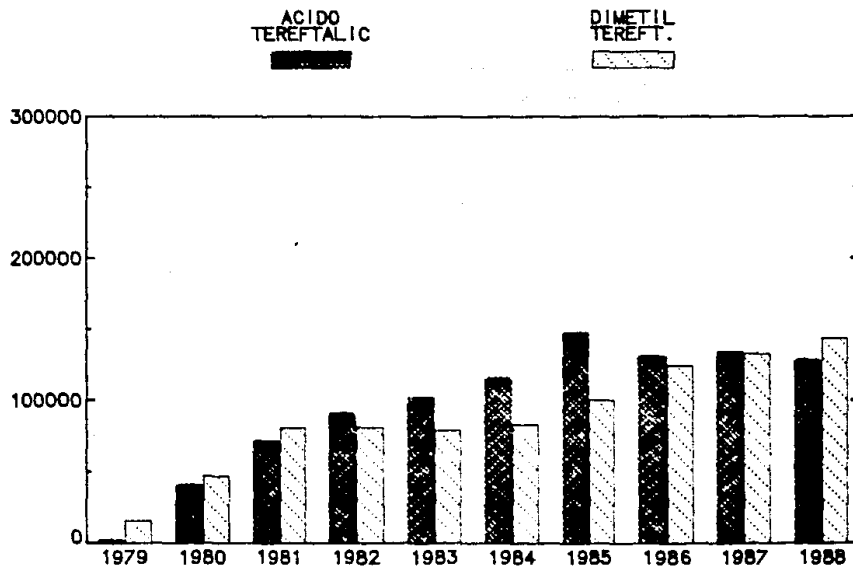


FIG. 2.4

2.8 IMPORTACIONES DE ACIDO TEREFTALICO

Debido a la gran producción de ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo estos productos no se habían importado. Pero en el año de 1983 solo se importaron 5 toneladas de ácido tereftálico y hasta el año de 1987 se volvieron a tener importaciones de ácido tereftálico.

En 1988 y 1989 se tuvieron importaciones tanto de ácido tereftálico como de dimetil tereftalato. La tabla a continuación indica el número y los años que se tuvieron estas importaciones.

TABLA 2.14 Exportaciones del ácido tereftálico y dimetil tereftalato

AÑO	IMPORTACIONES (Ton.)	
	Acido Tereftálico	Dimetil Tereftalato
1983	5	----
1987	6,408	----
1988	78	3
1989	24	12

2.9 PRECIOS DEL ACIDO TEREFTALICO EN MEXICO

Debido a que Petrocel, S.A. y Tereftalatos de Mexico son las unicas compañías que producen el TPA y DMT estas cuentan con contratos establecidos con Estados Unidos y Europa. En el año de 1980 se vendia el TPA a 739\$/Kg a los Estados Unidos y el DMT a un precio de 688\$/Kg.

En México en 1985 el ácido tereftálico que se vendia en bolsas costaba 180\$/Kg. A granel era vendido en 174\$/Kg. En septiembre de ese mismo año el precio subio a 320\$/Kg y ya para 1986 subio de 320\$/Kg a 400\$/Kg. En el año de 1988 fue vendido a 900\$/Kg y en 1989 alrededor de 1150\$/Kg.

2.10 USOS DEL ACIDO TEREFTALICO EN MEXICO

El principal uso del ácido tereftálico en México es para la fabricación de fibra y película de poliéster. Esta fibra de poliéster es usada en grandes cantidades en fábricas de ropa, también sirve para hacer telas de poliéster y éste último es uno de los principales usos del ácido tereftálico. En la industria generalmente se usa para hacer cinturones de seguridad y camisetitas de fuego.

Unos de los principales usos del ácido tereftálico es en la producción de polietileno tereftalato, el poliéster para películas llamado mylar y la fibra textil sintética que se vende con los nombres de Dacron y Tireline.

Las excelentes propiedades físicas, ópticas y químicas de la película mylar hacen que ésta sea útil para servir de empaque y como soporte de película fotográfica.

El ácido tereftálico también sirve para la preparación de colorantes y medicamentos.

Tienen poco uso en servir como intermediarios en los productos herbicidas, formulación de tintas, recubrimientos y pinturas.

El principal uso de la película de poliéster, cuando se trata químicamente con una emulsión magnética, como se había dicho anteriormente, es la de servir como cintas de grabación para audio y televisión mencionadas anteriormente.

Un porcentaje de la producción de ácido tereftálico sirva para producir botellas plásticas de polietileno tereftalato, las cuales sustituyen con gran éxito a las botellas de vidrio en los envases de refrescos, ya que estas botellas tienen gran resistencia y flexibilidad.

Una distribución aproximada de estas aplicaciones es la siguiente:

TABLA 2.15 Distribución porcentual de la demanda de ácido tereftálico en México (19)

M E R C A D O		%
Fibras de poliéster	*	95
Telas de poliéster	*	95
Botellas plásticas		3
Cintas de video (películas)	**	2
Cintas de audio	**	2
Películas para recubrimientos	**	2
Pinturas	**	2
Colorantes	**	2
Tintas	**	2

Nota: (1)* El 95% de la distribución total lo representan éstos 2 mercados.

(2)** El 2% de la distribución total lo representan estos 6 mercados.

2.11 MERCADO NACIONAL DE LAS MATERIAS PRIMAS

La materia prima inicial y principal para producir el ácido tereftálico es el p-xileno.

El p-xileno resulta de la refinación del petróleo y por lo tanto en nuestro país contamos con la producción de este.

2.11.1 p-xileno.

El p-xileno es producido solo por PEMEX y por ende la producción no satisface la demanda y el p-xileno se tiene que importar.

Existe una producción de 30,500 BDC de benceno, tolueno y mezclas de xilenos en la cangrejera de Veracruz, a partir de 1983, que no esta considerada dentro de esta cantidad.

Existen algunos proyectos por 130,000 Ton/Año que se planea en (Cadereyta N. L.). La capacidad instalada desde 1984, hay que considerar 43,000 BDC adicionales de mezcla de xilenos.

En la figura 2.5 se muestra la producción y consumo del p-xileno.

PRODUCCION Y CONSUMO APARENTE DE P-XILENO.

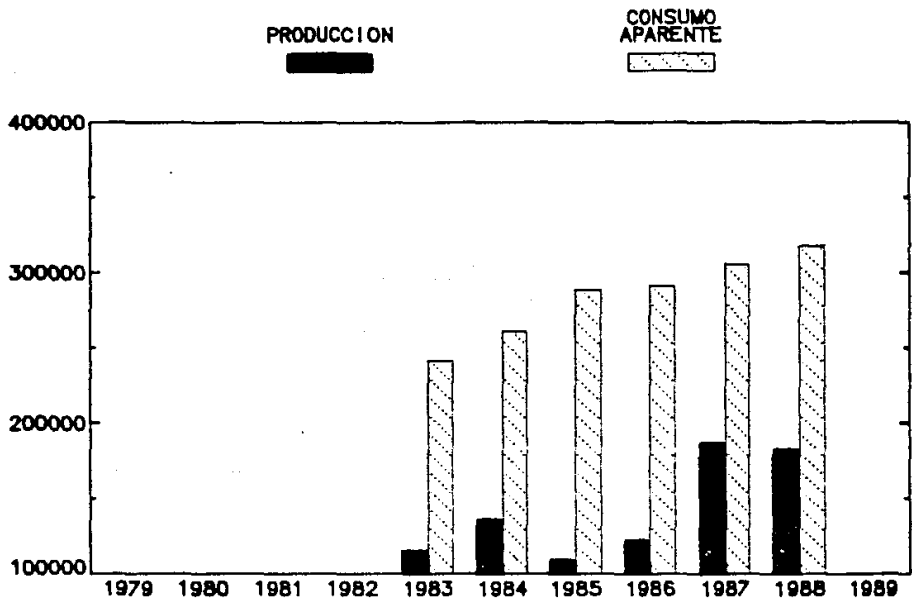


FIG. 2.5

En la tabla 2.16 se muestra la importación del p-xileno de 1983 a 1988.

TABLA 2.16 Importación de p-xileno

<u>A ñ o</u>	<u>Importación de p-xileno</u>
1983	126,198
1984	124,604
1985	179,223
1986	169,000
1987	118,738
1988	135,002

En las tablas 2.17 y 2.18 se muestran los datos de producción y consumo aparente respectivamente de p-xileno en el período de 1983 a 1988

TABLA 2.17 Producción del p-xileno

<u>A ñ o</u>	<u>Producción del p-xileno (Ton.)</u>
1983	115,688
1984	136,673
1985	109,778
1986	122,547
1987	187,191
1988	183,232

TABLA 2.18 Consumo Aparente del p-xileno

<u>A ñ o</u>	<u>Consumo Aparente del p-xileno (Ton.)</u>
1983	241,886
1984	261,272
1985	289,001
1986	291,545
1987	305,929
1988	318,234

2.11.2 ACIDO ACETICO

El ácido acético es una de las principales materias primas para producir el ácido tereftálico. A partir de 1983 al año de 1987 existía una capacidad instalada de 177,000 Ton/Año de ácido acético, pero en 1988 ésta aumentó a 202,000 Toneladas al Año de ácido acético.

La producción en el año de 1988 fué de 185,128 Toneladas, satisfaciendo en todos los años la demanda que se tiene.

El 13% de la producción de ácido acético total se utilizó para la producción de ácido tereftálico, satisfaciendo como ya se dijo el consumo aparente de ácido tereftálico.

La producción y el consumo aparente del ácido acético se muestran en la figura 2.6

PRODUCCION Y CONSUMO APARENTE DE AC. ACETICO.

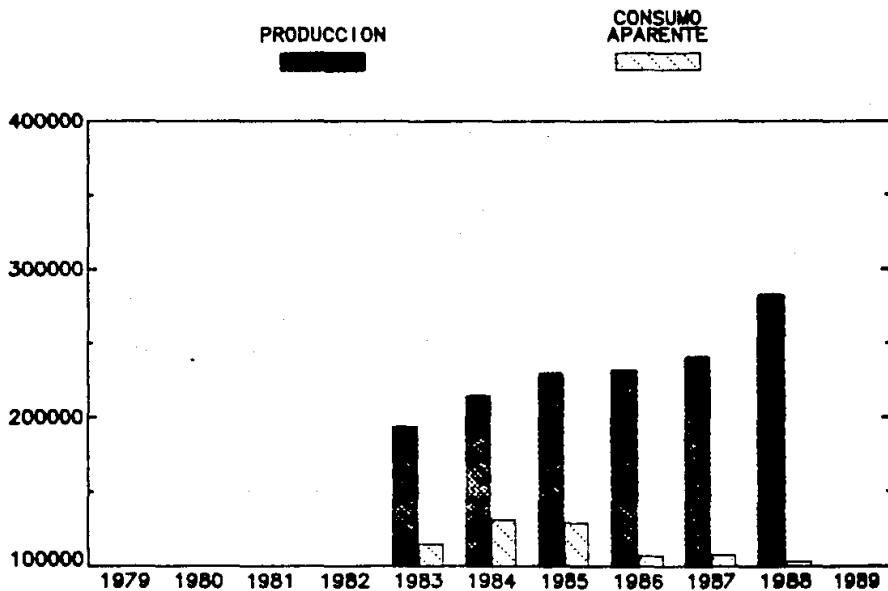


FIG. 26

2.11.3 METANOL.

El Metanol es uno de los petroquímicos que más sano desarrollo ha tenido, pasando de un producto de importación a producto de exportación, logrando además relaciones de producción-capacidad instalada bastante buenas.

La capacidad instalada en 1988 era de 171 mil 500 Toneladas y no obstante en ese año se produjeron 200.666 toneladas.

Las proyecciones para el producto indican que la capacidad actual será insuficiente para cubrir la demanda del mercado nacional en 1990.

Este Metanol además de usarse como solvente, se usa en la producción de formaldehído, dimetil tereftalato y metacrilato de metilo. En la figura

2.7 se muestra la producción y en consumo aparente del metanol en los años de 1983 a 1988

PRODUCCION Y CONSUMO APARENTE DE METANOL

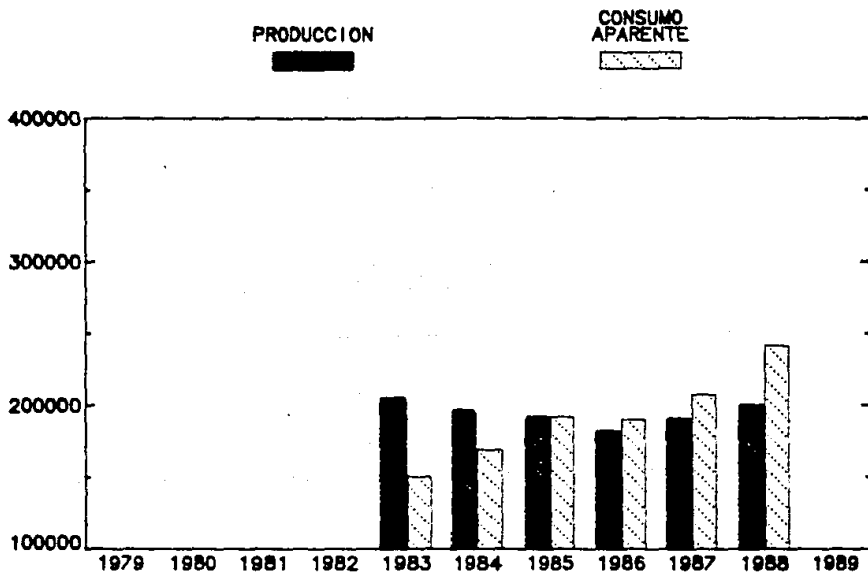


FIG. 2.7

3.0 TECNOLOGIA

Rutas Tecnológicas Existentes para producir Acido Tereftálico.

En general la ruta general para producir ácido tereftálico consiste en la oxidación del p-xileno con aire en presencia de un catalizador y un solvente. Después el producto que resulta se lleva a una sección de esterificación, la cual se pasa a una sección de hidrolisis, aquí el ácido tereftálico es separado lavado, centrifugado y cristalizado.

Estos son los pasos generales en la producción de ácido tereftálico, así diferentes compañías se basan en estos pasos en estos pasos, pero cada una tiene sus diferentes combinaciones para la mejora del producto. Este trabajo consiste en describir y analizar cada una de estas tecnologías para así llegar a saber cual tecnología resulta ser la mejor y así poder aplicarla al problema nacional mejorando tanto la calidad como la producción del ácido tereftálico resultante.

Son las principales tecnologías utilizadas para la producción de ácido tereftálico y son las siguientes:

- Tecnología Amoco
- Tecnología Dynamit Nobel Aktiengesellschaft
- Tecnología Mitsubishi Chemical Industries
- Tecnología Toray Industries
- Tecnología Eastman Kodak Co.
- Tecnología Maruzen Oil Co, LTD
- Tecnología (Uni-Hüls)- Chemische Werke Hüls A. G.
- Tecnología Hercules Witten.

El proceso mas utilizado en el mundo es el que pertenece a Amoco, el cual dá un gran rendimiento en la producción de ácido tereftálico.

Este proceso esta siendo tomado por muchas compañías. La Eastman Kodak Co. y Toray Industries utilizan un promotor en la oxidación para la mejora del rendimiento en la producción del ácido tereftálico.

Todos estos procesos se realizan en fase líquida y lo mas ideal que se pretende para la mejora del producto es que fuera un proceso continuo, así con el análisis de estas tecnologías se obtendrá la tecnología adecuada para aplicarla en el problema actual.

3.1.1 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA AMOCO (Mid-Century)

Esta tecnología se divide en dos procesos comerciales, uno para la fabricación del ácido tereftálico usando p-xileno y el otro para obtener ácidos aromáticos como ácido isoftálico, ftálico, benzolico, trimeflico y trimésico, usando como materia prima una mezcla de xilenos en fase líquida. Este último proceso no se describirá, pues nuestro estudio solo es para el ácido tereftálico.

La tecnología Amoco se puede dividir en 7 (siete) áreas ó secciones mayores bien definidas y que son:

- Oxidación del p-xileno
- Separador gas-líquido
- Tanque agitado
- Centrifugación
- Secado del producto
- Dehidratación para eliminar agua

El área de centrifugado y secado del producto se puede tomar como área de separación y purificación del producto.

Las materias primas principales en este proceso son el p-xileno, ácido acético como solvente y un catalizador que generalmente es de Cobalto.

La sección de oxidación es la más importante pues ahí se debe de cuidar de seguir las condiciones de presión y temperatura, suministrando la cantidad de aire necesaria para efectuar la oxidación en fase líquida.

3.1.2 DESCRIPCION PROCESO AMOCO.

El flujo típico de proceso para la Tecnología Amoco se muestra en la Fig.3.1.

El ácido acético, aire, p-xileno en presencia de un catalizador que generalmente es de Co son alimentados continuamente al reactor de oxidación, el cual es mantenido a una temperatura de 175-230°C y 1500-3000 KPa (220-435 psi). El aire es añadido en grandes cantidades estequiométricas para minimizar la formación de subproductos y el calor de reacción es removido por condensación y reflujo del ácido acético.

El tiempo de residencia en el reactor es de 30 minutos a 3 horas dependiendo del proceso. Mas del 95% en peso del p-xileno es convertido y la conversión del ácido tereftálico mínima es del 90% en mol.

El efluente del reactor es una pasta, porque el ácido tereftálico se disuelve no muy bien en el solvente.

La pasta pasa a través de un tanque de agitación, el cual opera a una temperatura y presión menor que en el reactor. El ácido tereftálico es recuperado, centrifugando el efluente del tanque agitado y los cristales son lavados, secados y almacenados adecuadamente. Generalmente la pureza del producto es de 99%.

El licor MADRE de la sección de centrifugado es purificado en un tanque de residuo y en una torre dehidratadora. El ácido acético que resulta de la dehidratación es reciclado al reactor y los fondos del tanque de residuo se pueden procesar para recuperar el catalizador.

3.1.3 DESCRIPCION PROCESO PURIFICACION AMOCO.

Este proceso Amoco es usado para purificar el ácido tereftálico producido por una oxidación con aire del p-xileno con un promotor de bromuro. El producto contiene menos de 25 ppm de ácido 4-formilbenzoico, el cual es la mayor impureza en la alimentación.

Los metales y las impurezas orgánicas coloreadas en la alimentación son casi eliminadas completamente por la purificación.

Un diagrama de flujo del proceso continuo es presentado en la Figura 3.2 El ácido tereftálico crudo y agua son alimentados en el tanque de mezcla para darle a la pasta un mínimo de 10% en peso de ácido tereftálico.

La pasta es bombeada a través de un precalentador(cambiador) y un tanque de dilución el cual opera a una temperatura de 250°C. El efluente de dilución es una solución y pasa a través de un reactor de hidrogenación, el cual contiene un catalizador hecho de metal noble soportado sobre carbón. La presión en el reactor es mantenida abajo de la presión parcial del vapor para mantener una fase líquida y asegurarse de un adecuado suministro de hidrógeno. La temperatura en el reactor es la misma que en el tanque de dilución.

En el reactor, el ácido 4-formilbenzoico es reducido a ácido p-toluico y varios cuerpos coloridos son hidrogenados a productos sin color. La actividad catalítica no causa una pérdida significativa en el rendimiento; la hidrogenación del anillo y la reducción de los grupos carboxilos del ácido tereftálico procede en rangos lentos.

El efecto de la hidrogenación es la conversión de las impurezas a formas que se quedan en el licor madre durante una subsecuente cristalización.

El ácido tereftálico es recuperado por cristalización, centrifugación y secado. El tamaño de partícula puede ser modificado usando molinos. La conversión del proceso es arriba del 97%.

Tabla 3.1 Consumos unitarios de Materias primas y servicios auxiliares.

Materias primas	Consumo por Kg de TPA.
p-xileno	0.672
ac. acético	0.06
Servicios auxiliares	
vapor	1.7 Kg.
Electricidad	0.50 kWh
Combustible	1.00 Kcal

PROCESO AMOCO.

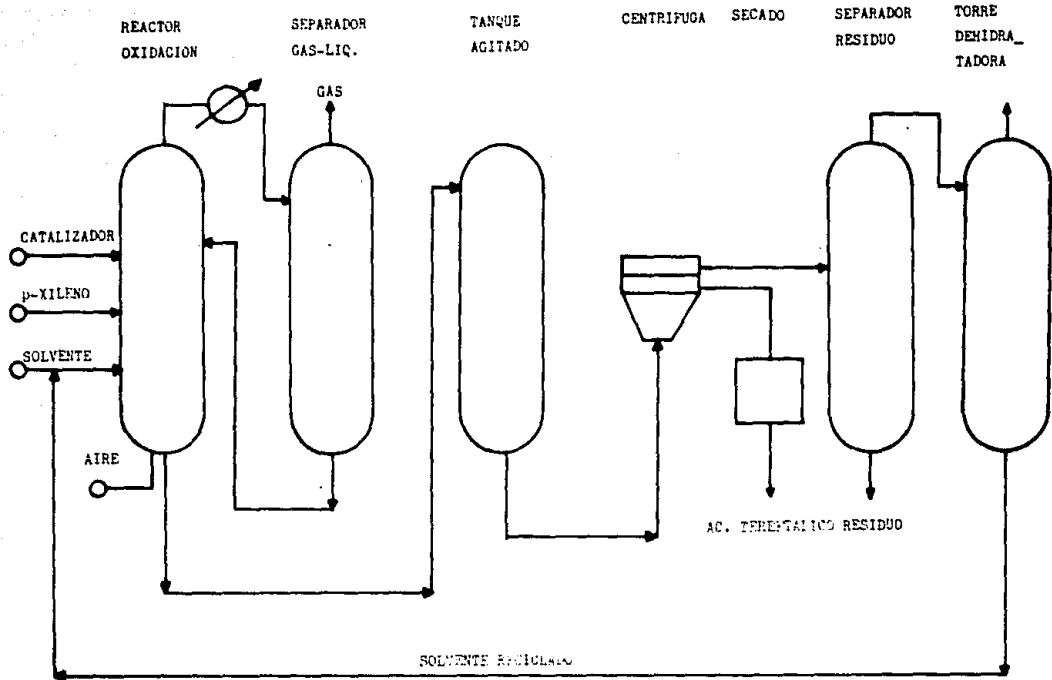


Fig. 3.1

PURIFICACION DEL PROCESO AMOCO.

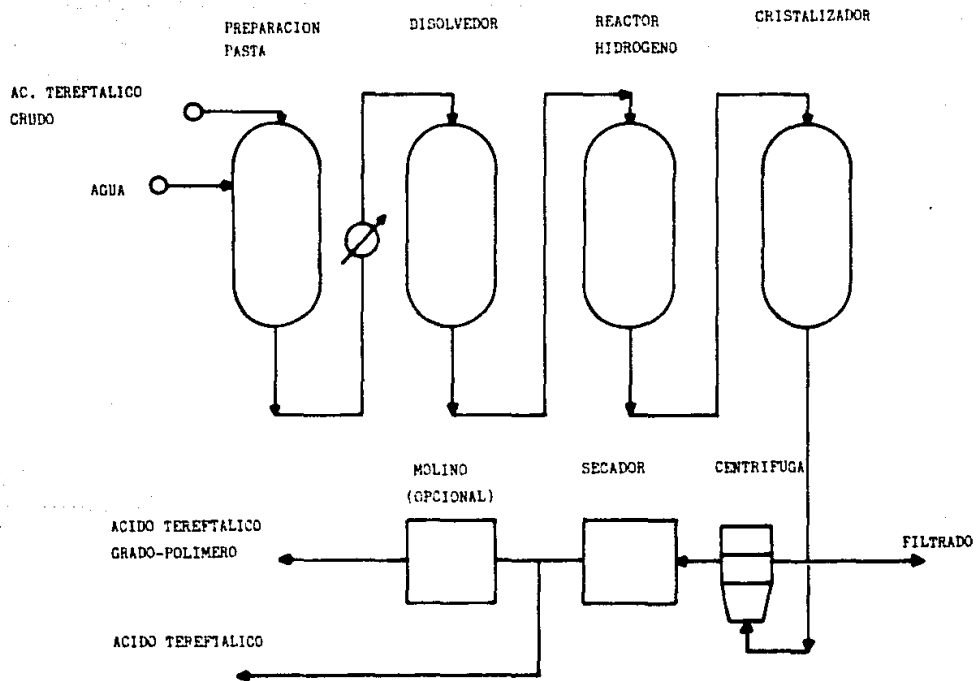


Fig. 3.2

3.1.4 Aspectos Tecnológicos patentados.

Existen diferentes aspectos tecnológicos patentados de la tecnología Amoco, los cuales son de suma importancia en la producción y purificación de ácido tereftálico en flujo continuo directo.

Producción y Purificación de alta pureza de ácido tereftálico por una integración de flujo continuo directo.

3.1.4.1 Oxidación del p-xileno.

La oxidación del p-xileno se lleva a cabo en un tanque agitado con un sistema adecuado de calentamiento, con sus respectivas válvulas para cargar los fluidos y el aire, una válvula para descarga para el efluente del líquido de oxidación y en la parte de arriba del recipiente una descarga para el oxígeno que contiene vapores de agua y de ácido benzoico el cual resulta del líquido agitado en la zona de reacción del recipiente.

Al lado de la descarga se encuentra una válvula de alivio, la cual esta junto a la entrada del condensador, el cual opera a una temperatura que puede variar directamente con respecto al cambio de temperatura de los líquidos en la zona de agitación en la reacción, también hay un recipiente para quitar el condensado y gas usado para coleccionar el condensado que se encuentra junto a la descarga del condensador, y una entrada para el reflujo en la zona de oxidación. Junto al colector del condensado mencionado anteriormente hay una salida para descargar el gas, la cual tiene una válvula de control de presión a través de la cual se separan las descargas de gas del sistema de oxidación. Unos sensores de temperatura se implementan para la adecuada medición de temperatura.

La oxidación continua del p-xileno fue iniciada cargando en el recipiente de oxidación, el cual esta a una presión de 18.65 kg/cm², una solución

preparada de 810 g de ácido benzoico líquido(122oC) y 90g de agua que contiene 3.07 mgmol de acetato de Mn tetrahidratado y 30.32 mgmol de Bromuro de Sodio.

El fluido que resulta de la agitación es calentado a una temperatura de 190oC, se bombean en el fluido agitado 27 g de Hidrocarburo aromático con un 95% en peso de p-xileno y un 5% en peso de tolueno. El aire se inyecta en el fluido agitado. La temperatura de la reacción es de 205oC y el sistema de enfriamiento esta adecuado para responder a esta temperatura de 205oC, la cual es la temperatura que hay en la zona de oxidación .

Cuando la zona de oxidación alcanza los 205oC, la mezcla de hidrocarburos aromáticos mencionados anteriormente, es bombeada a la zona de oxidación agitada a razón de 4.5 g/min.

La inyección del aire fue ajustada para proveer el escape con 5% en volumen de O₂. Después de 60 minutos de operación, la solución de componentes catalizadores(Co,Mn y Br) en 90% de ácido benzoico y 10% de agua como solvente es bombeada a la zona de oxidación a razón de 15 g/min, continuando la adición del p-xileno y el aire.

Entonces el efluente de la reacción resultante es separado a razón de 26.6 g/min. en un tanque de agitación continua manteniendo una temperatura de 205oC y una presión de 18.05 Kg/cm².

Se encontro que dicho efluente por analisis contiene 62.1% en peso de ácido benzoico, 29.4% de ácido tereftálico, 6.9% de agua, 0.16% de ácido p-toluico, 0.119% de 4-carboxibenzaldehido y 1.08% de otras impurezas aromáticas.

3.1.4.2 Purificación.

El paso de hidrogenación catalítica se lleva a cabo en una autoclave enchaquetada de calentamiento, la cual tiene una cámara que alimentada con 5.5 g de partículas catalíticas que tienen 0.5% en peso de Pd dispersado en Carbón.

Los 800 g del efluente de oxidación son quitados de dicho tanque agitado por una bomba que descarga el fluido en la autoclave enchaquetada, la cual tiene una velocidad rotacional externa variable, la cual está dada por un campo magnético.

A los 800 g de efluente que se encuentran en la autoclave se le añaden 670 g de agua destilada. El fluido diluido del efluente es calentado a 282°C y a una presión de 61.9 Kg/cm² man. Los 1470 g del efluente del fluido son agitados y mantenidos en la autoclave a 282°C y 61.9 Kg/cm² de presión man. por 160 minutos para asegurar que los sólidos del efluente sean disueltos. Se carga entonces el H₂ gaseoso en la solución mientras la presión en la autoclave alcanza los 68.9 Kg/cm² man. Esto da al Hidrogeno una presión parcial de 7 Kg/cm².

La combinación de la solución y el hidrogeno son agitados por 25 minutos hasta que se completa el equilibrio en la solución con el hidrogeno disuelto. Entonces la cámara porosa catalítica se baja al líquido agitado y se deja en ese líquido por 100 minutos. El fluido se analiza después encontrándose que contiene 0.0148% en peso.

La solución hidrogenada se agita y se enfría a una temperatura de 25°C. La pasta resultante se purifica de ácido tereftálico y se descarga y colecta en un filtro. La autoclave se lava con agua caliente deionizada y esta agua también se le añade al filtrado, después el ácido tereftálico

se seca y por análisis se encuentra que contiene 0.0031% en peso de 4-carboxibenzaldehído y 0.0055% en peso de ácido p-toluico.

El efluente líquido se quita de la zona de oxidación a razón de 5.99kg/hr. Dicho efluente contiene un peso base de 61.65% de ácido benzoico, 8.4% de agua, 25.72% de ácido tereftálico, 0.072% de 4-carboxibenzaldehído, 0.041% de ácido p-toluico, 1.3% de ácido trimetílico, 1.7% de O₂ el cual contiene compuestos aromáticos y 1.11% de otras impurezas, incluyendo compuestos catalíticos. Tal efluente contiene cerca de 29% en peso de sólidos no disueltos asociados con una solución la cual contiene 88% en peso de ácido benzoico y 12% en peso de agua.

Este efluente se colecta en un tanque de agitación continua el cual tiene un condensador de reflujo por medio del cual los vapores de agua son retirados.

Una muestra de dicho efluente se enfría a 125°C y a una presión baja la cual hace que el agua se remueva como vapor. La suspensión de ácido tereftálico en ácido benzoico se filtra. El filtrado se lava con ácido benzoico a 145°C y con p-xileno a 60°C. La pasta filtrada seca se analiza y se encuentra que tiene un 0.053% en peso de 4-carboxibenzaldehído y un valor de densidad óptica(340nm de luz) de 1.43.

3.1.4.3 Ejemplo Comparativo.

Para mostrar diferentes opciones del proceso, se hizo un ejemplo comparativo de la oxidación continua y purificación.

3.1.4.4 Oxidación continua.

El reactor que se usa es el mismo que se utilizo anteriormente.

El reactor de tanque agitado es operado a una presión de 25 kg/cm², la cual se regula por una válvula de presión.

El condensador de reflujo esta diseñado para operar a una temperatura del gas de salida de 97°C. El condensador esta diseñado para operar con una alimentación de agua caliente, la cual esta a 46.5°C. La temperatura en la zona de oxidación es de 226°C, pero el líquido agitado tiene variaciones de 223 a 228°C durante la operación.

Dos líquidos para la alimentación son preparados:

- 1) Una solución que mantiene una temperatura de 145°C, conteniendo 3.69 Kg de ac. benzoico líquido por cada 1.05 Kg de p-xileno.
- 2) Y una solución acuosa que contiene 5.3 g de acetato de Co tetrahidratado, 16.9 g de acetato de Mn tetrahidratado y 9.7 g de Bromuro de sodio disueltos en 503.4 g de agua.

La solución de ac. benzoico en p-xileno es bombeada al reactor de oxidación razón de 4.74 Kg/hr y la solución acuosa tambien se bombea al reactor a razón de 545.3 g/hr. El aire comprimido se suministra al fluido agitado que se encuentra en la zona de oxidación para proveer aire que contiene 5.5% de oxígeno.

3.1.4.5 Purificación.

Para disolver los 1.737 Kg de sólidos que tiene el efluente de oxidación se añaden 3.24 Kg/hr de agua a 230oC, proveyendo 7.5 Kg de solvente el cual tiene un peso base de 50%, cada uno de ácido benzoico y agua.

El efluente resultante diluido contiene 123 ppm, el cual esta a una temperatura de 268oC y bajo una presión de 47 Kg/cm², para mantener el agua en fase líquida y para disolver los 1.737 Kg/hr de sólidos que contienen dicho efluente.

Como solución resultante hay 9.23 Kg/hr a 275oC y 53 Kg/cm² combinados con H₂ prehumidificado. Dicha solución junto con el H₂ son cargados en la parte alta de una torre empacada con partículas catalíticas, la cual esta hecha de un metal resistente a la corrosión.(ejemplo de Ti).

La solución y el H₂ fluyen a través de la cama catalítica a una velocidad espacial de 1300 Kg/hr de sol. por m³ de la cama catalítica.

La solución que esta fluyendo en el fondo de la torre de hidrogenación se filtra para remover las partículas catalíticas, las cuales quedan atrapadas en la cama catalítica. La solución y el H₂ se enfrían en 3 pasos de descompresión a una temperatura final de 130oC y a una presión de 2.4 Kg/cm² por la evaporación de los componentes del solvente, o sea agua.

Estos vapores generados son condensados y no son regresados al paso de descompresión. Con dicho enfriamiento y con una concentración adecuada se lleva a cabo una precipitación cercana al 99% de ácido tereftálico disuelto.

La solución resultante de TPA precipitado se sujeta a una separación sólida-líquida (ejemplo centrifugación, filtración) para recuperar el ácido tereftálico precipitado a dicha temperatura de 130oC y una presión de

2.4 Kg/cm². El TPA se lava con agua caliente(100oC) para desmancharlo, el producto lavado se recupera por filtración y secado posteriormente.

Este proceso es capaz de producir ácido tereftálico seco con un contenido de 4-carboxibenzaldehido de menos de 10 ppm.

3.2 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Este proceso fué creado en 1985 y es una modificación del proceso que se empleaba en los 70's para producir dimetil tereftalato grado-fibra y dá como resultado ácido tereftálico grado-fibra. Las materias primas para su fabricación son p-xileno y metanol junto con un catalizador.

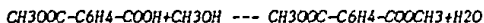
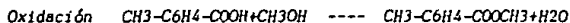
Este proceso, por cada 1 Kg. de ácido tereftálico gasta 0.7 Kg. de p-xileno y 0.05 Kg. de metanol.

3.2.1 DESCRIPCION PROCESO DYNAMIT

A continuación se presenta una descripción más detallada del proceso mostrado en la figura 3.3

Una mezcla de p-xileno y p-metil toluato es oxidada con aire en presencia de catalizadores metálicos para producir ácido p-toluico y monometil tereftalato. Estos ácidos son entonces convertidos a p-metil toluato y DMT. Ninguna reacción con el solvente es necesaria durante la oxidación.

Reacciones:



El p-xileno y p-metil toluato son sujetos a una oxidación continua a una temperatura de 140 a 170oC y una presión de 4 a 8 bar.

El producto que resulta de la oxidación es esterificado a una temperatura de 250-280oC y una presión de 20-25 bar.

Después de la esterificación se lleva a cabo una rectificación del metanol, por medio de una columna en donde después de ser rectificado éste es reciclado a la sección de esterificación. El ester crudo que resulta de los fondos de la esterificación es destilado en una columna en donde el p-metil toluato es reciclado a la sección de oxidación y el producto de los

fondos es separado en una segunda columna en DMT crudo y en una fracción de residuo.

Este DMT se hidroliza en una columna con agua a una temperatura de 250 a 280°C, siguiendo consecuentemente la separación del ácido tereftálico resultante después de haber pasado por una columna que lava el producto continuamente, pasando a una sección en donde se separa el agua y los subproductos para después pasar a una sección de cristalización donde es lavado con agua fresca y después secado dando el ácido tereftálico grado-fibra.

Los consumos unitarios tanto de materias primas como de servicios auxiliares, requeridos para el proceso anterior se muestran en la siguiente tabla.

TARLA 3.2 Consumos Unitarios en la Producción de Acido Tereftálico Grado-Fibra

Materias Primas (1)	Consumo por Kilogramo de TPA
p-xileno	0.71 Kg.
metanol	0.05 Kg.
acido acético	0 Kg.
Servicios Auxiliares	
vapor	0
combustible	4.2 MJ
electricidad	0.52 kWh

(1) No se incluyen los consumos de catalizadores

3.2.2 COSTOS DE INVERSION Y PRODUCCION

Actualmente la Tecnología aplicada por Dynamit Nobel Aktiengesellschaft se encuentra en la República Federal Alemana y representa en ese país el 65-70% de los tereftalatos, incluyendo a sus licencias como la Dynamit Nobel AG, que se encuentra en Truisdori en la R.F.A.

La inversión para una planta que produzca 150,000 Ton. Met./Año de ácido tereftálico se muestra en la siguiente tabla:

PRODUCCION 150,000 TON MET/AÑO

Incluyendo: Estación de compresor
Adsorción de carbón activado
Sistema de calentamiento de combustible
Sistema de regeneración del catalizador

Equipo incluyendo la ingeniería	118 mill USD
Mano de Obra	11 mill USD
Construcción	19 mill USD
T o t a l	<u>148 mill USD</u>

PROCESO DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT.

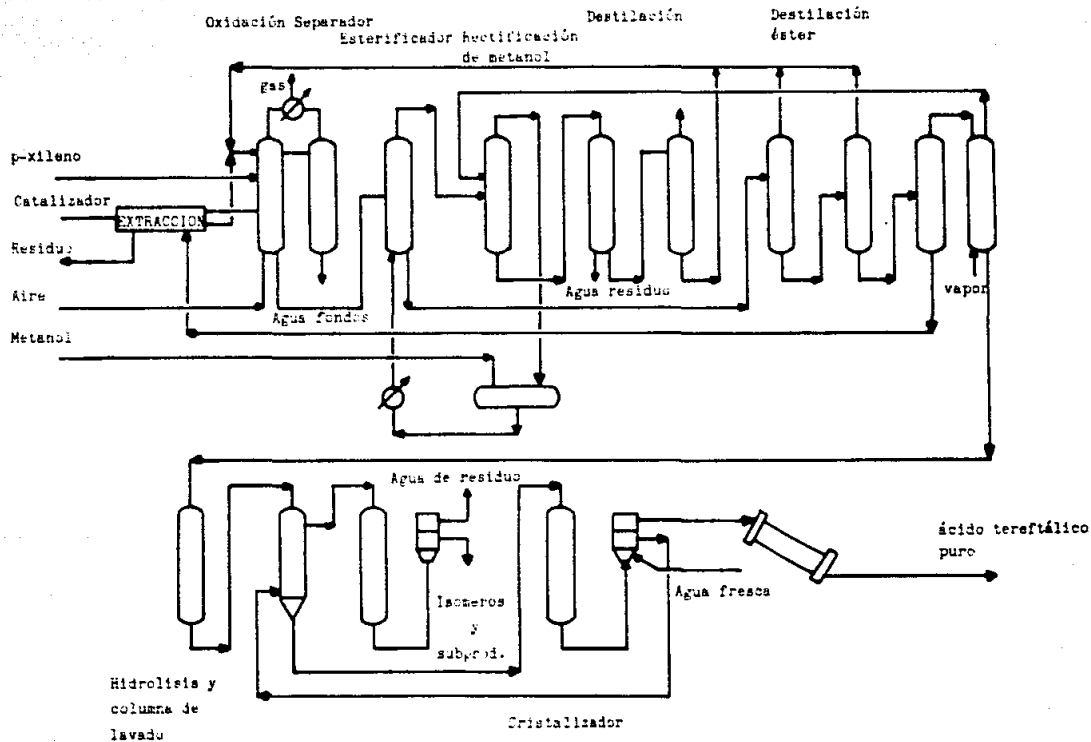


Fig 3.3

3.2.3 Aspectos Tecnológicos patentados.

Este proceso muestra la producción de DMT a partir de p-xileno y metanol a través del proceso witten DMT, en donde el DMT es obtenido por oxidación en fase liq, de una mezcla de p-xileno y p-toluoato de metilo con oxígeno gaseoso en presencia de un catalizador metálico pesado.

Lo anterior se hace para producir una oxidación del producto primario que contiene el ac. p-tolúico y el tereftalato de monometilo, a una elevada presión y temperatura mediante una esterificación del producto de oxidación con metanol a una presión y temperatura elevadas, se obtiene un producto que contenga DMT y p-toluoato de metilo, quitando una fracción que contiene vapor de metanol que resulta del paso de esterificación.

A continuación se realiza una separación por medio de una destilación del producto de ester en una fracción de p-toluoato de metilo, la cual es reciclada al estado de oxidación, una fracción que contiene DMT, la cual es sujeta a recristalización en metanol y una fracción de residuo que es producto de la esterificación de la oxidación, son conducidas por metanol que contiene vapor comprimido y caliente.

En un proceso industrial conocido a gran escala, el producto de oxidación es esterificado a ester con el uso de metanol. La relación en peso de metanol con el producto de oxidación es aproximadamente entre 0.2 y 1.0. Solo un 30-50% de metanol se carga en el paso de esterificación. El metanol restante sirve para asegurar el equilibrio en la esterificación del producto de oxidación y además sirve como un medio de transporte para el agua producida durante la reacción de esterificación.

El vapor de metanol usado en la esterificación se introduce en el estado sobrecalentado de la esterificación, alrededor de los 50°C arriba de la temperatura de esterificación.

En este tipo de operación, el filtrado que resulta de la recristalización del DMT en metanol se vaporiza a una temperatura entre 65-70°C con una presión de vapor baja de 1.0-1.8 K/cm². Los vapores resultantes son condensados y bombeados al tanque de almacenamiento para la reacción con metanol. El metanol puede ser usado para la esterificación, para asegurar el equilibrio de esterificación, o como un medio de energía de transferencia para el agua dicha con anterioridad. El producto resultante de la evaporación del filtrado es reciclado para reprocesarlo.

El metanol de la esterificación se alimenta al tanque para la reacción con metanol, dando una gran presión en las bombas de 27 bar y calentado a una temperatura de 250-270°C. El exceso de metanol de la esterificación se sujeta a una rectificación junto con el agua, obteniéndose como residuo. Muchos intereses económicos han existido en las innovaciones de este proceso, donde el punto de vista de la energía es más ventajoso que el sistema convencional de vaporización del metanol.

Estas son algunas conclusiones de las ventajas de este proceso:

- 1) El metanol se obtiene por vaporización y también por rectificación de un proceso.
- 2) El calor de compresión tiende a elevar la temperatura de vapor del metanol a la temperatura requerida durante la esterificación.
- 3) El metanol que contiene vapor generalmente es producido por vaporización y por rectificación, bajo una presión de 2-20 bar, preferiblemente de 4-8 bar.
- 4) La energía de los vapores produce un exceso de metanol y agua; este metanol y agua que se dan en la columna de esterificación en la parte del domo, pueden ser utilizados ventajosamente, después de lavarlos con agua.

Ventajosamente, el calor de reacción liberado durante la oxidación puede ser utilizado en forma de vapor de baja presión obtenido en el sistema de enfriamiento de los reactores de oxidación, por la vaporización y también por la rectificación.

Una combinación ventajosa en este sistema para utilizar el metanol para la esterificación reside en lo siguiente:

- 1) El filtrado resultante de la recristalización de la fracción de DMT en metanol, o cuando el metanol tiene vapores de esterificación, la presión en una instalación industrial de DMT debe ser de 4 a 8 bar.
- 2) El vapor de metanol obtenido bajo una presión de 4-8 bar se comprime en un compresor de metanol a una presión de 25-30 bar y es alimentado a la esterificación del producto de oxidación. La temperatura para el sobrecalentamiento de la reacción se alcanza por el aumento de temperatura durante la compresión.
- 3) Una porción del vapor del metanol obtenida de acuerdo al punto 1 puede ser alimentada después de un sobrecalentamiento correspondiente.

Un efecto básico en este proceso reside en que esa energía primaria puede ser ahorrada, la cual se requiere en forma de alta presión del vapor (17-25 bar) o como calor de transferencia media, para calentar, vaporizar y sobrecalentar el metanol de esterificación hasta la temperatura de reacción.

Las versiones del proceso con esta versión se describirán con gran detalle haciendo referencia a las figuras 3.4 y 3.5.

La figura 3.4 es un diagrama esquemático del equipo usado para tratar el metanol, contenido en las corrientes del proceso, primeramente para introducirlo al reactor de esterificación y la figura 3.5 es un diagrama esquemático de otro equipo del proceso en donde se emplea la expansión de la turbina.

El filtrado que resulta de la recristalización de la corriente de DMT en metanol durante la producción de DMT por el proceso Witten mejorado no alimenta al tanque (1) por una bomba (2) a la tubería (3). Los aumentos del filtrado no son necesarios para suplir la reacción de metanol que puede ser reciclado al proceso, vía (20).

En el evaporador de circulación forzada (4), el metanol de reacción se evapora por medio de un vaporizador (5) bajo una presión de alrededor de 4-8 bar.

El evaporador de circulación forzada se calienta con vapor de baja presión (VBP), producido en otro lado del proceso de DMT, una porción del metanol de reacción se puede suplir con un tratamiento de las fracciones residuales del proceso de destilación de la corriente de ester, vía (21). El metanol de reacción destinado para la esterificación es retirado en fase vapor de la parte alta del recipiente vaporizador (5). El metanol de reacción es comprimido en el compresor de metanol (6), a una presión alrededor de 25 a 30 bar, en donde hay un sobrecalentamiento a una temperatura de 220-280°C y el metanol comprimido se alimenta al reactor (7), vía (22). El colectado del vaporizador (5) es reciclado vía (23) en el proceso, para un tratamiento adicional. La corriente de ester que contiene DMT es quitada del recolectado del reactor (7) y es mandado a la zona de la destilación del producto ester

para procesamiento, vía (24). El producto de oxidación es introducido por la cabeza del reactor (7), y el vapor se obtiene también en esa parte y es descargado, vía (25).

La figura 3.5 muestra un esquema concordante con la figura 3.4, con el proceso de corrientes, dejando adicionalmente el uso de una turbina de expansión de vapor. En la figura 3.5 los vapores de metanol del reactor de esterificación se lavan en el tanque (8), bajo una presión de 22-27 bar y 175-195°C con agua del proceso, o con agua de condensado del condensador (9). Los vapores purificados que salen de la parte alta del purificador son introducidos directamente, por medio de un calentador (14) en la turbina de expansión de vapor (10), bajo una presión de alrededor de 21-26 bar y a una temperatura de 175-250°C.

En la turbina de expansión (10), los vapores se expanden a una presión de 0.1 a 8 bar. Los vapores expandidos son reciclados al proceso, vía (26). La corriente de subproducto obtenido en el purificador (8), se recicla por medio de una bomba (13) a la cabeza del reactor de esterificación (7).

El proceso se caracteriza por los siguientes puntos:

1.- Un proceso para la producción de DMT a partir de *p*-xileno y metanol por una oxidación en un reactor en fase líquida, con O₂ atmosférico en presencia de compuestos metálicos pesados como catalizadores, de una mezcla de *p*-xileno y una fracción que contiene predominantemente *p*-toluato de metilo, cuya fracción es reciclada a la oxidación.

Así se obtiene un producto de oxidación que contiene principalmente ácido *p*-toluico y tereftalato de monometil a una temperatura de 140-170°C y una presión de 4-8 bar, siguiendo una esterificación del producto de oxidación con metanol y después vaporizando el metanol a una elevada presión de 20-25 bar en un reactor para obtener una corriente de éster que con-

tiene principalmente p-toluato y DMT, quitando la fracción de ester y la fracción del metanol que contiene vapores de la zona de esterificación y después destilando la corriente de ester en una fracción de p-toluato, la cual se recicla al reactor de oxidación, también se obtiene una corriente de fracción de DMT, la cual es sujeta a un proceso adicional de recristalización en metanol.

La esterificación del producto de oxidación es llevada a cabo con metanol, el cual contiene vapores que se dan por la compresión a una alta presión y temperatura. Este metanol se obtiene del filtrado de la recristalización de la fracción de DMT por una vaporización y rectificación del metanol que contiene vapores.

- 2.- El metanol que contiene vapor y que es usado para la esterificación es producido por vaporización a una presión de 2-20 bar.
- 3.- El calor producido durante la compresión del metanol se puede utilizar para sobrecalentar el metanol gaseoso.
- 4.- La relación de compresión del metanol gaseoso, sujeto a compresión es de 1.2:1 a 15:1 y la temperatura final a la salida del compresor es de 150-300°C.
- 5.- Los vapores retirados del reactor de esterificación son lavados y expandidos en una turbina de vapor, para mandarlos al compresor de metanol y ser reciclados al proceso.

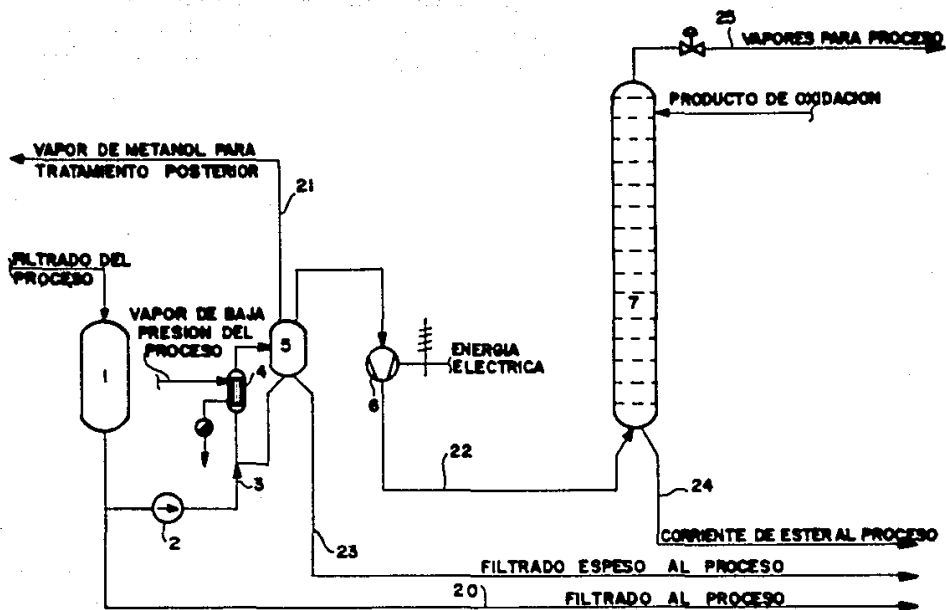


Fig. 3.4

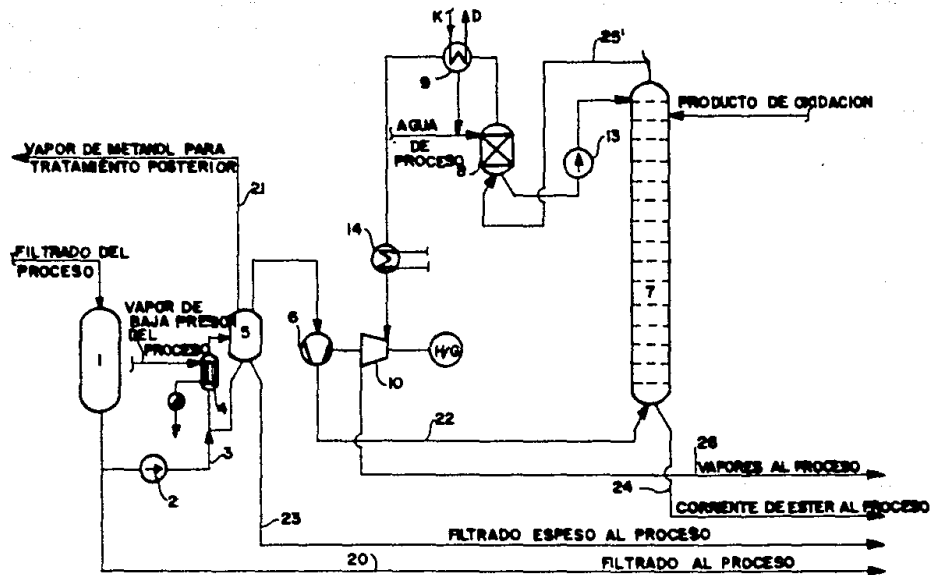


Fig. 3-5

3.3 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES

Este proceso generalmente es para la purificación del ácido tereftálico que resulta de la oxidación con aire del p-xileno.

El ácido tereftálico que resulta en este proceso generalmente no está muy bien purificado, pero esta compañía ha desarrollado un proceso de decarbonilación en donde el ácido resultante es purificado y a continuación se describirá. El ácido resultante es el ácido tereftálico grado-fibra y las materias primas principales son el p-xileno, un solvente no mencionado por secretos de la compañía y un catalizador que generalmente es de Cobalto o Manganeso.

3.3.1 DESCRIPCION TECNOLOGIA MITSUBISHI CHEMICAL IND.

Este proceso generalmente es para la purificación del ácido tereftálico que resulta es grado-fibra puro (PTA).

A continuación se presenta una descripción más detallada del proceso mostrado en la figura 3.6

El ácido tereftálico crudo que viene de la oxidación con aire de p-xileno es disuelto en el solvente y es mandado a la sección de tratamiento químico, donde las impurezas del ácido tereftálico crudo son convertidas en una masa que es fácilmente disuelta en el solvente.

En la sección de cristalización, el ácido tereftálico disuelto en el solvente es cristalizado, mientras las impurezas permanecen en el solvente. La pasta de ácido tereftálico es entonces alimentado a la sección de separación donde el ácido tereftálico cristalizado es separado de las impurezas que están disueltas en el solvente. La masa (pasta) húmeda de ácido tereftálico es secado para remover el solvente y el ácido tereftálico grado-fibra puro ó grado-polímero (TPA) es obtenido de la sección de

secado.

El producto obtenido del ácido tereftálico crudo nos dá una eficiencia del 98%.

Los consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares se muestran en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Consumos Unitarios de materias primas y servicios auxiliares.

Materias primas	Consumo por Kg de TPA
p-xileno	0.73
ac. acético	0.21
Servicios Auxiliares	
vapor	0.0
Electricidad	0.56
Combustible	1.500 Kcal.

Actualmente en Japón se encuentra una planta operando con una capacidad de 70,000 Ton Met/Año

3.3.2 PROCESO DE DECARBONILACION MITSUBISHI

Mitsubishi ha comercializado un proceso en el cual el ácido tereftálico producido en oxidación por aire en fase líquida puede ser purificado.

El ácido tereftálico es disuelto en un solvente y la solución es pasada a un reactor donde las estructuras de las principales impurezas orgánicas son alterados .

El solvente probablemente es agua y la reacción probablemente es una decarbonilación del ácido 4-formilbenzoico la cual procede a una temperatura de 250-300°C en presencia de un catalizador de Paladio sobre carbón.

Después de la reacción, el ácido tereftálico es recuperado por una continua cristalización y filtración. La conclusión final del ácido benzoico es menos de 20 ppm y la conversión es de 98%.

PROCESO MITSUBISHI CHEMICAL IND.

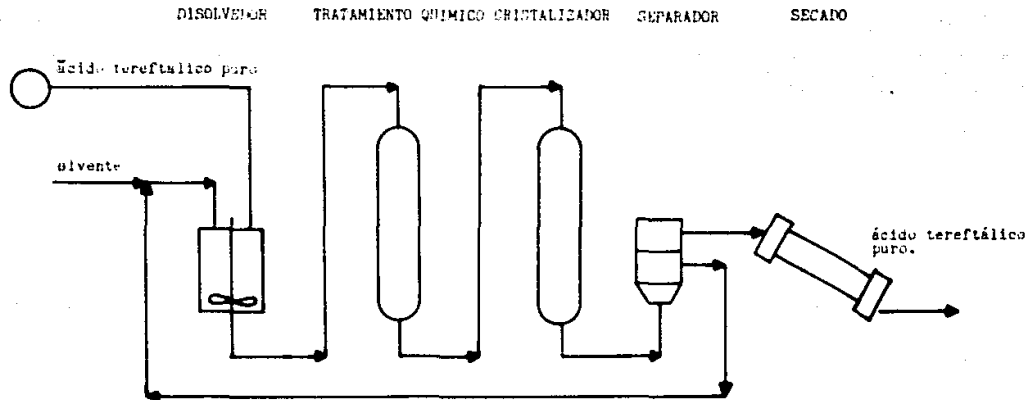


Fig. 3.6

3.3.3 Aspectos Tecnológicos patentados.

Con el objeto de mejorar el proceso Mitsubishi a continuación se dan los siguientes ejemplos de la tecnología patentada en la producción de ácido tereftálico.

3.3.3.1 Ejemplo A.

Una autoclave de 10 litros de capacidad, hecha de Titanio y equipada con un condensador de reflujo, un agitador, un medio de calentamiento, una entrada para el p-xileno, otra para el gas(O₂) y una salida para el producto en forma de pasta, fue cargada con:

ACIDO ACETICO	2990 g
ACETATO DE Co TETRAHIDRATADO	4.4 g
ACETATO DE Mn TETRAHIDRATADO	4.6 g
HBr (47% soln. acuosa)	6.7 g
AGUA	154 g

Este proceso se realizo a una temperatura de 210oC y una presión de 25 Kg/cm². y una agitación de 500 rpm. El p-xileno se suministro a razón de 500 g/hr, mientras el aire era introducido simultaneamente a medida que el escape de gas conteniera 4% en volumen de O₂, afectando la oxidación por 2 horas.

Después de haber sido enfriado el producto de reacción a 100oC, el producto en forma de pasta fue recuperada y sujeta a una separación. Entonces el TPA resultante fue mezclado con tres veces su peso de ácido acético, con una agitación de 20 minutos a 80oC, siguiendo después una separación y secado del producto.

El contenido de 4-carboxibenzaldehído y de la transmitancia del producto se muestran en la tabla 3.4

Para propósitos comparativos, se hicieron procedimientos similares a los del ejemplo A. Estos fueron hechos variando parámetros que se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados en TPA del ejemplo A

Ejemplo No.	CATALIZADOR				Comp.	TOTAL CATALI ZADOR.	p-xil (g/h)	T (oC)	T340	4CBA	fla
	Co	Mn	Br	Mn/Co							
1	330	330	1000	1.0	HBR	1660	500	210	90.0	150	1.0
2	330	330	1000	1.0	HBr	1660	500	195	90.0	250	0.9
3	330	300	1000	0.91	HBr	1630	500	190	90.0	550	0.5
4	330	330	1000	1.0	HBr	1660	500	230	88.0	332	1.9
5	330	250	1000	0.75	HBr	1580	500	230	86.0	352	1.8
6	330	600	1000	1.82	HBr	1830	500	210	83.6	170	1.0
7	330	150	1000	0.45	HBr	1480	500	210	90.0	250	0.9
8	1000	100	3000	0.1	HBr	4100	500	190	93.7	280	0.7
9	1000	100	3000	0.1	HBr	4100	250	190	94.0	200	1.4
10	1000	100	3000	0.1	HBr	4100	500	210	92.0	250	1.4

Dé los resultados anteriores se derivan las siguientes conclusiones:

Los ejemplos 2 y 3 muestran que a temperaturas bajas de reacción el contenido de impurezas en el ácido tereftálico es grande, notándose también las grandes transmitancias.

En los ejemplos 4 y 5 en donde se emplea una alta temperatura de reacción, el contenido de impurezas no baja, en consecuencia el producto tiene una baja transmitancia y la temperatura de flama del solvente aumenta.

Para los ejemplos 6 y 7 es claro que el uso de compuestos de Mn y Co en proporción alta o baja da la formación de un subproducto. En el ejemplo 8, con un catalizador que contiene una baja proporción de Mn y una temperatura baja, se observa que la temperatura de flama del solvente se reduce, pero el producto final contiene una alta proporción de impurezas.

En el ejemplo 9 el cual es similar al 8, excepto en que la alimentación del p-xileno es reducida, la calidad de TPA es visible, pero la productividad decrece con un gran aumento de ácido acético y dado por una pérdida de temperatura de flama.

En el ejemplo 10 con un catalizador que tiene baja proporción de Mn y una temperatura de reacción de 210°C, produce un producto final de bajo grado y se incrementa el ácido acético.

Se puede observar que del ejemplo 8 al 10 es necesario un gran aumento de catalizador.

3.4 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA TORAY INDUSTRIES INC.

Este proceso generalmente es empleado para la fabricación de ácido tereftálico puro y dimetil tereftalato a partir de p-xileno vía ácido tereftálico.

En este proceso las principales materias primas son el p-xileno y ácido acético, también es utilizado un promotor para ayudar a la oxidación el cual es el p-aldehído que es sintetizado del acetaldehído y cambia a ácido acético durante la oxidación.

El proceso se puede dividir en 9 secciones ó áreas, las cuales son:

- Sintetizador del promotor
- Oxidación
- Separador
- Secador
- Tanque de mezcla
- Esterificación
- Dehidratación
- Separador
- Purificación

La sección de purificación consta de dos secciones diferentes tanto para el ácido tereftálico y para el tereftalato de dimetilo.

3.4.1 DESCRIPCION DEL PROCESO TORAY

Las principales materias primas para este proceso son: p-xileno, aire, ácido acético. El ácido tereftálico y dimetil tereftalato son obtenidos al alimentar p-xileno, aire y el solvente que es el ácido acético, esto se mostrará en la figura 3.7.

El p-xileno en el solvente ácido acético es convertido a ácido tereftálico por una oxidación con aire en fase líquida en presencia de un promotor y un catalizador.

La reacción promotora en donde el paraaldehído es sintetizado del acetaldehído y cambia a ácido acético durante la oxidación.

El ácido tereftálico granular obtenido en la oxidación es lavado con ácido

ácetico puro, secado y mandado al esterificador. Una parte del producto es purificado a p-TPA para la síntesis directa de polietilén tereftalato. El ácido acético producido en la oxidación es purificado y vendido. El ácido tereftálico es después purificado dando el producto puro de ácido tereftálico.

El ácido tereftálico seco es alimentado a un tanque de mezcla en donde se introduce metanol convirtiéndose después a dimetil ester, este pasa a un reactor de esterificación el cual está conectado a una columna dehidratadora que recicla al tanque de mezcla el ester crudo.

Del reactor de esterificación, sale al proceso de purificación, dándonos el DMT.

Toray actualmente tiene su propio catalizador para la esterificación.

REACCIONES:

Las reacciones que se llevan a cabo son:



Los consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 3.6 Consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares

MATERIAS PRIMAS	Consumo por 1 Kg. de TPA
p-xileno	0.58 Kg.
acetaldehído	0.20 Kg.
metanol	0.36 Kg.
SERVICIOS AUXILIARES	
vapor	7.40 Kg.
electricidad	0.36 kWh
combustible	1.300 Kcal

SUBPRODUCTO

ácido acético

0.20 Kg.

Costos de Inversión y Producción

Toray cuenta actualmente con una planta que opera 100,000 Ton Met/Año de p-TPA y TPA en TOKAI y una planta en Mishima con una capacidad también de 100,000 Ton Met/Año.

PROCESO TORAY INDUSTRIES.

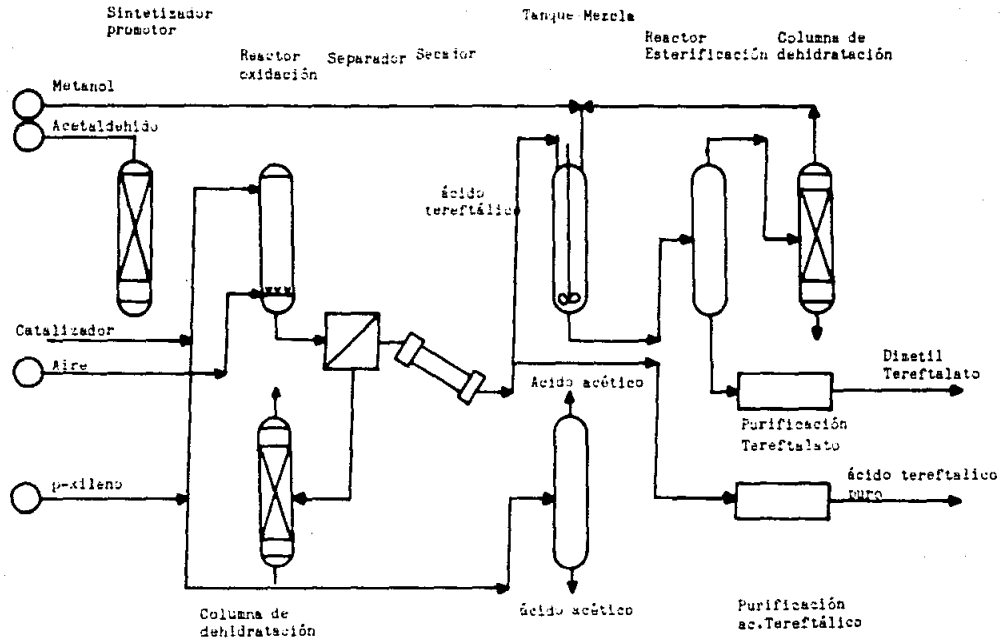


Fig. 37

3.4.2 Aspectos Tecnológicos Patentados.

Para ilustrar los aspectos tecnológicos de este proceso se hicieron los siguientes ejemplos, los cuales servirán de ayuda en la mejora del proceso Toray.

3.4.2.1 Cristalización continua.

3.4.2.2 Ejemplo A.

Una solución que es mantenida a 275°C y 40 Kg/cm² de presión, esta compuesta por 80 % en peso de ácido acético, 10% en peso de agua y 10% de ácido tereftálico se carga en el cristalizador que se muestra en la figura 3.8 , a razón de 50 Kg/hr.

Este cristalizador tiene un diámetro de 1.18m , un largo de la zona de cristalización de 1.7 m y un largo de la zona de enfriamiento de 0.3 m, esta zona de enfriamiento se encuentra en la parte superior (2).

La presión en el cristalizador se mantuvo en 40 Kg/cm², bombardeando gas Nitrogeno (13) a la parte superior del cristalizador (12), por la línea (14).

El agitador (15) fue provisto con quince paletas (16), cuyos diámetros eran de 8 a 12 cm. El agitador tuvo una rotación de 100 rpm.

La solución fue mezclada lentamente debido a la velocidad del agitador. Parte de la solución presente en la zona de enfriamiento (B) fue sacada e introducida en un cambiador de calor (7), el cual se encuentra separado del cristalizador (1).

El agua usada en el cambiador de calor como medio de enfriamiento tenía una temperatura de 30°C. Debido a esta agua, la solución presente en la zona de enfriamiento se mantuvo en los 60°C.

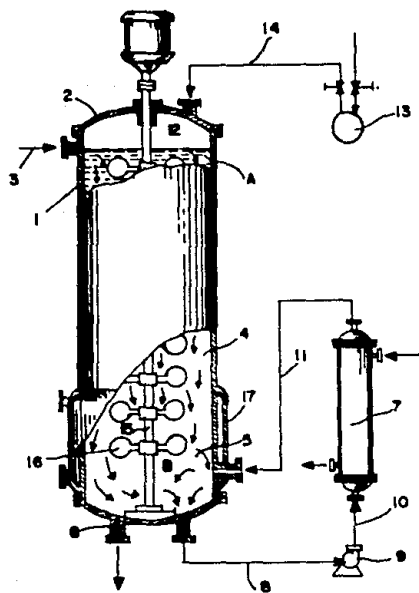


Fig. 3.8

Los cristales de TPA obtenidos tuvieron un tamaño promedio de 150 micras. El coeficiente de transferencia de calor fue de 500 Kcal/m²hroC al inicio de la operación y 400 Kcal/m²hroC después de un mes de operación.

3.4.2.3 Ejemplo comparativo

El siguiente ejemplo comparativo fue hecho usando un cristalizador provisto con una chaqueta de enfriamiento rodeandolo por toda la pared externa.

El agitador estuvo rotando a una velocidad de 100 rpm, manteniendo la solución a 275oC y bajo una presión de 40 Kg/cm², la composición era la misma que el ejemplo anterior. Esta solución fue cargada al cristalizador a razón de 50 Kg/hr y presurizada con N₂ gaseoso a 40 Kg/cm².

El sistema de enfriamiento se da por medio de una chaqueta enfriadora a una temperatura de 30oC, así la pasta que está a 60oC solo tiene cristales de TPA y solvente. Los cristales son tomados del fondo del cristalizador, teniendo un diámetro promedio de 150 micras.

Sin embargo después de 2 horas de operación, estos cristales se depositaron y crecieron sobre el interior de las paredes y además la operación fue imposible

3.4.2.4 Ejemplo B.

Algunas corridas de cristalización fueron hechas de la misma manera que el ejemplo A, Excepto que la velocidad del agitador fue cambiada, como se muestra en la tabla 3.7, obteniéndose diferentes tamaños de partículas promedio.

Tabla 3.7 Tamaños de partícula promedio de TPA.

<i>VELOCIDADES DE ROTACION DEL AGITADOR(rpm).</i>	<i>TAMAÑO DE PARTICULA PROMEDIO (micras).</i>
430	50
310	110
170	140
60	150
35	100

Las siguientes características son necesarias para mantener un funcionamiento óptimo de este proceso:

1.- En el método continuo de cristalización de TPA en donde la solución que contiene el solvente es enfriada a una temperatura menor que la temperatura de saturación, y entonces los cristales son tomados fuera del cristizador.

Para que esta mejora funcione se tienen que seguir los siguientes pasos:

- A) Mantener una presión en el cristizador la cual debe ser más alta que la presión de vapor de la solución caliente.
- B) Mantener la solución en el cristizador como una fase continua.
- C) Aplicar un sistema de enfriamiento adecuado de manera que la solución pase por tres zonas: cristalización, enfriamiento y enfriamiento-cristalización.
- D) Mantener la temperatura en la zona de enfriamiento menor que la temperatura de saturación de la solución.
- E) Mezclar adecuadamente los componentes en la zona de cristalización.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

3.5 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA (UNI-HÜLS)
CHEMISCHE WERKE HÜLS A.G. VOP PROCESS DIVISON

VOP INC.

Este es un proceso de manufactura de ácido tereftálico grado técnico (TPA) que resulta de la oxidación del p-xileno y también sirve para la preparación de DMT grado-fibra.

Las materias primas en este proceso son el p-xileno, metanol y acético.

3.5.1 DESCRIPCION DEL PROCESO (UNI-HÜLS)

A continuación se presenta una breve descripción del proceso que se muestra en la figura 3.9

El p-xileno es oxidado con aire en el reactor en presencia de ácido acético y un catalizador generalmente de Co a una temperatura y presión moderadas. El p-xileno que no se convierte es reciclado al reactor de oxidación, mientras el ácido tereftálico tomado TPA es separado y secado.

Este TPA después es tratado con metanol en presencia de un catalizador en un tanque mezclador que después es mandado a un reactor en donde se forma el DMT el cual es separado después de haber sido cristalizado, este después es purificado a DMT grado fibra por una purificación del producto.

3.5.2 CONDICIONES DE OPERACION

Se requiere el uso de temperatura y presiones moderadas para la mayor eficiencia de la reacción. El calor de reacción es recuperado eficientemente en la generación de vapor.

3.5.3 CONSUMOS UNITARIOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS AUXILIARES

Los consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares para la producción de ácido tereftálico se presenta en la siguiente tabla.

TABLA 3.7 Consumos Unitarios de Materias Primas y Servicios Auxiliares en la Producción de Acido Tereftálico

MATERIAS PRIMAS	CONSUMO POR Kg. DE ACIDO TEREFTALICO O DMT	
	Acido Tereftalico	DMT
p-xileno	0.645 Kg.	0.572
metanol	- - -	0.371
ácido acético	0.057	0.050

SERVICIOS AUXILIARES

electricidad	0.42 KWh
combustible	1.421 Kcal

Hay pocas plantas que trabajan con este proceso, la que se tiene conocimiento es una ubicada en (UNI-HÜLS).

A pesar de que este proceso es bastante eficiente ya que usa las mismas materias primas que los demas procesos casi no se usa.

Este proceso es muy parecido al proceso Toray, pero en el proceso Toray el ácido acético que resulta como subproducto se puede usar de nuevo o vender en cambio en este proceso, esto resulta imposible.

PROCESO UNI-HULS.

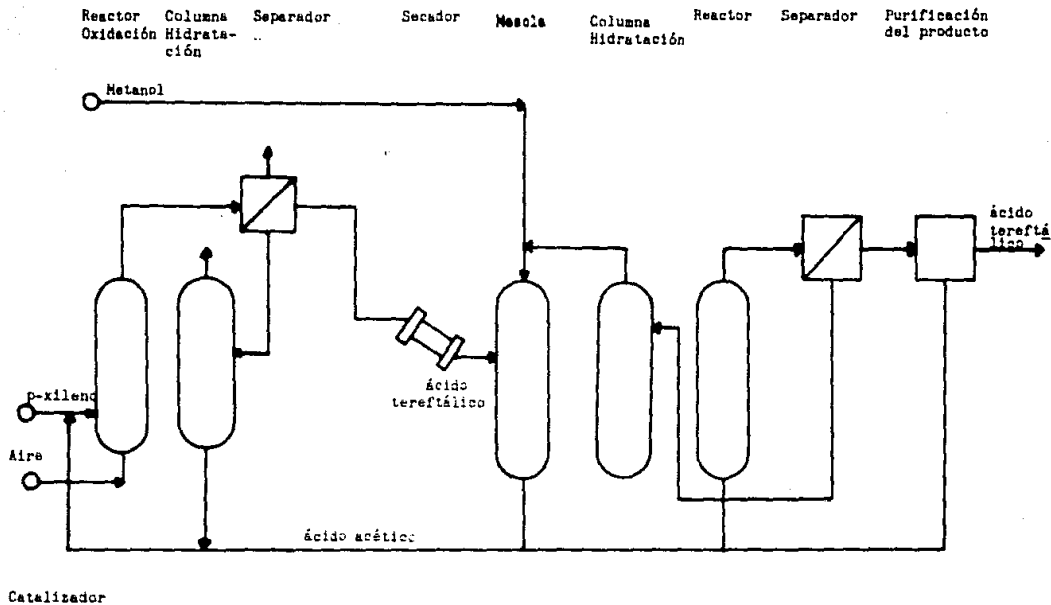


Fig. 3.9

3.6 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA

EASTMAN KODAK CO.

Este proceso es muy parecido al proceso de Toray Industries en el cual las materias primas son p-xileno, solvente (ácido acético), catalizador de Co., y el uso del acetaldehido como activador o promotor.

3.6.1 DESCRIPCION DEL PROCESO EASTMAN KODAK

El ácido tereftálico es producido por una oxidación del para-xileno, con aire en presencia del catalizador de Co. y el activador que es el acetaldehido. La temperatura es moderada , así como la presión en el solvente de ácido acético y se muestra en la figura 3.10

El ácido tereftálico producido es separado por filtración y subsecuentemente es secado resultando un producto grado-esterificación, ya sea para la conversión a DMT ó TPA grado polímero. El subproducto ácido acético puede ser refinado a ácido acético glacial de primera calidad para ser usado o vendido.

El ácido acético producido puede variar de 0.55 a 1.1 Kgs. por Kg. de ácido tereftálico.

El proceso Eastman puede ofrecer ventajas sobre otros procesos si se tiene disponible el acetaldehido que sirve como promotor y si se va a usar o vender el ácido acético que resulta como subproducto.

Materiales convencionales son usados en la construcción de la planta para evitar la mínima corrosión.

3.6.2 CONSUMOS UNITARIOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS AUXILIARES

Los consumos unitarios tanto de materias primas como de servicios auxiliares se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.8 Consumos unitarios en la producción del 'acido tereftalico
Grado-Fibra

<u>MATERIAS PRIMAS</u>	<u>CONSUMOS POR Kg. DE ACIDO TEREFTALICO</u>
p-xileno	0.66 Kg.
<u>acetaldehido (tipico)Kg.</u>	<u>0.89 Kg./Kg. ac. acético</u>
<u>Kg Ac. Acético</u>	
<u>SERVICIOS AUXILIARES</u>	
calor requerido	5700 BTU
electricidad	0.08 KWh

3.6.3 COSTOS DE INVERSION Y PRODUCCION

La Eastman Kodak Co. tiene varias plantas para la producción de TPA y la principal funciona desde 1975 con una capacidad de 100.000 Ton Met/Año.

Esta planta fue construida en 1975 en los estados de Kingsport Tenn., y tuvo un costo de \$16mill de dolares.

PROCESO EASTMAN KODAK.

SISTEMA DE RECUPERACION DEL ACIDO ACETICO

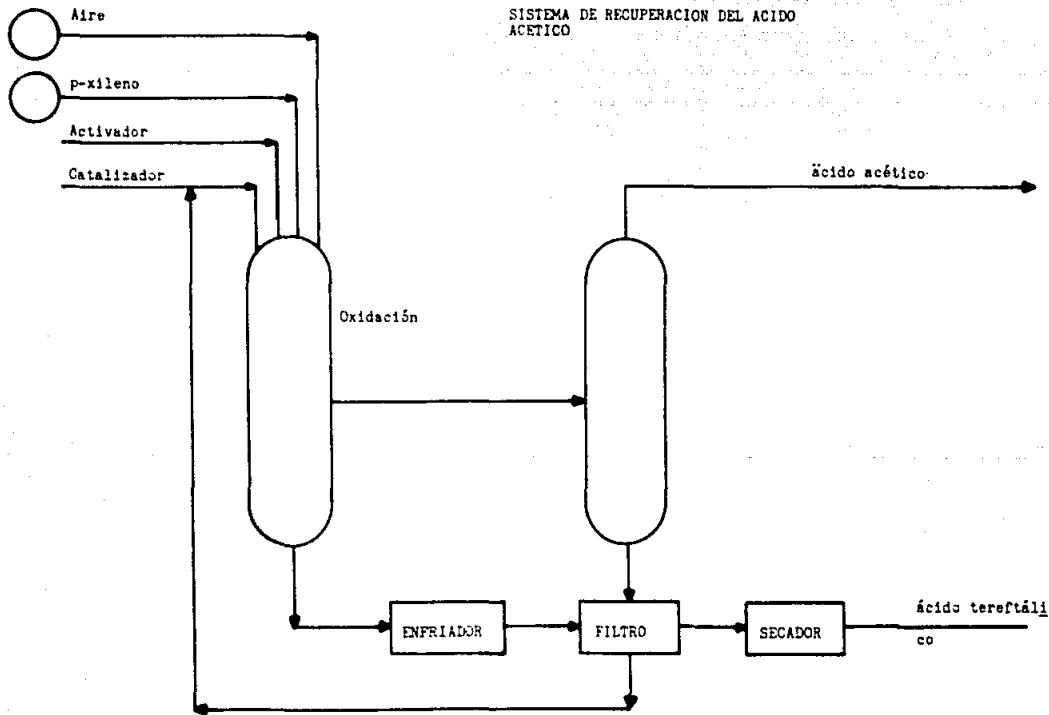


Fig. 3.10

3.7 ANALISIS GENERAL DE LA TECNOLOGIA MARUZEN OIL CO.

Este es un proceso para la producción de ácido tereftálico de gran calidad por una esterificación directa que proviene de un método de oxidación selectiva sin un procedimiento de purificación.

El proceso se puede dividir en 6 grandes secciones ó áreas, las cuales son:

- Oxidación
- Cristalizador
- Separador de sólidos
- Dehidratación
- Recuperación del catalizador
- Secado

Este proceso dá por resultado ácido tereftálico puro, el cual no está purificado, pero tiene una gran ventaja que es la recuperación del catalizador.

3.7.1 DESCRIPCION TECNOLOGIA MARUZEN

A continuación se presenta una descripción del proceso que se muestra en la figura 3.11

Las materias primas para la fabricación del ácido tereftálico de gran calidad son el p-xileno, ácido acético, agua, aire y debe estar en presencia de un catalizador.

El proceso es como sigue:

El p-xileno y el ácido acético son cargados al reactor de oxidación en presencia de un catalizador de Co. El aire también es cargado al reactor en donde el p-xileno es totalmente oxidado a una presión y temperaturas moderadas, bajo las condiciones de evitar la formación de impurezas en la formación de la calidad de fibra.

La pasta que contiene catalizador, ácido acético y ácido tereftálico y la cual esta cristalizada se manda a un cristalizador en el cual después de un tratamiento para ajustar la buena cristalización del ácido tereftálico el cual es secado.

El ácido tereftálico cristalizado es separado del licor madre el cual contiene catalizador y este catalizador es separado por medio de un separador de sólidos. El ácido tereftálico que está en forma de pasta es sujeto a repetidos lavados para mejorar su calidad. Este ácido ya lavado es secado para dar el producto grado-fibra.

El catalizador es recuperado y reciclado al reactor de oxidación por medio del sistema de recuperación de catalizador.

Este catalizador es usado nuevamente en el reactor después de ser regenerado.

3.7.2 CONSUMOS UNITARIOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS AUXILIARES

Los Consumos Unitarios de Materias Primas y Servicios Auxiliares requeridos para el proceso anterior se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 3.5 Consumos Unitarios en la producción de Acido Tereftálico grado-fibra

MATERIAS PRIMAS	CONSUMO POR KILOGRAMO DE TPA
p-xileno	0.66 Kg.
ácido acético	0.42 Kg.
SERVICIOS AUXILIARES	
electricidad	0.52Kwh
combustible	1.634Kcal
Actualmente una compañía afiliada de MARUZEN OIL que es Matsuyama Petrochemical ha estado operando una planta la cual tiene una capacidad de 110,000 Ton/Año	

PROCESO MARUZEN OIL CO., LTD

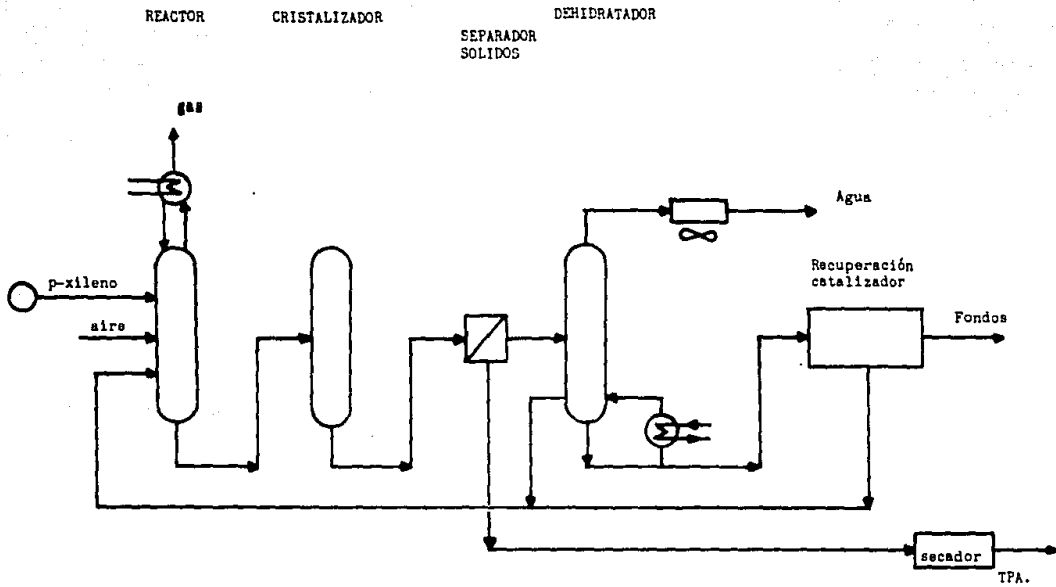


Fig. 3.11

3.7.3 Aspectos Tecnológicos patentados

Para mejorar este proceso se hicieron los siguientes ejemplos, los cuales pretenden mejorar este proceso.

3.7.3.1 Ejemplo A.

Un reactor de presión de Titanio, con una capacidad de 40 litros, equipado con un condensador de reflujo, un agitador y un sistema de calentamiento. Provisto también de una entrada para el p-xileno y una alimentación para el O₂ por la parte de abajo, y una salida para el producto de descarga. Este reactor fue cargado con 12 g de ácido acético, 181.2 g de Bromuro de Co hexahidratado, 2.7 g de acetato de Mn tetrahidratado y 1Kg/hr de p-xileno, junto con aire fueron introducidos por 2 horas a una temperatura de 200°C y una presión de 24 Kg/cm².

Después de completada la reacción, el producto fue retirado y sujeto a una separación sólido-líquida. La porción sólida fue lavada con ácido acético para formar 3 Kg (96 % de conversión) de ácido tereftálico teniendo un tamaño de partícula promedio de 200 micras. Las propiedades del ácido tereftálico fueron las siguientes:

Contenido de 4-carboxibenzaldehído	90 ppm.
Diferencia de color, valor b	-0.2

Estos 3 Kg de TPA y los 9 Kg de ácido acético fueron alimentados en un tanque agitado de 20 litros, provisto con un agitador y una línea de circulación para la pasta. La pasta fue agitada por 3 horas y el tamaño de partícula promedio fue de 150 micras.

La pasta fue entonces alimentada en tanque de inmersión de Titanio con una capacidad de 40 litros, equipado con un condensador de reflujo, un agitador y un sistema de calentamiento a una presión de 10 Kg/cm² y una tempera-

tura de 150oC por 60 minutos. La pasta se quito del tanque y se sujeto a separación sol-liq, el TPA fue lavado con ácido acético y después secado.

Las propiedades del TPA resultante fueron las siguientes:

Contenido de 4-carboxibenzaldehido	30 ppm
Diferencia de color, valor b	-0.5

3.7.3.2 Ejemplo B.

El procedimiento del ejemplo A fue repetido excepto que el p-xileno fue introducido a razón de 2 Kg/hr(el doble de rango que el ejem. A), por 90 minutos. Se obtuvieron 4.5 Kg de TPA crudo(96% de conversión), teniendo un tamaño de particula promedio de 200 micras.

Las propiedades del TPA crudo fueron las siguientes:

Contenido de 4-carboxibenzaldehido	160 ppm
Diferencia de color, valor b	-0.1

De la misma manera que el ejemplo A, se añadieron 3 Kg de TPA obtenido crudo y 9 Kg de ácido acético al tanque de inmersión y se le dio el mismo tratamiento que el ejemplo A. El TPA resultante tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de 4-carboxibenzaldehido	60 ppm
Diferencia de color, valor b	-0.4

3.7.3.3 Ejemplo comparativo 1

El procedimiento del ejemplo B fue repetivo excepto, en que la pasta fue cargada en el tanque de inmersión sin el tratamiento del tanque destinado a desmanchar. El TPA resultante tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de 4-carboxibenzaldehido	120 ppm
Diferencia de color, valor b	-0.12

3.7.3.4 Ejemplo comparativo 2.

El procedimiento del ejemplo B fue repetido, excepto que la pasta si fue sujeta a un tratamiento de agitación en el tanque con el objeto de reducir el tamaño de partícula a 190 micras(5% de reducción).

El TPA resultante tuvo las siguientes propiedades:

Contenido de 4-carboxibenzaldehido	110 ppm.
Diferencia de color, valor b	-0.2

3.8 Análisis General de la Tecnología Hercules-Witten.

Uno de los principales procesos para producir Dimetil Tereftalo y Ácido tereftálico en el mundo es el proceso Hercules-Witten, en donde las principales materias primas son el p-xileno, metanol como solvente, aire y un catalizador de Co generalmente.

El proceso se puede dividir en 4 grandes regiones que son:

- Reactor de oxidación.
- Esterificación.
- Destilación.
- Cristalización.

Este proceso convierte el p-xileno en DMT sin aislar el TPA como intermedio. El proceso envuelve la reacción en fase líquida del p-xileno con un catalizador de acetato de Co; el p-xileno es oxidado a ácido p-toluico y a ácido tereftálico, el cual es esterificado a DMT.

3.8.1 Descripción del proceso.

El proceso es como se muestra en la figura 3.12, en donde el p-xileno, el aire y el catalizador de Co son alimentados al reactor, donde el p-xileno es oxidado a ácido p-toluico y a TPA a una temperatura de 160°C y 75 psi de presión. Estos productos son esterificados con metanol en exceso. El p-tolueno de metilo producido es reciclado al reactor, el tereftalato de monometilo es todavía esterificado con exceso de metanol a DMT. El DMT es separado y purificado por métodos convencionales dando un rendimiento del 98 %.

Aproximadamente 0.67 toneladas métricas de p-xileno son consumidas en la producción de una tonelada métrica de DMT o TPA, con una pureza de 97%.

3.8.2 Consumos Unitarios de Materias primas y Servicios Auxiliares.

Los consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares se dan en la tabla 3.10

Tabla 3.10 Consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares.

MATERIAS PRIMAS	CONSUMO POR Kg DE DMT o TPA
p-xileno	0.67Kg
metanol	0.40Kg
aire	variable
catalizador	pequeño
SERVICIOS AUXILIARES	
electricidad	0.5l Kwh
combustible	1.232 Kcal

PROCESO HERCULES - WITTEN

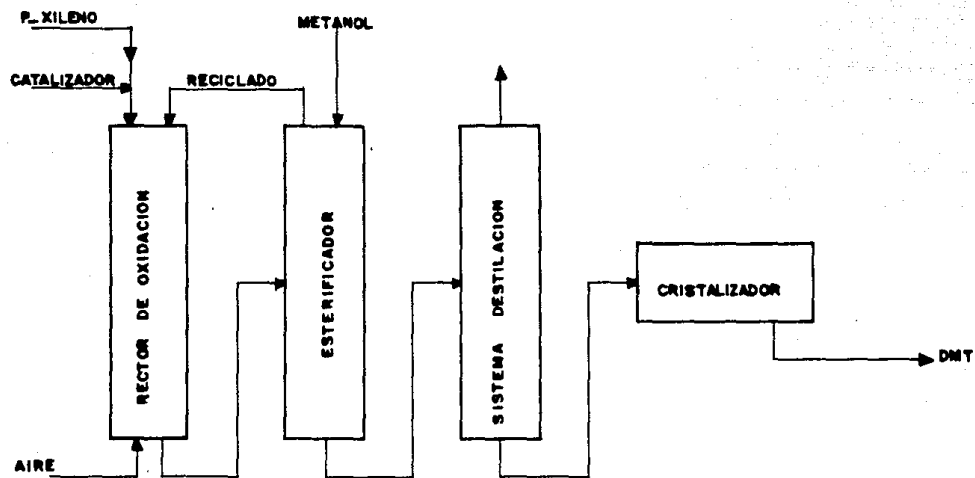


Fig. 3.12

3.9 Estimado Económico Preliminar.

La evaluación del estudio económico preliminar se hizo en base a 10 años tomando en cuenta un interes bancario anualizado de 36.5%. La capacidad base se tomo como 280,000 ton/año para todas las tecnologías.

La inversión inicial y los costos fijos al año fueron los mismos para todas las tecnologías. Los costos fijos al año fueron calculados con la siguiente formula:

$$\text{Costos fijos al año} = I.I. \cdot i \cdot (1+i) / (1+i)^n - 1 + 0.04 \cdot I.I.$$

en donde:

I.I. = Inversión inicial.

i = interes bancario anualizado.

n = número de años.

Los costos de operación, los costos totales por año y el costo unitario por Kilogramo de producto fueron calculados en base a los costos de materias primas y servicios auxiliares que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.11 Costos de materias primas y Servicios Auxiliares

Materia Prima	Costo Unitario por kg. (\$USD/Kg)
p-xileno	0.43
ácido acético	0.364
metanol	0.575
acetaldehído	0.20
Servicios Auxiliares	Costo Unitario
vapor	0.0066/Kg
electricidad	0.0640/Kwh
combustible	3.0000/1E6BTU

Con el proposito de presentar un estudio económico preliminar en la tabla 3.12 se indican los costos de producción para cada uno de los procesos estudiados.

Este estudio es ilustrativo para hacer una evaluación de los costos relativos de producción, por lo que no se incluyen los conceptos económicos como mano de obra, costo de equipo, costo de instalación, costo de tubería, costo de instrumentación, costo de aislamiento, costo de instalación eléctrica, costo del edificio de proceso, costo del edificio para oficinas, costo de la bodega para almacenaje, costo del terreno, costo de ingeniería y construcción, costo de capital de trabajo, costo de supervisión, costo de materiales para mantenimiento, costo indirecto de producción y únicamente se presentan, la inversión inicial, los costos fijos al año, los costos de operación que están constituidos por los consumos de materias primas, consumo de vapor, consumo de energía eléctrica, consumo de combustible, así como también los costos totales por año y el costo unitario por kilogramo de producto.

Tabla 3.1.2 ESTIMADO ECONOMICO PRELIMINAR

(Millones de Dolares)

Capacidad	Base 280,000 Ton/Año							
Proceso	AIXCO	DINAMIT	MITSUBISHI	TORAY	UNI-HULS	EASTMAN	MARUZEN	HERCULES
Concepto								
Capacidad Base (Ton/Año)(Nota 2)	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000
Capacidad Prod. (Nota 1)	378,000			378,000				
1 Inversión Inicial \$	162,960,000	162,960,000	162,960,000	162,960,000	162,960,000	162,960,000	162,960,000	162,960,000
2 Costos Fijos al año \$/Año	68,787,353	68,787,353	68,787,353	68,787,353	68,787,363	68,787,363	68,787,363	68,787,363
3 Costos Operación								
3A. Consumos de Mat. Primas \$/Año	81,874,800	90,580,000	109,295,000	86,828,000	83,467,440	129,304,000	122,270,000	87,108,000
3B. Consumo de Vapor al Año \$/Año	2,032,800	0	0	13,675,200	0	0	0	0
3C. Consumo de E. Eléctrica \$/Año	8,960,000	9,318,400	10,035,200	6,451,200	7,526,400	1,433,600	9,318,400	9,139,200
3D. Consumo de Combustible \$/Año	3,333	3,371	1,260	4,333	4,736	4,786,666	5,446	4,106
3E. Costos Totales de Operación \$/Año	92,870,933	99,901,771	119,331,000	106,958,000	90,998,577	135,524,000	131,593,000	96,251,307
4 Costos Totales por Año	161,658,000	168,689,000	188,118,000	175,745,000	159,785,000	204,311,000	200,380,000	165,038,000
5 Costo Unitario \$/USD/Kg. (Nota 2)	0.5773	0.6024	0.6718	0.6276	0.5706	0.7296	0.7156	0.5894
Costo Unitario (Nota 1)	0.4276			0.4649				

Nota 1.- Considerando la producción implicando su tecnología de cristalización en continuo

Nota 2.- Considerando la producción implicando cristalización por lotes

3.9.1 Comentarios.

Como puede observarse en la tabla 3.12 la modificación del proceso de cristalización se refleja en ventajas económicas, ya que con los mismos costos de producción la capacidad se incrementa en aproximadamente un 35% y consecuentemente el costo de producción se reduce en la misma proporción.

Es importante reiterar que esta tabla únicamente representa un estimado preliminar, por lo que es de esperarse que en un estudio más profundo las expectativas para los poseedores de la nueva tecnología son más alagadoras.

4.0 OXIDACION DE HIDROCARBUROS POLIALQUILAROMATICOS.

ASPECTOS TECNOLOGICOS DE LA OXIDACION DEL P-XILENO A

ACIDO TEREFTALICO EN AGUA.

Uno de los aspectos comunes a la mayoría de los procesos y el más importante es la oxidación de Hidrocarburos polialquilaromaticos por lo que a continuación se describen los puntos más importantes de esta sección del proceso.

La oxidación de p-xileno en fase líquida toma la base de muchos importantes procesos comerciales para la producción del ácido tereftálico. La reacción es catalizada por sales metálicas o complejos preferentemente Co ó Mn, esta reacción se lleva a cabo en solución de ácido alifáticos usualmente en ácido acético. El principal intermediario de la oxidación del p-xileno, el ácido p-toluico se oxida muy lentamente a ácido tereftálico. Usando solo un metal como catalizador, el ácido p-toluico es formado como producto principal. Para mejorar la oxidación del ácido p-toluico se han desarrollado nuevos métodos usando co-catalizadores ó promotores de catalizadores metálicos como: Compuestos de bromo, metil etil cetona, acetaldehído, para aldehído y eventualmente sales de Zirconio. Todos estos se usan en procesos comerciales, donde en todos los casos el ácido acético es usado como solvente.

Recientemente, algunas plantas con respecto a la oxidación de p-xileno en otros solventes eventualmente en la ausencia de un solvente han aparecido. Un estudio de la oxidación catalizada de los hidrocarbones polialquilaromáticos investigo la cinética y los aspectos tecnológicos de la oxidación del p-xileno en agua.

4.1 SECCION EXPERIMENTAL

Hidrocarburos, alcoholes, cetonas, ácidos y esterres fueron purificados por destilación ó cristalización. El ácido p-toluico fué preparado por una oxidación del p-xileno catalizado por cobalto a 130°C con oxígeno. Por estudios cinéticos, el ácido p-toluico fue preparado por la hidrólisis del toluato de p-metilo (99.8% pureza) y doblemente recrystalizado de una solución de metanol-agua.

El acetato de Co. (III) fué preparado pasando Ozono através de una solución de ácido acético de Cobalto (II) tetrahidrato acetato.

La solución fué evaporada a 30-40°C en un evaporador rotatorio a una presión de 3-4 torr. El sólido obtenido fué secado en un secador sobre KOH y fué analizado por ambos Co (II) y Co. (III). Los catalizadores metálicos fueron obtenidos comercialmente, preparados por métodos conocidos.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las reacciones de oxidación fueron cargadas en una autoclave de 250 ml de acero inoxidable ajustado con un sistema magnético impeller, operando a 2200 rpm, teniendo la entrada del aire en el fondo y saliendo a través de un condensador equipado con un separador de fase, un regulador de presión y temperatura, una manta de calentamiento eléctrico, aire o agua enfriadora y una salida para la prueba de productos. La temperatura de los reactantes cargados en el reactor fue incrementada gradualmente bajo la aplicación de aire a presión y la introducción de aire y agitación la cual usualmente se lleva de 8 a 10 minutos. Con lo mencionado anteriormente las revoluciones de la agitación, la reacción no se ve influenciada por el fenómeno de transporte.

4.3 Resultados y Discusión.

En presencia de ácido p-toluico, el p-xileno es oxidado por aire a ácido tereftálico usando catalizadores de Co o Mn. La reacción procede en ausencia de promotores como acetaldehído, p-aldehído, metil etil cetona o compuestos de Br y sin ácido acético como solvente.

Como se muestra en la figura 4.1 la oxidación usualmente es dependiente de la concentración del catalizador. El Mn produce mayores rendimientos de ácido tereftálico que el catalizador de Co.

Los altos puntos de fusión del ácido p-toluico(179oC) y el ácido tereftálico(320C) requieren de una temperatura de reacción arriba de 180oC, o del uso del solvente, el cual tiene muchas ventajas tecnologicas.

En la tabla 4.1 se da el efecto de algunos solventes sobre la formación del ácido tereftálico y el máximo contenido de CO2 en el gas de salida en dos diferentes relaciones diferentes de p-xileno con ácido p-toluico, expresando la selectividad de la reacción.

En comparación con el ácido acético, el cual es más frecuentemente usado como el solvente más frecuente en reacciones de oxidación en agua como solvente tiende a llevar a la formación de grandes conversiones de ácido tereftálico.

La concentración de agua en la reacción influye el rendimiento y la selectividad de la reacción. Como vemos en la figura 4.2 el agua, decrece el contenido de CO₂ en el gas de salida y sube a concentraciones de 15-20% en peso en el caso de catalizador de Co, el agua también incrementa el rendimiento de ácido tereftálico y tiene una pequeña influencia sobre el catalizador de Mn.

Las grandes concentraciones de agua decrecen el rendimiento de ácido tereftálico. La oxidación es también profundamente afectada por la presión del oxígeno y la temperatura del sistema como lo indican las figuras 4.3 y 4.4.

La oxidación del p-xileno en ausencia de ácido p-toluico es extremadamente lenta y siempre se detiene por sí misma sin la formación de ácido tereftálico (Fig 4.5 y 4.6). Similarmente, en condiciones como fig.4.6 prácticamente ninguna oxidación de ácido p-toluico es observada cuando el p-xileno no esta presente. La oxidación de una mezcla de estos dos agentes en un amplio rango de relaciones da una primacia de rendimientos casi iguales de ácido tereftálico en dependencia de ambos: el aumento de agua en el sistema y el tipo de catalizador.

Las diferencias, sin embargo, son los tiempos de reacción. La sustitución de ácido p-toluico por otro ácido aromático ó alifático casi no se ha estudiado.

Usando ácido monocloroscético, ácido benzoico, ácido tereftálico ó ácido 3-6 endonetilen tetrahidroftálico, la reacción después de un corto tiempo se detiene. En el caso de ácido mucoclórico la oxidación corre en un largo tiempo, pero en lugar de la formación del ácido tereftálico, se lleva a cabo una descarboxilación indicada por un alto contenido de CO₂ en el gas de salida. Más aún la corrosividad del sistema es extremadamente alta. En el ácido acético como solvente la oxidación del p-xileno se detiene en la presencia de ac.p-toluico. Para obtener el ácido tereftálico deseado en este solvente grandes aumentos de catalizador son requeridos.

Las figuras previas 4.2 y 4.6 muestran que grandes rendimientos de ácido tereftálico son obtenidos con catalizador de manganeso.

El efecto catalítico del cobalto y Manganeso es fuertemente dependiente también de los ligantes de los metales (Tabla 4.3).

La dependencia del rendimiento de ácido tereftálico sobre la concentración de un catalizador metálico ya sea de Co o Mn, por ejemplo incrementa fuertemente el rendimiento de ácido tereftálico en un muy escaso rango de concentraciones, fué estudiada a varias temperaturas (fig.4.7), varios aumentos de agua como solvente (Fig.4.8) y varios otros rangos de p-xileno y ácido p-toluico (Fig.4.9 y 4.10) En el último caso, a altos rangos de p-xileno a ácido p-toluico, la oxidación puede ser realizada solo en un rango escaso entre el mínimo y máximo valor de concentraciones críticas para ambos catalizadores, Co y Mn. En la ausencia de agua en el rango de concentración de 15-30 min de absorción de oxígeno, la reacción se para inmediatamente.

El método descrito anteriormente para la preparación de ac. tereftálico es-
ta basado en la oxidación de una mezcla de p-xileno con ácido p-toluico en
agua como solvente catalizado por sales de Co ó Mn en la ausencia de
aldehído, cetona, halógeno u otros activadores.

Altos rendimientos de ácido tereftálico (90 % mol) son obtenidos con
concentraciones catalíticas de sales de Co ó Mn, en tanto que el anterior
es más efectivo. Estas diferencias encontradas acerca de los sistemas
catalíticos conocidos de la oxidación de alquil aromáticos en solvente de
ácido acético, donde:

- a) Grandes cantidades de catalizador en un gran estado de valencia son
requeridos para afectar la oxidación selectiva.
- b) Con iones solos de Co (II), la reacción no procede rápidamente.
- c) Los catalizadores de Co son más efectivos que los de Mn.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que la única y esperada
reactividad del sistema catalítico investigado producen rendimientos de
ácido tereftálico mayores del 90% mol. Diferencias en selectividad para
con el ataque a grupos metilos vs. isopropilos y relativa reactividad de
toluenos sustituidas para con el Co (III) son mas compatibles con un
mecanismo de radicales-libres envolviendo una abstracción inicial del
hidrogeno sobre los substratos alquilos aromáticos por especies radicales.

DEPENDENCIA DE: LA FORMACION DE TPA

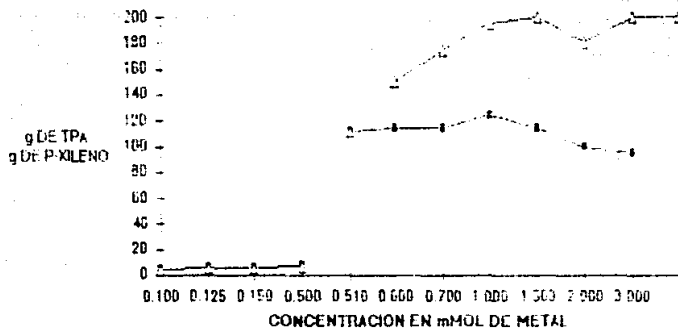


Fig. 4.1 Dependencia de la formación de TPA en concentraciones de catalizador de Mn(II)▲, y Co(II)■

Condiciones: 185°C, 2.0 MPa, 75 dm³/hr flujo de aire,
30 g de p-xileno, 50 g de ac. p-tolúico y 17g de H₂O.

EFFECTO DEL AGUA SOBRE EL TPA FORMADO

Fig 4.2

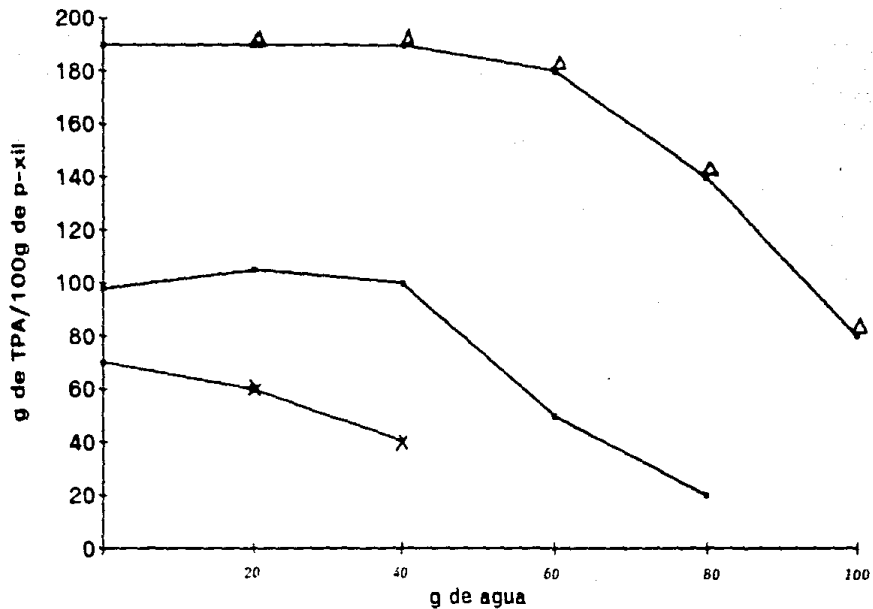


Fig. 4.2 Efecto del agua sobre el TPA (Δ, Mn; ■ Co) y el CO₂ (×, Mn; × Co) formado.

Condiciones como en la figura 4.1.
concentración del catalizador 2.16 mmol.

EFFECTO DE LA PRESION EN LA OXIDACION
FIG 4.3

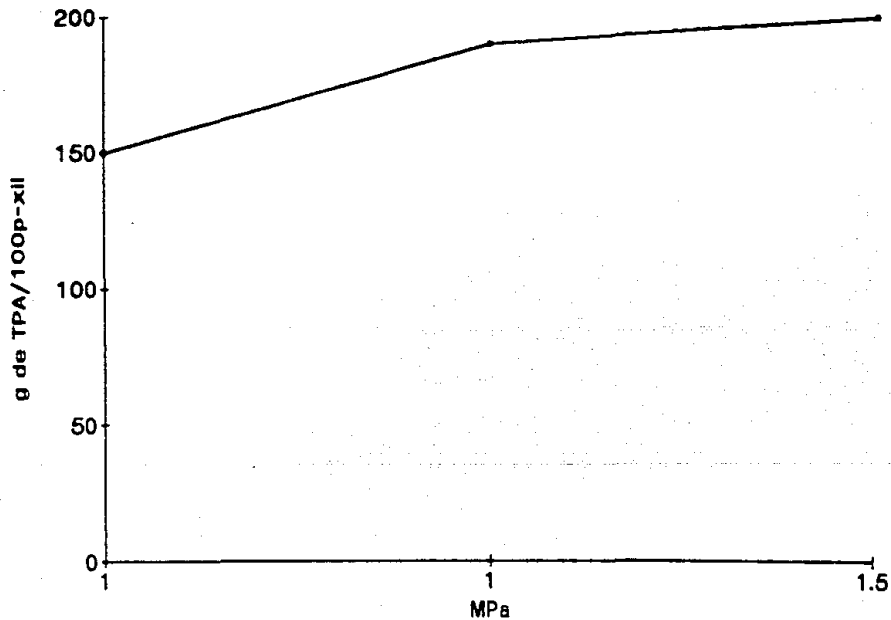


Fig 4.3 Efecto de la presión en la oxidación catalizada con Mn(II)

Condiciones como en la fig 4.1, 2.85mmol cat.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCION DE TPA

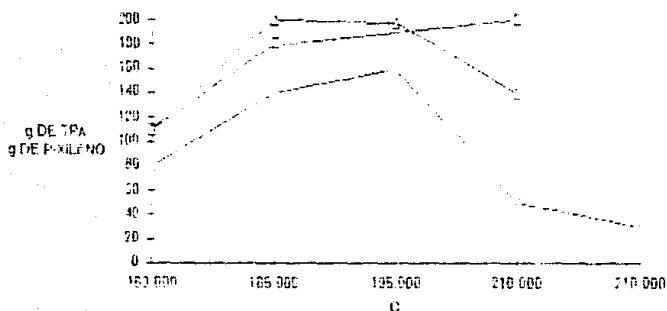


Fig. 4.4 Efecto de la temperatura en la producción de TPA catalizada 0.81 mmol de acetato de Mn(II) □, 1.5 mmol de alcanato de Co(II) ×, y una mezcla de cat. 0.69 mmol de Mn(II) + 1.5 mmol de Co(II) △

Condiciones como en la fig 4.1 y un flujo de aire de 30 dm³/hr.

EFFECTO DEL TPA EN LA REACCION

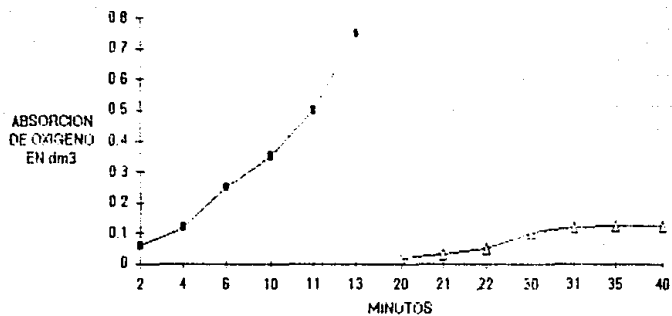


Fig 4.5 Efecto del ácido *p*-toluico en la reacción.
△, 0.31mmol acetato $\text{Co}(\text{II})$ ■ 3.7mmol
Condiciones como en la fig 4.1.

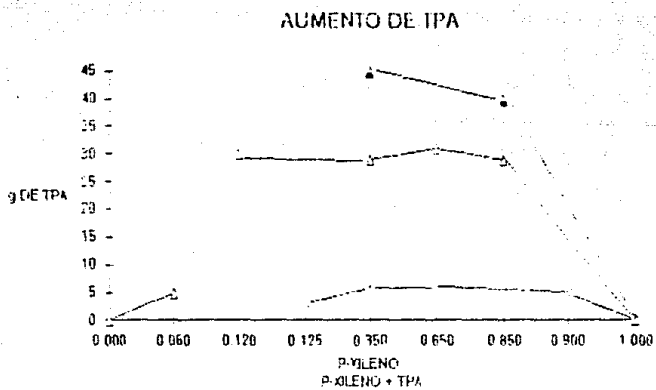


Fig 4.6 Aumento de TPA formado a diferentes de

p-xileno con ac. *p*-toluico.

Con acetato de Co(II).

\square . 17 g de agua ; \times . 50g de agua y

\blacktriangle . 2.7mmol de acetato de Mn(II) y 17 g de agua.

DEPENDENCIA DE LA FORMACION DEL TPA.
Fig 4.7

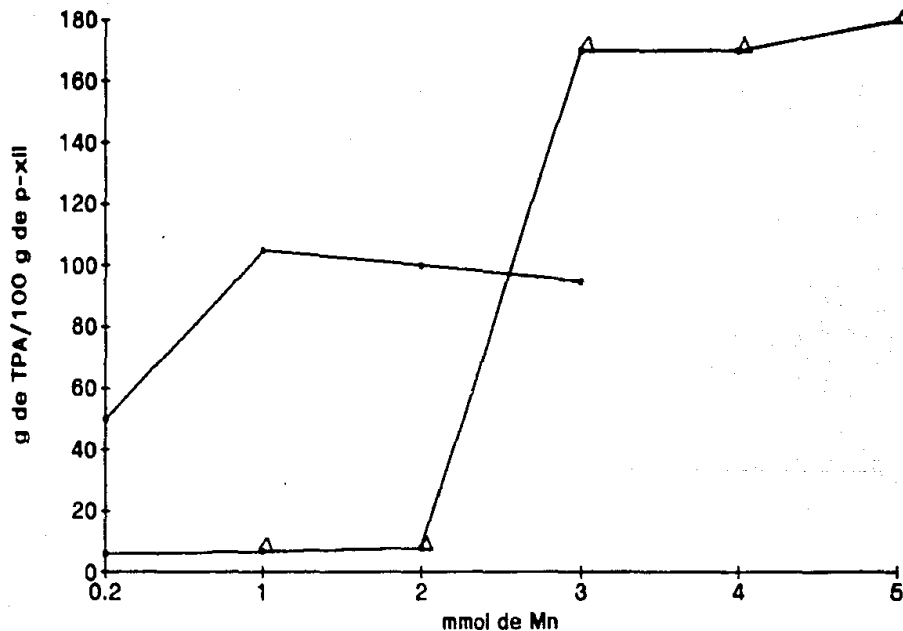


Fig. 4.7 Dependencia de la formación de TPA en concentraciones de acetato de Mn(II) ■ a 165°C, △, a 185°C

Condiciones como la fig. 4.1

DEPENDENCIA DEL TPA
EN CONC. DE ACETATO DE Mn

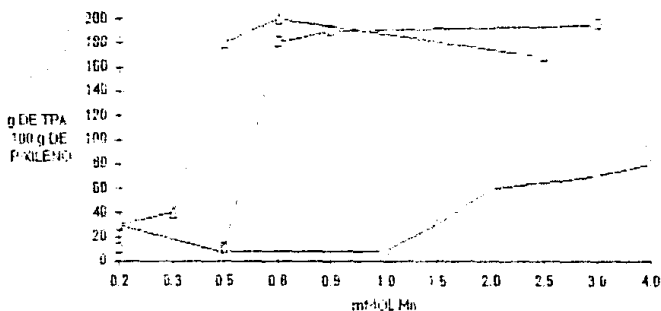


Fig. 4.8 Dependencia de la formación del TPA en conc. de acetato de Mn(II) usando: Δ , 0 g de H₂O; \square , 0.19 g de H₂O y \diamond , 0.60 g de H₂O como solvente.

Condiciones como fig 4.1

EFFECTO DE CAT. EN CONC CRITICAS
Fig 4.9

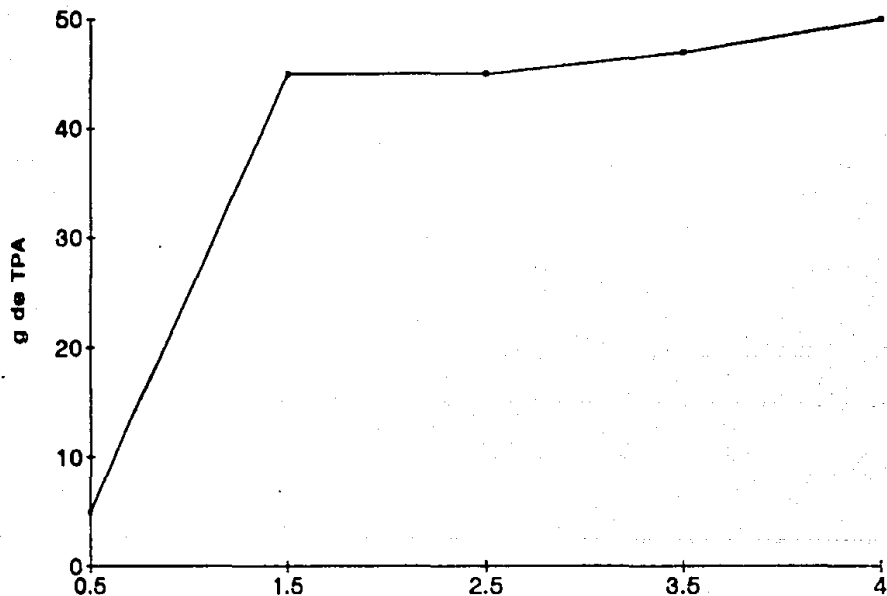


Fig. 4.9 Efecto de la relación del *p*-xileno con ac. *p*-tolúico en concentraciones críticas de acetato de Mn(II)

Condiciones: 190°C, 24Pa, 17 g H₂O,
.30 g de *p*-xileno, 50 g de
p-tolúico y 75 dm³/hr de aire.

EFFECTO DE CAT. EN CONC CRITICAS
fig 4.10

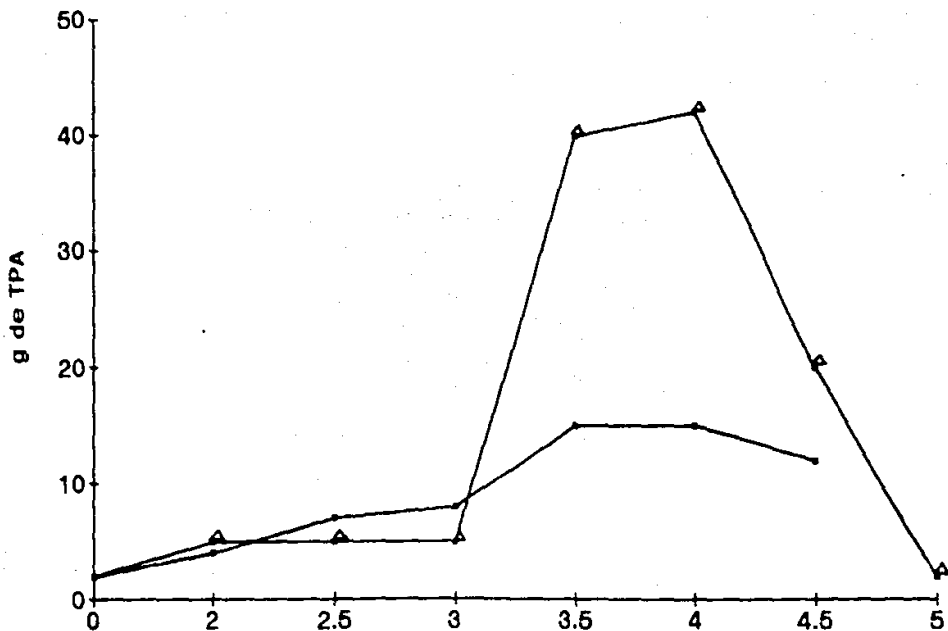


Fig. 4.10 Efecto de los catalizadores en concentra- mmol de metal
nes criticas.

Condiciones: 180°C, 2MPa, 75 g de p-xileno,
5 g de p-tolueno, 17 s de H₂O y 60dm³
por hora de aire.

Catalizador: □, acetato de Co(II), △ acetato de Mn(II);

Tabla 4.1 Efecto de solventes en la oxidación del p-xileno y ac. p-toluico a 185oC y 2 MPa, con 30 dm3/hr de aire.

SOLVENTE	TIEMPO REACCION	VOL %CO2/min	g DE TPA/100g DE P-XILENO
Ningun solvente	140	3.3/35	79.8
agua	335	2.9/125	198.9
ac. acetico	250	5.7/18	95.9
1-butanol	315	6.5/75	68.5
dioxano	70	2.9/20	1
etilenglicol	80	2.5/15	1
ningun solvente	240	1.7/10	2
agua	345	3.1/25	60.3
ac. acético	150	2.9/40	2
ac. benzoico	150	1.1/65	1
dioxano	155	1.7/15	1
acetato de amil	70	---	5.3
alcohol laurilico	130	---	0
alcohol bencílico	105	---	0
ciclohexanona	225	1.9/225	2.8

Tabla 4.2 Efecto de los acidos, catalizados en acetato de Mn(II) y Co(II) en la oxidación del p-xil en agua.

ACIDO	TIEMPO DE REACCION	VOL%CO2/MIN	g DE TPA/ 100g p-XIL
Acetico	190	4.5/35	4.3
monocloroacético	55	3.1/45	0
mucoclorico	370	12.9/15	0
benzoico	85	3.2/45	0
p-toluico	345	3.1/25	60.3
tereftálico	65	0.8/25	14.4
3-5dimetilbenzoico.	320	3.0/170	24.7
fenil acético	145	4.7/85	1.9
3-6 endometilen	105	3.3/10	0
tetrahidroftalico acético	185	2.4/70	14.1
acético	304	2.4/28	2
benzoico	105	2.9/95	8.3
p-toluico	375	2.5/130	52.6

Condiciones: 70 g de p-xil, 17 g de H₂O, 2.85 mmol de Mn(OAc)₂·4H₂O

185°C, 2.0 MPa y un flujo de aire de 30 dm³/hr.

Tabla 4.3 Efecto de las sales de Co y Mn sobre la oxidación del p-xil y del ac. p-toluico en agua.

SAL METALICA	CANTIDAD	TIEMPO DE REACCION MINUTOS	g DE TPA/ 100g DE p-XIL
Co(SO ₄).7H ₂ O	1.5	121	5.0
Co(OAc)2.4H ₂ O	0.52	200	93.7
Co(AcAc)2	1.5	180	7.0
Co(NCS)	1.5	110	1.3
Co(OAc)3(79%CoIII)	1.5	280	115.8
CoCrO ₄	1.5	280	18.2
Co(NO ₃)2.6H ₂ O	1.5	125	18.9
alcanoato de Co (10.5% Co)	1.3	150	108.6
CoC12.6H ₂ O	1.5	125	3.3
Carbonato de Co	1.5	150	54.0
Talocianato de Co	0.49	123	1.5
Hidroxido de Co	1.5	160	62.6
MnO	1.5	120	13.1
MnO ₂	1.5	130	14.7
Mn(OAc)2.4H ₂ O	0.8	400	213.4
MnC12.4H ₂ O	1.5	85	10.1
MnSO ₄	1.5	125	8.1
MnCO ₃	1.5	135	13.0
Mn(AcAc)2	0.8	405	208.1

Condiciones: 30 g de p-xileno , 50 g ac. p-toluico y 17 g de H₂O
185°C, 2.0 Mpa, flujo de aire de 30 dm³/Hr.

CONCLUSIONES

Como resultado de la recopilación de información y del análisis preliminar de la misma consideramos preocupante la situación de nuestro país tomando en cuenta los recientes desarrollos de Amoco y Toray en el área de cristalización continua.

Los únicos productores en nuestro país son Petrocel, S.A. y Tereftalatos Mexicanos S.A., cuyos procesos de producción están licenciados por Amoco y Hercules-Witten, con la limitante básica de llevar a cabo el proceso de cristalización por lotes. Por la razón anterior es oportuno que estas empresas estudien rutas tecnológicas que les permita modificar esa etapa del proceso y eviten correr el riesgo de dejar de ser competitivos en el mercado internacional.

Hasta la fecha el proceso continuo de Amoco no ha sido totalmente probado a escala industrial, sin embargo las probabilidades de éxito son muy altas por lo que recomendamos la realización de estudios más detallados y profundos, inclusive a nivel experimental para buscar rutas tecnológicas alternativas que permitan competir satisfactoriamente.

En el estudio económico preliminar se puede observar que el proceso de cristalización en continuo refleja ventajas económicas, ya que con los mismos costos de producción la capacidad de producción se incrementa en aproximadamente un 35% y se reduce consecuentemente el costo unitario de producción en la misma proporción.

En el estudio de la oxidación de hidrocarburos polialquilaromáticos vemos claramente que la oxidación usualmente depende de la concentración del catalizador y que con un catalizador de Mn se produce más rendimiento de TPA que con un catalizador de Co.

El uso de un solvente en la reacción tiene muchas ventajas tecnológicas, así como también el uso de un promotor para la formación del ácido p-toluico, el cual es el principal intermediario en la oxidación del p-xileno a ácido tereftálico.

En este estudio se dan todas las ventajas y desventajas del uso de diferentes solventes y catalizadores, las cuales serían de gran ayuda para la mejora del proceso nacional.

Se recomienda que las empresas interesadas tomaran como base tanto este estudio como las patentes para así profundizar más en el proceso de oxidación y cristalización continua del ácido tereftálico.

Se espera que esta tesis sirva como una base para un estudio más detallado y complejo por parte de estas empresas.

Aunque era de esperarse encontrar una gran cantidad de información relacionada con el TPA con relativa facilidad, fue sorprendente el grado de dificultad para su consecución por lo que consideramos que la información recopilada, organizada y presentada en este trabajo será de valiosa ayuda para continuar profundizando en el tema.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Encyclopedia of Chemical Technology
Kirk-Othmer, Third edition, vol. 17
Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, N.Y.
- 2.- The Merck Index, an encyclopedia of chemical drugs and biological.
tenth edition, Merck and Co. Inc, U.S.A, 1983
- 3.- Hidrocarbon Procesing
Petrochemical developments
vol.43, 1964, 149-153
- 4.- Hidrocarbon Procesing
Petrochemical developments
Nov. 1978, 147-149
- 5.- American Chemical Society
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.
vol. 21 No.3, 1982
- 6.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1985, 171
- 7.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1975, 207
- 8.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1975, 203
- 9.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1977, 229, 230
- 10.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1979, 246
- 11.- Hidrocarbon Procesing
Jan. 1979, 189-194
- 12.- Hidrocarbon Procesing
Nov. 1978, 147-149
- 13.- Hidrocarbon Procesing
Sep. 1973, 209-216
- 14.- Hidrocarbon Procesing
May. 1980, 34-37

- 15.- *Química Orgánica*
Morrison, Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976
- 16.- *Industrial Chemicals*
Lowenheim F., Moran M.,
Fourth Edition
John Wiley and Sons, N.Y.
- 17.- *Guía para la negociación y transferencia de Tecnología Química*
José Giral B, Francisco Nieto C.
U.N.A.M., 1977
- 18.- *Productos Químicos Orgánicos Industriales*
Wittcoff H, Reuben B.
vol. I y 2
Limusa
México, 1985
- 19.- *Apuntes de la asignatura Ingeniería Económica I y II*
impartida por el Ing. José Francisco Guerra Recasens
Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1987
- 20.- *Apuntes de la asignatura Ingeniería de Procesos*
impartida por el Ing. Jorge Trinidad Martínez Montes
Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1989
- 21.- *SRI International*
PEP Yearbook, 1988
- 22.- *United States Patent Office*
Kimura T., Hashizume H., 1977.
- 23.- *United States Patent Office*
Modic R., 1987.
- 24.- *United States Patent Office*
Syoji M., Ishijara G., 1975
- 25.- *United States Patent Office*
Schwartz M., Stark L., 1987
- 26.- *United States Patent Office*
Shigeyasu M., Kiihara K., 1975
- 27.- *United States Patent Office*
Puskas I., Cerefice S., 1988

DEPENDENCIAS CONSULTADAS

Información Tecnológica y Consultoría (INFOTEC).

Facultad de Química, U.N.A.M.

Conacyt.