



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS INNOVACIONES TECNOLOGICAS  
EN LA PRODUCCION DE  
ACIDO TEREFTALICO

156

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A  
**PEDRO GUILLEN CARMONA**

1975



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

CLAS \_\_\_\_\_  
ABO Fesit  
FECHA 1975  
REC. \_\_\_\_\_  
S. Hol

~~1509~~ 153



JURADO.

PRESIDENTE GUILLERMO CARSOLO PACHECO

VOCAL JORGE MARTINEZ MONTES

SECRETARIO ANTONIO FRIAS MENDOZA

1er. SUPLENTE JOSE LUIS PADILLA DE ALBA

2do. SUPLENTE MARIO RAMIREZ Y OTERO

Biblioteca de la Facultad de Química.

Ciudad Universitaria México 20 D.F.

Sustentante:

PEDRO GUILLEN CARMONA

Asesor del tema:

ANTONIO FRIAS MENDOZA

CONTENIDO.

CAPITULO.	Pag.
I.-Introducción-----	5
II.-Descripción de procesos existentes para la producción de ácido tereftálico-----	8
-Bergwerksverband GmbH.-----	9
-Ube Industries,Ltd.-----	11
-Raecke.-Henkel I.-----	13
-Raecke.-Henkel II.-----	14
-Mid Century Corp.-----	16
-Mobil Chemical Co.-----	18
-Eastman Kodak Co.-----	20
-Toyo Rayón Co.,Ltd.-----	22
-Teijin,Ltd.-----	24
-Lummus Co.-----	26
III.-Factores limitantes en la producción del ácido tereftálico-----	31
-para el proceso de Bergwerksverband GmbH.-----	33
-para el proceso de Ube Industries,Ltd.-----	34
-para el proceso de Raecke.-Henkel I.-----	35
-para el proceso de Raecke.-Henkel II.-----	36
-para el proceso de Mid Century Corp.-----	37
-para el proceso de Mobil Chemical Co.-----	38
-para el proceso de Eastman Kodak Co.-----	39
-para el proceso de Toyo Rayón Co.,Ltd.-----	39
-para el proceso de Teijin,Ltd.-----	40
-para el proceso de Lummus Co.-----	40
IV.-Innovaciones tecnológicas en la producción del ácido tereftálico-----	44
-en el proceso de Bergwerksverband GmbH.-----	46
-en el proceso de Ube Industries,Ltd.-----	47

CAPITULO.	Pag.
-en el proceso de Raecke.-Henkel I.-----	49
-en el proceso de Raecke.-Henkel II.-----	51
-en el proceso de Mid Century Corp.-----	52
-en el proceso de Mobil Chemical Co.-----	59
-en el proceso de Eastman Kodak Co.-----	70
-en el proceso de Toyo Rayón Co.,Ltd.-----	70
-en el proceso de Teijin,Ltd.-----	71
-en el proceso de Lummus Co.-----	73
V.-Consideraciones económicas-----	77
-para el proceso de Mid Century Corp.-----	78
-para el proceso de Mobil Chemical Co.-----	78
-para el proceso de Teijin,Ltd.-----	79
-para el proceso de Lummus Co.-----	80
VI.-Conclusiones.-----	82
VII.-Bibliografía.-----	85
VIII.-Apéndice.-----	91

## INTRODUCCION.

El desarrollo de la población mundial es cada vez mayor y cada vez es más difícil hacer frente al problema de suministro de ropa para dicha población; además de tener que cumplir con los requisitos de una mejor calidad y una mayor variedad de productos. También se ha visto que la velocidad de desarrollo de la población es mayor en aquellos países que se encuentran en el proceso de desarrollo económico, situación que presenta México en la actualidad.

Con el incremento de la población del mundo, la producción de fibras naturales tales como el algodón, la lana y la seda no puede satisfacer completamente las necesidades del vestido; lo que ha inducido a las industrias textiles en casi todos los países a crear telas que consisten de uniones de fibras naturales con fibras sintéticas. Por otra parte el sector técnico, también demanda cada vez mayores requisitos respecto a cantidad, calidad y características típicas.

Puede observarse con claridad que las necesidades y consecuentemente la producción de fibras sintéticas se elevará en el futuro. Es necesario para la economía de cualquier país analizar y resolver los problemas relacionados con el suministro de fibras sintéticas.

En la actualidad los poliésteres son las fibras sintéticas de mayor importancia; ya que además de ser bastante adecuadas para unirse con fibras naturales, han alcanzado la mayor velocidad de desarrollo (la producción total de fibras sintéticas aumenta al 11% anual en tanto que los poliésteres se elevan a casi el doble de este porcentaje) de tal forma que actualmente tienen el mayor volumen de producción comparado con las demás fibras sintéticas.

Los poliésteres también se hacen en películas y se espera que su velocidad de desarrollo en esta área exceda la de las fibras.

El notable desarrollo del consumo de fibras de poliéster se atribuye a la rápida y ávida aceptación por parte del público de textiles de fácil cuidado y planchado duradero. Además el uso cada vez mayor en cintas magnéticas para grabadora y en filamentos para cuerdas de llantas, para hilos metálicos y texturizados, también ha ayudado al desarrollo del consumo del poliéster.

Debido a la relativa disponibilidad de materia prima, los poliésteres se han hecho hasta ahora vía glicol etilénico u óxido de etileno y ácido y ácido tereftálico o su éster tereftalato de dimetilo.

El ácido tereftálico es un producto químico industrial relativamente nuevo, que se fabrica casi para el solo propósito de utilizarse en la producción de poliésteres, solo una pequeña parte se usa para diferentes aplicaciones tales como: un intermedio en la producción de herbicidas, formulación de adhesivos, tintas de impresión, revestimientos, pinturas y preparación de suplementos alimenticios grado animal.

Debido a lo antes dicho, el ácido tereftálico es fabricado por un número relativamente limitado de organizaciones; en tanto que el glicol etilénico ha sido una especie química importante por muchas décadas, el cual, se usa principalmente para otros propósitos diferentes a los poliésteres, la producción mundial del glicol etilénico es por lo tanto muchas veces mayor que la del ácido tereftálico.

Posiblemente debido a la situación descrita arriba, el costo de producción y el precio de transferencia del glicol etilénico son casi la mitad de los del ácido tereftálico; además, observando que dos terceras partes del peso del poliéster lo forman el componente más caro, el ácido tereftálico, es obvio que el desarrollo económico en la producción de esta especie química tendrá el mayor efecto sobre el costo de la fibra de poliéster. Consecuentemente se está poniendo mucha atención en el ácido te -

refáltico;ya que es muy importante que se vayan haciendo mejoras económi-  
cas trascendentes en el futuro,con lo cual,se irá contribuyendo para una  
notable mejoría respecto a la posición competitiva de las fibras de poli-  
éster comparativamente con las demás fibras sintéticas.

DESCRIPCION  
DE PROCESOS EXISTENTES PARA  
LA PRODUCCION DE  
ACIDO TEREFALICO.

BERGWERKSVERBAND GmbH.

Carga: Tolueno, formaldehido, ácido clorhídrico, hidróxido de calcio y ácido nítrico.

Productos: Acido tereftálico y ácido ftálico.

Descripción:

Primera etapa: El tolueno a  $70^{\circ}\text{C}$  se hace reaccionar con ácido clorhídrico concentrado y cantidades estequiométricas de formaldehido para obtener clorometilación de casi el 98% del tolueno en dos horas. Se hace circular ácido clorhídrico concentrado (arriba del 33%) con un exceso de formaldehido separándose el cloro-metil-tolueno (57% p- y 43% o-) del ácido clorhídrico acuoso. Este ácido se reconcentra agregando cloruro de hidrógeno y se recircula.

Segunda etapa: El cloro-metil-tolueno se saponifica con cal y agua a  $125^{\circ}\text{C}$  bajo presión y luego se separa de la solución de cloruro de calcio.

Tercera etapa: El alcohol metil bencílico se oxida con ácido nítrico diluido a  $160-180^{\circ}\text{C}$  y 20atm. De esta reacción resulta óxido de nitrógeno que con aire pasa a ácido nítrico y un efluente de ácido ftálico en solución con ácido nítrico y ácido tereftálico insoluble.

El ácido tereftálico se centrifuga y lava con agua. Este ácido casi queda libre de nitrógeno, cloro y ácido ftálico. El ácido ftálico puede recuperarse de las aguas madres por medio de recristalización.

Condiciones de operación: También se puede oxidar el cloro-metil-tolueno en un proceso de dos pasos a ácido tereftálico. En este caso el ácido clorhídrico puede recuperarse lavando la corriente de gases efluentes de la oxidación con ácido sulfúrico; además los óxidos de nitrógeno pasan a ácido nitrosil-sulfúrico, los cuales también se recuperan como ácido nítrico y se recirculan.

Instalación comercial: Toyo Koatsu Ind. opera una planta para tereftalato de dimetilo de acuerdo con este proceso.

10

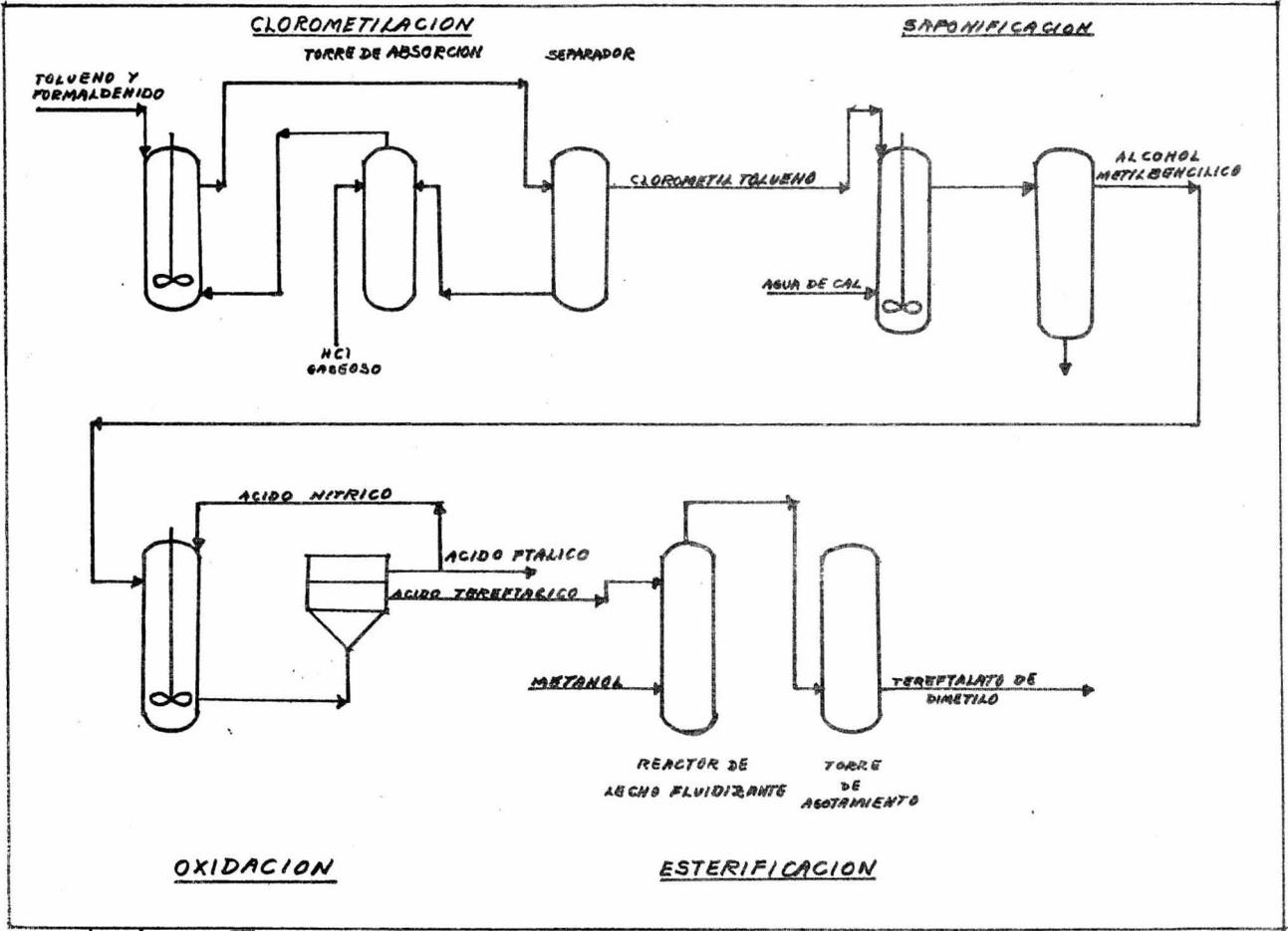
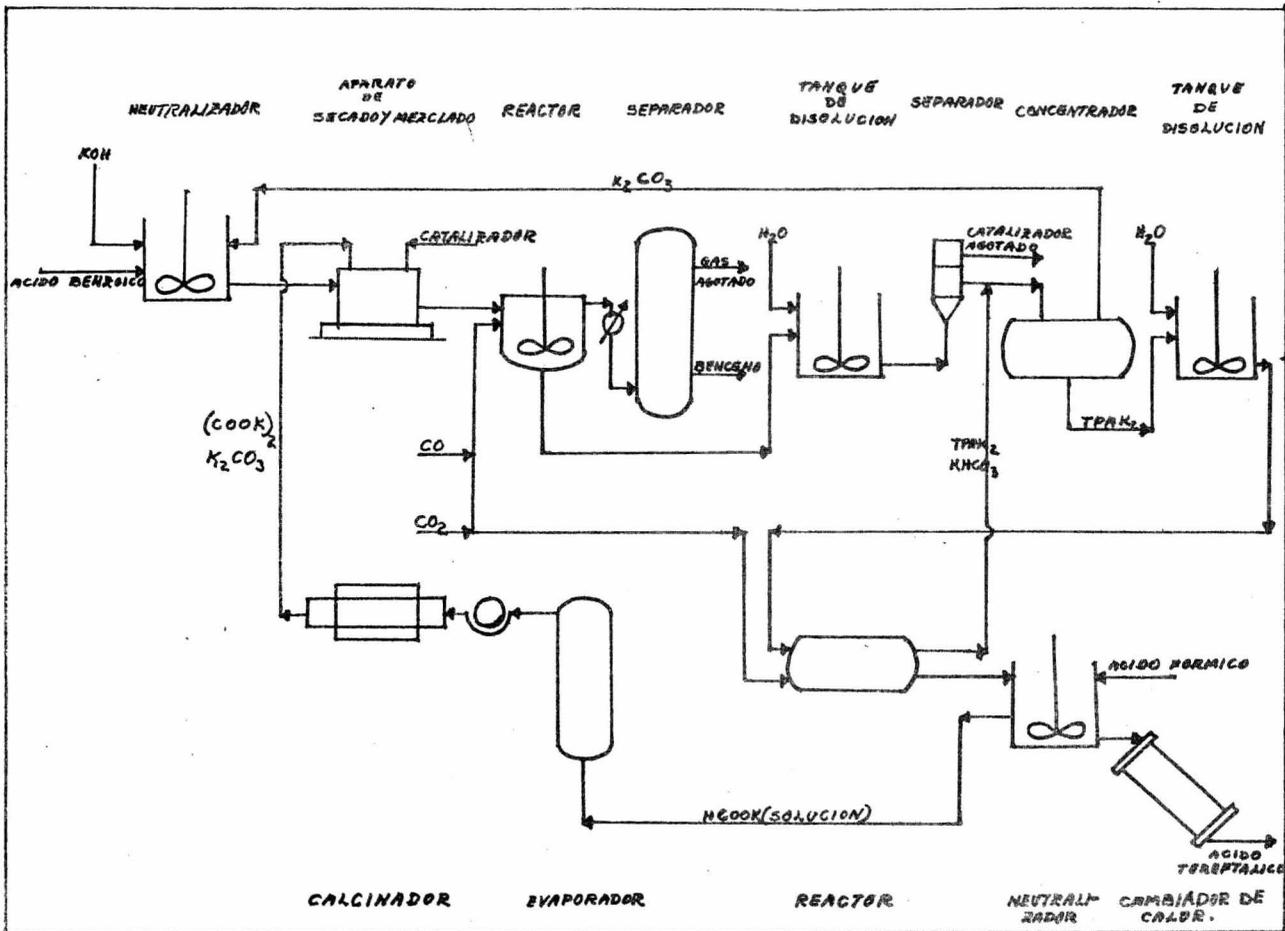


FIG. 1 ACIDO TEREFALICO - BERGWERKSVERBAND GmbH.





12.

FIG. 2 ACIDO TEREFTALICO.- UBE INDUSTRIES, LTD.

tra y el tereftalato de dipotasio se disuelve en agua y luego se trata.

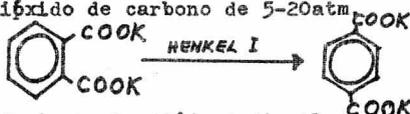
Recuperación del potasio en el proceso A: La solución de tereftalato de dipotasio se hace reaccionar con dióxido de carbono bajo presión y lo convierte en tereftalato de monopotasio. La solución de tereftalato de di potasio sin reaccionar y carbonato ácido de potasio producido se recircula al concentrador. El tereftalato de monopotasio se neutraliza con ácido fórmico. El ácido tereftálico producido se seca. La solución de formiato de potasio se concentra, seca y calcina a carbonato de potasio (en el caso B, se obtiene una mezcla de carbonato de potasio y oxalato de potasio) el cual se recircula al reactor para producir tereftalato de dipotasio.

No existe instalación comercial alguna.

RAECKE.-HENKEL I.

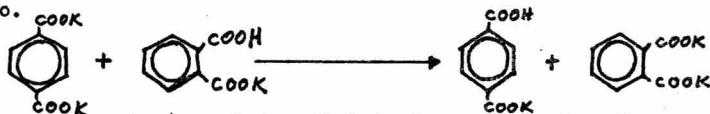
Carga: Anhídrido ftálico y catalizador.

Descripción: El ftalato de dipotasio con unos cuantos porcientos en mol de catalizador se isomeriza en tereftalato de dipotasio a casi 400°C bajo presión de dióxido de carbono de 5-20 atm



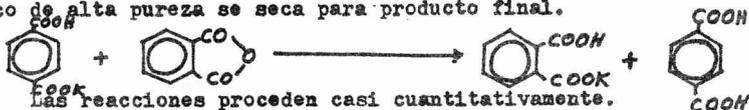
El producto de isomerización se disuelve en agua y se separa de los materiales insolubles. El tereftalato de dipotasio en solución se trata con carbón activado.

Para la recuperación del potasio, primero la solución de tereftalato de dipotasio proveniente de la etapa de purificación se mezcla con la solución de ftalato de monopotasio obteniéndose en solución ftalato de dipotasio.



En el segundo paso el tereftalato de monopotasio del paso anterior reacciona en agua con anhídrido ftálico precipitándose ácido tereftálico de alta pureza y quedando en solución ftalato de monopotasio, el cual se recircula a la reacción con el tereftalato de dipotasio. El ácido tereftá

lico de alta pureza se seca para producto final.



El catalizador se recupera del residuo del filtrado por tostamiento y beneficiamiento apropiado o por disolución en ácido nítrico.

Si el potasio, el catalizador y el gas portador se recuperan, el proceso no requiere de otros productos químicos más que del material inicial.

La conversión cuantitativa da rendimientos de 95-98% de ácido tereftálico.

El ácido tereftálico obtenido por este proceso es adecuado para esterificación directa con etilen glicol u óxido de etileno.

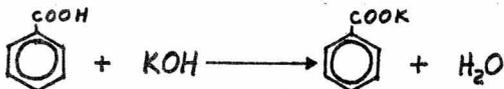
Instalaciones comerciales: Kasei Chemical Ltd. y Teijin Ltd.

RAECKE.-HENKEL II.

Carga: Ácido benzoico, hidróxido de potasio y ácido sulfúrico.

Productos: Ácido tereftálico, benceno y sulfato de potasio.

Descripción: El ácido benzoico se envía a un recipiente neutralizador donde reacciona con potasa cáustica grado electrolítico, obteniendo benzoato de potasio.



La sal de potasio se separa de las aguas madres que le acompañan en una centrifuga. Luego va al equipo que lo mezcla con lodos de tereftalato de dipotasio recirculado, los cuales, contienen el catalizador (compuesto de cadmio insoluble en agua), la mezcla resultante también se seca.

Después de granularse la mezcla, entra a lo alto de un reactor formado de 2 partes. La superior esta separada en varias partes por platos o --placas preformadas y la parte inferior es una columna de vacío.

Esas características mecánicas permiten la reacción continuamente - en fase sólida, sin atorrnarse alguna cantidad significativa de material sobre el equipo.

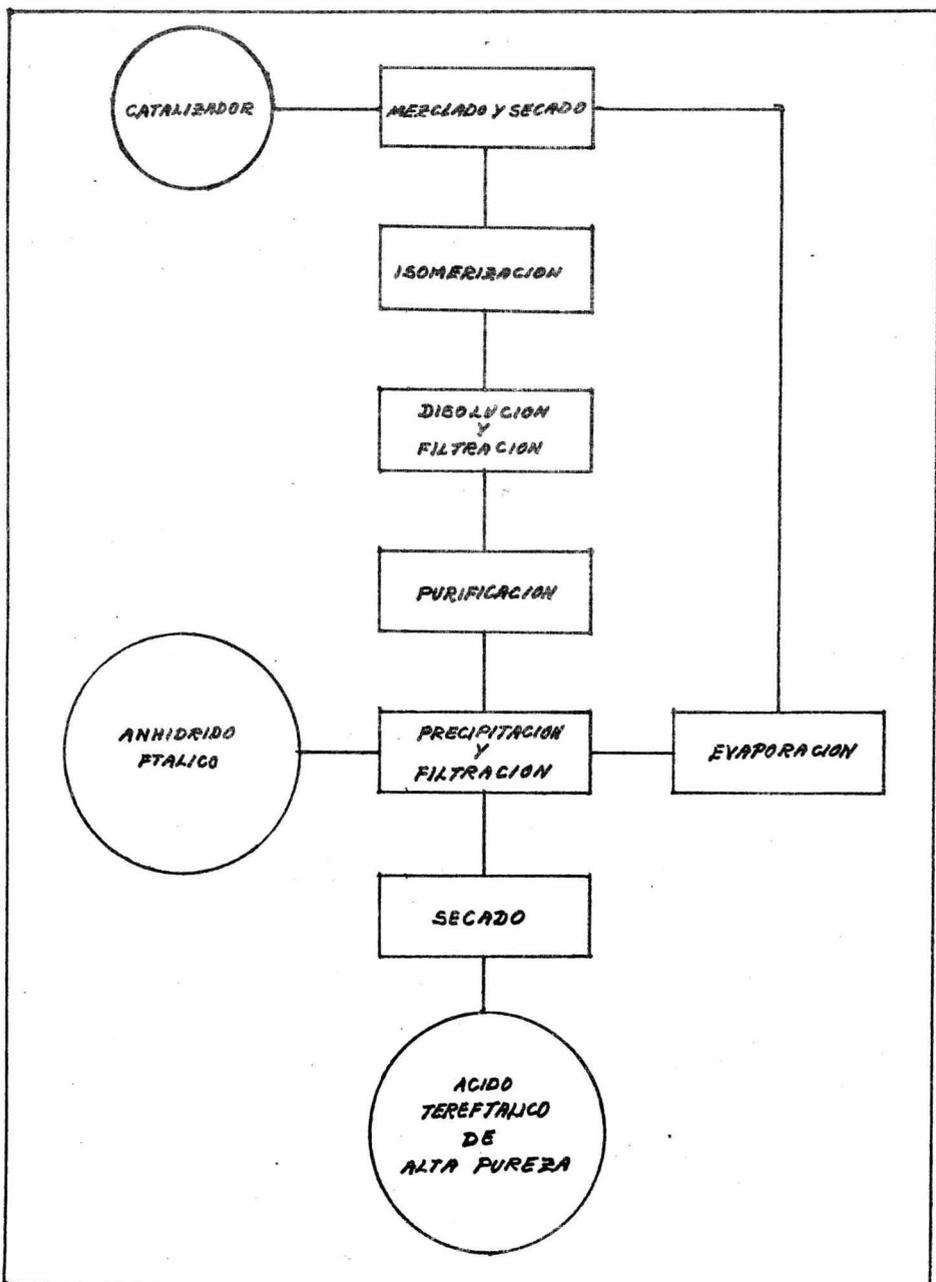
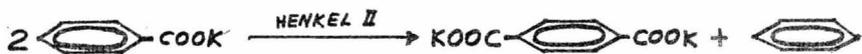


FIG.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE TEIJIN HENKEL I.

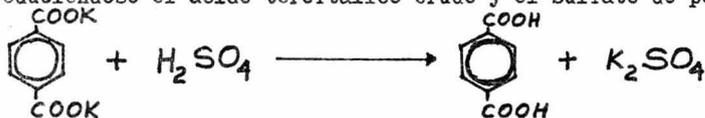
La primera mitad de la reacción se realiza en la parte superior del reactor y la segunda en la parte inferior.



El equipo contiene dióxido de carbono gaseoso que sirve como cubierta inerte.

El benceno gaseoso junto con el dióxido de carbono se retiran cerca de lo alto del reactor. Esta mezcla va a un rociador de benceno frío que condensa y quita el benceno producido. El dióxido de carbono se recircula al reactor después de pasar a través de una trampa de vapor que le elimina el líquido residual.

En tanto que el vapor seco de tereftalato de dipotasio y el catalizador van a un recipiente de disolución, donde la sal de potasio se disuelve con agua. Luego esta solución se centrifuga para separar el catalizador, el tereftalato de dipotasio va a un reactor donde reacciona con ácido sulfúrico produciéndose el ácido tereftálico crudo y el sulfato de potasio.



El sulfato de potasio junto con su carga de impurezas que le acompañan (cantidad altamente significativa) se separa del ácido tereftálico en una centrifuga. Este ácido tereftálico es adecuado para enviarlo directamente a la unidad de tereftalato de dimetilo. Para producir el ácido tereftálico grado fibra es necesario un tratamiento adicional, el cual incluye la adición de una pequeña cantidad de un agente no dado a conocer, seguido de pasos de lavado y secado.

Instalaciones comerciales: Mitsubishi Chemical Industries Ltd. es el único que usa esta técnica con una capacidad de 25,200 ton.met./año.

✓ MID CENTURY CORP.

Carga: p-xileno, aire, catalizador, ácido acético y promotor.

Productos: Ácido tereftálico y agua.

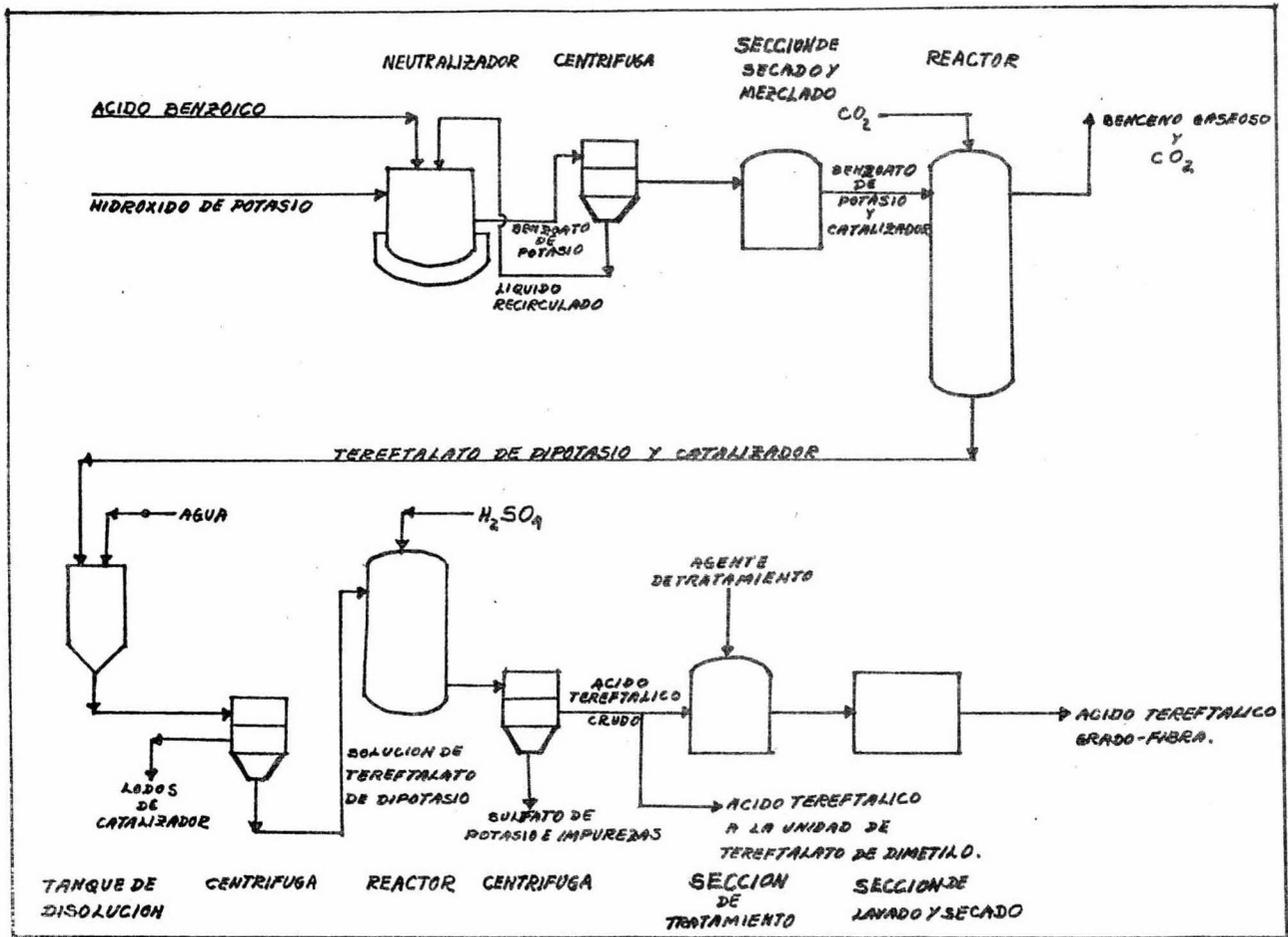
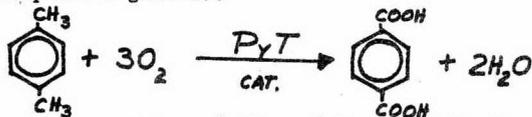


FIG. 4. ESQUEMA DEL PROCESO MITSUBISHI-HENKEL-II.

Descripción:La reacción de oxidación se realiza en forma de batch o continua, en fase líquida o gaseosa.



Se cargan al reactor:p-xileno;ácido acético;acetato de manganeso;acetato de cobalto y un compuesto de bromo,luego se pasa aire manteniendo la presión a 25 Kgs./cm<sup>2</sup> eliminando el gas residual y la temperatura a -220°C durante 30 minutos.

El efluente del reactor se envía a la sección de separación, en donde el ácido tereftálico se separa del solvente. Este solvente se purifica y recircula al reactor.

Este proceso da un rendimiento de 96.4% a 86% dependiendo del promotor que sea utilizado en la reacción.

El ácido tereftálico que se obtiene por este método tiene una pureza mayor del 99%, si se requiere con una pureza mayor, es necesario hacer una purificación adicional.

Este proceso se caracteriza por su alta velocidad de reacción y alto rendimiento.

#### INSTALACIONES COMERCIALES:

Amoco Chemicals Corp. (dos plantas)

Mitsui Petrochemical Corp.

Maruzen Oil Co.

Imperial Chemical Industries.

N. V. Petrochemie AKU.

MOBIL CHEMICAL CO.

Proceso para fabricar ácido tereftálico grado-fibra a partir de p-xileno.

Descripción:El ácido tereftálico se produce en alto rendimiento por oxidación en fase líquida de p-xileno en presencia de catalizador de co-

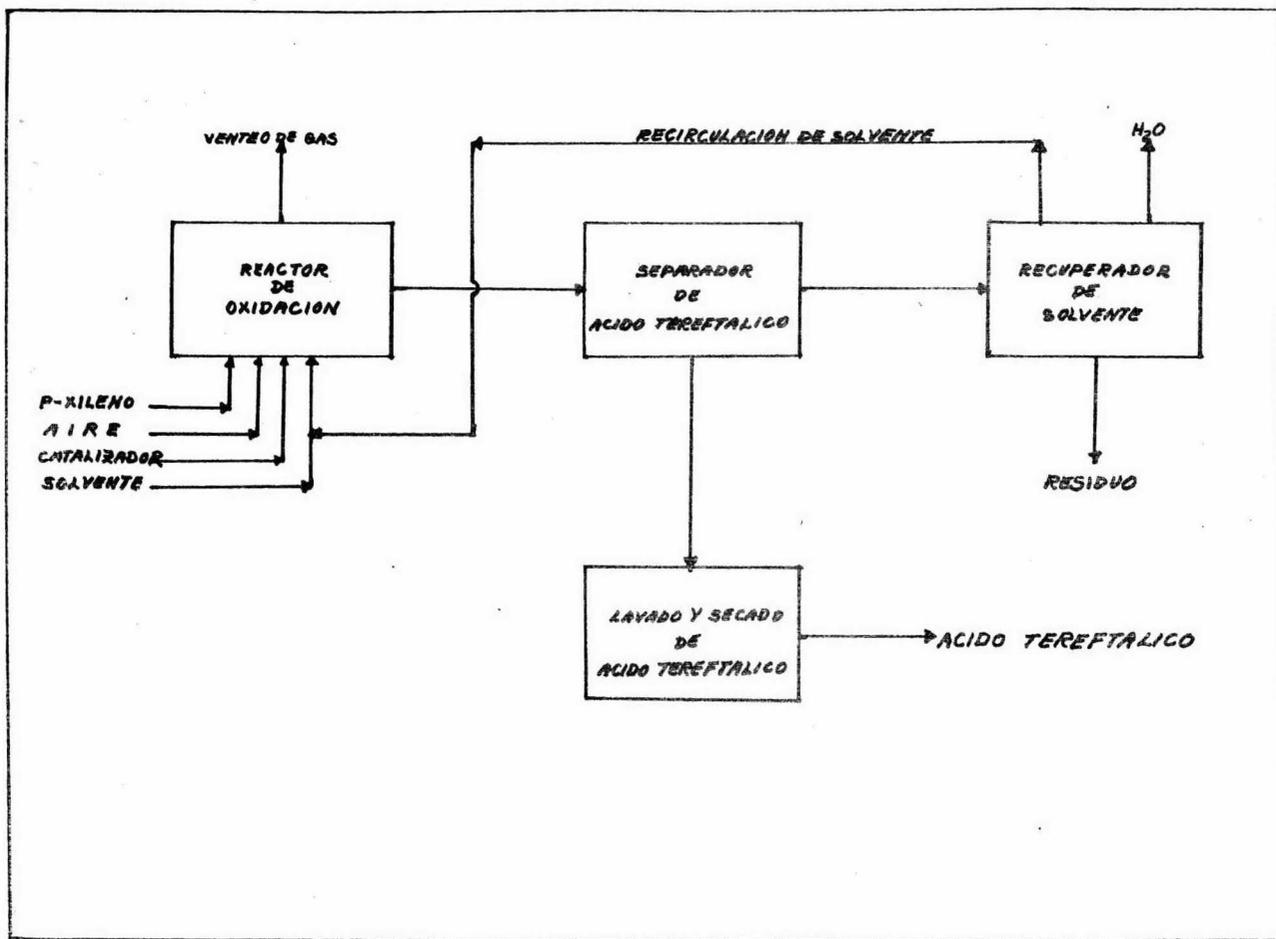


FIG. 5 ACIDO TEREF TALICO.- MID CENTURY CORP.

baito y etil-metil-cetona como activador. La oxidación directa del p-xileno con aire u oxígeno ocurre en un medio de ácido acético. El ácido tereftálico crudo se purifica a producto grado-polímero en dos pasos. El primer paso es una operación de asentamiento, la cual, remueve los productos intermedios de oxidación, los cuales, se recirculan al sistema de reacción. El segundo paso es un nuevo proceso de purificación, el cual, incluye sublimación continua de ácido tereftálico en vapor como gas portador; tratamiento catalítico en fase vapor para eliminar las impurezas de aldehído; substancialmente eliminación completa de impurezas de cenizas metálicas por filtración de vapor; condensación de ácido tereftálico y separación de cristales del mismo del vapor (gas portador) en un ciclón. No es necesario secar el producto terminado.

El activador metil-etil-cetona se oxida a ácido acético, dióxido de carbono y agua, de tal manera que no se producen nuevas especies químicas en el sistema. El ácido acético producido de esta forma se recircula.

El sistema de recuperación del solvente es una simple serie de destilación, la cual separa los productos intermedios de oxidación del ácido acético de tal forma que queda listo para recircularlo. También el agua de reacción se elimina en el sistema de recuperación del solvente.

Instalaciones comerciales: Mobil Chemical's, Beaumont Texas, complejo petroquímico, planta con capacidad de 150 MM lb/año.

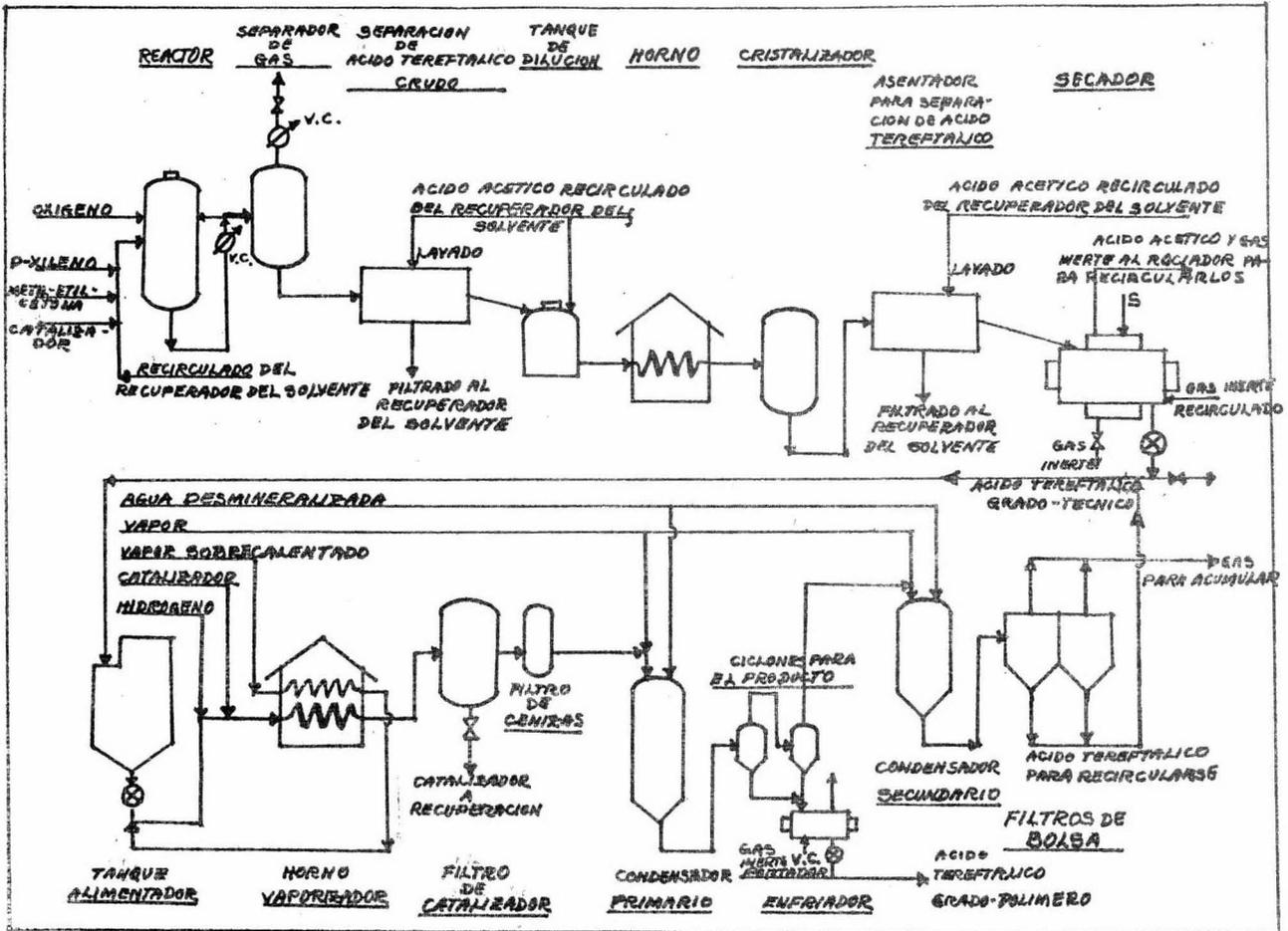
EASTMAN KODAK CO.

Carga: p-xileno, acetaldehído y aire.

Productos: Ácido tereftálico, agua y ácido acético.

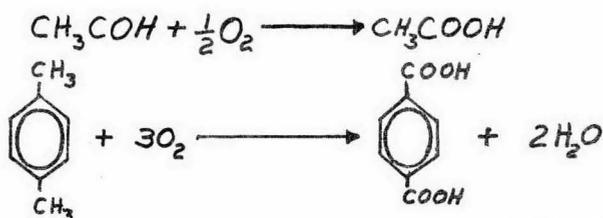
Descripción: El p-xileno se oxida con aire a una temperatura de 80°C a 150°C y a una presión de 15-35 Psi usando ácido acético como solvente y un catalizador, que es un compuesto de cobalto (acetato de cobalto). Este proceso utiliza acetaldehído como activador.

Las reacciones que se realizan son las siguientes:



21

FIG. 6 DIAGRAMA DEL PROCESO DE MOBIL CHEMICAL PARA PRODUCIR ACIDO TEREFTHALICO DE ALTA PUREZA.



El ácido tereftálico obtenido se separa por filtración y se seca, mientras que el ácido acético también producido durante el proceso por haber alimentado acetaldehído se refina, una parte para su venta y otra para volver a utilizarse.

La cantidad de ácido acético obtenido puede variar desde 0.55 lb. hasta 1.1 lb.

El ácido tereftálico producido por este proceso solo es adecuado para esterificarse a tereftalato de dimetilo.

Las cantidades de materiales consumidos dependen de la temperatura de reacción y del modo y velocidad de adición. Para las condiciones de trabajo anteriores donde los materiales se alimentan continuamente a la torre de oxidación, se requieren 0.5 Kgs. de acetaldehído y 0.7 Kgs. de p-xileno por cada Kg. de ácido tereftálico producido.

Según las cantidades antes mencionadas el rendimiento para el proceso basado en los reactantes es de 91%.

Instalaciones comerciales: Eastman Kodak Co. es el único que trabaja con este proceso.

TOYO RAYON CO. LTD.

Proceso para producir ácido tereftálico por oxidación de p-xileno en fase líquida con aire en un solo paso. El producto es adecuado para la fabricación de fibras y películas de poliéster.

Descripción: El p-xileno, el catalizador y el solvente (ácido acético) se cargan continuamente al reactor de oxidación, en el cual, se está introduciendo aire comprimido desde el fondo. El ácido tereftálico se forma exotérmicamente de acuerdo con la reacción siguiente:

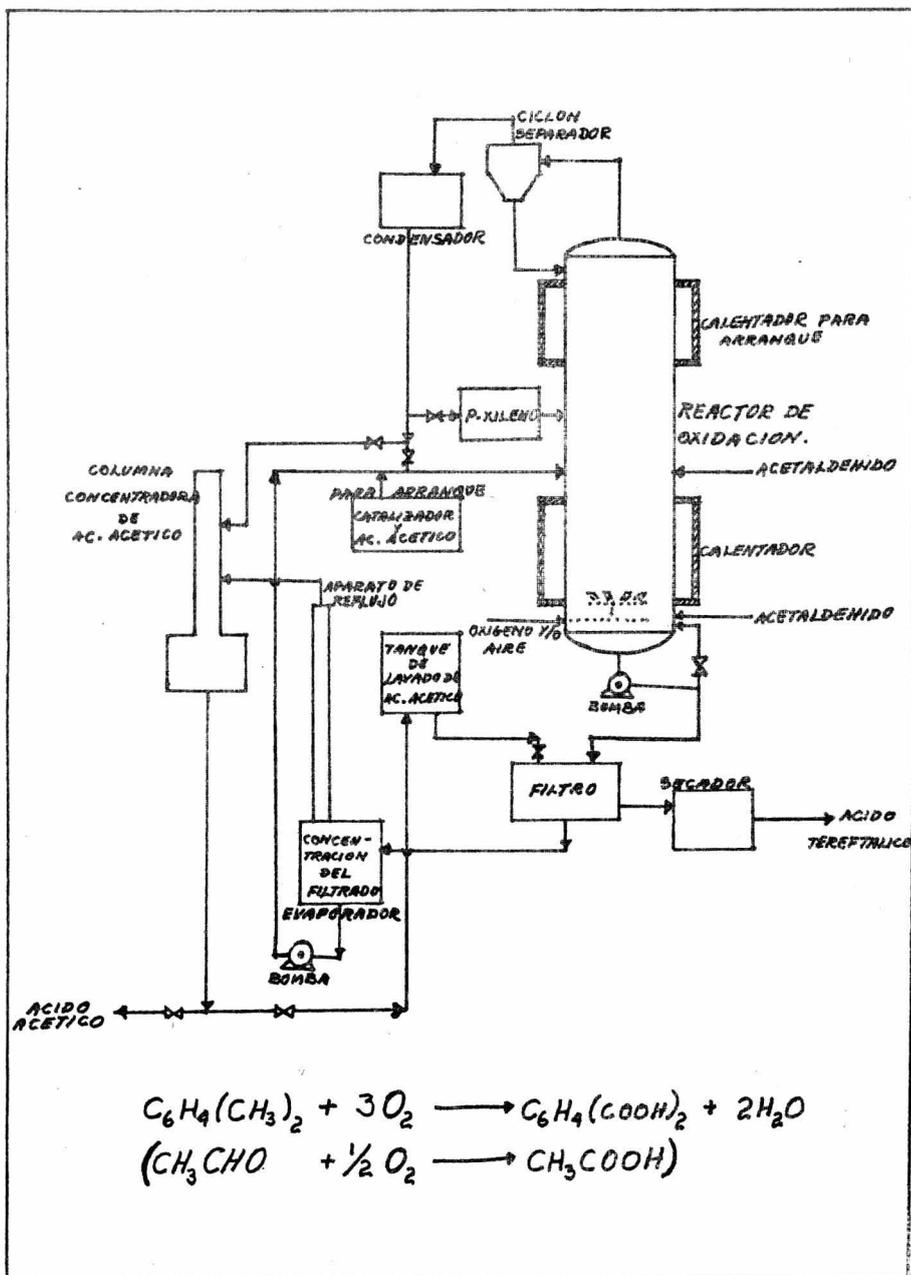
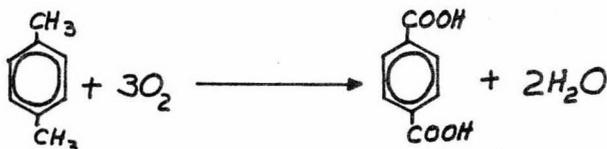


FIG. 7 ACIDO TEREFTALICO - EASTMAN KODAK CO.



El efluente continuo del reactor de oxidación se transfiere a la sección de separación donde el ácido tereftálico se separa. La torta húmeda se lava con ácido acético y se seca para dar el producto con una pureza mayor del 99%. El solvente separado que contiene agua, catalizador y una pequeña cantidad de productos intermedios, se pasa a una torre de agotamiento para deshidratación. El efluente que sale del fondo de la torre se sube y recircula al reactor.

Rendimiento: por cada Kg. de p-xileno alimentado se obtienen 1.5 Kgs. de ácido tereftálico, lo cual da un rendimiento basado en los reactantes de 95.5%.

Como puede observarse, en este proceso existe un producto que se recircula, el cual, ocasiona mayores gastos; pero con provecho.

Materiales de construcción del equipo: Además de la baja temperatura requerida para la reacción, no se emplean promotores halógenos corrosivos. Consecuentemente puede usarse acero inoxidable normal en lugar de materiales caros, tales como el titanio metálico.

Instalaciones comerciales: La primera planta con una capacidad de 80 millones de libras por año, se encontraba en construcción a fines de 1969.

TEIJIN LTD.

Proceso para producir ácido tereftálico de alta pureza mediante oxidación de p-xileno en fase líquida con aire, catalizador y ácido acético como solvente.

Descripción: Consiste de las siguientes tres secciones principales.

Oxidación. El p-xileno, aire, catalizador y ácido acético como solvente se cargan al reactor de oxidación en fase líquida, el cual, opera a temperatura y presión moderadas. La reacción de oxidación puede realizarse -

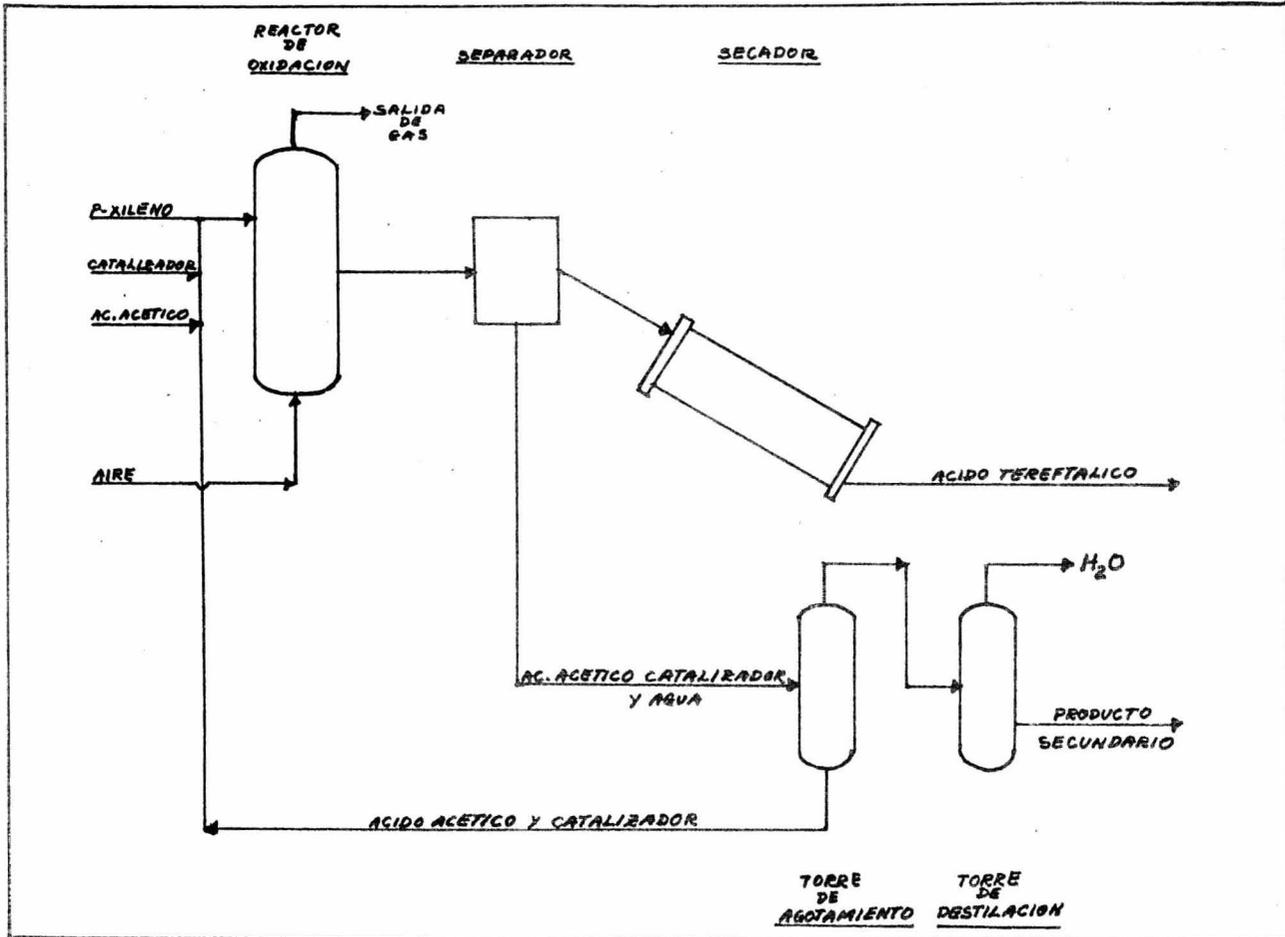


FIG. 8 ACIDO TEREF TALICO.—Toyo Rayon Co., LTD.

continuamente en presencia de una cantidad considerable de catalizador, el cual, es un compuesto de cobalto. El ácido tereftálico crudo se separa de las aguas madres, las cuales están compuestas del catalizador, productos intermedios de oxidación, agua y solvente.

Purificación. El ácido tereftálico crudo se diluye con más ácido acético y se alimenta a una etapa propia de purificación preliminar. El ácido tereftálico pre-purificado se disuelve en ácido acético, se cristaliza, se separa y se seca para dar el producto final grado-fibra.

Recuperación. Las aguas madres de la oxidación y de la sección de purificación se alimentan a esta sección.

Una porción de ácido acético y agua se eliminan de las aguas madres, el ácido acético se purifica por destilación y luego se recircula a la sección de purificación.

Los productos del fondo del reactor de oxidación, los cuales contienen ácido acético, catalizador y productos intermedios de oxidación se hacen recircular directamente a la sección de oxidación y solo una pequeña porción de dichos productos se sujeta a una purificación efectiva del catalizador para recircularse al proceso de oxidación. El catalizador, el solvente y los productos intermedios de oxidación son recuperados en un alto rendimiento.

Instalaciones comerciales: Solo una planta piloto de Teijin que opera a 100 Kgs./día utiliza este método.

#### LUMMUS CO.

Carga: p-xileno, aire y catalizador.

Producto: Acido tereftálico.

Descripción del proceso.

El proceso se divide en dos secciones: En la primera se forma el tereftalonitrilo y se purifica; en la segunda se realiza la hidrólisis para obtener el ácido tereftálico.

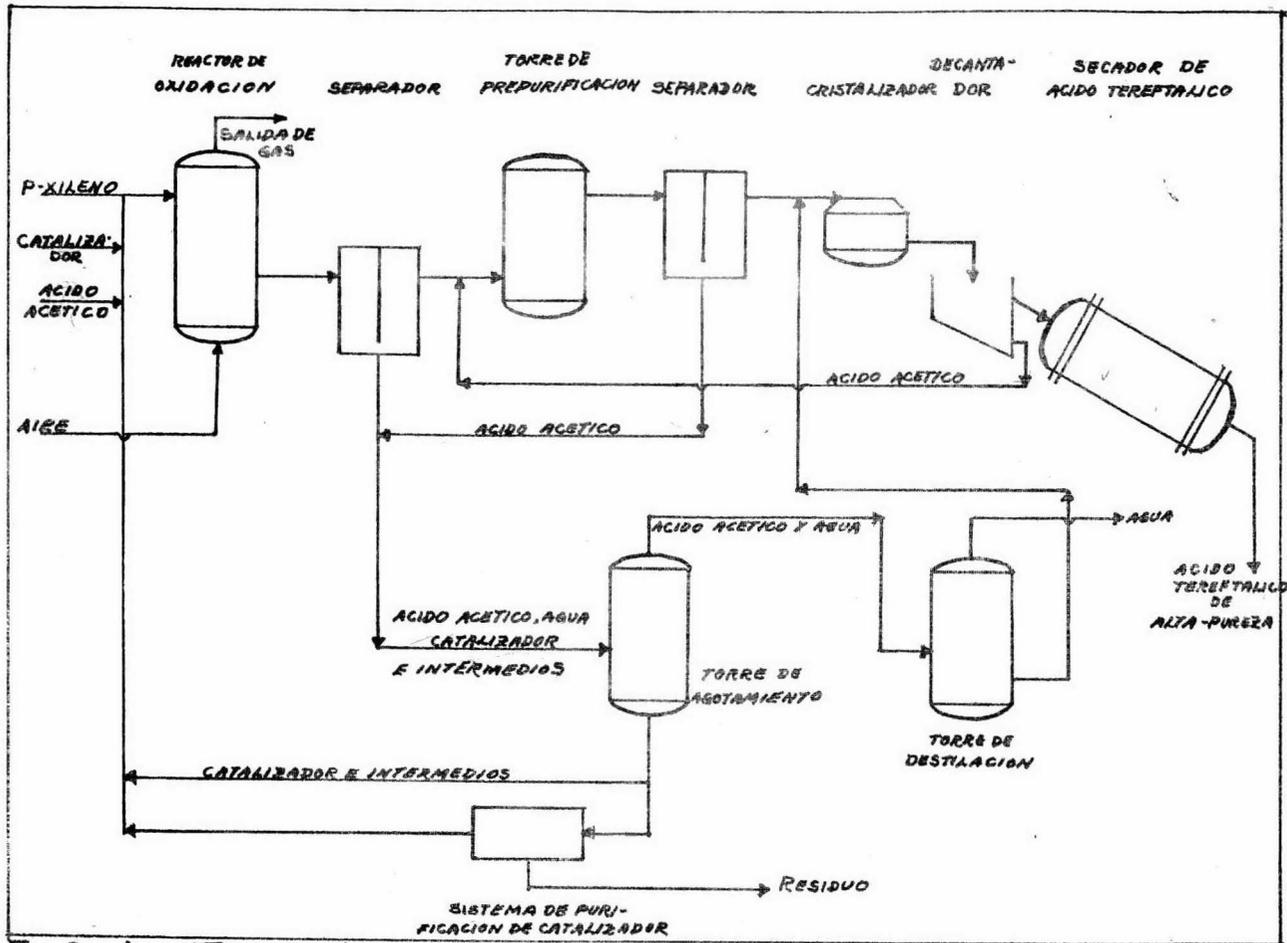


FIG. 9 ACIDO TEREFTALICO.- TEJIN LTD.

El corazón del proceso en la sección del tereftalonitrilo es el sistema catalítico de la reacción. El p-xileno y amoniaco alimentados reaccionan con un catalizador rico en oxígeno en un reactor de lecho fluido. Los productos salen del reactor pasando por un filtro, el cual les elimina todas las partículas de catalizador que contienen para evitar la contaminación de metales pesados en el ácido tereftálico. La corriente de catalizador gastado va a una torre de adsorción donde el vapor adsorbe los reactivos y productos para que la regeneración pueda proceder eficientemente. La regeneración se hace con aire en un lecho fluido semejante a una unidad de cracking catalítico fluido. El aire, con menos oxígeno (debido a que se lo quitó el catalizador) escapa a la atmósfera a través de un sistema de ciclones, el cual regresa los finos contenidos al lecho fluido.

Del filtro del reactor los reactivos no convertidos, los productos de reacción y los productos intermedios pasan a un aparato de contacto de multi-etapas para separar los componentes en fracciones sólidas, líquidas y gaseosas. El p-xileno y p-toluenitrilo líquidos se recirculan al reactor, el tereftalonitrilo sólido va a una sección de lavado con p-xileno fresco y separación en una centrífuga y la mezcla sin reaccionar de amoniaco y dióxido de carbono se separan en un aparato de recuperación regresando se el amoniaco al reactor. La torta de tereftalonitrilo ya lavada y centrifugada se pasa luego a la sección de hidrólisis.

La hidrólisis primaria y la adsorción se realizan en un reactor de una etapa a contracorriente. La torta de tereftalonitrilo centrifugada y húmeda se une con las aguas madres recirculadas y se alimentan a la etapa superior del reactor. Los productos del fondo del reactor se enfrían y centrifugan para separar los cristales de tereftalato de monoamonio y las aguas madres para recircularlas en tanto que el producto de la cabeza va por y amoniaco se envía al aparato de recuperación de amoniaco.

El tereftalato de monoamonio sólido, se seca y se descompone en áci-

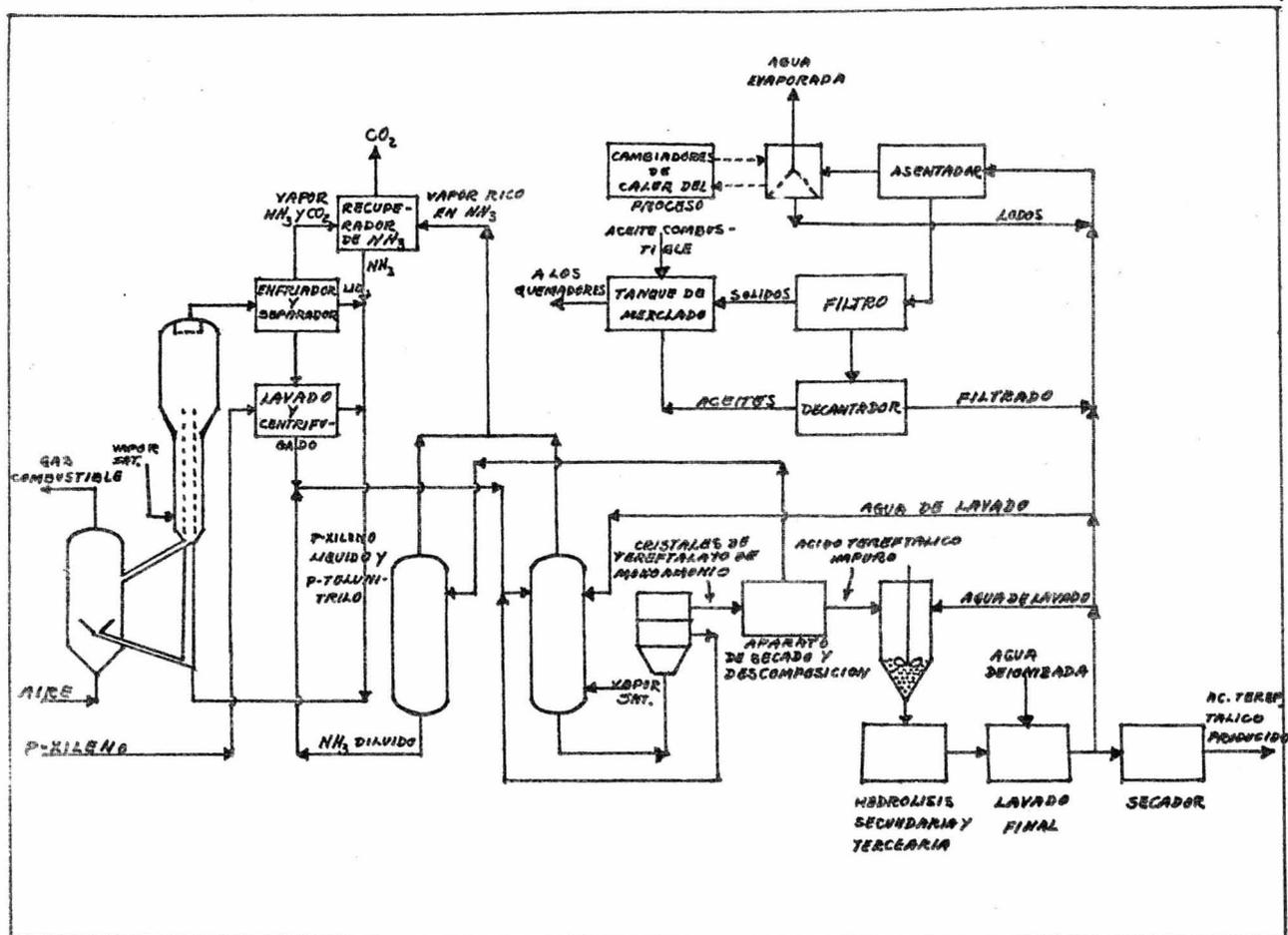


FIG.10 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE LUMMUS PARA LA PRODUCCION DE ACIDO TEREF-TALICO.

do tereftálico en un aparato rotatorio calentando indirectamente al usar vapor como gas de adsorción. Este se pasa después a través de ciclones para recuperar los finos, luego se rocía y condensa, obteniéndose un vapor rico en amoníaco, el cual va al aparato de recuperación del mismo y una solución acuosa diluida de amoníaco, la cual va a un recipiente para disolución del tereftalonitrilo que se alimenta al hidrolizador.

El ácido tereftálico impuro se transporta a un tanque con agitación donde se diluye con agua recirculada y bombeada desde el sistema de hidrólisis secundaria y terciaria. Este sistema está diseñado para minimizar los requerimientos de calor, además toma en cuenta las propiedades -- tan fuera de lo común de las soluciones de ácido tereftálico de alta concentración. Finalmente el producto de la tercera etapa se lava con agua deionizada y se seca. Se usan porciones de agua fresca para lavar y reducir el producto de la hidrólisis secundaria, la cual se recircula a otras partes del proceso y finalmente se envía a la sección de desechos.

FACTORES LIMITANTES  
EN LA PRODUCCION DEL  
ACIDO TEREFTALICO.

La principal materia prima usada hasta ahora en la producción del ácido tereftálico es el p-xileno y a una escala relativamente menor se usan el ácido benzoico, el anhídrido ftálico y el tolueno.

El tolueno puede usarse tal como viene de la separación convencional de la refinación del petróleo, en tanto que el p-xileno (que se requiere de una pureza mayor del 99%) debe separarse de la mezcla en la cual se encuentra con sus isómeros y el etil-benceno.

Al analizar las cifras que aparecen en los anuarios estadísticos (de 1965 a 1972) del comercio exterior de la Secretaría de Industria y Comercio de los Estados Unidos Mexicanos, se llegó a lo siguiente:

✓ El tolueno es el material más barato, además de que México es autosuficiente en este producto; ya que las cantidades que exporta son considerables, en tanto que son insignificantes las cantidades que se reportan como importaciones.

✓ El p-xileno y el anhídrido ftálico tienen precios semejantes, la diferencia entre ellos estriba en lo relacionado a las importaciones, se han importado mayores cantidades de anhídrido ftálico que de p-xileno. De p-xileno son insignificantes las cantidades que se reportan como importaciones, lo cual quiere decir que en México existe mayor disponibilidad de p-xileno que de anhídrido ftálico.

✓ El ácido benzoico es el material más caro, del cual se han importado cantidades considerables, lo cual denota que México no es autosuficiente en este producto y que de llegar a utilizarse tendría que importarse.

Como se ha podido observar del capítulo anterior, existen dos grupos de procesos para la producción del ácido tereftálico: los que utilizan como materia prima tolueno, ácido benzoico o anhídrido ftálico y los que utilizan p-xileno.

Los procesos que utilizan p-xileno adquieren mayor importancia al paso del tiempo (debido al incremento de la demanda); ya que son procesos

de gran capacidad, que presentan poca dificultad para el escalaje debido a lo cual presentan economías de escala. Los procesos que no utilizan p-xileno por el contrario son procesos de baja capacidad, que requieren de varios trenes para plantas de gran capacidad por cuya razón no presentan economías de escala.

Los procesos que utilizan p-xileno tienen problemas de corrosión -- más serios que los procesos que no utilizan p-xileno para la producción de ácido tereftálico, por lo que requieren de materiales de construcción de costo más elevado.

El ácido tereftálico obtenido por los procesos que utilizan p-xileno como materia prima, contiene impurezas que son muy difíciles de eliminar teniendo que utilizarse procesos de purificación más costosos que -- los que utilizan los procesos que no usan como materia prima p-xileno; ya que las impurezas del ácido tereftálico obtenido por estos últimos se eliminan fácilmente.

BERGWERKSVERBAND GmbH.

Este proceso, además de utilizar como materia prima tolueno, requiere de ácido clorhídrico, hidróxido de calcio, ácido nítrico y p-formaldehído, los cuales vienen a incrementar el costo de producción notablemente.

Utiliza una etapa de clorometilación que opera a  $70^{\circ}\text{C}$ , una de saponificación que opera a  $125^{\circ}\text{C}$  y a presión, y un reactor de oxidación que trabaja de  $160-180^{\circ}\text{C}$  y una presión de 20atm. Como puede verse es un proceso complicado y costoso.

La conversión para el tolueno es de 98%. Esta conversión es alta, solo que hay que tomar en cuenta que solamente el 57% es para el cual da el ácido tereftálico y el 43% restante es orto el cual da ácido ftálico.

Como ya se dijo tiene como subproducto el ácido ftálico, que aunque tiene un amplio mercado tiene la desventaja de ser aún más barato que el ácido tereftálico.

El hecho de utilizar ácido nítrico, implica problemas de contaminación del medio ambiente, los cuales se tienen que resolver aumentándose de esta forma la inversión.

La pureza del producto ha de ser deficiente; ya que Toyo Koatsu Ind. pasa el ácido tereftálico obtenido por este proceso a tereftalato de dimetilo en lugar de purificarlo a grado-fibra para la producción de poliésteres.

El material de construcción puede ser acero inoxidable; aunque el reactor de oxidación debe tener un margen mayor contra la corrosión debido a los materiales que maneja y las condiciones de trabajo que prevalecen en él (las más críticas del proceso).

Se localizan áreas de transferencia de calor en los reactores de clorometilación, saponificación y oxidación.

#### UBE INDUSTRIES LTD.

Este proceso tiene dos opciones, ambas utilizan como materia prima ácido benzoico, que como se dijo antes es el material más caro comparado con el p-xileno, tolueno y anhídrido ftálico.

En la opción A, se utiliza además del ácido benzoico, carbonato de potasio, catalizador, monóxido de carbono y ácido fórmico, en tanto que en la opción B, también se utiliza además del ácido benzoico, carbonato de potasio, catalizador, oxalato de potasio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidróxido de calcio, amoníaco y ácido sulfúrico.

Ambas opciones trabajan a una temperatura de 400°C.

La opción A, opera a 30atm. en tanto que la B, lo hace a 10atm.

Como puede verse en ambas opciones el costo de producción es alto, más aún en la opción B que implica mayor número de especies químicas. Ahora bien, desde el punto de vista del capital de inversión es más conveniente la opción B; ya que tiene condiciones de trabajo más benignas pudiendo-

se bajar de esta forma el costo de inversión; ya que el equipo tendría un costo menor. Además en la opción B, se produce un producto secundario (sulfato de amonio) que aunque es barato tiene gran mercado y puede absorber en parte el costo de producción.

El material de construcción del equipo puede ser acero inoxidable.

Las áreas de transferencia de calor se localizan principalmente en el reactor que convierte benzoato de potasio a tereftalato de dipotasio, en el concentrador y en el calcinador.

Este proceso solo puede aplicarse a plantas de baja producción aproximadamente 12000 Ton./año; ya que la planta se limita en la opción A por el sistema de recuperación del potasio y en la B, por el sistema de producción del tereftalato de dipotasio.

#### RAECKE.-HENKEL I.

En este proceso se usa como materia prima anhídrido ftálico, y si se recupera el potasio, el catalizador y el dióxido de carbono el proceso no requiere de otras especies químicas más que de la materia prima.

La temperatura de trabajo para este proceso es de 400°C, una de las más altas que se emplean en la producción de ácido tereftálico.

La presión de trabajo va de 5 a 10 atm.

El rendimiento es de 95 a 98% uno de los más altos que se presentan.

La pureza del producto obtenido por este proceso es cuando menos del 99%, debido a lo cual este producto puede utilizarse en la esterificación directa para la producción de poliésteres.

El reactor puede ser un horno de lecho de remolino o un horno de banda continua.

El proceso puede funcionar en forma continua o en forma de batch.

El material de construcción del equipo para este proceso es el acero inoxidable normal.

Los requerimientos de calor son altos debido a las altas temperaturas que se emplean. Las áreas de transferencia de calor se localizan en el reactor de isomerización, en el evaporador y en el secador.

#### RAECKE.-HENKEL II.

La materia prima utilizada en este proceso es el ácido benzoico, además se utiliza hidróxido de potasio y ácido sulfúrico. Como puede verse esta alimentación es cara, el único productor que utiliza este método es Mitsubishi Chemical Ind., ya que el mismo produce su materia prima; pues tiene una planta para producir ácido benzoico a partir de tolueno.

Se trabaja a una temperatura de 400-450°C y una presión mayor que para el proceso Henkel I (de 15 a 20 atm.).

La reacción se realiza en fase sólida y en forma continua.

Se utiliza un reactor muy característico tipo columna.

Su rendimiento también es bastante alto de 95 a 98%.

La pureza del producto puede ser baja para utilizarse en la producción de tereftalato de dimetilo o muy alta mediante tratamiento adicional (mayor del 99%) para usarse en esterificación directa.

Tiene la desventaja de tener un subproducto que es el benceno, el cual es más barato que el ácido tereftálico.

Otra desventaja de este proceso es no recuperar el potasio que es una especie química cara; aunque recupera en parte su valor al producir como producto secundario sulfato de potasio que se utiliza como fertilizante. De tal manera que para instalar una planta que utilice este método hay que proveerse de mercado para el benceno y el sulfato de amonio que se va a producir.

Se localizan áreas de transferencia de calor en el neutralizador de ácido benzoico; en el reactor de benzoato de potasio; en el tanque de disolución de tereftalato de dipotasio; en el reactor de ácido sulfúrico y en el secador de ácido tereftálico.

El material de construcción del equipo es el acero inoxidable.

Comparado este proceso con su similar el proceso Henkel I, se observan grandes desventajas y la instalación del proceso Henkel II en lugar del proceso Henkel I dependería de la disponibilidad de materia prima o de producir benceno y/o sulfato de potasio en caso de requerirse sin tener que hacer una inversión por separado.

MID. CENTURY CORP.

Utiliza como materia prima p-xileno y aire, además, utiliza como solvente ácido acético.

La reacción se cataliza con una mezcla de acetato de manganeso y acetato de cobalto, además, se utiliza un compuesto de bromo para promover la reacción, el cual puede ser bromuro de sodio o bromuro de amonio.

Se trabaja a una temperatura de 200 a 230°C y una presión de 20 a 27 atm.

Se utiliza un reactor tipo columna. El proceso puede ser continuo o en forma de batch.

El rendimiento de este proceso va de 93 a 97%, el más alto comparado con los de otros procesos similares.

En este proceso mediante una inversión adicional se ha llegado a obtener ácido tereftálico grado-fibra de una pureza superior al 99%.

El reactor de oxidación es el único que requiere de servicio de calor; por lo que el requerimiento de este servicio es bajo.

La gran desventaja de este proceso es el uso de promotores altamente corrosivos, que además de aumentar el costo de producción, aumenta el costo de inversión; ya que hace necesario el uso de materiales de construcción caros, tales como el titanio ó Hastelloy C.

Grandes ventajas de este proceso son: su velocidad de reacción, la más alta que se presenta en la producción del ácido tereftálico y la economía de escala que presenta.

**MOBIL CHEMICAL CO.**

En este proceso se utiliza como materia prima p-xileno y aire, además de utilizar ácido acético como solvente, el cual se recupera.

utiliza como catalizador cobalto en forma de acetato o hidróxido, además incluye como promotor metil-etil-cetona, la cual es una especie química cara.

La reacción se realiza en fase líquida a una temperatura de 100 a 130°C y una presión de 28 a 34 atm. usando un reactor tipo columna.

El rendimiento en este proceso solo alcanza el 93%.

Este proceso produce dos tipos de ácido tereftálico:

<u>Grado técnico.</u>	<u>Grado polímero.</u>
Acido tereftálico, %en peso---más de 99	p-carboxibenzaldehido, ppm. ---20-50
Orgánicos, %en peso-----menos de 1	color en la escala DMF -----5-10
Volátiles, %en peso-----0.02	Cenizas, ppm.----- 3
Cenizas, ppm.-----20	Agua, %en peso-----menos de 0.1

Se tienen áreas de transferencia de calor en el reactor, en el horno anterior a la cristalización, en el horno vaporizador y en el secador.

Como se utiliza vapor sobrecalentado en el horno vaporizador, se requiere un área de tratamiento de agua para la caldera.

En este proceso están ausentes los promotores corrosivos, por lo que el material de construcción del equipo puede ser acero inoxidable.

Observando el diagrama de flujo, uno puede darse cuenta de que es un proceso complicado por la variedad del equipo que se utiliza.

Se produce ácido acético como producto secundario, el cual amortigua el gasto que se hace al utilizar metil-etil-cetona; pero a la vez crea el problema de tener que buscar mercado para dicho producto.

Es un proceso costeable solo para grandes capacidades, el rango de costeabilidad es de 200 a 500 MM lb/año (Mobil Chemical Co. vendió una de sus plantas por pequeña y soportar pérdidas al tenerla funcionando).

EASTMAN KODAK CO.

Este proceso utiliza como materia prima p-xileno y aire, además utiliza como promotor acetaldehído.

El costo de producción en este caso es bajo; ya que el acetaldehído es el promotor más económico de los promotores utilizados en la producción del ácido tereftálico.

La reacción se realiza en fase líquida utilizando como catalizador acetato de cobalto en un reactor tipo columna.

El proceso trabaja a una temperatura de 80 a 150°C y una presión de 2 a 5 atm. Como puede observarse, este proceso posee las condiciones de trabajo más benignas para la producción de ácido tereftálico.

El rendimiento que se presenta en este proceso es de aproximadamente 95%.

Se tienen áreas de transferencia de calor en el reactor de oxidación y en la columna concentradora de ácido acético.

El producto que se obtiene por este proceso es de una pureza tal, que tiene que enviarse a la unidad de tereftalato de dimetilo en lugar de utilizarse directamente en la esterificación.

Se produce como producto secundario ácido acético, que aunque es más barato que el ácido tereftálico, es más caro que el acetaldehído utilizado recuperándose el costo de este último y creándose el problema de buscar mercado para el ácido acético que se produce.

El material de construcción del equipo para este proceso es el acero inoxidable normal.

TOYO RAYON CO.

Utiliza como materia prima p-xileno, como agente oxidante aire y como promotor formaldehído.

La reacción se realiza en fase líquida a baja temperatura y baja presión en presencia de un catalizador no dado a conocer en un reactor tipo columna.

El rendimiento para este proceso es de 95.7%.

La pureza del producto obtenido por este proceso es de 99%, de tal manera que es adecuado para esterificación directa.

Se tienen zonas de transferencia de calor en el reactor de oxidación, en el secador y en la torre de destilación.

Como en este proceso no se utilizan promotores halógenos corrosivos, el material de construcción del equipo es el acero inoxidable normal.

#### TEIJIN LTD.

Este proceso utiliza como materia prima p-xileno, como agente oxidante aire y ácido acético como solvente.

La reacción se realiza en fase líquida utilizando como catalizador un compuesto de cobalto (generalmente acetato).

El rendimiento para este proceso es de 97 a 98%, el más alto que se ha alcanzado en la producción de ácido tereftálico.

Se localizan áreas de transferencia de calor en el reactor de oxidación y en la torre de destilación, lo que muestra que es bajo el requerimiento de calor para este proceso.

El hecho de no utilizar promotores significa un ahorro en el costo de producción. También se ahorra en el capital de inversión; ya que no se usan materiales altamente corrosivos, haciéndose posible el uso de acero inoxidable como material de construcción del equipo.

Este proceso presenta economías de escala.

#### LUHMUS CO.

Este proceso es muy reciente debido a lo cual no existe ninguna instalación comercial, ni tampoco se ha realizado un estudio a nivel de planta piloto; pero a pesar de no tenerse una información precisa de sus condiciones de trabajo, analizándolo superficialmente pueden notarse en él grandes ventajas con respecto a los demás procesos.

Utiliza como materia prima p-xileno.

La amonólisis se realiza sin utilizar diluyente alguno sobre un catalizador, el cual consiste de un óxido de metal noble rico en oxígeno, dicho catalizador, además de catalizar la reacción suministra el oxígeno necesario. Este óxido metálico reducido a un estado de oxidación bajo se pasa del reactor a una torre de agotamiento, donde el vapor le quita los reactivos y los productos adsorbidos para que la regeneración proceda eficientemente y se reoxida con aire en un reactor de lecho fluido parecido al de una unidad de cracking catalítico.

La operación de este método da un tereftalonitrilo más puro y con mayores rendimientos de espacio-tiempo que la amoxidación convencional.

La selectividad en la etapa de amonólisis es mayor del 90% para tereftalonitrilo y para tolunitrilo. En este proceso no se producen compuestos aldehídicos, los cuales decoloran el políester del polímero. Las pérdidas principales son los óxidos de carbono y en menor cantidad benzonitrilo y ácido cianhídrico.

El tereftalonitrilo obtenido contiene menos de 0.2% en peso de p-tolunitrilo y prácticamente nada de benzonitrilo. El p-tolunitrilo residual y cualquier cantidad de ácido p-toluico que resulte de él, se elimina posteriormente en el proceso.

Se hidroliza sin el uso de catalizador (cantidades estequiométricas de agentes ácidos o alcalinos) evitándose de esta forma la producción de productos secundarios y reduciéndose el costo de la materia prima.

La hidrólisis representa la etapa de purificación final y el número de etapas depende de la pureza requerida. Las impurezas de nitrógeno son precursoras de formación de color, semejantes a los aldehidos y deben reducirse a menos de 10ppm. en el producto terminado, lo cual se logra después de la hidrólisis secundaria y terciaria. Debido a la ausencia de catalisis y a la baja concentración de ácido tereftálico, se requieren altas

temperaturas para alcanzar velocidades prácticas de hidrólisis.

El equipo utilizado para las secciones de formación y purificación de tereftalonitrilo y para la hidrólisis se puede escalar para plantas de capacidad muy grande sin réplica, excepto para las centrifugas. Esto resulta en una ventaja significativa sobre otros procesos que requieren de varios trenes para plantas de gran capacidad.

Las características del ácido tereftálico obtenido por este método se muestran mediante un análisis típico como sigue:

<u>PROPIEDAD</u>	<u>METODO</u>	<u>RESULTADO</u>
Total de metales	Fluorescencia de rayos X y Activación neutrónica	menos de 10ppm
Nitrógeno	Digestión de Kjeldahl y Colorimetría	menos de 10ppm
Cenizas	a 600°C	menos de 50ppm
Aldehidos	Como p-carboxibenzaldehido.	Oppm
Acidos monobásicos	Esterificación y G.L.C.	menos de 4Oppm
Policondensación:		
Color del polímero		blanco
Capacidad de formación de fibras		excelente

TABLA I.

FACTORES LIMITANTES.

PROCESO	MATERIA PRIMA	PRESION en atm.	TEMPERA- TURA en °C	CATALIZADOR	CONVERSION	SUBPRODUCTOS	MATERIAL DE CONSTRUCCION
BERGWERKSVERBAND.	Tolueno	20	160 - 180	NO	98%	ácido ftálico	acero inoxidable
UBE INDUSTRIES.	ácido benzoico	a) 30 b) 10	400	CdF <sub>2</sub> ó ZnO	---	sulfato de amonio	acero inoxidable
RAECKE.-HENKEL I	ácido ftálico	5-10	400	compuesto de Cd	95-98%	NO	acero inoxidable
RAECKE.-HENKEL II	ácido benzoico	15-20	450	compuesto de Cd	95-98%	sulfato de po- tasio y benceno	acero inoxidable
MID CENTURY CORP.	p-xileno	20-27	200 - 230	compuesto de Co	95-97%	NO	titanio o acero inoxida- ble revestido de vidrio
MOBIL CHEMICAL CO.	p-xileno	28-34	100 - 130	compuesto de Co	93-95%	ácido acético	acero inoxidable
EASTMAN KODAK	p-xileno	2-5	80-150	compuesto de Co	mayor de 95%	ácido acético	acero inoxidable
TOYO RAYON CO.	p-xileno	---	---	---	95.7%	NO	acero inoxidable
TEIJIN	p-xileno	10	100 - 130	compuesto de Co	97-98%	NO	acero inoxidable
LUMMUS	p-xileno	---	---	metal noble rico en oxígeno	mayor de 90%	NO	acero inoxidable

INNOVACIONES TECNOLOGICAS  
EN LA PRODUCCION DEL ACIDO TEREFTALICO.

Los grandes problemas que presenta la producción de ácido tereftálico, además del deseo de lograr mejoras económicas han ocasionado la realización de gran cantidad de innovaciones tecnológicas.

Uno de los grandes problemas que se presenta es la contaminación del medio ambiente, cuya gravedad se acrecenta día a día debido a la política actual que se sigue para tratar de evitar dicha contaminación. Este hecho y las desventajas económicas que presentaba frente a los métodos de oxidación con aire, dejaron fuera de la práctica la oxidación de p-xileno con ácido nítrico, el cual, fué el primer método utilizado para la producción de ácido tereftálico y el único empleado durante casi una década antes de comercializarse los métodos de oxidación con aire. Por lo anterior es que dicho método quedó fuera del enfoque de este trabajo.

Otro gran problema es la pureza del producto cuya solución proporciona un gran ahorro económico en la producción de poliésteres, lo cual, puede verse de los datos siguientes:

Una mol de tereftalato de dimetilo reacciona con casi dos moles de glicol etilénico en presencia de un catalizador de trans-esterificación obteniéndose como subproducto dos moles de metanol, en tanto que una mol de ácido tereftálico altamente purificado reacciona directamente con casi 1.5 mol de glicol etilénico obteniéndose como subproducto únicamente agua. Como puede verse el ácido tereftálico de alta pureza tiene la ventaja inherente sobre el tereftalato de dimetilo de requerirse 17% en peso menos para producir 1 lb de poliéster; ya que ambos tienen aproximadamente el mismo precio además de evitarse la obtención de un producto secundario que es el metanol.

Como se dijo anteriormente el problema es más serio en los procesos de oxidación de p-xileno con aire y debido a la gran difusión de este método, se han creado innumerables métodos de purificación de ácido tereftálico de los cuales se mencionan los más importantes en párrafos posteriores.

BERGWERKSVERBAND GmbH.

Este método se ha realizado a nivel de planta piloto (por el año de 1967). La capacidad de esta planta fué de 200 Kgs. para dimetil tereftalato, de acuerdo al estudio que se hizo se observó que el consumo de materia les para una tonelada de tereftalato de dimetilo es:

1 tonelada de tolueno.

0.365 toneladas de formaldehido.

0.47 toneladas de ácido nítrico.

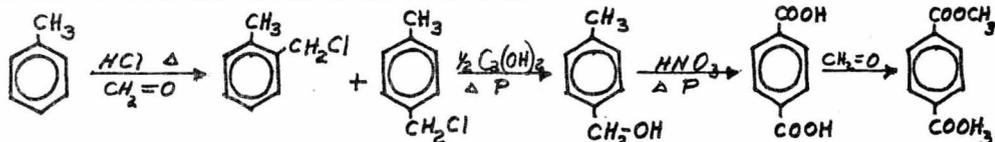
0.5 toneladas de ácido clorhídrico.

0.4 toneladas de hidróxido de calcio.

0.375 toneladas de metanol.

De esta alimentación como ya se hizo notar anteriormente, también se obtienen 0.7 toneladas de ácido ftálico.

Tomándose como base los datos anteriores el rendimiento para el tereftalato de dimetilo basado en el tolueno es:



$$P.M._{\text{TOLUENO}} 92 \quad P.M._{\text{TDM}} 194 \quad R_{\text{TDM}} = \frac{92}{194} \times 100 = 47.4\%$$

y el rendimiento para el ácido ftálico es:

$$P.M._{\text{TOLUENO}} 92 \quad P.M._{\text{AC.FTALICO}} 166 \quad R_{\text{AC.FTALICO}} = \frac{92}{166} \times 0.7 \times 100 = 38.9\%$$

de donde la conversión total de los reactivos es:

$$X_{\text{total}} = (47.4 + 38.9)\% = 86.3\%$$

De lo anterior puede verse que el rendimiento total es bueno y es de interés el método si también se desea producir ácido ftálico, de lo contrario es obsoleto; ya que en sí el proceso es adecuado para plantas de baja escala y además produce un producto secundario, entonces es muy baja la cantidad de ácido tereftálico que se produce, del cual se pasa al tereftalato de dimetilo.

USE INDUSTRIES LTD.

En 1969 se reportó la realización de este proceso a nivel experimental en la forma siguiente:

Un reactor calentado eléctricamente constituido internamente con hojas fijas y rotatorias se cargó con una mezcla de:

620 gramos de benzoato de potasio pulverizado.

310 gramos de carbonato de potasio.

40 gramos de óxido de zinc.

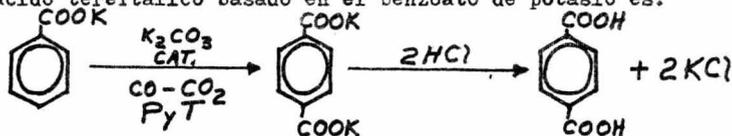
30 gramos de carbón activado pulverizado.

Se extrajo el oxígeno de la autoclave con una mezcla 1:1 en volumen de monóxido de carbono y dióxido de carbono, el cual, se introduce bajo presión de 100 atm.

La superficie de transferencia de calor del reactor se calentó a  $460 \pm 5^\circ\text{C}$ . La mezcla se mantuvo en estas condiciones durante dos horas, formándose partículas del producto de un diámetro menor de 1mm. disueltas en agua.

La solución se filtró y acidificó con ácido clorhídrico, produciendo 430 gramos de ácido tereftálico.

Considerando los datos anteriores puede observarse que el rendimiento del ácido tereftálico basado en el benzoato de potasio es:



P.M. BENZOATO DE K 160

P.M. AC. TEREFTALICO 166

De lo anterior se puede ver que en ese tiempo a este proceso le fal-

$$R_{\text{AC. TEREFTALICO}} = \frac{430}{620} \times \frac{160}{166} \times 100 = 66,8\%$$

ta optimizarse; ya que no obstante el uso de condiciones de operación tan drásticas de presión y temperatura, además de lo característico del reactor, el cual es tan complicado que cuesta caro, su rendimiento es muy bajo para poder ser un proceso competitivo.

El mismo año de 1969 se reportó posteriormente otro experimento variando las condiciones de trabajo y el catalizador, además de utilizar condiciones anhidras y ausencia de oxígeno.

Se introdujeron en una autoclave de 100 cc. de volumen previamente molidos:

10 gramos de benzoato de potasio.

20 gramos de carbonato de potasio anhidro.

1.5 gramos de fluoruro de cadmio como catalizador.

1.0 gramos de carbón activado.

El oxígeno se eliminó introduciendo en la autoclave monóxido de carbono a 120 atm. Esta autoclave se calentó posteriormente a 430°C durante 1.5 hrs. La presión máxima fué de 270 atm. Al adicionar ácido clorhídrico se precipitaron 5.1 gramos de ácido tereftálico, de donde el rendimiento es el siguiente:

$$P.M._{\text{BENZOATO DE K}} 160 \quad P.M._{\text{AC. TEREFTÁLICO}} 166 \quad R_{\text{AC. TEREFTÁLICO}} = \frac{5.1}{10} \times \frac{160}{166} \times 100 = 49.16\%$$

Como puede verse en este caso el rendimiento es bastante bajo al igual que en el anterior.

En 1970 se reportó la recuperación del carbonato de potasio con muy buenos resultados por medio de un hidróxido u óxido alcalinoterreo y monóxido de carbono.

En una autoclave de 250 ml. se introdujeron:

100ml. de agua

50 milimoles de tereftalato de dipotasio.

50 milimoles de hidróxido de calcio.

Se introdujo monóxido de carbono a 30 atm., se calentó el reactor a 160°C durante 1 hr. produciéndose tereftalato de calcio, el cual, se suspendió en 400 ml. de agua. Esta suspensión se ajustó a un pH=3 con ácido clorhídrico concentrado y se filtró para dar 49.3 milimoles de ácido tereftálico. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo se pirolizó durante -

1 hr. a 560°C para dar 48 milimoles de carbonato de potasio.

Como puede verse de lo anterior las pérdidas de ácido tereftálico de vidas al proceso de recuperación del carbonato de potasio son tan solo de 1.4% a cambio se tiene un rendimiento de 96% en la recuperación del carbonato de potasio. Este rendimiento es bastante alto aunque se requiere de mucha energía para lograrse.

RAECKE. HENKEL I.

En 1969 Kawasaki Kasei Chemicals Ltd. reportó una mejora en el rendimiento del ácido tereftálico adicionando celulosa o una substancia que -- contenga celulosa.

Para ejemplificar lo anterior se colocó en una autoclave una mezcla de:

100 partes de ftalato de dipotasio.

3 partes de ftalato de zinc (como catalizador).

0.1-1 partes de celulosa pulverizada.

La autoclave se calentó durante 3 hrs. con una presión de 20 Kgs./cm<sup>2</sup> de dióxido de carbono como atmósfera inerte. La reacción se llevó a cabo - tres veces a temperaturas diferentes obteniéndose los resultados siguientes:

tes:	<u>Temperatura en °C</u>	<u>Rendimiento.</u>
	430	92.7%
	445	92.0%
	465	89.0%

En los tres casos se utilizó 0.1% de celulosa.

A fines de 1969 Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd. también reportó una mejora al método utilizando una columna como reactor de un diseño - muy característico.

La realización experimental para este caso se hizo de la forma siguiente:

97 partes de ftalato de dipotasio y 3 partes de ftalato de zinc se - mezclan con agua, luego de hecha la mezcla se introduce en una columna, la

cual se calienta a  $360^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos a una presión de  $20\text{Kgs./cm}^2$  - de dióxido de carbono, luego se calienta a  $460^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos más. Después de esto la mezcla se disuelve en agua y se filtra, el filtrado se acidifica para dar 61.5 partes de ácido tereftálico.

Aunque la pureza del producto obtenido por este método es buena, se han realizado esfuerzos por obtener un ácido tereftálico de una pureza cada vez mejor. A este respecto Japan Soda Co. Ltd. en 1969 dió a conocer un método de purificación, el cual, consiste en lo siguiente:

166 gramos de ácido tereftálico crudo se disolvieron en 300 gramos - de hidróxido de amonio al 28% y 1600 gramos de agua a  $50-60^{\circ}\text{C}$ , con lo que el ácido tereftálico pasa a tereftalato de diamonio por lo que se decolora, luego la solución se trata durante una hora a  $90-95^{\circ}\text{C}$  para precipitar 165 gramos de tereftalato de monoamonio. Este tereftalato de monoamonio se calienta durante dos horas al vacío a  $200^{\circ}\text{C}$  para dar 149 gramos de ácido tereftálico puro adecuado para la preparación de poliésteres.

De los datos proporcionados en el párrafo anterior se puede ver que las pérdidas de ácido tereftálico al purificarlo son de 1.2%.

La misma compañía siguió trabajando con el objeto de utilizar condiciones de trabajo más benignas y de bajar las pérdidas de ácido tereftálico y en 1970 dió a conocer las modificaciones siguientes:

330 partes de ácido tereftálico crudo se disolvieron en 2350 partes de hidróxido de amonio, la solución de tereftalato de amonio resultante de  $\text{pH}=8.1$  se agitó con una parte de permanganato de potasio durante tres horas a  $80^{\circ}\text{C}$ , luego la mezcla se concentró a la mitad de su volumen y se agitó durante 30 minutos más con 750 partes de 8-hidroxiquinoleína en cloroforno para dar 160 partes de ácido tereftálico purificado.

En este método las pérdidas de ácido tereftálico por purificación -- son de 0.3%.

Como puede verse los esfuerzos de esta empresa no fueron en vano, ya

que se redujeron las pérdidas de ácido tereftálico por purificación y no se utilizó vacío en el proceso, el cual, es un servicio costoso.

#### RAECKE.-HENKEL II

En 1970 Phillips Petroleum Co. patentó la adición de alóxido alcali no, óxidos de arilo, fenoles o tiofenoles; ya que según ellos, con esas especies químicas se baja relativamente la presión, lo cual se muestra en el ejemplo siguiente:

3.2 gramos de ácido benzoico se calentaron en un recipiente cerrado con 0.2 gramos de fenóxido de potasio y 0.2 gramos de carbonato de cadmio en una atmósfera de nitrógeno a  $432-435^{\circ}\text{C}$  para obtener 82% de conversión, dando 94% de ácido tereftálico.

Para este caso la cantidad de fenóxido de potasio puede variar de 0.1 a 0.5 gramos.

Sin fenóxido de potasio únicamente se alcanzó el 8% de conversión, dando 5% de ácido tereftálico.

En el aspecto de la purificación, este método también ha recibido la atención de los productores. Tomando en cuenta que la principal impureza que presenta el ácido tereftálico obtenido por este método es el ácido benzoico, Kawasaki Kasei Chemicals, Ltd. enfocó su atención en esta substancia para eliminarla y a fines de 1970 reportó un método para eliminar ácido benzoico del ácido tereftálico mediante un tratamiento con calor a  $120^{\circ}\text{C}-200^{\circ}\text{C}$  y agua, basándose en el siguiente experimento:

0.6 Kgs. de ácido tereftálico que contenía 0.15% de ácido benzoico se calentó con 6 Kgs. de agua a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos para dar ácido tereftálico que solamente contenía 0.01% de ácido benzoico.

Como puede verse es un método económico; ya que únicamente utiliza agua y calor, rápido porque solo dura 30 minutos y efectivo, pues reduce la impureza en un 93.2%.

## MID CENTURY CORP.

Este fué el primer proceso de oxidación de p-xileno con aire que se comercializó, por lo que es de los más conocidos y el más comercializado, es por eso, que es el proceso al que mayor número de innovaciones tecnológicas se le han hecho por ejemplo la Badische Anilin und Soda Fabrik A.-G. en Julio de 1969 dió a conocer el método siguiente:

En una autoclave se agitaron vigorosamente 360 partes de ácido propiónico, 40 partes de p-xileno, 10 partes de acetato de cobalto tetrahidratado, 3.76 partes de bromuro de bario dihidratado y 5 partes de agua (todo basado en peso), además de introducirse 1000 volúmenes por minuto de oxígeno puro. La reacción se estableció a 80°C y esta temperatura se mantuvo durante 45 minutos (de 80-100°C) para dar de 59 a 60 partes de ácido tereftálico de un índice de acidez mayor de 660°C. Esta cantidad obtenida corresponde a un rendimiento de 94%. También se dijo que las condiciones de trabajo no son críticas, además de que no existe peligro de corrosión en el aparato; ya que arriba de 7% de agua ó de 5 a 10% de fierro no hay interferencia.

En Mayo de 1970 la misma empresa dió a conocer mejoras a su método, con lo que produjo un ácido tereftálico de muy bajo contenido de ácido tereftalaldehídico.

El p-xileno en ácido acético con 5% de agua (en peso) se oxidó durante 15 minutos a 220°C y de 15 a 20 atm. con aire en presencia de acetato de cobalto tetrahidratado, acetato de manganeso tetrahidratado y bromuro de bario dihidratado en un recipiente de titanio produciéndose ácido tereftálico con solamente 0.001 partes de ácido tereftalaldehídico.

Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. otro de los usuarios de este método, reportó en Junio de 1968 el uso de polisiloxanos para mejorar el rendimiento y la pureza del ácido tereftálico, realizándose la oxidación en fase líquida, a una presión de 10 a 50 Kgs./cm<sup>2</sup> y una temperatura de 180 a 250°C, la cantidad de siloxano utilizada va de 0.001 a 0.2% en peso y la -

del catalizador 0.02 a 0.2% en peso. Este catalizador se compone de un metal pesado y bromo, la relación adecuada de metal pesado y bromo es de 0.1 a 10 átomos-gramo de bromo por cada átomo-gramo de metal. El experimento con el cual fueron mostradas las mejoras citadas por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. es el siguiente:

En una autoclave que contenía 40 grs. de p-xileno, 300 grs. de ácido acético, 0.30 grs. de acetato de manganeso, 0.15 grs. de acetato de cobalto, 0.20 grs. de bromuro de amonio y 0.04 grs. de polimetilsiloxano se introdujo aire a 350 l./hr. a una temperatura de 220°C, el gas residual se elimina de tal forma que la presión se mantenga a 25 Kgs./cm<sup>2</sup>, la reacción se detuvo a los 30 minutos dando 92% en peso de ácido tereftálico de una pureza de 99.9%. Sin el siloxano se obtiene un rendimiento de 86% y una pureza de 99%.

Esta misma compañía en Octubre de 1970 reportó una mejora al método al efectuar la oxidación de p-xileno en fase gaseosa de la forma siguiente:

Se alimentan a un reactor 400 l./hr. de ácido acético al 85% y 210 l./hr. de una solución 10:1 de ácido acético-I.I es p-xileno con 0.1% de acetato de cobalto, 0.2% de acetato de manganeso y 0.05% de bromuro de amonio. La temperatura utilizada es de 230°C y la presión de 35 Kgs./cm<sup>2</sup> de aire, obteniéndose un ácido tereftálico de alta pureza.

Por otro lado en 1970, ya para terminar el año, el Instituto Francés del Petróleo ofreció un proceso para producir ácido tereftálico crudo por oxidación de p-xileno en fase líquida, usando un catalizador de cobalto-bromo y ácido acético como solvente. Este proceso es el mismo que el de Amoco Chemical Corp. propietario del proceso de Mid Century Corp., ofrecido por el Instituto Francés del Petróleo con ciertas mejoras; ya que las patentes de este proceso estaban próximas a fenecer en la mayoría de los países industrializados.

Según el Instituto Francés del Petróleo el uso de un reactor especial basado en uno que la planta diseñó para plantas de ciclohexano-ciclohexanol, permite la oxidación de p-xileno bajo condiciones de operación moderadas, con una selectividad molecular del 97% y un consumo más bajo de solvente y catalizador.

El p-xileno con una pureza mayor del 99% se oxida con aire a una temperatura menor de 180° y una presión menor de 10.332 Kgs./cm<sup>2</sup>. Estas condiciones de operación moderadas dan por resultado una vida más larga del catalizador de cobalto-bromo desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo.

Siendo insoluble en el solvente de reacción, el ácido tereftálico crudo que se forma cristaliza, el cual, se separa del agua y ácido acético por centrifugación.

El vapor efluente del reactor se enfría y lava con agua en una columna para recuperar el ácido acético. El solvente de la centrifuga se envía a una columna de recuperación del solvente, donde el ácido acético se concentra y recircula a la sección de reacción después de mezclarlo con el solvente obtenido del vapor del reactor. El catalizador gastado se purga y reemplaza continuamente.

Como no hay mezclado ni bombeo dentro del reactor, no se forma ácido sobre las paredes. La corrosión debida al catalizador se evita usando titanio o acero revestido de vidrio.

El Instituto Francés del Petróleo, sostiene que el hecho de requerir únicamente 0.66 lbs. de p-xileno por lb. de ácido tereftálico producido, hace que la operación sea 20% menos costosa, comparándose con las de otras plantas similares.

Respecto al problema de la pureza, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. publicó en Febrero de 1965 su patente referente al proceso de purificación de ácido tereftálico. Dicho proceso puede aplicarse a un ácido tereftálico

crudo o a un ácido tereftálico que contenga aún pequeñas cantidades de im purezas.

El ácido tereftálico crudo o impuro se disuelve en un ácido carboxílico alifático (de 2 a 5 átomos de carbon) a una temperatura de 200-300°C y a una presión que mantiene al solvente en fase líquida, la solución se pone en contacto con oxígeno molecular en presencia de catalizador, el cual contiene por lo menos uno de los metales siguientes: cromo, manganeso, cobalto, níquel, plomo o cerio, luego se enfría la solución resultante para cristalizar ácido tereftálico puro, el cual se separa de la solución.

Se disuelve el ácido tereftálico crudo para liberarlo de las impurezas, las cuales por oxidación se llevan a un estado, en el cual no esten contenidas en la red cristalina del ácido tereftálico, cristalizando solo ácido tereftálico de altísima pureza al enfriar la solución. Este proceso es diferente al de purificación de ácido tereftálico por recristalización y al de fabricación de ácido tereftálico por oxidación de compuestos aromáticos para-substituidos.

El catalizador se usa en tal forma que sea soluble en el sistema de reacción, como óxidos o aún mejor carboxilatos, tales como: acetatos, propionatos, benzoatos y naftenatos. La cantidad de catalizador que se usa esta dentro del rango de 0.01 a 5% en peso del ácido tereftálico a ser purificado.

Si se usa aire para la oxidación, esta se realiza burbujeándolo a través del material a ser tratado; pero si se usa oxígeno molecular gaseoso, este se pone en contacto con el material bajo presión.

La cantidad de solvente debe ser la suficiente para que disuelva el ácido tereftálico a la temperatura de reacción. La temperatura a la que se mantiene el proceso depende de la cantidad de solvente utilizado y del grado de oxidación de las impurezas que contiene el ácido tereftálico. Para el de este proceso la temperatura es de 220-280°C usándose de 4-30 partes en

peso de solvente por cada parte de ácido a purificar. La cantidad de solvente utilizada puede disminuir de acuerdo a la pureza deseada del producto.

Es conveniente la presencia de agua en el solvente para evitar el peligro de explosión e inhibir la descomposición del solvente. Esta agua puede agregarse al sistema en forma líquida, como vapor o mezcla de ácido alifático y agua. El peligro de explosión también se evita agregando al sistema de reacción un gas inerte. El proceso puede realizarse en forma de batch o en forma continua.

#### Ejemplo 1.

En una autoclave recubierta de titanio provista de un agitador y un enfriador, calentada a la temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ , se cargaron 100 gramos de ácido tereftálico obtenido por oxidación de p-xileno en fase líquida con aire, 1000 gramos de ácido acético comercial, 0.5 gramos de acetato de manganeso y 0.25 gramos de acetato de cobalto. La reacción se realizó introduciendo aire a una velocidad de 1000 l./hr. con agitación y presión manométrica de  $40 \text{ Kgs./cm}^2$  durante casi 60 minutos. Al completarse la reacción, la autoclave se dejó enfriar a la temperatura del medio ambiente y su contenido se filtró por succión para obtener la torta de ácido tereftálico, la cual, se lavó con una pequeña cantidad de ácido acético comercial y después se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 2 hrs. obteniéndose agujas blancas de ácido tereftálico de una pureza de 100%.

#### Ejemplo comparativo 1

Se repitió el ejemplo 1; pero sin usar aire y catalizador, y usando nitrógeno como gas presurizante.

Los resultados de los ejemplos anteriores son los siguientes:

Apariencia	ácido tereftálico	producto obtenido	producto obtenido en
	<u>crudo.</u>	<u>en el ejem. 1</u>	<u>el ejem. comparativo 1</u>
	sólido blanco amarillento	sólido blanco	sólido blanco
Pureza (% en peso)	99.2	100	99.8
No. de Hazen en sol <sup>n</sup> . de NaOH	70	5	45
Aldehído	0.340	no se detectó	0.017
Prueba de sublimación	colorido a $370^{\circ}\text{C}$	no colorido a $410^{\circ}\text{C}$	colorido a $410^{\circ}\text{C}$

Respecto a los datos anteriores, la pureza se determinó midiendo el peso de ácido tereftálico como sal de bario, "el número de Hazen en solución de hidróxido de sodio" se representó detectando el color de la solución hecha de 2.5 gramos de muestra y 100 ml. de una solución 1N de hidróxido de sodio de acuerdo al método diseñado por la American Public Health Association y la cantidad de aldehído se midió disolviendo la muestra en una solución hecha de cloruro de amonio e hidróxido de amonio según el método polarográfico.

Por otro lado Amoco Chemicals Corp. quien compró el proceso de la Mid Century, debido a lo cual fué el primer productor de ácido tereftálico que utilizó este proceso. Desde un principio trató de obtener el ácido tereftálico grado-fibra, empezó a producirlo aunque en cantidades limitadas desde 1963 en Joliet Illinois (en 1964 produjo aproximadamente 500 000 lbs.) procediendo luego a expansiones en ese mismo lugar y en Decatur, Ala.

La parte de purificación del proceso de Amoco Chemicals Corp. consiste de hidrogenación catalítica y recristalización de ácido tereftálico -- crudo en solución acuosa a temperatura y presión altas. Por hidrogenación catalítica el 4-carboxibenzaldehído se reduce a ácido p-toluico y otras im purezas colorantes también se reducen a materiales eliminables.

La fig. 11 muestra el diagrama de flujo de la parte de purificación -- del proceso de Amoco Chemicals Corp. tomado de las descripciones de la Pa tente.

El ácido tereftálico crudo se disuelve en agua a una temperatura de 225-275°C bajo presión, la solución se hidrógena en presencia de paladio -- sobre un soporte. La cristalización de ácido tereftálico de alta pureza se realiza después mediante evaporación de agua y controlando debidamente la temperatura de la solución.

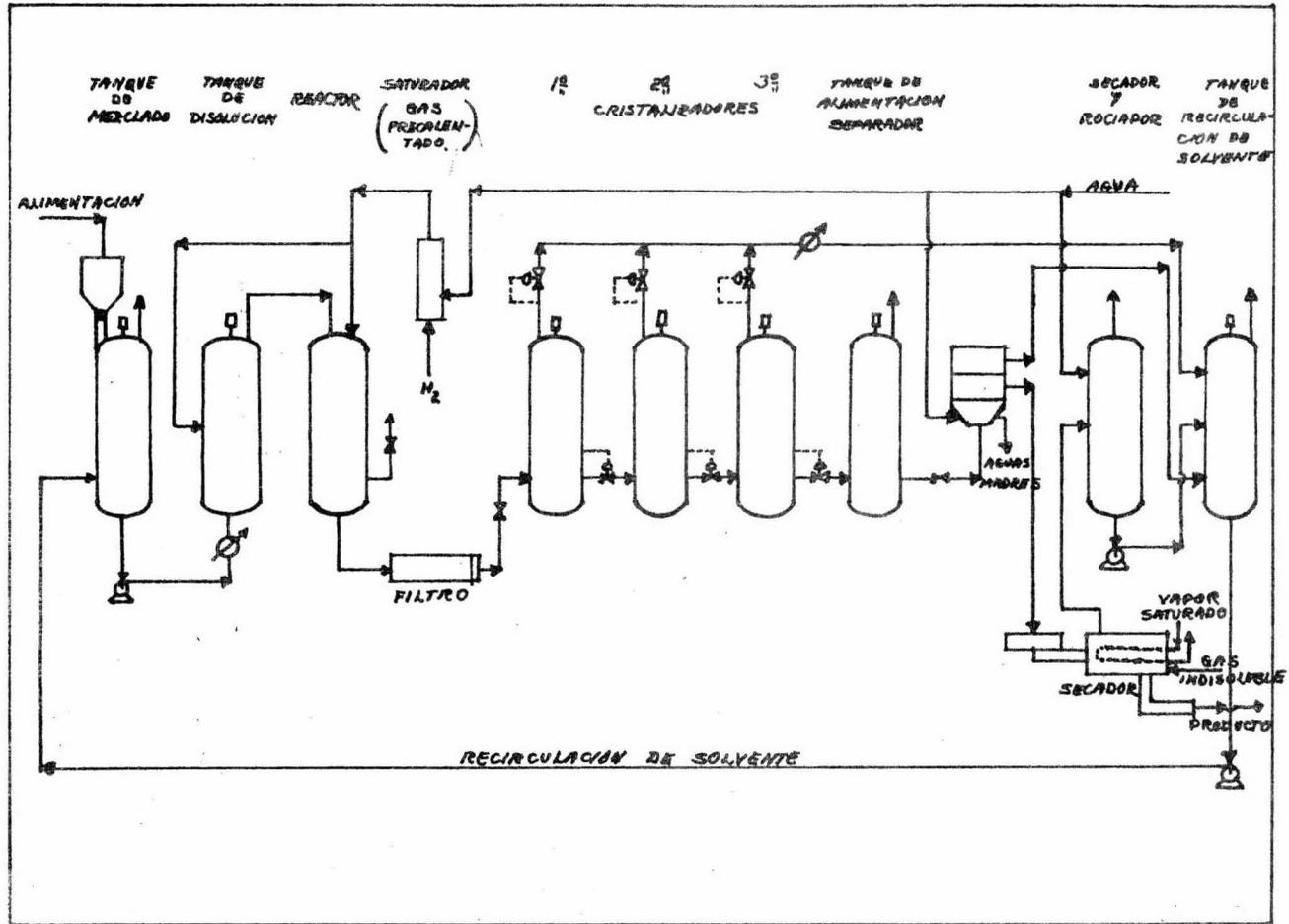


FIG. 11 DIAGRAMA DE FLUIDO DEL PROCESO DE PURIFICACION DE AMOCO CHEMICALS CORP.

## MOBIL CHEMICAL CO.

Mobil Chemical Co. publicó en Diciembre de 1968, la mejora que se obtenía respecto a la reducción en la formación de p-carboxibenzaldehído por medio de un exceso controlado de oxígeno, durante la preparación de ácido tereftálico por oxidación catalítica de p-xileno.

Se alimentaron continuamente a un reactor cilíndrico a 38°C, 80.1 partes de ácido acético; 12 partes de agua; 2.5 partes de hidróxido de cobalto y 4.6 partes de metil-etil-cetona. La adición de 2.5 partes de butano incrementa la obtención de ácido tereftálico. La mezcla se calentó externamente con vapor, se conservó durante 2 hrs. a 120-145°C bajo una presión total mínima de 17.5 atm. para mantener la mezcla líquida en la zona de reacción. La presión parcial del oxígeno fue de 3.5-7 atm. El exceso de oxígeno se detectó mediante cromatografía y espectroscopía de masa. El ácido tereftálico obtenido tuvo un rendimiento de 90-96%. El contenido de p-carboxibenzaldehído fue de 1.8, 1 y 0.75% para un exceso de oxígeno de 1, 5 y 25% respectivamente.

Japan Catalytic Chemical Industry Co. Ltd. también reportó una innovación en la manufactura del ácido tereftálico por oxidación catalítica de p-xileno agregando acetato de etilo (Enero de 1970). El experimento realizado por esta empresa es el siguiente:

Se colocó en una autoclave una mezcla de 106.1 gramos de p-xileno, 1 gramo de metil-etil-cetona, 500 gramos de ácido acético y 25 gramos de acetato de cobalto, se calentó a 130°C, se burbujeó oxígeno a 110°C agregando 350 gramos de ácido acético y 5 gramos de acetato de etilo, la mezcla de reacción se enfrió y se filtró dando 150 gramos de ácido tereftálico crudo.

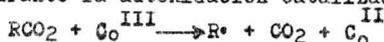
En tanto que Petro-Tex Chemical Corp. en Octubre de 1968 reportó el uso de iones metálicos en la oxidación de p-xileno en ácido acético con oxígeno a 90°C, con los resultados siguientes:

Una solución molar de p-xileno que contenía 5.9 grs./l. de Co II como acetato cobaltoso tetrahidratado, 2-3 grs./l. de iones Zr (como acetato) y 0.2mol/l. de metil-etil-cetona se calentó durante 24 hrs. a 90°C en una corriente de oxígeno para dar 98.5% de ácido tereftálico. Al usar 5.2 grs. de iones de Be (como naftenato) en lugar de iones Zr se obtuvieron 64.3% de ácido p-toluico y 34.7% de ácido tereftálico, usando iones Nd se obtuvo 98.5% de ácido tereftálico, al usar iones Al<sup>+3</sup> (como acetilacetomato) también se obtuvo 98.5% de ácido tereftálico. Al colocarse iones Co III en lugar de Co II con paraldehido en lugar de metil-etil-cetona se obtuvo un rendimiento de 98% de ácido tereftálico.

La misma compañía en Marzo de 1970 dijo haber utilizado como catalizadores promotores: ácido oxálico, ácido succínico, ácido sebásico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido mercaptoacético, ácido carboximetilsuccínico, anhídrido maleico y glioxal, sin revelar los resultados obtenidos.

James W. Patton y Ned F. Seppi de Marathon Oil Co., publicaron en 1970 un artículo respecto a la investigación que realizaron de la autooxidación del p-xileno a ácido tereftálico catalizada con acetato de cobalto y promovida por ciertos ácidos carboxílicos, alcoholes y epóxidos. De los ácidos carboxílicos estudiados, el ácido 2-metilbutírico fué el que produjo mayor autooxidación de p-xileno. De los alcoholes secundarios, el 2-butanol fué el más efectivo. Para los alcoholes terciarios, el requerimiento de un buen promotor se vió que era la presencia de dos grupos alkilo más grandes que el etilo. De los epóxidos estudiados, únicamente el 2,3-epoxibutano probó ser benéfico. Las reacciones se efectuaron bajo presión de 50-150 Psig y a una temperatura de 100-150°C. El éxito de esos promotores se basa en general en los productos esperados de las oxidaciones con los iones cobáltico.

Los ácidos carboxílicos alifáticos, diferentes al ácido acético se des



Sin embargo la mayor parte no promueven substancialmente más alla la oxidación del ácido p-toluico (factor limitante) durante una autoxidación de p-xileno.

La naturaleza de los radicales resultantes en la oxidación de ácidos carboxílicos con iones cobálticos es muy importante para determinar si la velocidad de oxidación de p-xileno a ácido tereftálico se incrementa (tabla II). Solamente el ácido 2-metilbutírico fué el que mostró mejores rendimientos, el producto de oxidación de este ácido con iones cobáltico es radical sec-butil. La reacción de este radical con oxígeno produce un radical peroxi que finalmente da 2-butanol, metil-etil-cetona ó productos de oxidación de ellos.

Tabla II.-Autoxidación de p-xileno.

3 ml. de p-xileno, 25 ml. de acetato cobaltoso tetrahidratado (solución 0.2M) en ácido acético a 125°C y 100 Psig. de oxígeno, más ácido carboxílico como promotor.

Promotor.	ml.	Oxígeno absorbido Mmoles	Rendimiento % en mol de ácido tereftálico.
Nada		60	50.8
Acido propionico	1	68	61.2
" "	2	80	59.3
" "	5	91	64.2
Acido isovalérico	1	80	56.7
" "	2	88	55.7
" "	5	108	56.7
Acido metilbutírico	1	96	74.9
" "	2	122	82.3
" "	5	188	84.5
" "	<sup>a</sup> 5	115	----
Acido piválico	1	74	51.5
" "	2	76	42.0
" "	5	90	26.2

<sup>a</sup> En este caso no se agregó nada de p-xileno. El tiempo de reacción fué de 2.5 hrs. El bombeo para la circulación del gas arrancó en el momento en que empezó a absorberse el oxígeno en gran cantidad.

Se examinó una variedad de alcoholes para ver su eficacia como activadores en la autoxidación de p-xileno (tablas III y IV). Para los experimentos de la tabla III los alcoholes se agregaron inicialmente a la mezcla de reacción, en tanto que en la tabla IV, se agregaron cuando la reacción progresaba, exactamente después de que la velocidad rápida inicial hubo decrecido.

Tabla III.-Autoxidación de p-xileno.

Promotor.	tiempo de reacción, hrs.	Oxígeno absorbido Mmoles	Rendimiento % en mol de ácido tereftálico.
Metanol	2.5	60	31.3
Etanol	2.5	84	50.0
1-propanol	2.5	86	50.1
2-propanol	2.5	68	36.8
1-butanol	2.5	79	40.5
Isobutanol	2.5	76	32.2
2-butanol	2.5	103	79.6
Metil-etil-cetona	2.5	105	86.0
2-metil,2-butanol	2.5	82	48.6
3-metil,1-butanol	2.5	79	50.0
2-pentanol	2.5	100	71.2
3-pentanol	2.5	100	80.5
3-etil,3-pentanol	2.5	104	80.2
3-metil,3-pentanol	2.5	114	83.7

Para las dos tablas se hicieron reaccionar 3 ml. de p-xileno, 25 ml. de acetato cobaltoso tetrahidratado al 0.2M en ácido acético a 125°C y 150 Psig. de oxígeno con 1 ml. de promotor.

De estas dos tablas se puede ver que ninguno de los alcoholes primarios es efectivo como promotor. Los alcoholes secundarios que son efectivos como activadores incluyen el 2-butanol, 2-pentanol y 3-pentanol. De los alcoholes terciarios examinados solamente el 3-metil, 3-pentanol y el 3-etil, 3-pentanol fueron efectivos.

Tabla IV.-Autooxidación de p-xileno.

Promotor.	Tiempo de reacción, hrs.	Oxígeno absorbido Mmoles.	Rendimiento % en mol de ácido tereftálico.
Metanol	2.5	48	24.8
Etanol	2.5	70	53.1
1-propanol	2.5	65	46.4
2-propanol	2.5	48	24.3
1-butanol	2.5	63	44.3
Isobutanol	2.5	55	31.1
2-butanol	2.5	66	54.2
2-butanol	5	89	85.6
Metil-etil-cetona	2.5	92	90.8
2-metil,2-butanol	2.5	58	46.8
3-metil,1-butanol	2.5	60	35.9
2-pentanol	2.5	85	85.3
3-pentanol	2.5	85	85.3
3-etil,3-pentanol	2.5	82	71.3
3-metil,3-pentanol	2.5	75	63.1

De las tablas III, IV y II se ve que la oxidación directa de ciertos ácidos carboxílicos alifáticos o alcoholes con iones cobáltico pueden producir activadores semejantes a los obtenidos por la co-oxidación de la metil-etil-cetona con hidrocarburos aromáticos alquilo. Con el uso de esos materiales los rendimientos de ácido tereftálico exceden del 80% en 2.5 hrs., con tiempos de reacción mayores se pueden obtener mejores rendimientos. Las condiciones de reacción son relativamente moderadas.

De los epóxidos estudiados solo el 2-3-epoxibutano fué útil como promotor. La tabla V resume los datos para los epóxidos; para estos casos también se utilizaron 3 ml. de p-xileno, 25 ml. de acetato cobaltoso tetrahidratado al 0.2M en ácido acético y 1 ml. de promotor.

Tabla V.-Autoxidación de p-xileno.

Promotor 1 ml.	Temp. en °C	Presión en Psig.	Tiempo de reacción, hr.	Temp. <sub>max.</sub> en °C	Oxígeno absorbido Mmoles	Rendimiento % en mole de ac.tereftá- lico.
Oxido propilénico	100	100	4.4	135	55	39.3
1,2-epoxibutano	100	100	4.4	132	56	44.6
1,2-epoxi-isobutano	100	100	4.4	153	54	33.3
2,3-epoxibutano	100	100	4.0	134(130) <sup>a</sup>	88	92.5
3-acetoxi,2-butanol	100	150	4.0	149	71	82.4
cis-2,3-epoxibutano	125	150	2.5	165	86	88.0
trans-2,3-epoxibutano	125	150	2.5	153	87	89.8
cis-2,3-epoxibutano <sup>b</sup>	125	150	2.5	164	90	59.1
trans-2,3-epoxibutano <sup>b</sup>	125	150	2.5	173	92	55.5

El promotor se agregó cuando la velocidad rápida inicial decreció.

(<sup>a</sup>) segunda exoterma. (<sup>b</sup>) activador agregado inicialmente a la mezcla de reacción.

En el aspecto de la purificación Mobil Oil Corp. patentó en Enero de 1968 un método para sublimación fraccionada de ácido tereftálico. Por este método se elimina en gran parte el p-carboxibenzaldehído y el ácido p-toluico, principales impurezas del ácido tereftálico obtenido por oxidación de p-xileno.

La patente relaciona a un proceso con un equipo.

El ácido tereftálico crudo se introduce como polvo seco a través del ducto (2) a la tolva de alimentación (4). El vapor se carga por la línea (6) al serpentín de calentamiento (8) en el horno (10) donde se sobrecalienta a una temperatura de 550°F. Este vapor sobrecalentado que sirve como gas portador pasa por la tubería (12) a alta velocidad a una estrella alimentadora (14) de donde recoge la carga en una relación de 16 moles de vapor por mol de ácido tereftálico y la transporta por el ducto (16) al serpentín de vaporización (18) en el horno (10). Practicamente todos los sólidos se vaporizan en el serpentín y el efluente se lleva por la línea (20) al filtro de cenizas (22), el cual elimina la ceniza y otros sólidos, incluyendo residuos del catalizador.

Luego el vapor pasa por la línea (24) y entra al condensador primario (26) a una temperatura de  $650^{\circ}\text{F}$  para condensación fraccionada a presión atmosférica. Esta torre cilíndrica vertical es de varios pies de diámetro interno para minimizar los efectos de pared, su longitud es de 3 veces el diámetro en la zona de condensación (28) y tiene una relación total de 5.2. Tiene una zona de liberación intermedia con filtros en forma de cartuchos de metal poroso (32), abajo esta la zona de colección (34), en la cual se acumula el sublimado con el fondo tapado antes de vaciarse en el receptor (36) del cual se saca el producto.

La pared de la zona de condensación (28) se enchaqueta (38), la cual se calienta por cualquier medio adecuado, el cual entra por la línea (40) y sale por la línea (42). Esto mantiene la superficie interna de la chaqueta a una temperatura promedio de  $660^{\circ}\text{F}$ ,  $20^{\circ}$  arriba del punto de rocío del vapor que entra por la línea (24). La zona de liberación (30) tiene una chaqueta similar (44) que puede calentarse en la misma forma para mantener una temperatura de  $550^{\circ}\text{F}$ ; ya que el punto de rocío de la suspensión gaseosa en esta zona es de  $536^{\circ}\text{F}$ . por la condensación ocurrida en la zona (28). Se usa otra chaqueta de calentamiento (46) en la parte superior de la zona de colección (34) para prevenir la condensación de vapor sobre la pared de la zona. Aquí se mantiene una temperatura promedio de  $310^{\circ}\text{F}$ . para evitar la adhesión de partículas del producto acumulado. La parte inferior de la zona de colección no se aísla para permitir enfriamiento por convección y radiación.

Para enfriar la corriente de vapor se introduce agua a presión por la línea (50), descargándose por el conjunto de boquillas (52) y también opcionalmente por el conjunto de boquillas (54) para tener un enfriamiento adicional o modificar la distribución del agua en esta zona. La carga total de agua de enfriamiento es de 4.2 lb mol de agua por cada lb mol de ácido tereftálico cargado al condensador.

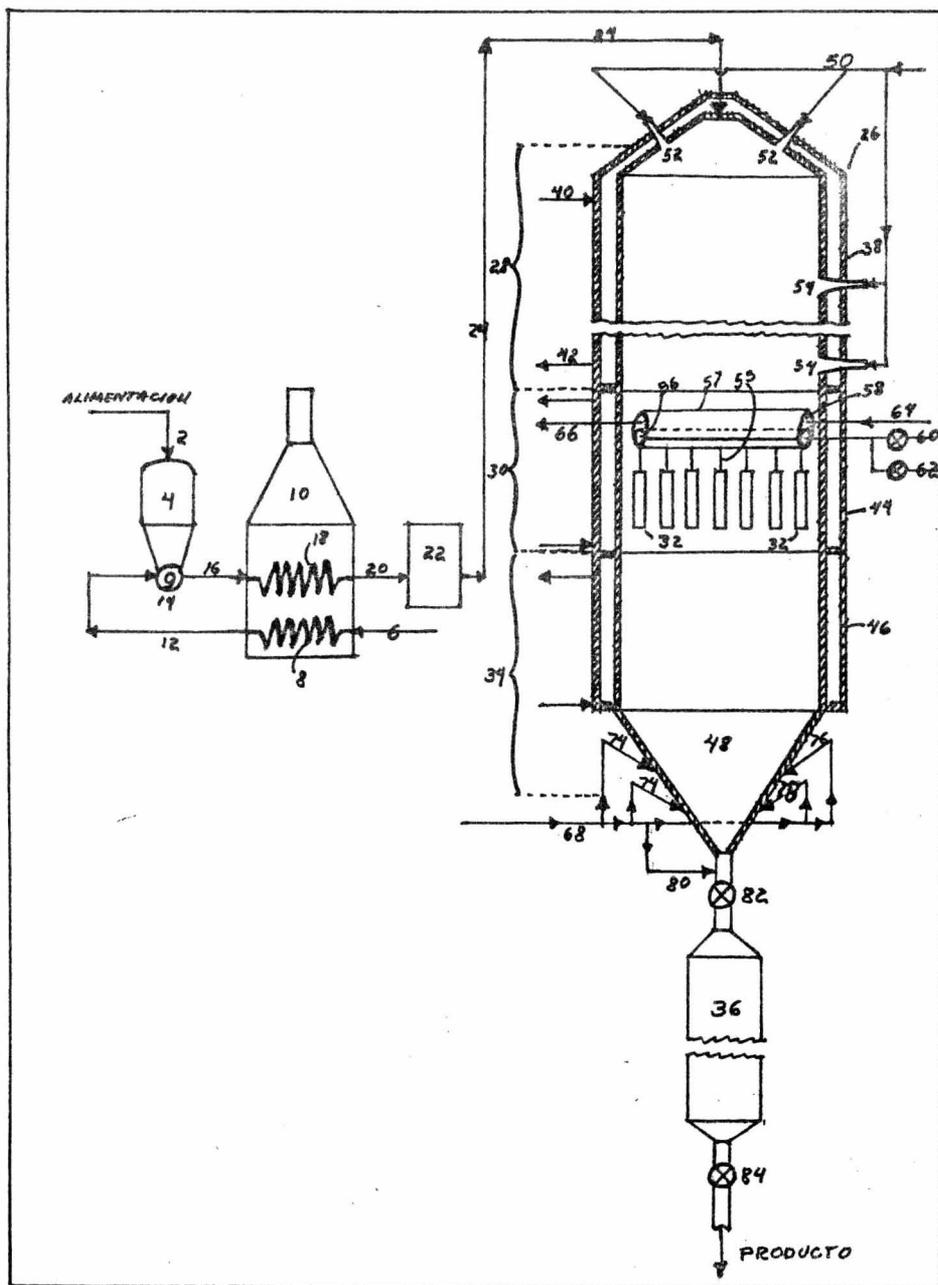


FIG. 12.-Método de purificación de ácido tereftálico por sublimación fraccionada.

Los filtros en forma de cartucho (32) en hilera circular alrededor de la zona de liberación (30) están conectados individualmente por tubos (55) al ducto del fondo (56) en forma de anillo, el cual tiene un ducto superior de calentamiento (58). Una válvula de descarga en la línea (60) está conectada al ducto (56) para sacar la fase gaseosa. También hay una válvula para flujo inverso en la línea (62) conectada al tubo de descarga (60). Para quitar los depósitos de partículas sólidas de las superficies de los filtros mediante el flujo inverso de material gaseoso, a través de los filtros se introduce intermitentemente nitrógeno o algún otro gas inerte por la línea (62) y los ductos (60), (56) y (55) en tanto que la válvula de descarga (60) permanece cerrada.

El ducto superior (58) se calienta con elementos calóricos o eléctricos o con un fluido adecuado que entra por el ducto (64) fluye a ambos lados del ducto anular (58) y sale por la línea (66); con lo que se evita cualquier depósito de condensado o asentamiento sobre el anillo.

El gas inerte frío (agente refrigerante adicional) se introduce por la parte inferior de la zona de colección (34) por la línea (68) y los ramales de tubería (72), (74), (76), (78) y (80) a una velocidad de  $5 \text{ ft}^3/\text{seg.}$  por cada lb de ácido tereftálico cargado.

El fondo del condensador (26) tiene una válvula (82) adecuada para el paso de producto sólido a la cámara exclusiva (36), la cual se equipa con una válvula (84) adecuada para la descarga.

La fase gaseosa que se separa esta formada por: el vapor portador, el vapor formado por la evaporación del agua de enfriamiento dentro del condensador, el gas inerte refrigerante adicional, la mayor proporción de p-carboxibenzaldehído y otras impurezas presentes como contaminantes en la carga vaporizada.

En la tabla VI se enlistan ejemplos de sublimación continua de 16 a 87 horas, de diferentes tipos de ácido tereftálico para eliminarle p-car-

boxibenzaldehído en una unidad a pequeña escala que tiene 12" de diámetro y 11.5' de longitud con una zona de condensación de 7' de largo. Los resultados enlistados no son completamente representativos de una unidad a escala comercial debido al mayor efecto de pared del recipiente y las más bajas eficiencias de separación del equipo más pequeño.

Todas las cargas son derivadas de la oxidación de p-xileno y sujetas a un lavado preliminar con ácido acético, excepto en los ejemplos 2, 6 y 7, en los cuales el ácido tereftálico ya se sublimó una vez.

En la zona de colección, las temperaturas de pared en la zona superior están entre 320-350°F, en tanto que en el fondo son de 280-290°F. El tiempo de residencia total del ácido tereftálico en las zonas de condensación y liberación están entre 20-100 segs. El agua se rocía en la zona de condensación bajo la presión de una cantidad menor de nitrógeno excepto en el ejemplo 8 en el que se substituye por una mezcla de vapor y de nitrógeno. Se introduce dióxido de carbono gaseoso cerca del fondo de la zona de colección como gas de enfriamiento adicional. La temperatura promedio de separación de los sólidos se mide como la temperatura de vapor cerca de la cabeza de los filtros.

Tomando en cuenta la pequeña escala del equipo, se ve de los ejemplos anteriores que la práctica de la invención da buenos rendimientos de producto altamente purificado de materiales crudos que contienen diferentes cantidades de impurezas. También se observa una mejora significativa en el aspecto del color de la solución.

Se obtienen rendimientos prácticamente cuantitativos pasando el producto de la fase gaseosa a un rociador de agua en el que todo el ácido tereftálico remanente y otros compuestos orgánicos se condensan y se recirculan al proceso de oxidación.

Es de notarse que en un número de los ejemplos anteriores, la impureza principal p-carboxibenzaldehído, se elimina en la fase gaseosa a temperaturas de separación por debajo de su punto de fusión 480°F.

TABLA VI

<u>Ejemplo No.</u>	1	1 <sup>2</sup>	3	4	5	1 <sup>6</sup>	1 <sup>7</sup>	8								
<u>Operación del vaporizador:</u>																
Velocidad de alimentación del ácido tereftálico en lbs./hr.	2.8	3.6	3.0	2.9	2.9	2.5	2.5	3.5								
Mezcla de gas portador en mol de vapor/mol de CO <sub>2</sub>	1.0	1.0	2.0	2.0	1.1	1.0	0.44	0.93								
Flujo de gas portador en mol de vapor/mol de TPA alim.	35.4	28.0	11.0	14.9	15.7	12.1	10.4	12.0								
Temperatura promedio en °F.	673	643	668	707	691	723	677	720								
Presión promedio en Psia.	12.5	12.4	12.9	18.1	18.4	11.4	8.4	19.9								
Tiempo de residencia promedio, segs.	5.1	5.3	7.2	6.8	8.3	7.7	6.0	8.7								
<u>Zona de condensación:</u>																
Velocidad del enfriador en mol/mol de TPA alim.	5.1	4.0	5.4	9.7	7.3	13.2	10.7	247.4								
Temperatura promedio de pared, °F.	642	648	633	640	625	626	629	649								
<u>Zona de liberación:</u>																
Temperatura promedio de separación de sólidos, en °F.	525	455	492	463	495	485	490	490								
<u>Zona de colección:</u>																
Presión promedio en Psia.	9.5	9.1	12.1	15.7	16.6	9.8	6.9	17.6								
Velocidad del enfriador CO <sub>2</sub> mol/mol de TPA alim.	1.9	0.79	0.95	0.98	1.27	1.48	1.48	1.1								
Producto recuperado % en peso de la alimentación.	83.4	79.8	86.9	89.9	82.7	83.9	82.4	89.6								
% de reducción del p-carboxibenzaldehído	91.9	94.1	85.8	82.0	85.0	88.0	90.0	87.0								
<u>ANALISIS:</u>																
p-carboxibenzaldehído, ppm. en peso.	15000	1210	5700	337	12000	1705	12000	2200	12000	1850	3000	365	3000	313	18000	2340
<u>Colores de solución, APHA:</u>																
5% en dimetil-formamida.	60	20	30	30	60	25	60	35	60	30	25	15	25	20	100+	25
1% en ácido sulfúrico.	60	20	60	25	60	25	60	20	50	35	40	10	40	15	50	30

EASTMAN KODAK CO. y TOYO RAYON CO. LTD.

Poco han dado a conocer estas empresas respecto a sus procesos, los cuales son similares debido a que en los dos procesos se utiliza como promotor un aldehído. Solamente Toyo Rayon Co. ha dado a conocer métodos de purificación a nivel de laboratorio como sigue:

En Junio de 1969 reportó el experimento siguiente: 200 grs. de ácido tereftálico de una pureza de 88% con un contenido de 3.5% de p-carboxibenzaldehído se mantuvo durante dos horas a 90°C con 200 grs. de hidróxido de sodio y 1000 grs. de agua, después se acidificó con ácido sulfúrico concentrado a un pH=3 para dar 196 grs. de ácido tereftálico con una pureza de 90.1% y un contenido de p-carboxibenzaldehído de 0.3%.

En Octubre del mismo año la misma compañía reportó el uso de un solvente con hidrazina o alguno de sus derivados para purificar ácido tereftálico con el experimento siguiente: 1 parte de ácido tereftálico crudo (obtenido por oxidación de p-xileno con aire en fase líquida y que contenía 1.05% de p-carboxibenzaldehído) se calentó a 250°C durante 3 hrs. en una autoclave con 10 partes de agua y 0.04 partes de hidrazina monohidratada al 80%, se enfrió y se filtró dando ácido tereftálico con menos de 0.001% de p-carboxibenzaldehído.

Utilizando 0.02 partes de hidrocloreuro de semicarbazida con las mismas condiciones de reacción, se obtiene un ácido tereftálico que contiene menos de 0.01% de p-carboxibenzaldehído en un tiempo de 5 hrs.

Si se utilizan 0.05 partes de ácido nítrico al 60%, en un tiempo de 3 hrs. se obtiene un ácido tereftálico con un contenido menor de 0.01% de p-carboxibenzaldehído.

Como puede verse el primer método es incosteable por la gran cantidad de hidróxido de sodio que se utiliza. En el segundo caso es demasiado tiempo, el cual si se quiere acortar se aumenta el peligro de corrosión en el equipo, por ejemplo al agregar ácido nítrico al sistema.

TEIJIN LTD.

Un sistema continuo de planta piloto que consiste de tres secciones principales oxidación, purificación y recuperación se contruyó y ha estado operando para coleccionar datos de proceso e ingeniería para plantas industriales comerciales. Para este proceso se seleccionaron tres flujos tentativos para suministrar la mejor calidad del producto, computado sobre las bases de los resultados obtenidos de los experimentos a escala de laboratorio. Las condiciones de reacción a escala industrial se determinaron de los resultados de optimización y la eficacia operativa. Las características de este proceso son las siguientes:

La cantidad de catalizador juega un papel importante en la oxidación de este proceso. La relación entre el rendimiento de ácido tereftálico en un paso y la cantidad de catalizador usado se muestra en la Fig. 13. La mejora en el rendimiento se observó al utilizar una cantidad de catalizador mayor que la usual. El rendimiento máximo se obtuvo con la cantidad de 0.4 a 0.5 mol de cobalto/mol de p-xileno y no se encontró un rendimiento mayor agregando más catalizador.

Los aditivos como bromo, acetaldehído y metil-etil-cetona son eficientes cuando se utiliza un bajo contenido de catalizador ; pero no presentan ninguna eficiencia cuando se usa un alto contenido de catalizador.

Para mostrar las características de la oxidación en este proceso, se enlistan en la tabla IX los productos secundarios de oxidación aislados, - estos compuestos se aislaron de una gran cantidad de aguas madres concentradas de la reacción de oxidación de una operación piloto.

La cantidad de esos compuestos disminuye de acuerdo al orden que ocupan en dicha tabla. Esos compuestos pueden convertirse a ácido tereftálico recirculando las aguas madres al reactor de oxidación con excepción de los compuestos que son impurezas del p-xileno.

Como la oxidación se realiza bajo condiciones moderadas, los productos

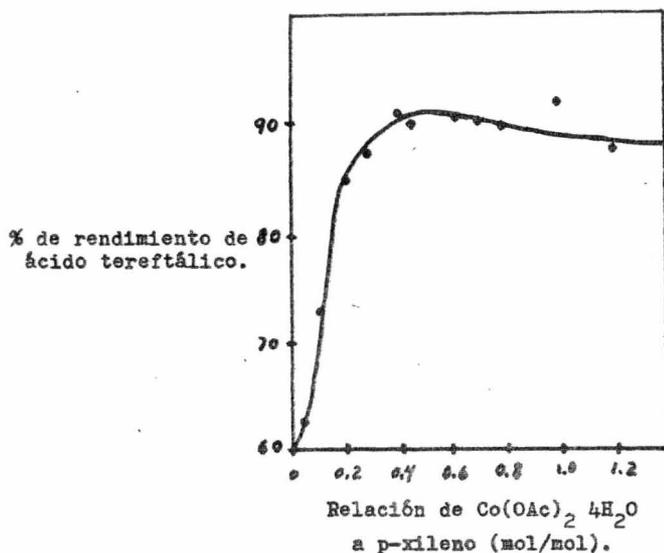


Fig.13.-Variación del rendimiento del ácido tereftálico en relación con la cantidad de catalizador agregado.

TABLA IX.

PRODUCTOS SECUNDARIOS DE LA OXIDACION DIRECTA DEL P-XILENO.

<u>PRODUCTO</u>	<u>FORMULA ESTRUCTURAL</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
Acido p-tolúico		
p-carboxibenzaldehído		
Ac. p-acetoximetilbenzoico		
Acido isoftálico		Impureza del p-xileno
Acido benzoico		Impureza del p-xileno
Acido p-tolúico		Impureza del p-xileno
p-tolualdehído		
Acetato p-metilbencílico		
Acetofenona		Impureza del p-xileno.

secundarios encontrados en la oxidación bajo condiciones relativamente -- drásticas no se forman (impurezas colorantes como fluorenona y compuestos de difenil-cetona, compuestos que inhiben la reacción como el p-hidroxitolueno), por lo que la recirculación puede hacerse eliminando solamente la mayor parte de agua de las aguas madres. Esta es la razón del porque este proceso es económico, no obstante el hecho de que se usen grandes cantidades de catalizador comparado con los demás procesos que utilizan el mismo catalizador.

En la sección de purificación se usa el mismo solvente que el de la sección de oxidación, lo cual, evita la molestia del secado o separación del solvente entre las secciones y hace más simple el proceso total.

En la sección de recuperación, la mayor parte de las aguas madres de oxidación que contienen el catalizador pueden recircularse eliminando el agua de ellas y solamente una parte de ellas se trata tan eficientemente que es posible evitar las pérdidas por recuperación, no obstante el uso de cantidades relativamente grandes de catalizador.

El consumo de materia prima por cada 100 Kgs. de ácido tereftálico -- es como sigue:

<u>MATERIAL</u>	<u>CONSUMO</u>
p-xileno .	65 Kgs. ✓
solvente	10 Kgs. ✓
catalizador	0.10Kgs. ✓

#### LUMMUS CO.

La innovación más característica de este proceso es el diseño de un esquema de distribución de líquidos de desecho con el objeto de evitar la contaminación del medio ambiente.

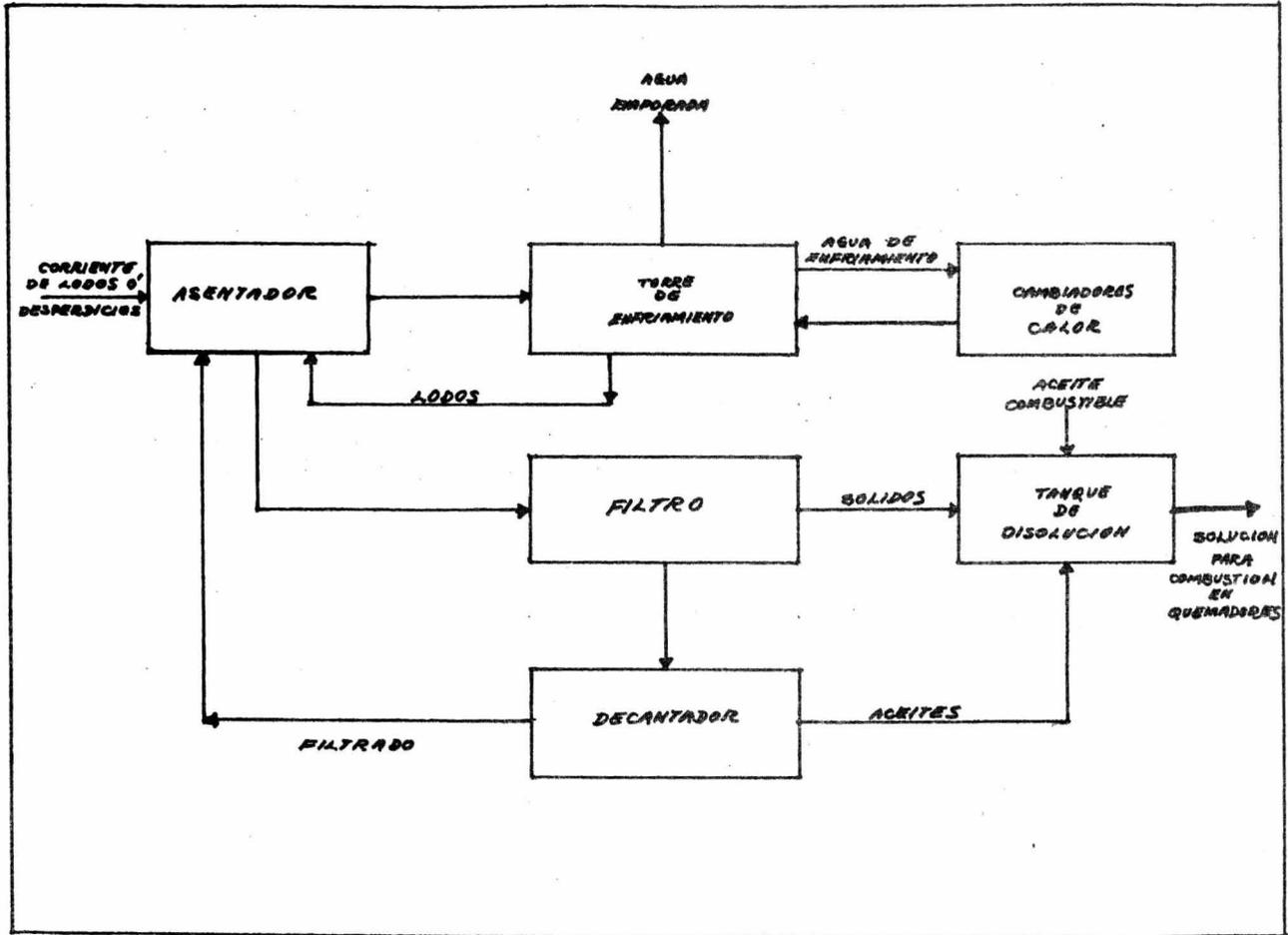
La corriente de agua que se obtiene en este proceso contiene trazas de ciertos ácidos y nitrilos aromáticos. No existen sales inorgánicas disueltas en esta agua, ya que entra al proceso como agua deionizada de alta

pureza. Aunque la concentración de ácidos orgánicos y nitrilos es muy baja, esta corriente de agua de desecho no puede descargarse en cualquier corriente de flujo.

El método consiste en concentrar los ácidos y nitrilos orgánicos evaporando agua y luego filtrando los orgánicos precipitados para desecho. Para la evaporación, se utiliza el calor de desecho de las principales unidades del proceso, el diagrama de flujo que trabaja sobre este concepto se muestra en la Fig. 14.

La corriente de ácidos y nitrilos de desecho llega a la parte de desperdicios como una corriente de agua caliente con contaminantes orgánicos, la cual se envía a un asentador en el que se enfría a temperatura ambiente, algunos sólidos se sumergen en el agua y otros flotan en la superficie. Del fondo de este asentador principal se saca un lodo con alto contenido de sólidos y se envía a un filtro rotatorio que trabaja al vacío, el filtrado fluye a un decantador para que cualquier líquido oleaginoso presente pueda eliminarse, en tanto que el agua limpia se regresa al asentador principal. Los sólidos del filtro rotatorio se diluyen en aceite combustible en un tanque con agitación y se bombean a los quemadores de la planta para combustión completa.

El agua clara del asentador se envía a lo alto de una torre de enfriamiento. Al fluir el agua hacia abajo en dicha torre, ocurre evaporación; por lo que la torre de enfriamiento está provista de mamparas de plástico para prevenir cualquier adhesión de sólidos. La corriente de lodos de la torre de enfriamiento se bombea al asentador principal para concentrar los sólidos. El agua clara de la torre de enfriamiento se envía a un pozo, desde el cual se bombea a los diferentes enfriadores del proceso (en esta planta opera un conjunto de torres de enfriamiento en circuito cerrado, el cual usa únicamente el agua de la corriente de desecho como elemento de enfriamiento). Como los solutos orgánicos tienen solubilidad positiva, no existe peli-



**Fig. 14** - Este dispositivo del proceso es un sistema cerrado, no libera líquidos y recupera todo el valor calorífico de los orgánicos.

gro de precipitación de sólidos al pasar a través de dichos enfriadores. Es importante que la evaporación se controle para igualar la cantidad de agua alimentada con la corriente de desecho.

El agua de la corriente de desecho puede contener trazas de tolueni-trilo, el cual es líquido a temperaturas ligeramente arriba de la ambiente y otros orgánicos de desecho que flotan en el agua, por lo que estos se des-natan en el asentador principal, se funden en un tanque y se bombean al tan-que de mezclado para unirse al aceite combustible y quemarse.

Con este sistema propuesto, la planta no tiene corrientes de líquidos de desperdicio que enviar fuera. El agua se usa ventajosamente como elemen-to de enfriamiento, reduciéndose el requerimiento normal de dicho elemento. Todos los orgánicos se mezclan con el aceite combustible y se incineran - recuperándose su valor calorífico. La inversión adicional es baja; ya que la torre de enfriamiento provista para el sistema de desechos podría emplear-se en el sistema de torres de enfriamiento de la planta principal si se - llegara a necesitar en caso de emergencia.

CONSIDERACIONES

ECONOMICAS.

## MID CENTURY CORP.

El Instituto Francés del Petróleo en 1970 ofrecía el proceso con ciertas innovaciones debido a que las patentes de Amoco Chemicals Corp. propietario del proceso estaban próximas a expirar. Requería como capital de inversión aproximadamente 50 millones de pesos para una unidad de 40,000 toneladas métricas de ácido tereftálico crudo por año (el tamaño corriente normal para una unidad competitiva).

Además mencionaba los datos económicos siguientes:

Materia prima:	por Kg. de ácido tereftálico.
p-xileno (de una pureza mayor de 99%).	0.66 Kgs.
Costo de catalizador y productos químicos.	\$ 18.17
Servicios:	
Potencia.	0.645 Kwh.
Vapor (a 10.5 Kgs./cm <sup>2</sup> man.).	2.89 Kgs.
Agua de enfriamiento (a 20°C).	215 Lts.
Personal de operación	3 hombres/turno.

El costo de catalizador y productos químicos esta basado en un precio del ácido acético de \$ 2.75 el Kg. (precio que prevalecía en 1971 en el occidente de Europa).

## MOBIL CHEMICAL CO.

Esta compañía en 1971 mencionó datos económicos válidos para la localidad del Golfo de México, en la costa de los Estados Unidos de América. Por la enorme influencia de ese país y su cercanía con México se pueden considerar dichos datos válidos para México con pequeñas variantes.

Datos económicos:

Rango de capacidad en miles de toneladas métricas por año.	90-225
Inversión (para los límites de la batería) en pesos/tonelada métrica/año.	425-481.25

Materia prima:	por Kg. de ácido tereftálico.
p-xileno (basado en una pureza del 100%).	0.68 Kgs.
Metil-etil-cetona.	0.24 Kgs.
Oxígeno (al 99.5% de pureza).	0.90 Kgs.
Datos económicos:	
Acido acético producido como producto secundario.	0.26 Kgs.
Catalizador y otros productos químicos (excepto metil-etil-cetona y oxígeno).	\$ 8.26
Servicios del proceso:	
Vapor (a 28 Kgs./cm <sup>2</sup> man.)	10 Kgs.
Combustible.	3,053 Kcal.
Potencia.	0.242 Kwh.
Agua de enfriamiento (a -4°C).	112.5 Lts.
Agua desmineralizada.	7.5 Lts.
Nitrógeno (a 0°C y 1 atm.).	0.1622 m <sup>3</sup>
Personal de operación.	7 hombres/turno.
Mantenimiento.	4.5% de la inversión del equipo

Toda esta información de Mobil Chemical Co. fué publicada en Noviembre de 1971.

#### TEIJIN LTD.

Los datos económicos proporcionados por esta compañía se publicaron en Abril de 1970. Estos datos como puede observarse son demasiado escasos para captar una idea clara de la economía del proceso.

Consumo de materiales.	por Kg. de ácido tereftálico.
Materia prima:p-xileno.	0.65 Kgs.
Solvente (ácido acético)	menos de 0.10 Kgs.
Catalizador.	menos de 0.001 Kgs.



Los factores de escalaje para las diferentes secciones de este proceso son los siguientes:

<u>Sección.</u>	<u>Factor.</u>
Total	0.65
Oxidación	0.76
Purificación	0.62
Recuperación	0.50

Estos factores de escalaje son válidos para un rango de capacidad de 18,000 a 107,000 toneladas métricas/año.

#### LUMMUS CO.

Una característica típica del proceso de Lummus es el bajo capital de inversión requerido para producir ácido tereftálico. La producción de tereftalonitrilo utiliza un sistema reactor-generador de lecho fluido, el cual, se diseña fácilmente para grandes capacidades con ahorros substanciales en la economía de escala. La sección de hidrólisis tampoco se limita por el tamaño del equipo que se requiera. El factor de escalaje para el costo de la planta de este proceso contra capacidad es aproximadamente una potencia de 0.65. En otras palabras, a mayor tamaño de la planta mayor es la economía.

Una estimación de costos basada en un diseño detallado de ingeniería, se realizó para determinar la inversión para los límites internos de la batería destinada a una planta de ácido tereftálico grado-fibra con una producción de 150,000 toneladas métricas/año, el costo de inversión resultó ser 212.5 millones de pesos. En seguida se muestran los principales elementos de costo de producción.

Materia prima:	por Kg. de ácido tereftálico.
p-xileno.	0.705 Kgs.
Costo de catalizador y productos químicos	\$ 7.98

<b>Servicios:</b>	<b>por Kg. de ácido tereftálico.</b>
Vapor (de alta presión)	8.7 Kgs.
Agua de enfriamiento	275 Lts.
Agua deionizada	4 Lts.
Potencia eléctrica	0.121 Kwh.
Combustible	333 Kcal.
Nitrógeno (a 0°C y 1 atm.)	0.156 m <sup>3</sup>
Personal de operación	5 hombres/turno
Mantenimiento	3.5% de la inversión del equipo

## CONCLUSIONES.

Como es usual el caso en la industria química, es muy difícil definir con claridad las ventajas de cualquier ruta o proceso sobre todos los demás. En este caso particular el desarrollo de los métodos de fabricación para el ácido tereftálico han estado en un campo de movimiento extremadamente rápido, por lo que es muy difícil para cualquiera adentrarse a fondo simultáneamente en todos los aspectos. Esto aunado a la inestabilidad económica internacional actual hacen que inclusive los datos económicos citados en el capítulo anterior no sean confiables y solo puedan tomarse en cuenta para un aspecto estrictamente comparativo; sin embargo las conclusiones más claras a las que uno puede llegar son las siguientes:

a) El material básico para la producción de ácido tereftálico muy -- probablemente continuará siendo el p-xileno. Esto basado en las grandes innovaciones que han presentado los procesos que utilizan como materia prima p-xileno, hecho que no se ha presentado con los demás procesos. Como hecho de gran significancia es el que la Hercules Powder Co. de los Estados Unidos de América haya realizado una investigación exhaustiva a nivel de planta piloto del proceso Henkel, y fué en efecto el primero que trató de explotarlo a gran escala; sin embargo tuvo que elegir la oxidación directa del p-xileno. Se dice también que el proceso Henkel es menos económico que los procesos basados en el p-xileno para la producción de ácido tereftálico grado-fibra, excepto en situaciones muy especiales y aunque el proceso Henkel puede ofrecer el uso de materia prima barata, tales como el tolueno u o-xileno, los pasos del proceso son aparentemente numerosos, complicados y caros antes de obtener el ácido tereftálico puro final. Como contra-argumento de esta consideración para el proceso de oxidación de p-xileno con aire, debemos recordar que el mismo p-xileno se hace de materia prima muy barata, pudiera llegar a presentarse el problema de que debido a su bajo rendimiento en su obtención de la mezcla de xilenos, llegara a no ser sufi

ciente la cantidad disponible debido a la falta de grandes operaciones de refinación de petróleo; pero esto se solucionaría instalando unidades de isomerización-cristalización, inversión que se justifica al no tener que importar la materia prima y disponer de ella a un precio más bajo. Otro hecho que afirma esta conclusión, es el que Teijin Ltd. que está explotando el proceso Henkel I (que parece ser el más ventajoso), haya desarrollado un proceso para producir ácido tereftálico a partir de p-xileno, el cual está ofreciendo, encontrándose en un dilema al tratar de explotarlo actualmente; ya que las instalaciones que posee lo hacen uno de los más fuertes productores de Japón.

b) El proceso de oxidación con ácido nítrico claramente se ve fuera de moda y es prácticamente inverosímil que cualquier nueva planta destinada a la producción de ácido tereftálico utilice esta técnica.

c) El proceso de la Mid Century Corp. como puede verse (el primer método de oxidación de p-xileno con aire), es el más comercializado, debido a lo cual con este proceso se tendría el éxito asegurado aunque no las mayores ventajas, es un proceso cuyo capital de inversión es el más alto debido al uso de materiales de construcción muy caros, además de que para producir ácido tereftálico grado-fibra requiere de un sistema de purificación adicional, lo cual viene a incrementar su capital de inversión haciéndolo más desventajoso.

d) El proceso de Mobil Chemical Co. se presenta atractivo solo para producciones a alta escala; ya que si se pretende utilizarlo para producciones menores que el rango sugerido es casi seguro el fracaso (este caso se presentó en una de las plantas de los dueños del proceso). Su capital de inversión es el más bajo que se presenta, además de que puede producir ácido tereftálico grado-técnico y grado-fibra. El decidirse por este proceso depende del tamaño de la planta que se desee.

e) El proceso de Teijin Ltd. se presenta accesible para producciones

a baja y mediana escala y aunque poco se sabe de él ya que se han hecho -  
nido investigaciones a nivel de planta piloto. Este proceso se ve muy pro-  
metedor de bajo capital de inversión y de bajo costo de producción, además  
tiene reducidos problemas de contaminación tanto del producto como del me-  
dio ambiente.

f) El proceso de Lummus Co. es el más reciente, por lo que promete te-  
ner las mayores ventajas. Aunque su capital de inversión es comparable con  
el de la Mid Century Corp. tiene la ventaja de no hacer inversión adicio-  
nal alguna para producir ácido tereftálico grado-fibra, además de que tie-  
ne el costo de producción más bajo de todos los procesos para la produc-  
ción de ácido tereftálico grado-fibra. No presenta problema alguno de con-  
taminación ni del producto ni del medio ambiente. Su gran desventaja es no  
contar con experiencia alguna ya que no existe ninguna instalación comer-  
cial que trabaje este proceso, ni siquiera se ha realizado estudio alguno  
a nivel de planta piloto que deje entrever la seguridad del éxito.

g) De los demás procesos casi es nula la información, poco se sabe de  
ellos y solo puede especularse si son muy buenos como parece serlo el de  
Eastman Kodak Co. que parece ser sencillo y de bajo costo de inversión de-  
bido a sus condiciones de trabajo inmejorables, además de su bajo costo de  
producción y que debido a que el dueño de este proceso quiera explotarlo  
en exclusividad no le interese mostrar completo su proceso para llamar la  
atención de los demás. También puede pensarse como parece ser el caso de  
Toyo Rayón Co., que siendo una empresa débil comparada con sus similares no  
pueda competir ventajosamente y no se interese por vender su tecnología.

#### BIBLIOGRAFIA.

- 1.-Barone, Bruno J.; Croce, Louis J. (Petro-Tex Chemical Corp.). Oxidación de p-xileno. Chemical Abstracts Vol.71 (1969), Ref.123,996c.
- 2.-Bergwerksverband GmbH. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing Vol.46 núm.11 Nov.de 1967, pag.228.
- 3.-Brill, William F. (Halcon International Inc.). Terephthalic acid by single stage oxidation. Industrial and Engineering Chemistry Vol.52 núm.10, Oct. 1960, pag.837-840.
- 4.-Brill, William F.; Baker, Josefina T. (Halcon International Inc.). Aromatic diacids, esters and acid chlorides: High Polym. Vol.27 (1972), pag.479 y 491-499.
- 5.-Brown, David (Halcon International Inc.). Polyester synthetic fibre materials for developing countries. Stud. Petrochem. U.N. Interreg. Conf. 1st. 1964 (Pub. 1966), Vol.2, pag.585-589, United Nat.: New York, N.Y.
- 6.-Celanese Corp. Purification process for aromatic dicarboxylic acids. Patente 1,191,792 (Londres, Ing.), Mayo 13 de 1970.
- 7.-Chemical Engineering. High yield is the key feature of a crude-terephthalic-acid process. Dic.14 de 1970, pag.74-75.
- 8.-Chemical Engineering. Japanese process for pure terephthalic acid. Abril 26 de 1965, pag.70-72.
- 9.-Chemical Engineering. Polyester outlook sets off a p-xylene boom. Oct.24 de 1966, pag.68.
- 10.-Chemical Engineering. Polyester via new feedstock. Jun.1 de 1970, pag.82.
- 11.-Chemical Engineering. Terephthalic acid plants are slated to spring up almost everywhere. Dic.21 de 1964, pag.32.
- 12.-Chemical Engineering. Textile fibres: What next? Marzo 19 de 1973, pag.74.
- 13.-Chemical & Engineering News. Japanese take new routes to polyester. Nov.23 de 1970, pag.42-43.
- 14.-Chemical & Engineering News. Lummus offers new terephthalic acid process. Abril 2 de 1973, pag.10

- 15.-Chemical & Engineering New.Process reduces terephthalic acid costs.  
Ene.4 de 1971,pag.31.
- 16.-Chemical & Engineering New.Teijin's new process.Oct.14 de 1968,pag.23-24.
- 17.-Chopey,Nicholas P.New polyester-Fibre footings.Chemical Engineering.  
Mayo 3 de 1971,pag.44-46.
- 18.-Croce,Louis J.;Barone,Bruno J.(Petro-Tex.Chemical Corp.).Terephthalic  
and toluic acids by catalytic oxidation of p-xylene.Chemical Abstracts,  
Vol.72 (1970),Ref.100,302e.
- 19.-Fujita,Yasuhiro;Nanbu,Hirohiko;Mori,Toshiyuki(Mitsui Petrochemical In-  
dustries Ltd.).Obtención de ácidos bencendicarboxílicos.Chemical Abstracts  
Vol.74 (1971),Ref.12,839w.
- 20.-Gelbein,A.P.;Sze,M.C.;Whitehead,R.T.New route to terephthalic acid.  
Hydrocarbon Processing Sep.de 1973,pag.209-215.
- 21.-Gelbein,A.P.;Sze,M.C.;Whitehead,R.T.The production of terephthalic  
acid via the dinitrile route. AIChE-Seventy-fourth National Meeting,Marzo  
del 11 al 15 de 1973.New Orleans,U.S.A.
- 22.-Henkel & Cie.Terephthalic acid (Raecke process).Hydrocarbon Processing  
Nov.de 1967,Vol.46,núm.11,pag.229.
- 23.-Hydrocarbon Processing.Xylenes and higher aromatics.Ene.de 1972,pag.93-99
- 24.-Ichikawa,Yataro;Yamashita,Gentaro;Yamaji,Teitzo (Teijin Ltd.).Aromatic  
carboxylic acids.Chemical Abstracts,Vol.71 (1969),Ref.112,641g.
- 25.-Ichikawa,Y.;Takeuchi,Y.Compare pure TPA processes.Hydrocarbon Process-  
ing.Nov.de 1972,pag.103-108.
- 26.-Ichikawa,Yataro;Yamashita,Gentaro;Okaji,Yuichi (Teijin Ltd.).Control  
de temperatura en los aparatos de reacción para la producción del ácido  
tereftálico.Chemical Abstracts,Vol.73 (1970),Ref.25,135t.
- 27.-Ichikawa,Yataro;Iwata,Kazumi (Teijin Ltd.).Deshidratación de la fase  
líquida de la mezcla de reacción en la oxidación de p-xileno.Chemical Abg  
tracts.Vol.71 (1969),Ref.3,150a.

- 28.-Ichikawa, Yataro; Yamashita, Gentaro; Tokashiki, Michiyuki; Yamaji, Teizo. New oxidation process for production of terephthalic acid from p-xylene. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 62, núm 4, Abril de 1970, pag. 38-42.
- 29.-Ichikawa, Yataro; Togashi, Michiyuki; Suzuki, Masao (Teijin Ltd.). A process for the purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969) Ref. 123,993z y 123,994a.
- 30.-Ichikawa, Yataro; Togashiki, Michiyuki; Suzuki, Masao (Teijin Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 35,068n y 45,137y.
- 31.-Ichikawa, Yataro; Yamashita, Gentaro; Okaji, Yuichi; Iwata, Kazumi; Yamaji, Teizo (Teijin Ltd.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 66,277j.
- 32.-Kataoka, Izukichi; Kawasaki, Shoji; Kai, Kenjiro (Japan Soda Co. Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 123,992y.
- 33.-Kataoka, Izukichi; Uchida, Hideo (Japan Soda Co. Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 14,497m.
- 34.-Kataoka, Izukichi; Sakai, Kango (Japan Soda Co. Ltd.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 66,274f.
- 35.-Kesamaru, Toshinobu; Morita, Osamu (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.). Aromatic carboxylic acids. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 23,985y.
- 36.-Kesamaru, Toshinobu; Morita, Osamu (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.). Aromatic carboxylic acids. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 14,493g.
- 37.-Kikuchi, Yoshiaki; Suzuki, Tetsuya; Shimoyama, Shuzo; Oyama, Hajime; Ichikawa, Hachiro; Fujimoto, Noriko; Ogawa, Takatochi; Kitsukawa, Tomohiko (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.). Obtención de ácido tereftálico mediante hidrólisis ácida. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 30,245a.
- 38.-Kuper, Donald G. (Phillips Petroleum Co.). Policarboxilatos aromáticos. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 12,840q.
- 39.-Matsuzawa, Katsuhito; Hoshizume, Genjiro; Murao, Yoshiichi (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970) Ref. 55,020y.

- 40.-Mauldin, Joe A.; Mc Makin, Lawrence E. (Mobil Oil Corp.). Terephthalic acid for oxidation of p-xylene. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970). Ref. 43,177s.
- 41.-Mc Makin, Lawrence E.; Bryant, Howard S. (Mobil Oil Corp.). Method for fractional sublimation. Patente 3,362,289 U.S.A. Ene. 9 de 1968.
- 42.-Mid Century Corp. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing. Nov. de 1965 pag. 149.
- 43.-Mitsubishi Chemical Industries Ltd. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing, Nov. de 1969, pag. 239.
- 44.-Mitsui Petrochemical Industries Ltd. A process for the purification of terephthalic acid. Patente 982,629 (Londres, Ing.). Feb. 10 de 1970.
- 45.-Mitsui Petrochemical Industries Ltd. Benzoic and terephthalic acids. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 49,599g.
- 46.-Mobil Chemical Co. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing, Nov. de 1971, pag. 211.
- 47.-Mobil Oil Corp. Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 123,995b.
- 48.-Mobil Oil Corp. Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970). Ref. 78,689n.
- 49.-Morita, Osamu; Kesamaru, Toshinobu (Mitsui Petrochemical Industries). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970). Ref. 43,178t.
- 50.-Murase, Tamotsu; Mikomi, Ichiro; Tanura, Mariyosi (Ube Industries Ltd.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970). Ref. 55,013y.
- 51.-Murakomi, Takemi; Matsuzaki, Katsumi (Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.). Producción de ácido tereftálico. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 30,247u.
- 52.-Nasser, Jhon (Mobil Oil Corp.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 70,327b.
- 53.-Nasser, Jhon (Mobil Oil Corp.). Recristalización de ácidos bencencarboxílicos. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 3,412z.
- 54.-Nakai, Hiroyuki (Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 25,192y.

- 55.-Nakaoka, Kenji; Kato, Tadao (Toyo Rayón Co.Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.71 (1969). Ref.123,984x.
- 56.-Nakaoka, Kenji; Kato, Tadao (Toyo Rayón Co.Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.72 (1970). Ref.100,289f.
- 57.-Nakajima, Kenji; Kato, Tadao (Toyo Rayón Co.Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.72 (1970). Ref.132,316d.
- 58.-Natus, D. (Lurgi Ges. Mineralöltechnik mbH. Ger.). From crude oil to synthetic fibres. Stud. Petrochem. U.N. Interreg. Conf. 1st. 1964 (Pub. 1966). Vol.2 pag. 593-596 y 599-600. United Nat.: New York, N.Y.
- 59.-Ojiki, Ryunoshin (Toyo Rayón Co.Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.71 (1969). Ref.80,955u.
- 60.-Okano, Koichi; Yakota, Yashiro; Nakanishi, Hiroyuki; Nakagawa, Shigeto; Tanaka, Seiichi; Sugita, Yoshio (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.). Producción de ácido tereftálico de alta pureza. Chemical Abstracts. Vol.74 (1971). Ref.42,159s.
61. Patton, James W.; Seppi, Ned F. (Marathon Oil Co.). Autoxidación de xilenos y tereftaldehído. Chemical Abstracts. Vol.73 (1970). Ref.3,664n.
- 62.-Patton, James W.; Seppi, Ned F. (Marathon Oil Co.). Terephthalic acid from p-xylene. Industrial and Engineering Chemistry Prod. Res. Develop. Vol.9 núm.4 (1970), pag.521-524.
- 63.-Seifert, P. (Inventa A.-G. Forsch. Patentverwert. Switz). Production of synthetic fibres up petrochemical footings. Stud. Petrochem. U.N. Interreg. Conf. 1st. 1964 (Pub. 1966). Vol.2, pag.583-584, United, Nat.; New York, N.Y.
- 64.-Sge, Morgan C; Whitehead, Richard T.; Gold, Daniel H. (Lummus Co.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.72 (1970). Ref.43,179u.
- 65.-Shigeyasu, Hirochi; Fujisaka, Shin (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.71 (1969). Ref.112,642h.
- 66.-Shigeyasu, Motoo (Maruzen Petrochemical Co.Ltd.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol.74 (1971). Ref.64,070h.

67.-Shigeyasu, Motoo; Yamamoto, Hisachi; Tashihara, Kenzo (Maruzen Petrochemical Co. Ltd.). Producción de ácido tereftálico de alta pureza por polimerización directa. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 126,394c.

68.-Stancell, Arnold F.; Foglia, Andrew J. (Mobil Oil Corp.). Purification of terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 73 (1970). Ref. 99,402z.

69.-Teijin Ltd. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing, Nov. de 1969 pag. 240.

70.-Thompson, B. (Eastman Kodak Co.). Producción de ácido tereftálico. Patente 3,240,803 U.S.A. Marzo 15 de 1966.

71.-Toyo Rayón Co. Ltd. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing, Nov. de 1969 pag. 241.

72.-Ube Industries Ltd. Dipotassium terephthalate. Chemical Abstracts. Vol. 71 (1969). Ref. 70,330x.

73.-Ube Industries Ltd. Terephthalic acid. Hydrocarbon Processing. Vol. 46 núm. 11, Nov. de 1967, pag. 230.

74.-Yamada, Keisho; Murase, Tamotsu; Okazaki, Toyotatsu; Mikami, Ichiro; Takeuchi, Yoshio (Ube Industries Ltd.). Recuperación de ácido tereftálico y de un alcalí del tereftalato de alcalí. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 12,836t.

75.-Yamada, Keisho; Murase, Tamotsu; Okazaki, Toyotatsu; Mikami, Ichiro; Takeuchi, Yoshio (Ube Industries Ltd.). Terephthalic acid. Chemical Abstracts. Vol. 74 (1971). Ref. 42,162n.

76.-Yamaguchi, Takao; Okuda, Yukio; Oda, Kenzo (Japan Catalytic Chemical Industries Ltd.). Isophthalic and terephthalic acids. Chemical Abstracts. Vol. 72 (1970). Ref. 121,189p.

77.-Yoshimura, Toshio. New process can reduce terephthalic acid costs. Chemical Engineering, Mayo 5 de 1969 pag. 78-80.

APENDICE.

Pag.

Figura 1.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Bergwerksverband GmbH.-----	10
" 2.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Ube Industries, Ltd.-----	12
" 3.-Diagrama de bloques para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso Raecke-Henkel I.-----	15
" 4.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Raecke-Henkel II.-----	17
" 5.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Mid Century Corp.-----	19
" 6.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Mobil Chemical Co.-----	21
" 7.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Eastman Kodak Co.-----	23
" 8.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Toyo Rayón Co., Ltd.-----	25
" 9.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Teijin, Ltd.-----	27
" 10.-Diagrama de flujo para la producción de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Lummus Co.-----	29
" 11.-Diagrama de flujo para la purificación de ácido tereftálico de acuerdo al proceso de Amoco Chemicals Corp.-----	58
" 12.-Diagrama del proceso de purificación del ácido tereftálico por sublimación fraccionada.-----	66
" 13.-Variación del rendimiento del ácido tereftálico en relación con la cantidad de catalizador agregado.-----	72
" 14.-Diagrama de flujo para el tratamiento de la corriente de desperdicios del proceso de Lummus Co.-----	75

Tabla I.-Factores limitantes en los procesos existentes más importantes para la producción del ácido tereftálico.-----	43
" II.-Acidos utilizados como promotores de la autoxidación del p-xileno.-----	61
" III.-Alcoholes utilizados como promotores de la autoxidación del p-xileno.-----	62
" IV.-Alcoholes utilizados como promotores de la autoxidación del p-xileno.-----	63
" V.-Epóxidos utilizados como promotores de la autoxidación del p-xileno.-----	64
" VI.-Ejemplos de sublimación continua de diferentes tipos de ácido tereftálico para eliminarle el p-carboxibenzaldehído.-----	69