

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

ANALISIS ECONOMICO DE LA PRODUCCION DE
TEREFTALATO DE DIMETILO EN MEXICO
POR EL PROCESO "BERGBAU"

T E S I S
PARA OBTAR POR EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MA. DE JESUS IRENE NORIEGA CODIELLES

MEXICO, D. F.
1 9 6 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**A la memoria de mi padre
Q.E. P.D.**

A mi madre.

A mis hermanos.

**Quiero expresar mi agradecimiento
al Ing. José Luis Costero por su
valiosa cooperación en la direc-
ción de este trabajo.**

S U M A R I O

INTRODUCCION.

I GENERALIDADES.

II PROCESOS DE OBTENCION

III ESTIMACION DEL MERCADO

IV BALANCES

V EVALUACION ECONOMICA

VI RESULTADOS FINANCIEROS

VII DISCUSION Y CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

Las fibras pollester, de reciente desarrollo, han encontrado una amplia aceptación en el mercado mundial, duplicando su consumo en los últimos 3 años y mostrando pronósticos de crecimiento muy favorables.

En México es ya un hecho la producción de dichas fibras y siendo el tereftalato de dimetilo la materia prima principal para la elaboración de las mismas, se ha considerado de utilidad llevar a cabo el presente trabajo el cual tiene por objeto efectuar un estudio técnico-económico sobre la fabricación del tereftalato de dimetilo.

Con el objeto de determinar la conveniencia de instalar una planta productora de esta materia prima en México, se presenta un estudio del mercado, la definición del equipo y sus dimensiones y finalmente el análisis económico para concluir en una tabla de resultados financieras.

I GENERALIDADES.

El desarrollo de las fibras poliéster empezó con los trabajos de W. H. Carothers y asociados, de la E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. en el año de 1920. (15)

En 1940 Whinfield y Dixon de la firma inglesa Calico Printers, hicieron reaccionar el ácido tereftálico con etilén glicol. Después de varios días de calentar, obtuvieron una masa resinosa negra que podía hilarse en una fibra muy fuerte. (32) Esta invención fué adquirida en 1947 por la Imperial Chemical Industries y el proceso se varió empleando el éster dimetílico del ácido tereftálico, ahora conocido como DMT, para hacerlo reaccionar con el glicol ya que siendo el ácido tereftálico insoluble en la mayoría de los solventes se dificultaba mucho su purificación. Actualmente casi toda la producción comercial está basada en el éster dimetílico, el cual puede purificarse rápidamente por destilación y cristalización. (15)

A la fibra poliéster se le llamó "Terylene" en Inglaterra. La Cía. Du Pont adquirió los derechos para producirla en Estados Unidos introduciendo la fibra como "Dacron" en 1953. (32)

El tereftalato de dimetilo es un éster del ácido tereftálico de excepcional pureza. Este éster, sólido blanco cristalino, en la posición para del ácido dibásico, reacciona inmediatamente y su manejo es relativamente fácil. Debido a esto el DMT es la principal materia prima en el rápido crecimiento en las industrias de fibra y películas poliéster. (36)

Propiedades Físicas.

Peso molecular	194
Punto de fusión	140.7°C
Punto de ebullición	193 °C a 60mm
	209 °C a 100mm
	285 °C a 760mm
Peso específico	1.065
Intercambio estérico	98.5%
Número de saponificación	578
Presión de vapor	13mm Hg a 150°C
	84mm Hg a 200°C
	360mm Hg a 250°C
	760mm Hg a 300°C

La solubilidad del DMT en los solventes ordinarios sólo es posible a elevadas temperaturas. Puede cristalizarse de metanol o cloroformo. Arriba de su punto de fusión (140°C) su solubilidad es excelente lo que contribuye a su gran reactividad. (36)

Usos.- (1) (15) (32) (35) (36)

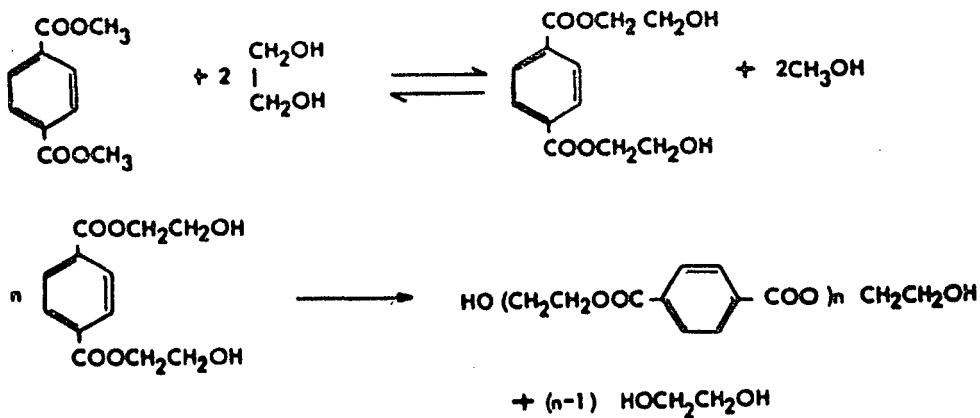
Los polímeros derivados del DMT de relativamente bajo peso molecular se emplean como esmaltes poliéstericos en el aislamiento de alambres en motores eléctricos; también como aditivos de aceites con alta resistencia a la temperatura. Otros usos incluyen adhesivos, recubrimientos poliéster, componentes de grasas especiales y resinas alquídicas resistentes a la temperatura.

Las resinas termoplásticas poliéster también pueden obtenerse a partir del DMT. Estas resinas ofrecen una combinación poco usual de propiedades incluyendo estabilidad química, resistencia a la intemperie, fuerte adhesión a un amplio tipo de superficies, excelente transparencia y dureza y buenas propiedades eléctricas. Se usan también para dar brillo al papel y para tintas de impresión.

El DMT, ya como tereftalato de polietileno, se emplea en gran escala en fibras tales como "Tetoron", "Trevira", "Tergal", "Terlenka", "Diolen", "Teretal", etc.

Para la obtención del tereftalato de polietileno se hace reaccionar el DMT con un ligero exceso de etilén-glicol, a una temperatura entre 150 y 210°C en presencia de un catalizador adecuado, llevándose a cabo un intercambio estérico para dar el tereftalato de dihidroxidietilo o "monómero". La reacción es reversible y se completa eliminando el metanol producido. Como el monómero no se separa hay alguna condensación durante este intercambio, y el producto de la reacción consiste de monómero junto con pequeñas cantidades de polímero (dímero, trímero, etc.) y etilén glicol. Se lleva el monómero al autoclave de polimerización y se eleva la temperatura a alrededor de 280°C.

La presión se reduce a menos de 1.0mm Hg. El catalizador puede ser o no el mismo del intercambio estérico. La carga polimerizada se agita y el glicol producido se separa. La policondensación tiene lugar según la reacción:



Cuando se alcanza la viscosidad deseada, el polímero se extruye, se enfría y se deja en forma de hojas. Este polímero se caracteriza por su viscosidad, por su color y su punto de reblandecimiento.

Para obtener un polímero libre de color es esencial usar DMT de alta pureza lo mismo que el etilén-glicol, y además prevenir que ni la más mínima cantidad de otro se ponga en contacto con la masa reaccionante.

Las fibras tienen alto poder de tensión y resistencia, y son sorprendentemente estables a los más severos tratamientos hidrolíticos. Las prendas hechas con ellas son marcadamente resistentes a los arrugas.

II PROCESOS DE OBTENCION.

La creciente demanda del DMT para la fabricación de las fibras poliéster ha intensificado el desarrollo de nuevos procedimientos de manufactura. De éstos los que han tenido mayor aceptación son:

Proceso "Mid-Century Oxidation".

Es una oxidación de p-xileno con aire en fase líquida y en un solo paso, empleando como catalizador un metal pesado y un compuesto de bromo. El cobalto y el manganeso son los más comunes pero no los únicos efectivos. La temperatura de la reacción usualmente fluctúa entre 125 y 275°C. Se necesita una presión superior a 40atm para mantener la fase líquida. El tiempo de reacción para la mayoría de los aromáticos alquílicos es de 1.5 a 3 horas. (35) Fig.1

Proceso Katschmann.

Se basa en el hecho de que el p-xileno puede oxidarse con aire, bajo condiciones medias, a ácido p-tolúico. Este se esterifica a metil toluato, que a su vez se oxida a mono-metil ftalato tan fácilmente como el xileno se oxida a ácido tolúico. El ftalato se esterifica de nuevo para obtener el DMT.

A través de este procedimiento se evitan las altas presiones y la corrosión, así como los agentes oxidantes de alto costo. (32)

Proceso Bergbau.

Este proceso clorometila primero la carga de tolueno y después oxida el compuesto cloro-metilado resultante con ácido nítrico. El producto es una mezcla fácilmente separable de más o menos 40% de ácido o-ftálico y 60% de ácido tereftálico. Este ácido se esterifica con metanol para obtener el DMT. (40)

Proceso Roeko.

La base de este procedimiento está en que las sales alcalinas de los ácidos benzo-carboxílicos se transforman en tereftalatos calentando a temperaturas superiores a 350°C en presencia de un catalizador y en atmósfera de gas inerte (CO₂). El producto de la reacción se disuelve en agua, el catalizador se filtra y el ácido tereftálico se precipita de la solución, por ejemplo con ácido sulfúrico diluido. (39) Fig.2

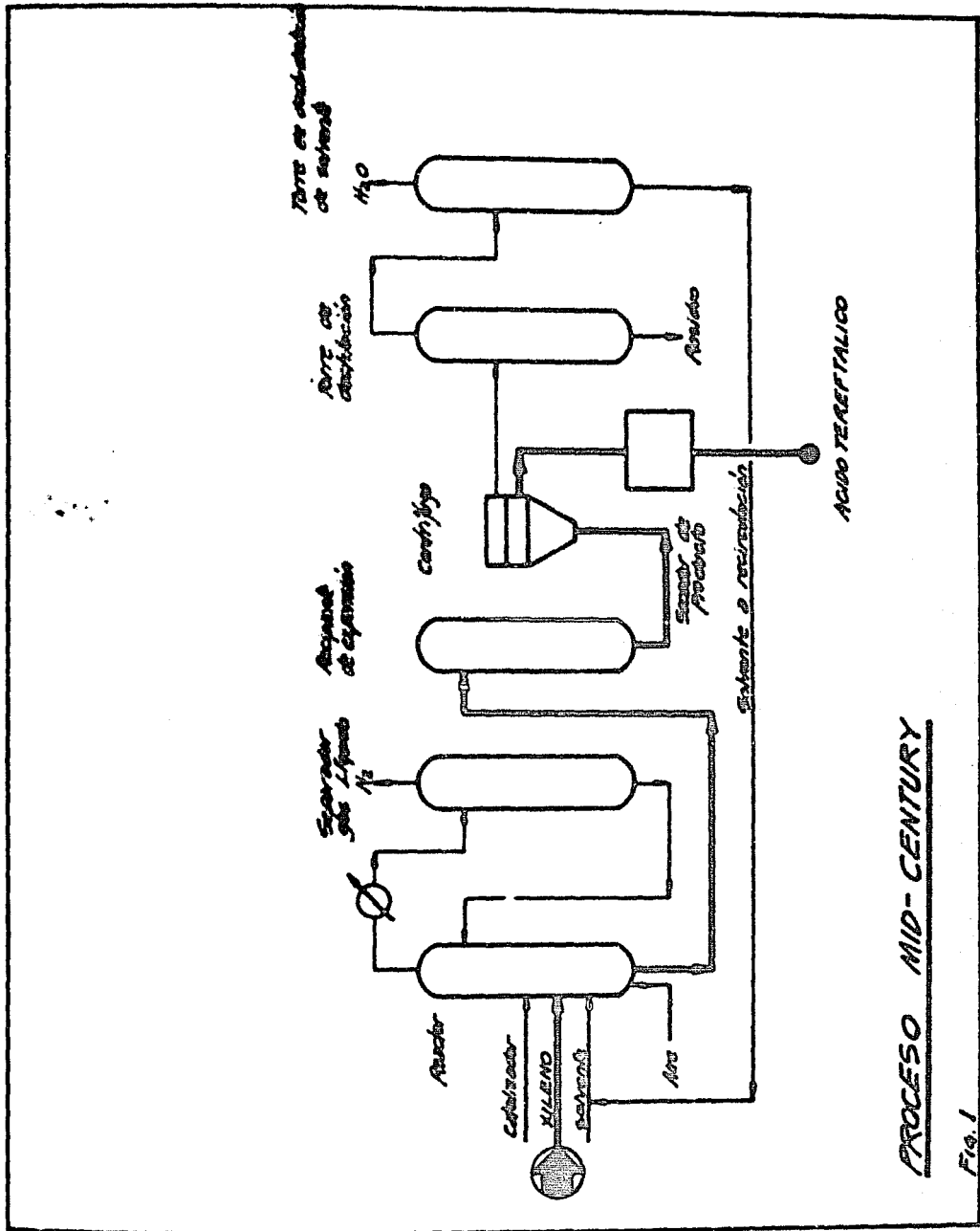
Proceso Japonés.

Este proceso comienza con la oxidación catalítica del tolueno a ácido benzoico que es neutralizado con hidróxido de potasio para formar benzoato de potasio. El benzoato reacciona con monóxido de carbono y carbonato de potasio produciendo tereftalato de potasio y pequeñas cantidades de benceno. Finalmente el tereftalato se trata con ácido fosfórico para formar el ácido tereftálico. (25) (34) Fig.3.

Proceso Seleccionado para este estudio.

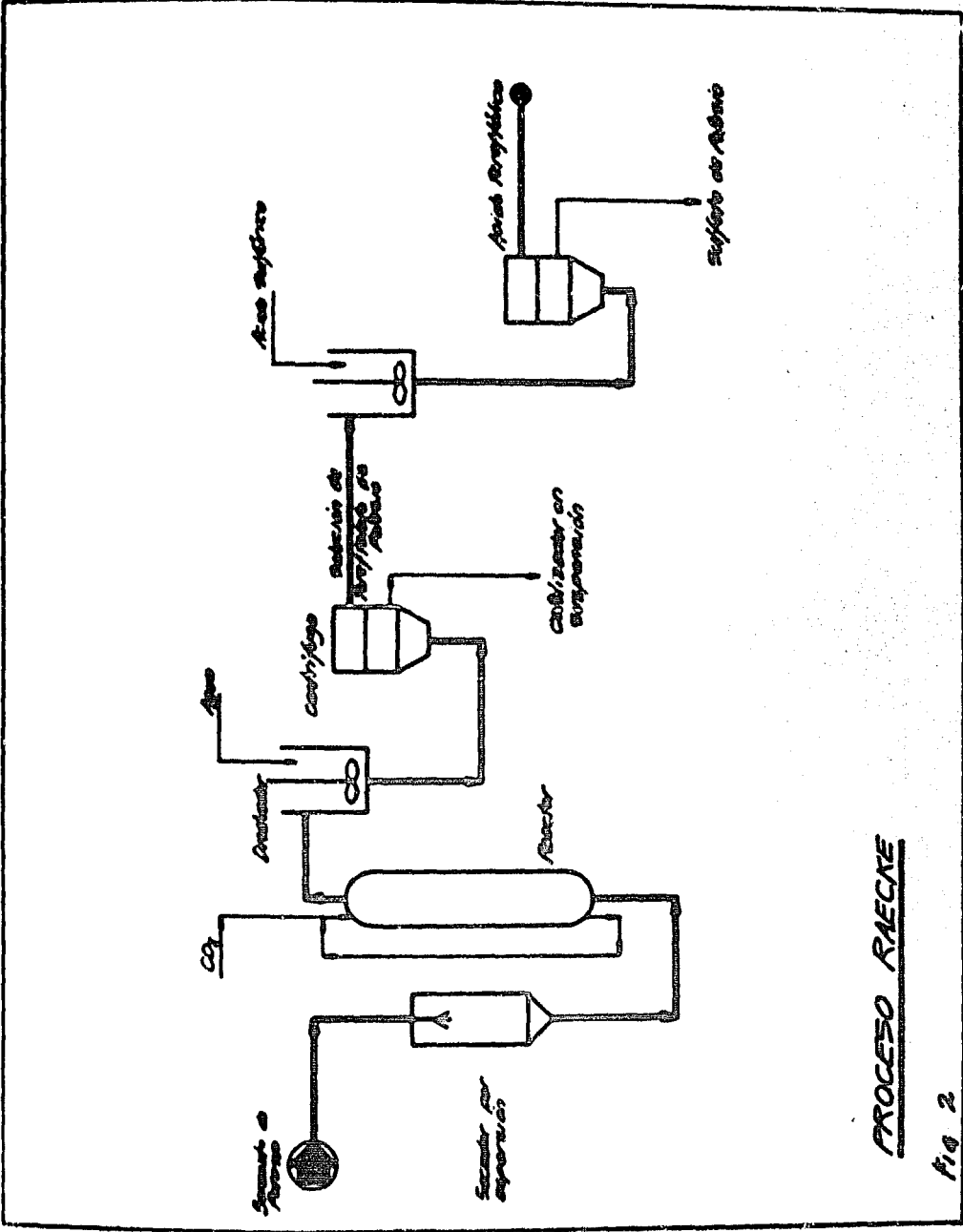
En este trabajo se escogió el proceso Bergbau debido a la disponibilidad en México de las materias primas, (tolueno, formaldehído, metanol y como agentes oxidantes ácido clorhídrico y ácido nítrico), pues aun cuando a simple vista el método más sencillo es el Katschmann, el empleo del p-xileno representaría un costo mayor pues en México sólo puede obtenerse la mezcla de xilenos. La separación de estos xilenos se efectúa por cristalización ya que debido a que sus puntos de ebullición son muy cercanos sería impráctica una separación por destilación. Además el o-xileno que se encuentra en mayor proporción que el p-xileno no tiene aplicación práctica.

Ahora bien, como el tolueno puede emplearse directamente tal y como se obtiene en la refinería y además partiendo de él se obtiene un ácido terftálico de alta calidad, se decidió el proceso Bergbau para hacer un estudio económico de la producción del DMT en México. Fig.4

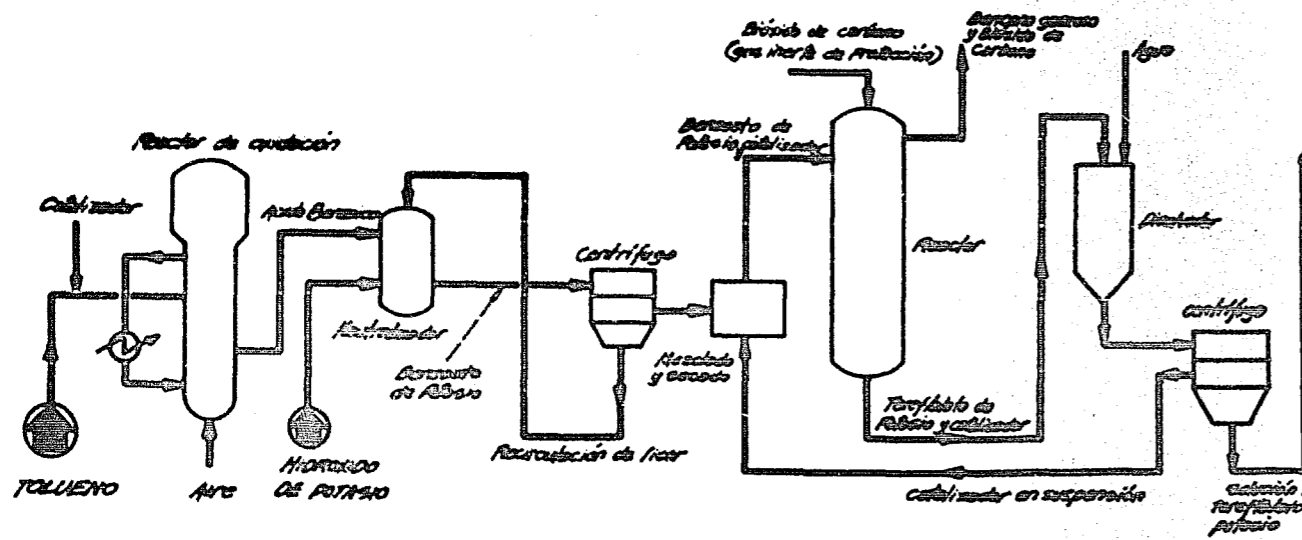


PROCESO MID-CENTURY

Fig. 1

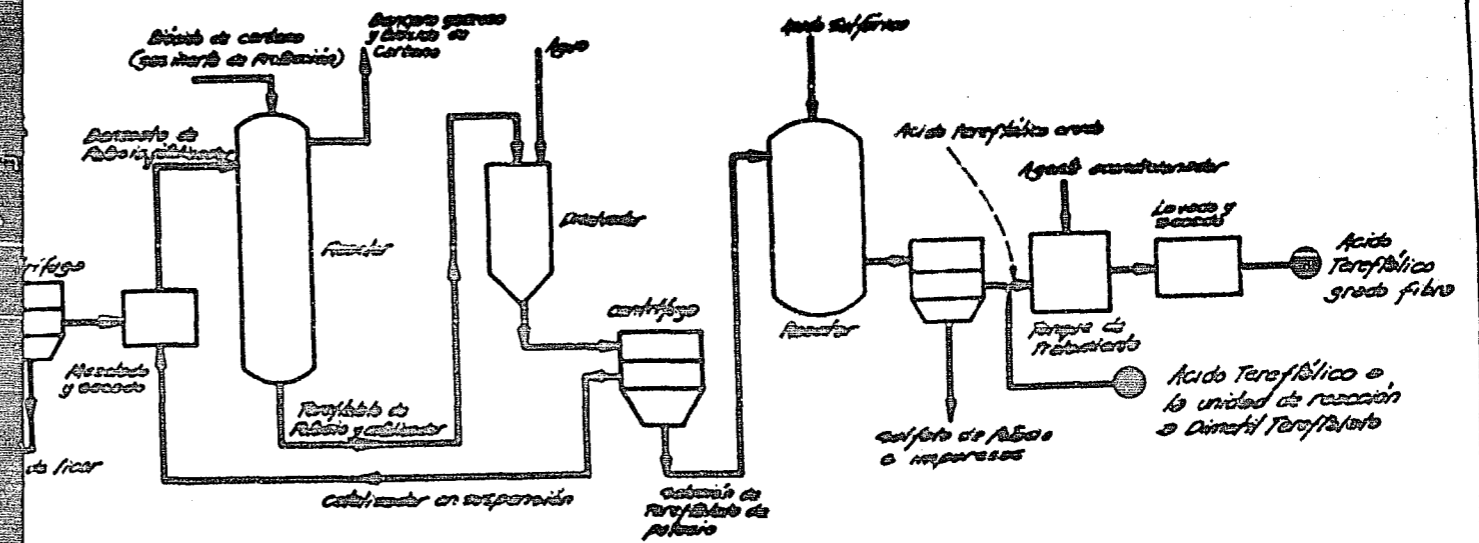


PROCESO RAECNE



PROCESO JAPONES PARA ACIDO TEREFTALICO PURO

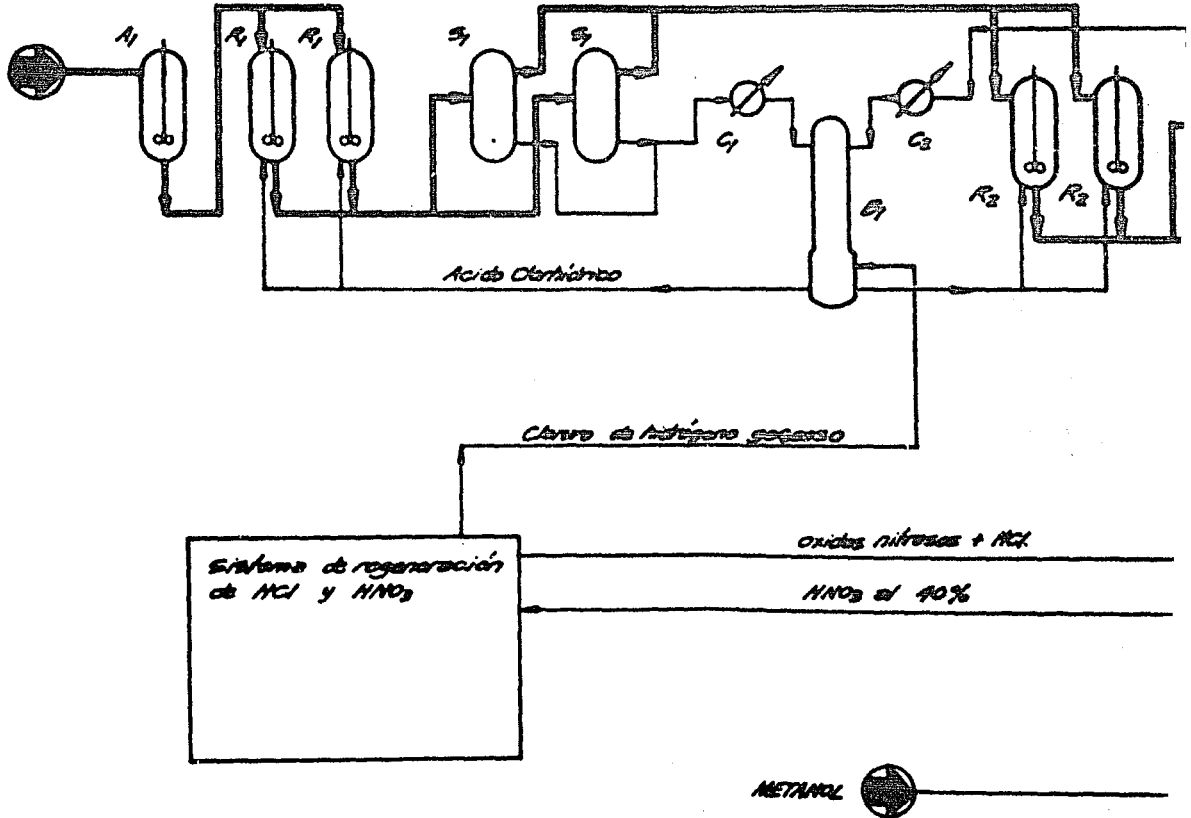
Fig 3



ACIDO TEREFTALICO PURO

PRIMER PASO
CLOROMETILACION

FORMALDEHIDO



PROCESO BERGHAU-FORSCHUNG PARA LA OBTENCION DEL DIMETIL TEREFITALA

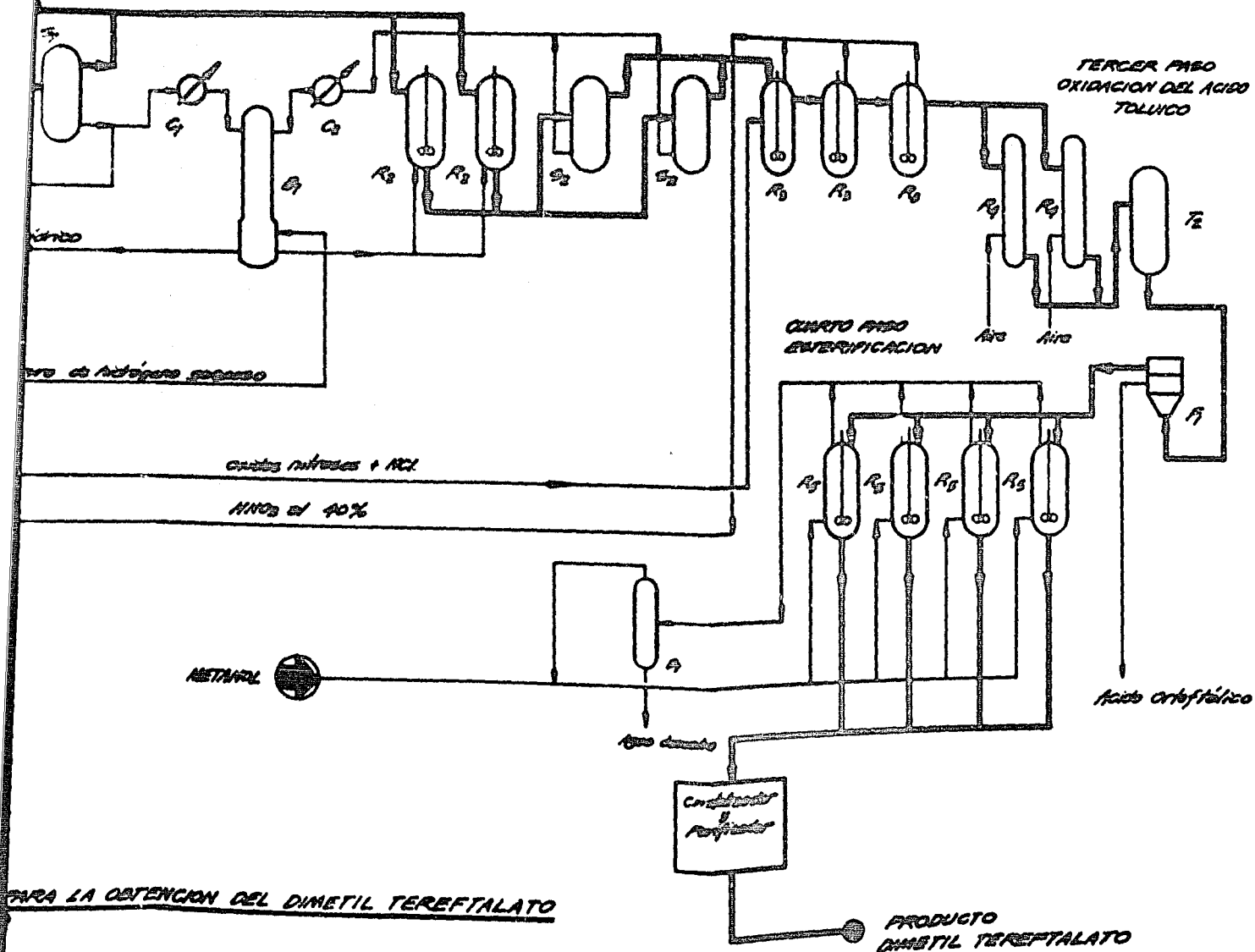
Fig 4

PRIMER PASO
CLOROMETILACION

SEGUNDO PASO
OXIDACION DEL CLOROMETIL TOLUENO

TERCER PASO
OXIDACION DEL ACIDO
TOLUICO

CUARTO PASO
ESTERIFICACION



III ESTIMACION DEL MERCADO.

La producción mundial de fibras sintéticas en 1965 sobrepasó los dos millones de toneladas métricas. Esto representa un 20% más que en 1964 y el doble de los 3 últimos años. Se estima que para 1970 la producción mundial se duplicará de nuevo. (41)

El mayor aumento dentro de las fibras sintéticas se debe a las fibras poliéster de las cuales la producción mundial aumentó en un 35% a un total de 455 000 ton.; las acrílicas aumentaron un 33% y las demás fibras menos del 20% (41)

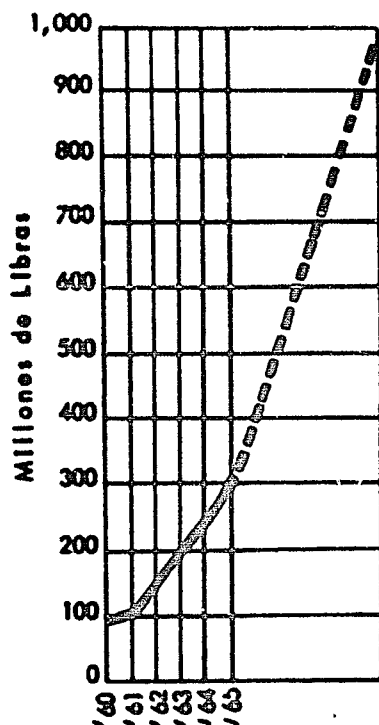


Fig. 5. Gráfica de demanda de fibra poliéster en Estados Unidos. (18)

En México se han concedido permisos para la producción de la fibra por vía petroquímica a la Empresa Celanese Mexicana, S. A. (29 de julio, -

1964) que tendrá una capacidad de producción nominal de 2750 ton/año y se localizará la planta en Toluca, Edo. de México; y a Poligrón de México, S. A., (28 de junio, 1962) cuya capacidad de producción nominal será de 5000 ton./año, en Monterrey, N.L.

Con base al consumo de fibra en México en 1964 el cual fué de 1,500 tons. y considerando que el porcentaje de incremento en la demanda de la fibra estará entre 25 y 30% (33) y la capacidad de las dos instalaciones proyectadas en México, (10) (11) se estima que el consumo de fibra poliéster en México en 1971 será de 8000 toneladas anuales. Teniendo en cuenta que 0.31 ton. de etilén-glicol más 0.86 ton. de tereftalato de dimetilo producen 1.0 ton. de fibra, (1) se concluyó según la Fig. 6 que la demanda de DMT en México para el año de 1971 sería aproximadamente de 6880 ton./año.

Con base en este dato se determinó la capacidad de la planta, con un margen de 5 años, para una producción de 7,000 ton. de DMT anuales.

Precio de venta.

No se tiene con seguridad el precio de venta de este producto en México, pues las compañías que lo manejan guardan este dato con cierta reserva, pero de acuerdo con informaciones del mercado en Estados Unidos y considerando los porcentajes permitidos sobre productos americanos puestos en México, se determinó un precio de venta de \$9.00/Kg. de producto.

GRAFICA DE DEMANDA DE FIBRA Y DE DMT.

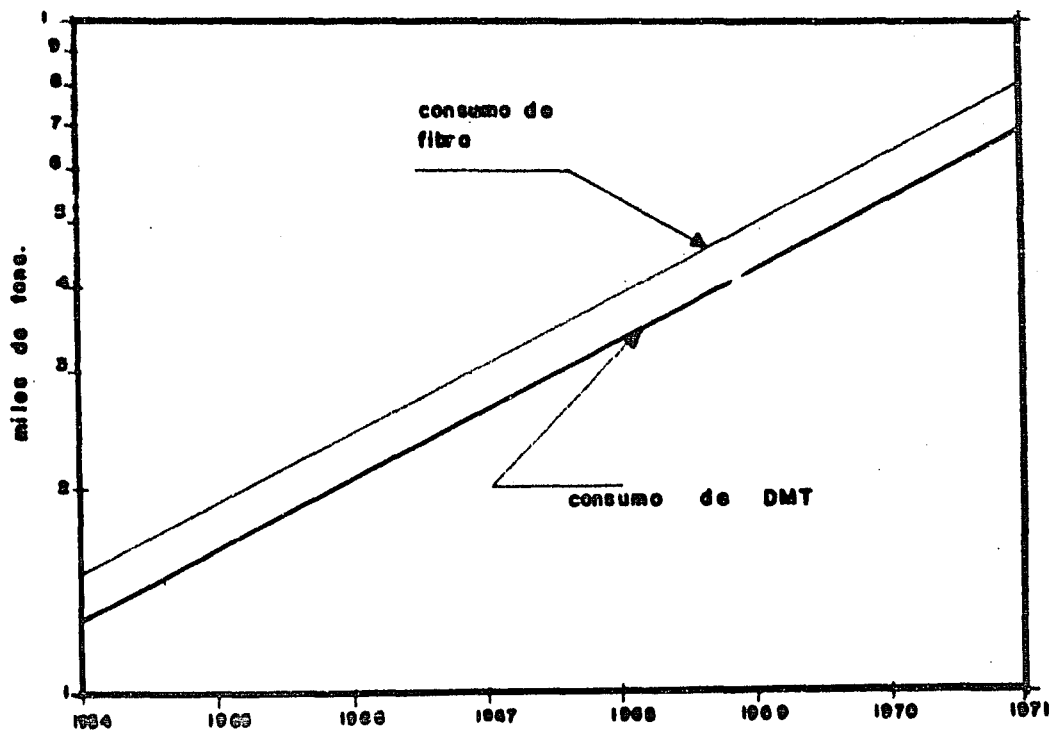


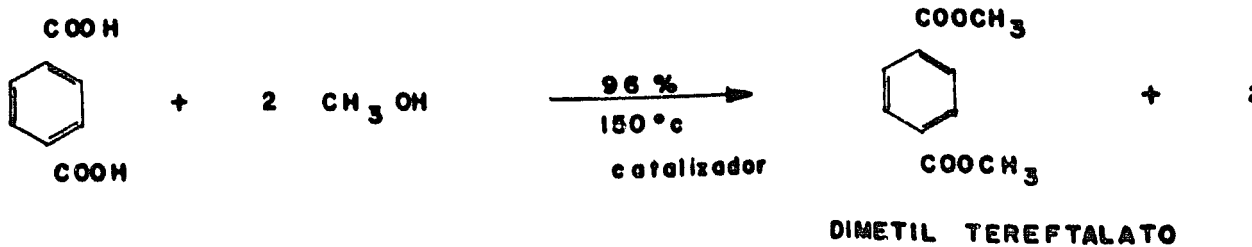
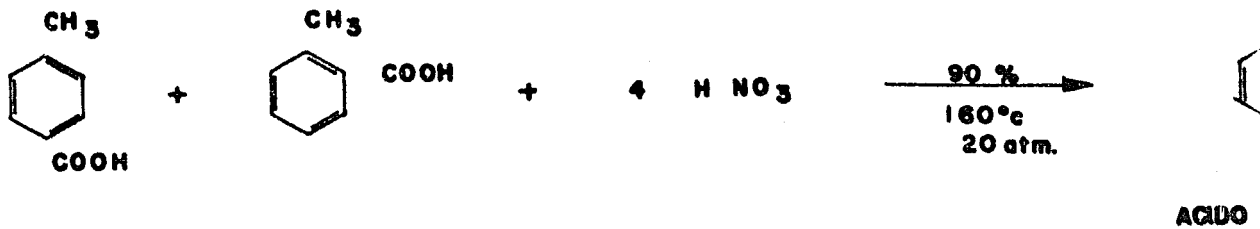
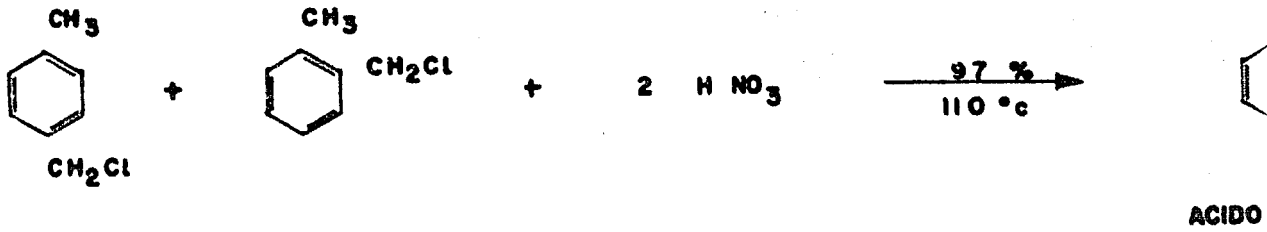
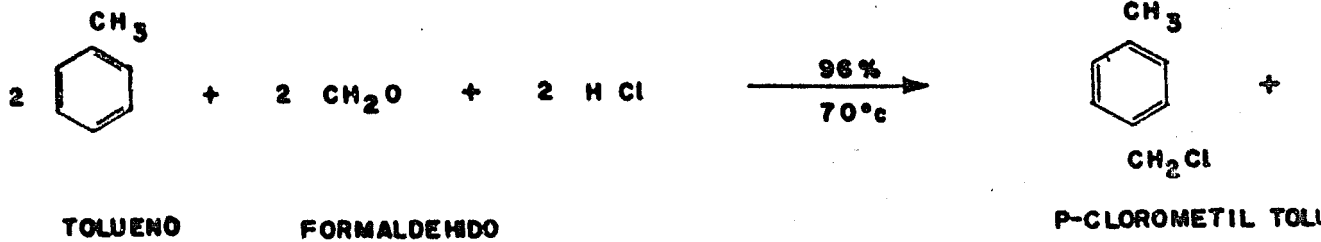
fig.6

IV BALANCES

"FASES BASICAS DEL PROCESO"

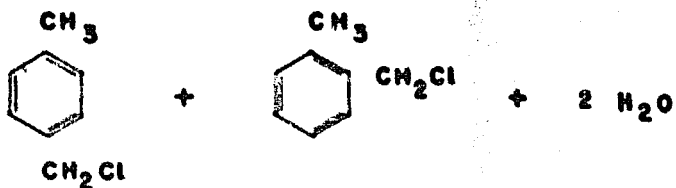
- 1. Clorometilación del Tolueno.**
- 2. Oxidación del cloro-metil tolueno.**
- 3. Oxidación del ácido toluico.**
- 4. Metilación del ácido tereftálico.**
- 5. Proceso de regeneración.**
- 6. Proceso de purificación del DMT.**

REACCIONES



REACCIONES

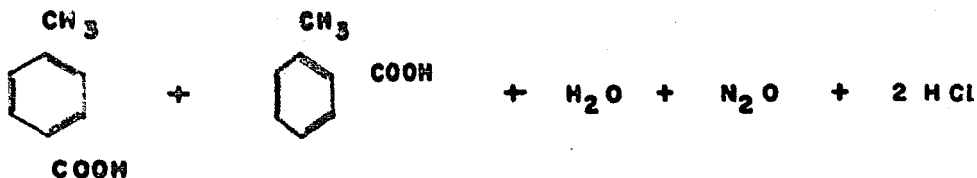
96%
70°C



P-CLOROMETIL TOLUENO O-CLOROMETIL TOLUENO

NO₃

97%
110°C

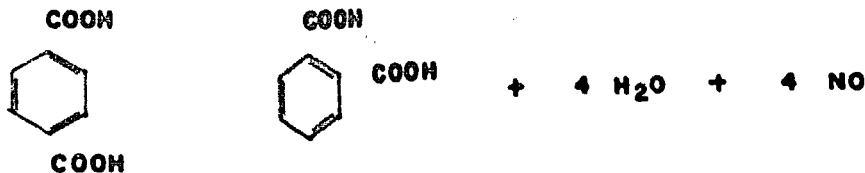


ACIDO P-TOLUICO

ACIDO O-TOLUICO

NO₃

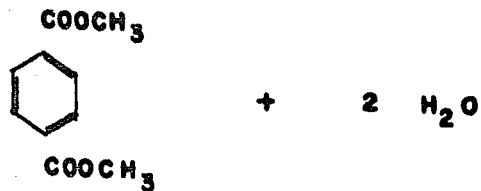
90%
160°C
20 atm.



ACIDO TEREFTALICO

ACIDO O-FTALICO

adior



DIMETIL TEREFTALATO

CLOROMETILACION DEL TOLUENO.

- a) Bases para el consumo de materiales.
- b) Cálculo del volumen del alimentador
- c) Balance de materia en el reactor R-1 y cálculo del volumen.
- d) Balance de calor en el reactor R-1
- e) Determinación del volumen del separador S-1
- f) Balance de calor del cambiador C-1 y cálculo del área de transmisión.
- g) Balance de materia en el reactor R-2 y cálculo de volumen.
- h) Balance de calor en el reactor R-2
- i) Determinación del volumen del separador S-2
- j) Balance de calor del cambiador C-2 y cálculo del área de transmisión.
- k) Balance de calor en el absorbedor B-1 y cálculo del área de transmisión.

a) Bases para el consumo de materiales.

Según los datos para el proceso dados en la literatura (40), el consumo de materiales para 1.0 ton. de DMT es:

1.0 ton tolueno	0.5 ton ácido clorhídrico.
0.365 ton formaldehído	0.375 ton metanol
0.47 ton ácido nítrico.	

Para la producción de 7000 ton anuales y considerando 300 días por año y 24 horas por día, los consumos de tolueno y formaldehído serán:

$$\text{Tolueno } \frac{7000}{300 \times 24} = 0.975 \text{ ton/hr.}$$

$$\text{Formaldehído } 0.365 \times 0.975 = 0.356 \text{ ton/hr}$$

b) Volumen del alimentador

Como el reactor R-1 se carga cada hora el tiempo que estará la mezcla tolueno-formaldehído será el suficiente para cada carga, esto es 1 hora.

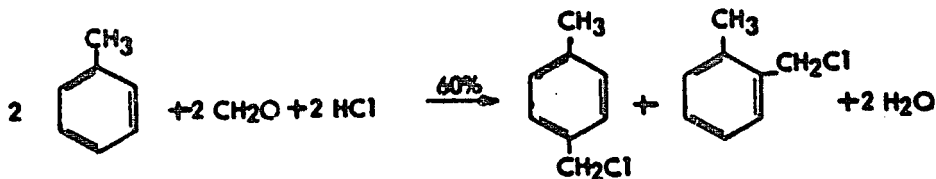
		Peso específico	Volumen
Tolueno	0.975 ton	0.866	$V = \frac{0.975 \times 2200}{0.866 \times 62.4} = 39.7 \text{ pie}^3$

Formaldehído	0.356 ton	0.815	$V = \frac{0.356 \times 2200}{0.815 \times 62.4} = 15.4 \text{ pie}^3$
--------------	-----------	-------	--

$$V \text{ total} = 39.7 + 15.4 = 55.1$$

$$\text{Volumen del alimentador} = 55.1 \text{ pie}^3$$

c) Balance de materia en el reactor R-1



Peso molecular del tolueno	92.13
Peso molecular del formaldehido	30.03
Peso molecular del HCl	36.47
Peso molecular del p-clorometil tolueno	140.62
Peso molecular del o-clorometil tolueno	140.62
Peso molecular del agua	18.01

Balance de clorometil tolueno.

$$\frac{140.62 \times 2}{92.13 \times 2} \times 0.975 \times 0.6 = 0.891 \text{ ton CMT}$$
$$0.891 \times 0.57 = 0.508 \text{ ton p- CMT}$$
$$0.891 \times 0.43 = 0.383 \text{ ton o- CMT}$$

Balance de ácido clorhídrico

$$0.891 \times \frac{2 (36.47)}{2 (140.62)} = 0.231 \text{ ton ácido clorhídrico.}$$

Balance de agua

$$0.891 \times \frac{2 (18.01)}{2 (140.62)} = 0.114 \text{ ton de agua}$$

Balance de formaldehido

$$0.891 \times \frac{2 (30.03)}{2 (140.62)} = 0.190 \text{ ton de formaldehido}$$

$$0.356 - 0.190 = 0.166 \text{ ton formaldehido en exceso}$$

$$0.975 \times 0.6 = 0.585 \text{ ton tolueno que reaccionaron}$$

$$0.975 - 0.585 = 0.390 \text{ ton tolueno en exceso}$$

Como el ácido clorhídrico empleado es de 35% de concentración:

$$\frac{0.231}{0.35} = 0.66 \text{ ton ácido 35\%}$$

$$0.660 - 0.231 = 0.429 \text{ ton de agua con el ácido}$$

$$0.429 + 0.114 = 0.543 \text{ ton de agua totales}$$

Para que la concentración del ácido no baje de 30% durante la operación, se emplean 4 partes en peso de ácido por cada parte de tolueno con que se inicie la operación.

$0.975 \times 4 = 3.9$ ton HCl 35%
 $3.90 - 0.66 = 3.24$ ton de HCl en exceso
 $3.24 \times 0.35 = 1.134$ ton en exceso de HCl 100%
 $3.24 - 1.134 = 2.106$ ton de agua.

HCl	H ₂ O
1.134	2.106
	+
	<u>0.543</u>
	2.649

$2.649 + 1.134 = 3.783$

$\frac{1.134}{3.783} \times 100 = 30\%$ El ácido resultante es de 30%
 3.783.

ENTRADAS		SALIDAS	
Tolueno	0.975 ton/hr	Tolueno	0.390 ton/hr
Formaldehído	0.356 ton/hr	Formaldehído	0.166 ton/hr
HCl 35%	3.900 ton/hr	HCl 30%	3.783 ton/hr
	<u>5.231</u>	p-CMT	0.508 ton/hr
		o-CMT	<u>0.383 ton/hr</u>
			5.230

Cálculo del volumen del reactor.

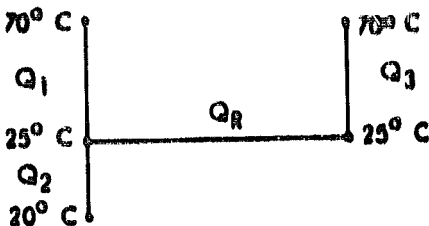
Tiempo de reacción: 1 hora

Peso específico

Tolueno	0.975 ton	0.866	$V = 39.7 \text{ pie}^3$
Formaldehído	0.356 ton	0.815	$V = 15.4 \text{ pie}^3$
HCl 35%	3.900 ton	1.1789	$V = 117.0 \text{ pie}^3$

Volumen total $39.7 + 15.4 + 117 = 172.1 \text{ pie}^3$
 (Suponiendo que no hay cambio de volumen al mezclar)

d) Balance de calor en el reactor R-1



Tolueno y formaldehído entran a 70°C provenientes del alimentador. El ácido entra a temperatura ambiente (20°C) y los productos se obtienen a 70°C .

$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_R$

Cálculo de Q_1

$$Q_1 = (n C_{Pm \text{ tolueno}} + n C_{Pm \text{ formaldehído}}) \quad (25-70)$$

$$C_{Pm \text{ tolueno}} = 26.80 \text{ cal/g mol } ^\circ\text{K}$$

$$C_{Pm \text{ formaldehído}} = 1.35 \text{ cal/g mol } ^\circ\text{K}$$

(estos valores se obtuvieron por el método de propiedades constitutivas). (3)

$$Q_1 = - \left(\frac{975,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{356,000}{30.03} \times 1.35 \right) \quad (45)$$

$$Q_1 = - 13.4 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_2

$$Q_2 = M C_p \quad (25 - 20)$$

$$M = 3,900,000 \text{ g}$$

$$C_{Pm} = 0.591 \text{ cal/ g } ^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = 3.9 \times 10^6 \times 0.591 \times 5$$

$$Q_2 = 11.55 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_3

$$Q_3 = (n C_{Pm \text{ o-CMT}} + n C_{Pm \text{ p-CMT}} + n C_{Pm \text{ tol.}} + n C_{Pm \text{ formalde.}} + M C_p \text{ HCl}) \quad (70-25)$$

$$C_{Pm \text{ o-CMT}} = 30.0 \text{ cal/ g mol } ^\circ\text{K}$$

$$C_{Pm \text{ p-CMT}} = 29.55 \text{ cal/g mol } ^\circ\text{K}$$

$$C_{PHCl \text{ 30\%}} = 0.645 \text{ cal/ g } ^\circ\text{C}$$

$$Q_3 = \frac{383,000}{140.62} \times 30.0 + \frac{503,000}{140.62} \times 29.55 + \frac{390,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{166,000}{30.03} \times 1.35 +$$

$$3,783,000 \times 0.645 \quad (45)$$

$$Q_3 = 114 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_R

$$Q_R = \sum n \Delta H f_p - \sum n \Delta H f_R$$

$\Delta H f$ tolueno	11,718	cal/g mol a 25°C
formaldehído	-28,290	cal/g mol a 25°C
HCl (aq.)	-39,850	cal/g mol a 25°C
Agua	-68,317.4	cal/g mol a 25°C
o-CMT	4,540	cal/g mol a 25°C
p-CMT	4,290	cal/g mol a 25°C

(estos valores se obtuvieron por propiedades constitutivas) (3)

$$\text{Moles que reaccionan } \frac{585,000}{92.13} = 6,320 \text{ g mol}$$

$$\sum n \Delta H f_p = (4,290 \times 0.57) + (4,540 \times 0.43) - 68,317.4 (6,320) = -404 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H f_R = (11,718 - 28,290 - 39,850) (6,320) = -356.6 \times 10^6$$

$$Q_R = (-404 \times 10^6) + (356.6 \times 10^6)$$

$$Q_R = -47.4 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (-13.6 + 11.55 + 114 - 47.4) 10^6$$

$$Q_T = 64.55 \times 10^6 \text{ cal}$$

Consumo de vapor

El vapor general utilizado es de 150°C (302°F)

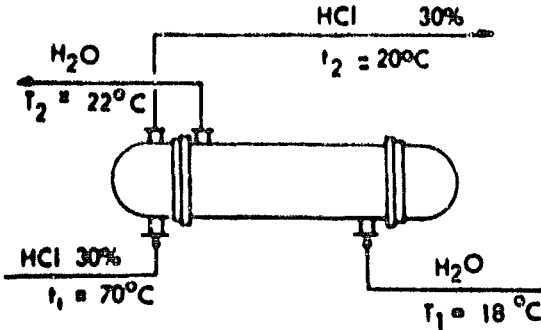
$$908.6 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} = 229,000 \frac{\text{cal}}{\text{lb}}$$

$$W \text{ lb vapor} = \frac{Q_T}{\lambda} = 64.55 \times 10^6 = 282 \text{ lb vapor/hr} = 0.128 \text{ ton vapor/hr}$$

e) Se supone que el separador S-1 tiene prácticamente el mismo volumen del reactor R-1

$$\text{Volumen del separador} = 172.1 \text{ pie}^3$$

f) Balance de calor en el cambiador C-1



Las temperaturas del agua se fijan arbitrariamente según las necesidades.

$$Q = w C_p \Delta T \quad C_p = 0.662 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$Q = 3,785,000 \times 0.662 (20 - 70)$$

$$Q = -125.3 \times 10^6 \text{ cal/hr}$$

El calor cedido por el ácido es el mismo absorbido por el agua; suponiendo el cambiador bien aislado, por tanto:

$$+125.3 \times 10^6 = w \text{ lb agua } C_p \Delta T$$

$$w = \frac{125.3 \times 10^6}{(22 - 18)} = 31.3 \text{ ton agua/hr.}$$

Cálculo del área de transmisión.

$$U = 250 \text{ BTU/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F} = 113,400 \frac{\text{cal}}{\text{hr } ^\circ\text{C pie}^2} \quad (9)$$

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{\log.}}$$

$$\Delta T_{\log.} = \frac{(70 - 22) - (20 - 18)}{\ln \frac{(70 - 22)}{(20 - 18)}} = 14.5$$

$$A = \frac{125.3 \times 10^6}{113,400 \times 14.5} = 76.2 \text{ pie}^2$$

g) Balance de materia en el reactor R-2

La reacción llega a un 96% de conversión; por tanto en este reactor se producirá la diferencia de 60% de conversión en el primer reactor a 96% en este segundo reactor.

Para 96% de conversión se tienen los siguientes balances:

Balance de clorometil tolueno

$$\frac{140.62 (2)}{92.13 (2)} \times 0.975 \times 0.96 = 1.428 \text{ ton CMT}$$

0.814 p-CMT
0.614 o-CMT

Balance de agua.

$$1.428 \times \frac{18.01 (2)}{140.62 (2)} = 0.1825 \text{ ton agua}$$

Balance de ácido clorhídrico.

$$1.428 \times \frac{36.47 (2)}{140.62 (2)} = 0.37 \text{ ton ácido clorhídrico.}$$

Balance de formaldehído.

$$1.428 \times \frac{30.03 (2)}{140.62 (2)} = 0.305 \text{ ton formaldehído}$$

$$0.356 - 0.305 = 0.051 \text{ ton de formaldehído en exceso}$$

$$0.975 \times 0.96 = 0.936 \text{ ton totales de tolueno que reaccionaron}$$

$$0.975 - 0.936 = 0.039 \text{ ton de tolueno en exceso.}$$

Como el ácido clorhídrico empleado es de 35% de concentración:

$$\frac{0.139}{0.35} = 0.397 \text{ ton ácido 35\%}$$

$$0.397 - 0.139 = 0.258 \text{ ton de agua con el ácido}$$

$$0.258 + 0.0685 = 0.3265 \text{ ton de agua totales}$$

La relación ácido tolueno más adecuada para que la concentración del ácido no baje de 30% durante la reacción es 6:1, por tanto:

$$0.390 \times 6 = 2.34 \text{ ton HCl 35\%}$$

$$2.34 - 0.397 = 1.943 \text{ ton de HCl en exceso}$$

$$1.943 \times 0.35 = 0.681 \text{ ton en exceso de HCl 100\%}$$

$$1.943 - 0.681 = 1.262 \text{ ton agua}$$

HCl		Agua
0.681	+	1.2620
		<u>0.3265</u>
		1.5885

$$1.5885 + 0.681 = 2.2695$$

$$\frac{0.681 \times 100}{2.2695} = 30\%$$

El ácido resultante es de 30%.

Según lo anterior si la relación ácido-tolueno es 6:1, la concentración del ácido llegará a 30% que es la concentración mínima aconsejada para este proceso. Debe considerarse que el ácido sobrante no se pierda sino que se recupere y concentra para emplearlo de nuevo durante el proceso. Además con esta relación tanto el ácido del reactor R-1 como el del R-2, que descargan en un mismo absorbedor, son de la misma concentración.

ENTRADAS		SALIDAS	
Tolueno	0.390 ton/hr	Tolueno	0.039 ton/hr
Formaldehido	0.166 ton/hr	Formaldehido	0.051 ton/hr
HCl 35%	2.340 ton/hr	HCl 30%	2.269 ton/hr
p- CMT	0.508 ton/hr	p- CMT	0.814 ton/hr
o- CMT	<u>0.383 ton/hr</u>	o- CMT	<u>0.614 ton/hr</u>
	3.787 ton/hr		3.787 ton/hr

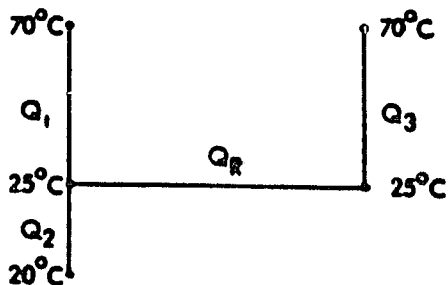
Cálculo del volumen del reactor.

Tiempo de reacción: 1 hora.

Peso específico

Tolueno	0.390 ton	0.866	V = 15.9 pie ³
Formaldehido	0.166 ton	0.815	V = 7.14 pie ³
HCl 35%	2.340 ton	1.1789	V = 70.0 pie ³
p - CMT	0.508 ton	1.064	V = 16.83 pie ³
o - CMT	0.383 ton	1.064	V = 12.69 pie ³
Volumen total	= 15.9 + 7.14 + 70.0 + 16.83 + 12.69 = 122.56 pie ³		

h) Balance de calor en el reactor R-2



Tolueno, formaldehído, p-clorometil tolueno y o-clorometil tolueno vienen del separador S-1 a 70°C. El ácido clorhídrico entra a 20°C y los productos se obtienen a 70°C

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_R$$

Cálculo de Q_1

$$Q_1 = (n C_{p_{\text{tolueno}}} + n C_{p_{\text{formaldehído}}} + n C_{p_{\text{p-CMT}}} + n C_{p_{\text{o-CMT}}}) (25 - 70)$$

$$Q_1 = \left(\frac{390\,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{166\,000}{30.03} \times 1.35 + \frac{508\,000}{140.62} \times 29.55 + \frac{383\,000}{140.62} \times 30.8 \right) (45)$$

$$Q_1 = -14.0 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_2

$$Q_2 = M C_p (25 - 20) \quad M = 2,340,000 \text{ g.} \quad C_p = 0.591 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = 2,340,000 \times 0.591 \times 5$$

$$Q_2 = 6.92 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_3

$$Q_3 = (n C_{p_{\text{tolueno}}} + n C_{p_{\text{formaldehído}}} + n C_{p_{\text{p-CMT}}} + n C_{p_{\text{o-CMT}}})$$

$$+ M C_p \text{ HCl} (70 - 25)$$

$$Q_3 = \frac{39,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{51,000}{30.03} \times 1.35 + \frac{814,000}{140.62} \times 29.55 + \frac{614,000}{140.62} \times 30.8 + 2,269,000 \times 0.645 \quad (45)$$

$$Q_3 = 80.0 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_R

$$Q_R = \sum n \Delta H_{fp} - \sum n \Delta H_{fr}$$

$$\text{Moles que reaccionan} \quad \frac{351,000}{92.13} = 3,820 \text{ g mol}$$

$$\sum n \Delta H_{fp} = [(4,290 \times 0.57) + (4,540 \times 0.43) - 68,317.4] (3,820) = 244 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H_{fr} = (11,718 - 28,290 - 39,650) (3,820) = 215 \times 10^6$$

$$Q_R = (-244 \times 10^6) + (215 \times 10^6)$$

$$Q_R = -29.0 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (-14.0 + 6.92 + 80.0 - 29.0) 10^6$$

$$Q_T = 43.92 \times 10^6 \text{ cal}$$

Consumo de vapor:

$$Q \text{ lb vapor} = \frac{Q_T}{\lambda} = \frac{43.01 \times 10^6}{0.229 \times 10^6} = 192 \text{ lb vapor/hr.} = 0.0871 \text{ ton vapor/hr.}$$

i) Determinación del volumen del separador S - 2.

El separador S-2 se considera prácticamente del mismo tamaño del reactor R - 2.

Volumen del separador: 122.56 pie³

j) Balance de calor en el cambiador C-2

Lo único que varía en este cambiador respecto al cambiador C-1 es la cantidad de ácido alimentado, por tanto:

$$Q = w C_o \Delta T$$

$$Q = 2,269,000 \times 0.662 (20 - 70) = -75.14 \times 10^6 \text{ cal/hr.}$$

Para calcular la cantidad de agua circulada:

$$+ 75.14 \times 10^6 = w \text{ lb de agua } C_o \Delta T$$

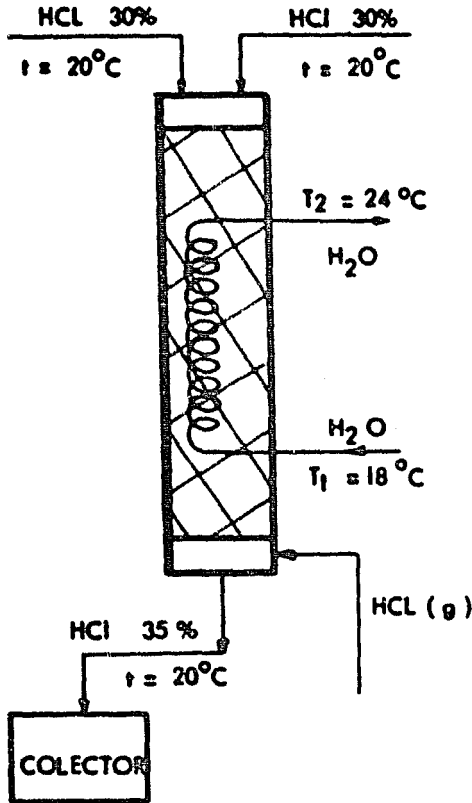
$$w = \frac{75.14 \times 10^6}{(22 - 18)} = 18.785 \text{ ton de agua/hr.}$$

Cálculo del área de transmisión:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T \log}$$

$$A = \frac{75.14 \times 10^6}{14.5 \times 113,400} = 45.7 \text{ pie}^2$$

k) Balance de calor en el absorbedor B - 1



No se calcula como un absorbedor, - sino como un cambiador de calor ya que el fenómeno que rige el proceso no es la transferencia de masa sino la transferencia de calor que debe -- mantenerse por la absorción fuerte -- mente exotérmica.

Total del ácido 30% alimentado: ---
 $3.785 + 2.269 = 6.054 \text{ ton/hr.}$
 4.238 ton agua

6.054 ton HCl 30%

1.816 ton HCl

Para que el ácido se concentre a 35%

4.238 — 65%

$X = 6.521$

X — 100%

$6.521 - 4.238 = 2.283$

$2.283 - 1.816 = 0.467$

Se necesitan 0.467 ton/hr de HCl gas.

Cálculo del volumen del tanque colector T - 1.

HCl 35%	6.521 ton.	Peso específico 1.1789	$V = 196 \text{ pie}^3$
---------	------------	---------------------------	-------------------------

El balance de calor se efectuó por el método de entalpías:

H_1 HCl 30% a 70°C = 63 cal/ g

H_2 HCl 35% a 70°C = 75 cal/ g

$H_1 = 63 \times 6.054 \times 10^6 = 381.5 \times 10^6 \text{ cal}$

$H_2 = 75 \times 6.521 \times 10^6 = 489.0 \times 10^6 \text{ cal}$

$$\Delta H = H_1 - H_2 = (489.0 - 381.5) 10^6$$

$$\Delta H = 107.5 \times 10^6 \text{ cal}$$

El calor que absorbe un cuerpo calentado a presión constante, sin que cambie el estado de agregación, es igual a su cambio de entalpia, de donde:

$$Q = 107.5 \times 10^6 \text{ cal} = w C_p \Delta T$$

Para que el ácido se obtenga con una temperatura de 20°C, el calor generado se disipa por medio del agua de enfriamiento. Existen en el mercado absorbedores del tipo deseado, construidos con tubos de Karbate y de Impervite. De publicaciones de fabricantes de absorbedores se requieren de 50 a 80 galones por minuto de agua de enfriamiento en contracorriente a la película descendente del producto. En base a esto se escogió una unidad cuyo sistema de enfriamiento utiliza 80 galones por minuto. Por tanto si la temperatura del agua de entrada es de 18°C, la temperatura del agua de salida será:

$$80 \text{ GPM} = 18.168 \text{ ton de agua a } 18^\circ\text{C}$$

$$107.5 \times 10^6 = 18.168 \times 1 (t_2 - 18)$$

$$t_2 = \frac{107.5}{18.168} \times \frac{10^6}{10^6} + 18 = 24^\circ\text{C}$$

Cálculo del área de transmisión.

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{\log}} \quad U = 250 \text{ BTU/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F} = 113,400 \text{ cal/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{\log} = \frac{(24-20) - (20-18)}{\text{Ln} \left(\frac{24-20}{20-18} \right)} = 2.88$$

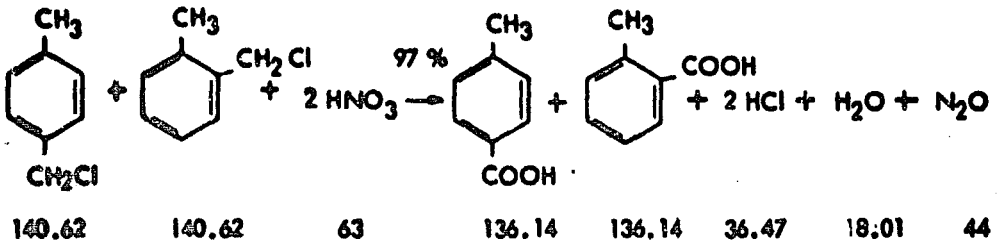
$$A = \frac{107.5 \times 10^6}{113,400 \times 2.88} = 373 \text{ pie}^2$$

2. Oxidación del clorometil tolueno

a) Balance de materia y cálculo del volumen del reactor R - 3

b) Balance de calor

a) Balance de materia en el reactor R - 3



Balance de ácido p-tolúico

$$\frac{136.14 \times 0.97}{140.62} \times 0.814 = 0.765 \text{ ton ácido p-tolúico}$$

Balance de ácido o-tolúico

$$\frac{136.14 \times 0.97}{140.62} \times 0.614 = 0.577 \text{ ton ácido o-tolúico}$$

Balance de ácido nítrico

$$\frac{1.428 \times 0.97}{2 \times 140.62} \times 2 (63) = 0.621 \text{ ton ácido nítrico}$$

Balance de ácido clorhídrico

$$\frac{1.428 \times 0.97}{2 \times 140.62} \times 2 (36.47) = 0.359 \text{ ton ácido clorhídrico}$$

Balance de agua

$$\frac{1.428 \times 0.97}{1 \times 140.62} \times 18.01 = 0.0887 \text{ ton agua}$$

Balace de N_2O

$$\frac{1.428 \times 0.97}{2 \times 140.62} \times 44 = 0.217 \text{ ton de } N_2O$$

Para efectuar óptimamente la reacción anterior se emplea un exceso de ácido nítrico, en relación de 9 partes de ácido por una parte de clorometil tolueno. El ácido nítrico es de 45% de concentración. Además se ha visto que la reducción del ácido nítrico a nitrógeno durante la oxidación puede ser prácticamente reducida o suprimida, sin afectar o retardar la reacción, pasando aire a través de la mezcla durante la reacción.

El aire se introduce por la parte inferior del reactor de modo que pase a través de la mezcla reaccionante en forma de pequeñas burbujas.

Esta reacción dura 2.00 hrs., por lo cual se emplea una serie de tres reactores de características iguales con el fin de que el proceso sea continuo.

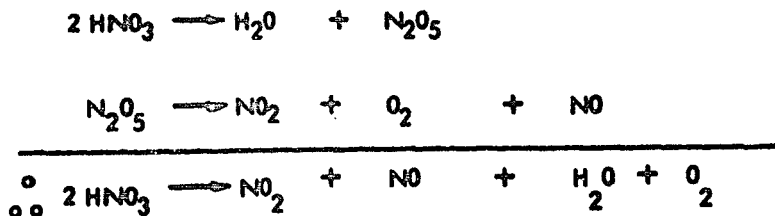
$$1.428 \times 9 = 12.852 \text{ ton } HNO_3 \text{ 45\%}$$

$$5.8 \text{ ton de } HNO_3$$

$$7.05 \text{ ton de } H_2O$$

$$5.8 - 0.621 = 5.179 \text{ ton de } HNO_3 \text{ en exceso.}$$

El ácido nítrico se descompone según la reacción:



Balace de materia en esta última reacción:

Balace de NO_2

$$\frac{5,179}{2 (63.02)} \times 46.01 = 1.886 \text{ ton } \text{NO}_2$$

Balace de H_2O

$$\frac{5,179}{126.04} \times 18.01 = 0.74 \text{ ton } \text{H}_2\text{O}$$

Balace de NO

$$\frac{5,179}{126.04} \times 30.01 = 1.240 \text{ ton de } \text{NO}$$

Balace de O_2

$$\frac{5,179}{126.04} \times 32 = 1.315 \text{ ton de } \text{O}_2$$

ENTRADAS

p-clorametil tolueno	0.614 ton / hr.
o-clorametil tolueno	0.614 ton / hr.
HNO_3 45%	12.652 ton / hr.
Tolueno	0.039 ton/hr.
Formaldehido	$\frac{0.051 \text{ ton/hr.}}{14.370}$

SALIDAS

ácido p-tolúico	0.765 ton/hr.
ácido o-tolúico	0.577 ton/hr.
HCl	0.359 ton/hr.
N_2O	0.217 ton/hr.
H_2O	7.879 ton/hr.
NO_2	1.886 ton/hr.
NO	1.240 ton/hr.
O_2	1.315 ton/hr.
p-clorametil tolueno	0.024 ton/hr.
o-clorametil tolueno	0.018 ton/hr.
tolueno	0.039 ton/hr.
formaldehido	$\frac{0.051 \text{ ton/hr.}}{14.370}$

El aire introducido por la parte inferior del reactor escapa por arriba - arrastrando todos los gases producidos incluyendo el tolueno y el formaldehido que a la temperatura a la que se trabaja pasan al estado gaseoso. Estos gases se mandan a regeneración para que una vez separados y en forma adecuada vuelven a entrar en el proceso.

Cálculo del volumen del reactor.

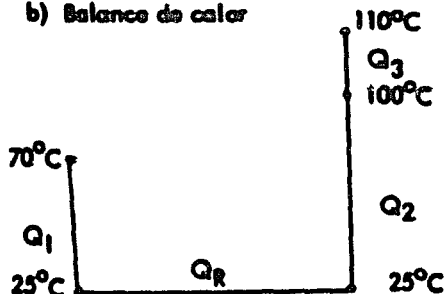
Tiempo de reacción: 2 horas.

Peso específico

p-clorometil tolueno	0.614 ton.	1.064	$V = 26.9 \text{ pie}^3$
o-clorometil tolueno	0.614 ton.	1.064	$V = 20.3 \text{ pie}^3$
HNO_3 45%	12.652 ton.	1.2732	$V = 326.0 \text{ pie}^3$
Tolueno	0.039 ton.	0.866	$V = 1.58 \text{ pie}^3$
Formaldehído	0.051 ton.	0.815	$V = 2.2 \text{ pie}^3$
Volumen total = 26.9 + 20.3 + 326.0 + 1.58 + 2.2 = 376.98			

Vol. del reactor = 377 pie^3

b) Balance de calor



$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_{RA} + Q_{RB}$$

- A. Reacción de oxidación del cloro-metil tolueno.
- B. Reacción de descomposición del ácido nítrico.

Cálculo de Q_1

$$Q_1 = (n_{Cp_m p-CMT} + n_{Cp_m o-CMT} + M_{Cp_{HNO_3}} + n_{Cp_m \text{ tolueno}} + n_{Cp_m \text{ formaldehído}}) \quad (25 - 70)$$

$$Q_1 = - \frac{814,000}{140.62} \times 29.55 - \frac{614,000}{140.62} \times 30.8 + 12.852 \times 10^6 \times 0.662 + \frac{39,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{51,000}{30.03} \times 1.35 \quad (45)$$

$$Q_1 = - 397 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_2

$$Q_2 = (n_{Cp_m \text{ ác. p-tolúico}} + n_{Cp_m \text{ ác. o-tolúico}} + n_{Cp_m HCl} + n_{Cp_{N_2}} + M_{Cp_{H_2O}} + n_{Cp_{m NO_2}} + n_{Cp_{m NO}} + n_{Cp_{m O_2}} + n_{Cp_m p-CMT} + n_{Cp_m o-CMT} + n_{Cp_m \text{ tolueno}} + n_{Cp_m \text{ formaldehído}}) \quad (100 - 25)$$

$$Q_2 = \frac{765,000}{136.14} \times 38.88 + \frac{577,000}{136.14} \times 40.17 + \frac{359,000}{36.47} \times 7.272 + \frac{217,000}{44} \times 7.095 + 7.879 \times 10^6 + \frac{1,886,000}{46.01} \times 7.095 + \frac{1,240,000}{30.01} \times 7.095 + \frac{1,315,000}{32} \times 7.03 + \frac{24,000}{140.62} \times 29.35 + \frac{18,000}{140.62} \times 30.8 + \frac{39,000}{92.13} \times 26.8 + \frac{51,000}{30.03} \times 1.35 \quad (75)$$

$$Q_2 = 696 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_3

$$Q_3 = Q_{\text{productos de 100 a 110}^\circ\text{C}} + \lambda_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{H}_2\text{O de 100 a 110}^\circ\text{C}}$$

$Q_{\text{Prod.}}$ es igual a Q_2 en lo que únicamente se varía ΔT que en lugar de ser 75 es $\Delta T = 10$. Además dentro del paréntesis ya no se considera el término $M C_p \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Por lo tanto } Q_{\text{Prod.}} = 14.183 \times 10^6 \text{ cal.}$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O a 110}^\circ\text{C}} = 938.8 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} = 510 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

$$Q_{\text{vaporización}} = 520 \times 7.879 \times 10^6 = 4090 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O de 100 a 110}^\circ\text{C}} = 7,879,000 \times 0.45 (110-100) = 35.5 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_3 = (14.183 + 4,090 + 35.5) \times 10^6$$

$$Q_3 = 4,139.7 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_{RA}

$$Q_{RA} = \sum n \Delta H_{f_p} - \sum n \Delta H_{f_R}$$

$$\Delta H_f \text{ 'p-clorometil tolueno } 4,290 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{'o-clorometil tolueno } 4,540 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ aq. } - 49,210 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{'ácido o-tolúico } - 82,460 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{'ácido p-tolúico } - 82,710 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{HCl gas } - 22,063 \text{ cal/g mol}$$

H ₂ O gas	- 57,797.9 cal/g mol
N ₂ O	19,550 cal/g mol
NO ₂	7,960 cal/g mol
NO	21,600 cal/g mol
O ₂	0 cal/g mol

Moles que reaccionan: 9,870 g mol

se obtuvieron por propiedades constitutivas. (3)

$$\sum n \Delta H f_p = [(-82,460 \times 0.43) - (82,710 \times 0.57) - 22,063 - (57,797.9 \times 0.5) + 19,550] (9,870)$$

$$\sum n \Delta H f_p = -1,220 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$\sum n \Delta H f_p = [(4,290 \times 0.57) + (4,540 \times 0.43) - 49,210] (9,870)$$

$$\sum n \Delta H f_R = -442 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_{R_A} = (-1,220 \times 10^6) + (442 \times 10^6)$$

$$Q_{R_A} = -778 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_{R_B}

Moles que reaccionan: 41,000 g mol.

$$\sum n \Delta H f_p = (7,690 + 21,000 - 57,797.9) 41,000$$

$$\sum n \Delta H f_p = -1,160 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$\sum n \Delta H f_R = (- 49,210 \times 2) 41,000$$

$$\sum n \Delta H f_R = - 4,040 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_{R_B} = (- 1,160 \times 10^6) + (4,040 \times 10^6)$$

$$Q_{R_B} = 2,880 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (- 397 + 969 + 4,140 - 778 + 2,680) 10^6$$

$$Q_T = 6,541 \times 10^6 \text{ cal}$$

Consumo de vapor:

$$w \text{ lb de vapor} = \frac{Q_T}{\lambda} = \frac{6,541 \times 10^6}{0.229 \times 10^3} = 28,600 \text{ lb vapor/hr}$$

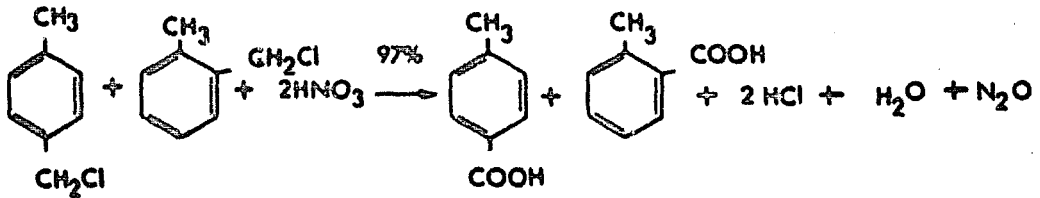
$$W = 13 \text{ ton de vapor/hora}$$

3.- Oxidación del ácido toluico.

- a) Balance de materia y cálculo del volumen del reactor R-4
- b) Balance de calor
- c) Determinación de la capacidad de la centrífuga F - 1

a) Balance de materia en el reactor R-4

Se supone que a la temperatura y presión a que se trabaja este reactor (160°C y 20 atmósferas), el para y el orto clorometil tolueno que no reaccionaron en el reactor anterior son aquí oxidados en igual proporción que en la reacción inicial. Esto se facilita también debido al exceso de ácido nítrico presente.



140.62 120.62 63 136.14 136.14 36.47 18.01 44

Se parte de: 0.024 ton p-CMT

= 0.042 ton

0.016 ton o-CMT

Balance de ácido p-tolúico

$$\frac{136.14 \times 0.97}{140.62} \times 0.024 = 0.0226 \text{ ton de ácido p-tolúico}$$

Balance de ácido o-tolúico

$$\frac{136.14 \times 0.97}{140.62} \times 0.016 = 0.017 \text{ ton de ácido o-tolúico}$$

Balance de ácido nítrico

$$\frac{0.042 \times 0.97}{2 (140.62)} \times 2 \times 63 = 0.0182 \text{ ton de HNO}_3$$

Balance de ácido clorhídrico

$$\frac{0.042 \times 0.97}{2 (140.62)} \times 2 \times 36.47 = 0.01055 \text{ ton de HCl}$$

Balace de agua

$$\frac{0.042 \times 0.97}{2 (140.62)} \times 18.01 = 0.0026 \text{ ton de H}_2\text{O}$$

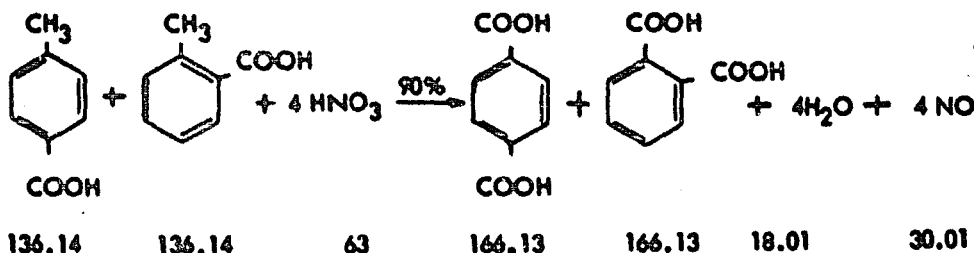
Balace de N₂O

$$\frac{0.042 \times 0.97}{2 (140.62)} \times 44 = 0.0054 \text{ ton de N}_2\text{O}$$

$$0.024 - 0.0226 = 0.0014 \text{ ton de p-CMT sin reaccionar}$$

$$0.018 - 0.0170 = 0.0010 \text{ ton de o-CMT sin reaccionar}$$

La reacción principal en el reactor es:



Balace de ácido tereftálico

$$\frac{166.13 \times 0.9}{136.14} \times 0.7876 = 0.865 \text{ ton}$$

Balace de ácido o-ftálico

$$\frac{166.13 \times 0.9}{136.14} \times 0.5490 = 0.654 \text{ ton}$$

Balace de HNO₃

$$\frac{1.3916 \times 0.9}{2 (136.14)} \times 4 (63) = 1.155 \text{ ton}$$

Balace de agua

$$\frac{1.3916 \times 0.9}{2 (136.14)} \times 4 (18.01) = 0.330 \text{ ton}$$

Balace de NO

$$\frac{1.3916 \times 0.9}{2 (136.14)} \times 4 (30.01) = 0.550 \text{ ton}$$

La relación de ácido nítrico a ácido tolúico es de 6 : 1

$$1.3816 \times 6 = 8.2896 \text{ ton de } \text{HNO}_3 \text{ 32\%}$$

$$2.65 \text{ ton } \text{HNO}_3$$

$$5.64 \text{ ton } \text{H}_2\text{O}$$

$$2.65 - 1.155 = 1.495 \text{ ton de } \text{HNO}_3 \text{ en exceso.}$$

Parte de este exceso es el que reacciona con el p-CMT y con el o-CMT.

$$\text{Por tanto: } 1.495 - 0.0182 = 1.4768 \text{ ton reales de exceso de } \text{HNO}_3$$

	ENTRADAS		SALIDAS
p-CMT	0.024 ton / hr.	Acido tereftálico	0.865 ton / hr.
o-CMT	0.018 ton / hr.	Acido o-ftálico	0.654 ton / hr.
Acido p-tolúico	0.765 ton / hr.	H ₂ O	5.9726 ton/hr.
Acido o-tolúico	0.577 ton / hr.	HNO ₃	1.4768 ton/hr.
HNO ₃ 32%	8.290 ton / hr.	NO	0.550 ton/hr.
	9.674 ton / hr.	HCl	0.0105 ton/hr.
		N ₂ O	0.0064 ton/hr.
		p-CMT	0.0014 ton/hr.
		o-CMT	0.0010 ton/hr.
		ác. p-tolúico	0.0786 ton/hr.
		ác. o-tolúico	0.0588 ton/hr.
			9.6751 ton/hr.

Cálculo del volumen del reactor.

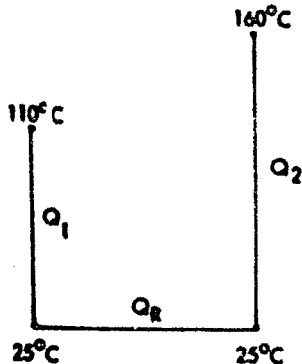
Tiempo de reacción: 1 hora

		Peso específico	
p-CMT	0.024 ton	1.064	V = 7.92 pie ³
o-CMT	0.018 ton	1.064	V = 5.94 pie ³
ác. p-tolúico	0.765 ton	1.062	V = 25.4 pie ³
ác. o-tolúico	0.577 ton	1.062	V = 19.1 pie ³
HNO ₃ 32%	0.290 ton	1.1696	V = 245.0 pie ³

Volumen total: 7.92 + 5.94 + 25.4 + 19.1 + 245 = 303.36

Volumen del reactor = 304 pie³

b) Balance de calor



$$(\Delta H_R)_{T,P} = - \sum_R \frac{H^o - H}{T_c} T_c +$$

$$(\Delta H_R)_{T,P_0} + \sum_P \frac{H^o - H}{T_c} T_c$$

$$(\Delta H_R)_{T,P_0} = Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_{R_A} + Q_{R_B}$$

A. reacción de oxidación del clorometil tolueno

B. reacción de oxidación del ácido tolúico

Cálculo de Q₁

$$Q_1 = (n C_{p,m} p\text{-CMT} + n C_{p,m} o\text{-CMT} + n C_{p,m} \text{ác. p-tolúico} + n C_{p,m} \text{ác. o-tolúico}) + M C_p \text{HNO}_3 (25-110)$$

$$Q_1 = \frac{24,000}{140.62} \times 29.55 + \frac{18,000}{140.62} \times 30.09 + \frac{765,000}{136.14} \times 39.89 + \frac{577,000}{136.14}$$

$$\times 40.17 + 0,290,000 \times 0.73 \quad (-63)$$

$$Q_1 = -549 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_2

$$Q_2 = (n C_{p,m} p\text{-CMT} + n C_{p,m} o\text{-CMT} + n C_{p,m} \text{HCl} + n C_{p,m} \text{N}_2\text{O} + n C_{p,m} \text{éc. taréf.} \\ + n C_{p,m} \text{NO} + n C_{p,m} \text{éc. o-tolúico} + M C_{p,m} \text{HNO}_3 + n C_{p,m} \text{éc. p-tolúico} + \\ n C_{p,m} \text{éc. o-tolúico}) (160 - 25)$$

$$Q_2 = \left(\frac{1,400}{140.62} \times 29.55 + \frac{1000}{140.62} \times 30.09 + \frac{10,550}{36.47} \times 7.272 + \frac{6,400}{44} \times 7.095 + \right. \\ \left. \frac{865,000}{166.13} \times 45.73 + \frac{550,000}{30.01} \times 7.095 + \frac{654,000}{166.13} \times 46.45 + 7,467,600 \times \right. \\ \left. 0.814 + \frac{78,600}{136.14} \times 39.88 + \frac{58,000}{136.14} \times 40.17 \right) (155)$$

$$Q_2 = 695 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_{R_A}

Moles que reaccionan: 290 g mol

$$Q_{R_A} = \sum n \Delta H_{f,p} - \sum n \Delta H_{f,r}$$

$$\sum n \Delta H_{f,p} = [(-82,710 \times 0.57) - (82,460 \times 0.43) - 22,063 - (69,317.4 \\ \times 0.5) + (19,550 \times 0.5)] (290)$$

$$\sum n \Delta H_{f,p} = -37.5 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H_{f,r} = [(4,290 \times 0.57) + (4,540 \times 0.43) - 49,210] (290)$$

$$\sum n \Delta H_{f,r} = -11.0 \times 10^6$$

$$Q_1 = - 549 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_2

$$Q_2 = (n C_{p,m} p\text{-CMT} + n C_{p,m} o\text{-CMT} + n C_{p,m} \text{HCl} + n C_{p,m} \text{N}_2\text{O} + n C_{p,m} \text{ác. tartr.} \\ + n C_{p,m} \text{NO} + n C_{p,m} \text{ác. o-ftálico} + M C_{p,m} \text{HNO}_3 + n C_{p,m} \text{ác. p-tolúico} + \\ n C_{p,m} \text{ác. o-tolúico}) (160 - 25)$$

$$Q_2 = \left(\frac{1,400}{140.62} \times 29.55 + \frac{1000}{140.62} \times 30.03 + \frac{10,550}{36.47} \times 7.272 + \frac{6,400}{44} \times 7.095 + \right. \\ \left. \frac{865,000}{166.13} \times 45.73 + \frac{550,000}{30.01} \times 7.095 + \frac{654,000}{166.13} \times 46.45 + 7,467,600 \times \right. \\ \left. 0.814 + \frac{78,600}{136.14} \times 38.88 + \frac{58,000}{136.14} \times 40.17 \right) (135)$$

$$Q_2 = 895 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_R _A

Moles que reaccionan: 290 g mol

$$Q_{R,A} = \sum n \Delta H_{f,p} - \sum n \Delta H_{f,R}$$

$$\sum n \Delta H_{f,p} = \left[(-62,710 \times 0.57) - (62,460 \times 0.43) - 22,063 - (68,317.4 \times 0.5) + (19,550 \times 0.5) \right] (290)$$

$$\sum n \Delta H_{f,p} = - 37.5 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H_{f,R} = \left[(4,290 \times 0.57) + (4,540 \times 0.43) - 49,210 \right] 290$$

$$\sum n \Delta H_{f,R} = - 11.0 \times 10^6$$

$$Q_{R_A} = (-37.5 \times 10^6) + (11.0 \times 10^6)$$

$$Q_{R_A} = -26.5 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_{R_B}

Moles que reaccionan: 9,150 g mol

ΔH_f	ác. p-tolúico	- 82,710 cal/g mol
	ác. o-tolúico	- 82,460 cal/g mol
	HNO ₃ eq.	- 49,210 cal/g mol
	ác. tereftálico	- 169,710 cal/g mol
	ác. o-ftálico	- 169,460 cal/g mol
	H ₂ O (l)	- 68,317.4 cal/g mol
	NO	- 21,600 cal/g mol

$$Q_{R_B} = \sum n \Delta H_{f_p} - \sum n \Delta H_{f_R}$$

$$\sum n \Delta H_{f_p} = (-169,710 \times 0.57 - 169,460 \times 0.43 - 68,317.4 \times 2 + 21,600 \times 2) \quad 9,150$$

$$\sum n \Delta H_{f_p} = 2,360 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H_{f_R} = (-82,710 \times 0.57 - 82,460 \times 0.43 - 49,210 \times 2) \quad 9,150$$

$$\sum n \Delta H_{f_R} = -1,660 \times 10^6$$

$$Q_{R_B} = -2,360 \times 10^6 + 1,660 \times 10^6$$

$$Q_{R_B} = -700 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (-349 + 895 - 26.5 - 700) 10^6$$

$$Q_T = -380.5 \times 10^6 \text{ cal}$$

Efecto de la presión.

Para la reacción A: (3)

	P_c	T_c
HCl	81.5 atm	324.6 °K
H ₂ O	218.2 atm	647.3 °K
N ₂ O	71.7 atm	309.7 °K

$$\text{HCl} \quad T_R = \frac{433}{324.6} = 1.34 \quad P_R = \frac{20}{81.5} = 0.245$$

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = 0.26 \quad \frac{(H^\circ - H)}{T_c} T_c = 0.26 \times 324.6 = 84.2 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad T_R = \frac{433}{647.3} = 0.67 \quad P_R = \frac{20}{218.2} = 0.916$$

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = 12.52 \quad \frac{(H^\circ - H)}{T_c} T_c = 12.52 \times 647.3 = 8,080 \text{ cal/g mol}$$

$$\text{N}_2\text{O} \quad T_R = \frac{433}{309.7} = 1.4 \quad P_R = \frac{20}{71.1} = 0.279$$

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = 0.26 \quad \frac{(H^\circ - H)}{T_c} T_c = 0.26 \times 309.7 = 80.4 \text{ cal/g mol.}$$

$$\sum_P \frac{(H^\circ - H)}{T_c} T_c = (84.2 + 8,080 \times 0.5 + 80.4 \times 0.5) 290 = 1.21 \times 10^6 \text{ cal}$$

Para la reacción B: (3)

	P_c	T_c
H ₂ O	218.2 atm	647.3 °K
NO	65 atm	179.2 °K

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{(H^\circ - H)}{T_c} T_c = 8,080 \text{ cal/g mol}$$

$$NO \quad \frac{(H^* - H)}{T_c} T_c = 11.28 \text{ cal/g mol}$$

$$\sum_p \frac{(H^* - H)}{T_c} T_c = (8,000 \times 2 + 11.28 \times 2) 9,150 = 148.0 \times 10^6$$

$$(\Delta H_R)_{T, P} = -380.5 \times 10^6 + 1.21 \times 10^6 + 148 \times 10^6$$

$$(\Delta H_R)_{T, P} = -231.29 \times 10^6$$

Agua de enfriamiento:

Este calor se disipa por medio de agua de enfriamiento

$$t_1 = 18^\circ C$$

$$t_2 = 26^\circ C$$

$$W_g \text{ de agua} = \frac{231.29 \times 10^6}{(26-18)} = 29.91 \times 10^6 \text{ g de agua} = 29.91 \text{ ton agua/hr.}$$

c) Determinación de la capacidad de la centrífuga F-1

Excluyendo los gases resultantes en el reactor R-4 que son arrastrados - por la corriente de aire, a la centrífuga entran:

Acido tereftálico	0.865 ton/hr.
Acido o-ftálico	0.654 ton/hr.
Acido p-tolúico	0.0786 ton/hr.
Acido o-tolúico	0.0588 ton/hr.
HNO ₃ 19 %	7.4676

El o-CMT y el p-CMT se consideran únicamente como impurezas.

Como en la centrifuga se lava con agua los ácidos orto y para toluico, que tienen una solubilidad de 2.17100 y 1.3100 respectivamente en 100 ml. de agua, quedaron solubilizados y mezclados con el ácido o-ftálico que también es soluble. De acuerdo con las datos anteriores el agua necesaria para solubilizarlos es 8.73 ton de agua.

La capacidad de la centrifuga será de: 17.854 ton/hr.

De acuerdo con los datos al respecto en la literatura técnica (3), el tipo más adecuado para este caso es una centrifuga continua de canasta con un diámetro de 24 pulgadas.

Es conveniente para mayor continuidad de la operación tener un tanque alimentador de la centrifuga T-2, cuya capacidad aproximada sería de 9,674 ton/hr. y un volumen de:

		Peso específico.	
ác. tereftálico	0.865 ton	1.510	V = 20.2 pie ³
ác. o-ftálico	0.654 ton	1.510	V = 15.25 pie ³
ác. p-tolulco	0.0786 ton	1.062	V = 2.6 pie ³
ác. o-tolulco	0.0558 ton	1.032	V = 1.94 pie ³
HNO ₃ 19%	7.4676 ton	1.0547	V = 250.0 pie ³

Volumen total: 20.2 + 15.25 + 2.6 + 1.96 + 250 = 289.99

Volumen del tanque: 290 pie³

4. Esterificación del ácido tereftálico.

- a) Balance de materia y cálculo del volumen del reactor R-5
- b) Balance de calor
- c) Determinación de la capacidad del destilador D-1

a) Balance de material en el reactor R-5

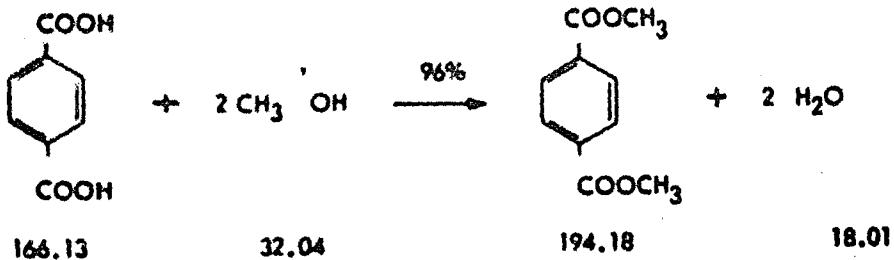
Las proporciones para llevar a cabo la esterificación del ácido tereftálico son: (2)

1 parte ác. tereftálico

2 partes de metanol

0.01 partes de ácido sulfúrico como catalizador.

Siendo el tiempo de reacción de 3 horas, durante la última hora se añaden lentamente 5 partes de metanol adicional.



Balance de dimetil tereftalato

$$\frac{0.865 \times 0.96}{166.13} \times 194.18 = 0.972 \text{ ton de DMT}$$

Balance de metanol

$$\frac{0.865 \times 0.96}{166.13} \times 2 \times 32.04 = 0.320 \text{ ton de metanol}$$

Balance de Agua

$$\frac{0.865 \times 0.96}{166.13} \times 2 \times 18.01 = 0.180 \text{ ton de agua}$$

Exceso de metanol inicial: $0.865 \times 2 = 1.730$

$$1.730 - 0.32 = 1.41 \text{ ton de metanol en exceso}$$

Exceso de metanol durante la última hora de reacción:

$$0.865 \times 5 = 4.325 \text{ ton de metanol en exceso}$$

ENTRADAS

Acido tereftálico	0.865 ton/hr.
Metanol	<u>6.055 ton/carga.</u>
	6.926

SALIDAS

Acido tereftálico	0.034 ton/hr.
Dimetil tereftalato	0.972 ton/hr.
Agua	0.180 ton/hr.
Metanol	<u>5.735 ton/hr.</u>
	6.921

Para lograr la continuidad del proceso durante esta operación cuyo tiempo de permanencia dentro del reactor es de tres horas, se emplea una serie de 4 reactores de características iguales.

Cálculo del volumen del reactor:

Tiempo de reacción: 3 Hr.

Peso específico

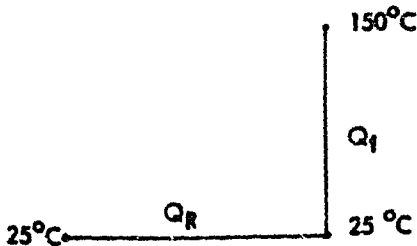
Acido tereftálico	0.865 ton	1.510	V = 20.2 pie ³
Metanol	6.055 ton	0.792	V = 276.7 pie ³

Volumen total: $20.2 + 276.7 = 296.9 \text{ pie}^3$

Volumen del reactor = 297 pie^3

b) Balance de calor

Balance de calor durante las 2 primeras horas de reacción:



$$Q_T = Q_1 + Q_R$$

Cálculo de Q_1

$$Q_1 = (n C_{p,m} \text{ác. tereftálico} + n C_{p,m} \text{DMT} + n C_{p,m} \text{metanol}) (150-25) \\ + M C_{p,H_2O} (100-25) + M \lambda_{H_2O} 150^\circ C + M C_p H_2O (150-100)$$

$$Q_1 = \left(\frac{34,600}{166.13} \times 41.6 + \frac{970,000}{194.18} \times 52.17 + \frac{1.41 \times 10^6}{32.04} \times 18.9 \right) 125 + \\ 180,000 \times 75 + 180,000 \times 505 + 180,000 \times 0.45 \times 50$$

$$Q_1 = 246.1 \times 10^6 \text{ cal}$$

Cálculo de Q_R

Moles que reaccionan: 5,000 g mol

$$Q_R = \sum n \Delta H_f^p - \sum n \Delta H_f^R$$

ΔH_f ác. tereftálico	-	169,710 cal/gmol
metanol	-	48,080 cal/gmol
DMT	-	150,710 cal/gmol
agua	-	68,317.4 cal/gmol

$$\sum n \Delta H_f^p = [-150,710 - (68,317.4 \times 2)] 5,000$$

$$\sum n \Delta H_f^p = -1,436.72 \times 10^6$$

$$\sum n \Delta H_f^R = [-169,710 - (48,080 \times 2)] 5,000$$

$$\sum n \Delta H_f^R = -944.72 \times 10^6$$

$$Q_R = (-1,436.72 \times 10^6) + (944.72 \times 10^6)$$

$$Q_R = -492 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (246.1 \times 10^6) - (492 \times 10^6)$$

$$Q_T = -245.9 \times 10^6 \text{ cal}$$

reacción: Al añadir la siguiente porción de metanol, durante la tercera hora de—

$$Q_M = 4.325 \times 10^6 \times 0.59 \quad (150-25)$$

$$Q_M = 319.0 \times 10^6 \text{ cal}$$

Por lo tanto la Q_T del reactor en esta última hora será:

$$Q_T = (319.0 \times 10^6) - (245.9 \times 10^6)$$

$$Q_T = 73.1 \times 10^6 \text{ cal}$$

Esto quiere decir que durante el primer tiempo de la reacción es necesario disipar el calor cedido por la reacción mediante agua de enfriamiento:

$$W \text{ g de agua} = \frac{245.9 \times 10^6}{(26 - 18)} = 30.740 \times 10^6 \text{ g de agua} = 30.74 \text{ ton de agua} / \text{hr.}$$

Y durante el segundo tiempo es necesario suministrar calor para evitar — que baje la temperatura dentro del reactor (150°C) lo que traería como consecuencia — que se empezara a solidificar el producto.

El vapor necesario es:

$$W \text{ lb de vapor} = \frac{319,000,000}{229,000} = 28,600 \text{ lb vapor/hr.} = 13 \text{ ton vapor/tr.}$$

$$Q_R = (-1,436.72 \times 10^6) + (944.72 \times 10^6)$$

$$Q_R = -492 \times 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_T = (246.1 \times 10^6) - (492 \times 10^6)$$

$$Q_T = -245.9 \times 10^6 \text{ cal}$$

Al añadir la siguiente porción de metanol, durante la tercera hora de reacción:

$$Q_M = 4.325 \times 10^6 \times 0.59 \quad (150-25)$$

$$Q_M = 319.0 \times 10^6 \text{ cal}$$

Por lo tanto la Q_T del reactor en esta última hora será:

$$Q_T = (319.0 \times 10^6) - (245.9 \times 10^6)$$

$$Q_T = 73.1 \times 10^6 \text{ cal}$$

Esto quiere decir que durante el primer tiempo de la reacción es necesario disipar el calor cedido por la reacción mediante agua de enfriamiento:

$$W \text{ g de agua} = \frac{245.9 \times 10^6}{(26 - 18)} = 30.740 \times 10^6 \text{ g de agua} = 30.74 \text{ ton de agua / hr.}$$

Y durante el segundo tiempo es necesario suministrar calor para evitar que baje la temperatura dentro del reactor (150°C) lo que traería como consecuencia que se empezara a solidificar el producto.

El vapor necesario es:

$$W \text{ lb de vapor} = \frac{319,000,000}{229,000} = 28,600 \text{ lb vapor/hr.} = 13 \text{ ton vapor/hr.}$$

c) Determinación de la capacidad del destilador.

Este tiene por objeto separar del metanol el agua de reacción que se le ha mezclado. Un solo destilador se emplea para la serie de reactores y se trabaja de un solo paso y a una temperatura de 70°C. Deberá tener una capacidad:

agua	0.18 ton	Peso específico 1	$V = 6.4 \text{ pie}^3$
metanol	5.735 ton	0.792	$V = 254.4 \text{ pie}^3$
Volumen total: $6.4 + 254.4 = 260.8$			
Volumen del destilador: 261 pie^3			

* De los balances efectuados se deduce que el consumo de vapor y de agua de enfriamiento en la planta proyectada será de:

V A P O R

Fase del proceso	Equipo	Consumo
I	R ₁	0.128 ton vapor / hr.
I	R ₂	0.087 "
II	R ₃	13.000 "
III	R ₄	1.085 "
IV	R ₅	0.969 "
TOTAL		<u>15.269 ton vapor / hr.</u>

Con base a este consumo, se estimó una caldera de 20 ton/hr de vapor de 250°C y una presión de 566 lb/in², considerándose la temperatura del vapor utilizado durante el proceso de 150°C

AGUA DE ENFRIAMIENTO:

Fase del proceso	Equipo	Consumo
I	S ₁	31.3 ton agua/hr.
I	S ₂	18.785 "
I	B ₁	18.169 "
III	R ₄	29.910 "
IV	R ₅	20.050 "
	TOTAL	118,203 ton agua/hr.

V. EVALUACION ECONOMICA

- 1. Costo del equipo necesario**
- 2. Determinación de la Inversión Fija**
- 3. Costo de manufactura**
- 4. Gastos de administración y ventas**
- 5. Determinación del Capital de Trabajo**

EQUIPO	CAPACIDAD CALCULADA PIE ³	CAPACIDAD + % DE SEGURIDAD GAL.	AREA DE TRANSMISION PIE ²	MATERIAL	CARACTERISTICAS
1 Alimentador A - 1	55.1	500		Acero al C	Tanque vertical con agitador y motor XP 2HP
2 Reactores R - 1	172.1	1,550		Acero vidriado	Encamisado con agitador, motor XP 10 HP, baffles
2 Separadores S - 1	172.1	1,550		Acero vidriado	Tanque vertical con dos salidas
1 Cambiador de calor C - 1			90.0	Acero vidriado	Tubular horizontal, 4 boquillas
2 Reactores R - 2	122.56	1,100		Acero vidriado	Con aguja, agitador, motor XP 10 HP, baffles
2 Tanques separadores S - 2	122.56	1,100		Acero vidriado	Tanque vertical con dos salidas
1 Cambiador de calor C-2			51.0	Acero vidriado	Tubular horizontal, 4 boquillas
1 Absorbador B - 1			416.0	Tabas de Kerby	12 pie de longitud, con cónicas, columna de gases y cámara de recepción.
1 Tanque colector T-1	196.0	1,760		Acero vidriado	Tanque vertical
3 Reactores R-3	377.0	3,380		Acero vidriado	Encamisado con agitador, motor 15 HP XP, baffles, sellador mecánico, tub.
1 Centrífuga F-1		24 in de diám.		Acero Inox. 316	Tipo canasta continua, 1000 rpm, 7.5 HP, sist. hidráulico 7.5 HP.
1 Alimentador de centrífuga T-2	290.0	2,500		Acero Inox. 316	
4 Reactores R-5	297.0	2,660		Acero Inox. 316	Encamisado, presión de 17 atm, motor XP 10 HP
1 Destilador D-1	261.0	1,950		Acero Inox.	
2 Reactores R-4	304.0	2,725		Acero Inox. 316	Encamisado, resistente a una presión de 20 atm

A demás del costo de este equipo es necesario considerar un 40% más, para el equipo de recuperación y para el equipo de cristalización cuyo

COSTO TOTAL DEL EQUIPO

CAPACIDAD + DE SEGURIDAD GAL.	AREA DE TRANSMISION PIE ²	MATERIAL	CARACTERISTICAS	COSTO POR UNIDAD DLLS.	COSTO EN MEXICO DLLS	COSTO EN PESOS
500		Acero al C	Tanque vertical con agitador y motor XP 2HP	560.00	670.00	8,375.00
1,550		Acero vidriado	Encamisado con agitador, motor XP 10 HP, baffles	18,403.00	44,200.00	552,500.00
1,550		Acero vidriado	Tanque vertical con dos salidas	4,850.00	11,640.00	145,500.00
	90.0	Acero vidriado	Tubular horizontal, 4 boquillas	5,260.00	6,310.00	78,875.00
1,100		Acero vidriado	Con chaqueta, agitador, motor XP 10 HP, baffles	14,440.00	34,700.00	433,750.00
1,100		Acero vidriado	Tanque vertical con dos salidas	4,200.00	10,060.00	125,750.00
	51.0	Acero vidriado	Tubular horizontal, 4 boquillas	2,360.00	2,840.00	35,500.00
	416.0	Tubos de Kerby	12 pie de longitud, con eyector, columna de coque y cámara de recepción.	9,500.00	11,400.00	142,500.00
1,760		Acero vidriado	Tanque vertical	5,250.00	6,300.00	78,750.00
3,380		Acero vidriado	Encamisado con agitador, motor 15 HP XP, baffles, sellador mecánico, lub.	28,000.00	100,800.00	1,260,000.00
24 in de diám.		Acero Inox. 316	Tipo cascata continua, 1000 rpm, 7.5 HP, sist. hidráulico 7.5 HP.	18,200.00	21,800.00	272,500.00
2,500		Acero Inox. 316		7,850.00	9,420.00	117,750.00
2,660		Acero Inox. 316	Encamisado, presión - da 17 atm, motor XP 10 HP	40,000.00	192,000.00	2,400,000.00
1,950		Acero Inox.		16,000.00	19,200.00	240,000.00
2,725		Acero Inox. 316	Encamisado, resistente a una presión de 20 atm	40,000.00	96,000.00	1,200,000.00

por un 40% más, para el equipo de recuperación y para el equipo de cristalización cuyo cálculo ya no se incluyó dentro de este estudio.

\$ 7,091,750.00

+ 40% \$ 9,920,000.00

COSTO TOTAL DEL EQUIPO \$ 9,920,000.00

2.- Determinación de la Inversión Fija.

EQUIPO			9,920,000.00
INSTALACION DE EQUIPO	Cimientos Plataformas y soportes Montaje	30% del equipo.	3,770,000.00
TUBERIA	Costo en su totalidad para líquidos y de otero inoxidable	70% del equipo.	7,830,000.00
INSTRUMENTACION	Controles específicos	20% del equipo	2,860,000.00
ASBLAMENTO	Especialmente el equipo de esterifica- ción	6% del equipo.	792,000.00
ELECTRICOS	Sub-estación de 250 Kvo		900,000.00
EDIFICIOS	2,000 m ² construída a razón de --- \$ 000.00 / m ²		1,600,000.00
TERRENO	10,000 m ² a \$ 20.00 / m ²		200,000.00
SERVICIOS	Caldera de 70 ton/hr vapor Torno de enfriamiento 120 ton/hr		1,200,000.00
	Gas natural Aire comprimido		
ALMACENAMIENTO	Tanques para materias primas (7 días) y para productos --- (10 días).		2,940,000.00
COSTO FISICO			32,032,000.00
INGENIERIA Y CONSTRUCCION	25 % C. F.		8,000,000.00
COSTO DIRECTO			40,032,000.00
CONTRATISTA	5% C. D.		2,000,000.00
CONTINGENCIAS	15% C. D.		6,000,000.00
CAPITAL			48,032,000.00

3.- Costo de Manufactura.

Materias Primas	Consumo por ton - producto	Precio por Unidad	Costo por ton de producto	Costo anual en millones de pesos a capacidad 7,000 ton
Tolueno	1,155 lt.	\$ 1.13 / lt.	\$ 1,305.00	\$ 9,135.
Fenol diluido	365 Kg.	2.00 / Kg.	730.00	5,110
Metanol	426 Lt.	2.39 / lt	1,010.00	7,070
HCl 33%	100 Kg.	0.47 / Kg.	47.00	339
HNO ₃ 49%	190 Kg.	2.60 / Kg. de	275.00	1,925
HNO ₃ 27%	340 Kg.	de .60 %	510.00	3,570
TOTAL MATERIAS PRIMAS			\$ 3,877.00	\$ 27,159
Servicios				
Vapor	15.5 ton	\$ 20.00 / ton	310.00	2,310
Electricidad	230 Kw - hr	0.25 / Kw-hr	57.50	422.5
Agua	12.5 m ³	1.00 / m ³	12.50	87.5
Agua recirculada	125.0 m ³	0.10 / m ³	12.50	87.5
TOTAL DE SERVICIOS			412.50	2,657.5
Materiales de otros			78.12	547.5
Supervisión			44.57	312
S. S. e impuestos			24.54	171.8
Mantenimiento del equipo			454.00	3,192
Mantenimiento edificios			17.11	120
Implementos de Planta			100.00	700
Laboratorio			17.11	120
Gastos varios			343.64	2,443.6
TOTAL COSTO DIRECTO			1,204.37	9,002.9
Costos indirectos de planta			142.65	1,000
TOTAL COSTOS INDIRECTOS			142.65	1,000
T O T A L			\$ 5,718.75	40,022.4

COSTOS VARIABLES:

Materias primas + servicios 3,877.00 + 412.50 = 4,289.50

COSTOS VARIABLES: \$ 4,290.00 / ton de producto

COSTO FIJOS: 9,005.9 + 1,000 = 10,005.9

COSTOS FIJOS: \$ 10,000/año (miles de \$)

(se considera que estos costos tendrán un aumento de 3% cada año)

COSTO DE MANUFACTURA = Costos fijos + Costos variables x Volumen de producción.

De acuerdo con la gráfica del capítulo de estimación de mercado, el volumen de producción para cada año será:

AÑO	TON PRO DUCIDAS	M \$ C.V. x VOL	M \$ C. FIJOS	M \$ C.F. + C.V. x VOL	\$ COSTO/ TON	\$ COSTO/ KG
1967	2,650	11,370	10,000	21,370	8,040.00	8.06
1968	3,350	14,370	10,300	24,670	7,360.00	7.36
1969	4,260	18,330	10,609	28,939	6,790.00	6.79
1970	5,500	23,600	10,927	34,527	6,280.00	6.28
1971	7,000	30,030	11,255	41,285	5,900.00	5.90

Para los años siguientes se considera que la planta trabajará a una capacidad normal de 6,500 ton anuales, siendo el costo de manufactura:

6,500	27,900	11,255	39,155	6,020.00	6.02
-------	--------	--------	--------	----------	------

4.- Gastos de Administración y Ventas.

Solarios: \$ 102,000.00 mensuales

\$ 1,225,000.00 anuales

Solarios + 20% de Seguro Social e Impuestos: \$ 1,470,000.00/año

Los solarios se consideran aproximadamente el 60% de los Gastos de Administración y Ventas.

GASTOS DE ADMINISTRACION Y VENTAS: \$ 2,450,000.00

Para este estudio se ha estimado un incremento anual de 6% en estos Gastos de Administración y Ventas:

Año	Gastos de Administración y Ventas
1967	\$ 2,450,000.00
1968	2,600,000.00
1969	2,760,000.00
1970	2,925,000.00
1971	3,100,000.00

5. Capital de Trabajo

(1000)

	1967	1968	1969	1970	1971	1971 en adelante
INVENTARIOS						
Activos Primas	240	302.5	306	477	477	477
7 días de requerimiento a 3/4 capacidad de procesamiento						
Producto total - resto 7 días de ventas (costo - total prod/52)	410	475	566	643	793	732
CUENTAS POR COBRAR						
45 días de ventas	2,920	3,760	4,000	6,195	7,000	7,320
EFFECTIVO MINIMO						
7 días de descuentos (1)	304	450	535	647	760	738
CUENTAS POR PAGAR						
Proveedores: 30 días de materias primas	1,027	1,300	1,655	2,169	2,720	2,920
Impuesto: 2 meses de impuestos			120	659	1,070	919
CAPITAL DE TRABAJO	2,907	3,687.5	4,912	5,703	6,140	5,060

(1) Depreciable = Costo de manufactura + Costos de Administración y Ventas - Depreciación

VI RESULTADOS FINANCIEROS

RESUMEN FINANCIERO
(1 000)

	1967	1968	1969	1970	1971	1971 en dólares
	2,620 mm	2,270 mm	4,260 mm	5,300 mm	7,000 mm	6,300 mm
RENTAS Y GANANCIAS						
Ventas Brutas	72,000	30,130	34,340	69,300	63,000	38,500
Ventas netas (D. V. S. I)	72,678	29,643	33,423	67,023	59,830	33,375
Costo de manufactura	21,270	14,670	18,979	34,327	41,253	39,133
Utilidad bruta	1,268	1,973	7,444	17,696	18,577	14,242
Costo de Admin. y Ventas	2,410	2,600	2,710	2,975	3,100	3,100
Utilidad de la operación	1,163	1,373	4,734	9,721	15,477	12,320
Impuestos	1,970	1,017	707	733	733	
Utilidad antes de impuestos	2,267	271	4,027	9,320	15,477	12,320
Utilidad después (1)		7,041	1,970	9,320	15,477	12,320
Impuesto sobre la renta			723	2,627	4,413	3,500
Utilidad neta	2,267	271	2,207	3,511	9,022	7,620
INVERSION						
Capital fijo	69,000	69,000	69,000	69,000	50,000	50,000
Capital de trabajo	7,007	2,007	4,312	3,703	6,160	3,648
Inversión total	20,007	17,107	13,312	14,703	16,160	15,848
FLUJO DE EFECTIVO						
Ingresos Utilidad neta	2,267	271	2,207	3,511	9,022	
Depreciación	1,643	1,643	1,643	1,643	1,643	
Total	1,621	4,164	7,173	9,324	12,925	
Salidas Am. Cap. Fijado		700	623	691	937	
Am. Cap. Fijo		500	300	500	500	
Pago del Interés de la deuda	1,227	1,200	1,700	1,950		
Pago voluntario del Principal de deuda		1,500	2,300			
Distribución				4,400	7,700	
Dividendo en efectivo	269	84	70	1,100	3,913	
Total	1,621	4,164	7,173	9,324	12,925	
FINANCIAMIENTO						
Acquisición de \$100.00 c/u	41,000					
Prestamos	12,000					
Saldo de la deuda	8,768	1,650	1,950			
PAYROLL						
Payroll bruto	41,000	38,630	38,999	42,441	41,532	
Utilidad neta	7,400	271	2,207	3,511	9,022	
Distribución			1,600	4,400	7,700	
Payroll Neto	33,600	38,359	42,441	41,532	43,434	
RESULTADOS						
Para la Empresa:						
Resentido		0.61%	0.23%	10.7%	16.16%	14.01%
Ventas netas						
Inversión total	0.443	0.349	0.670	0.60	1.064	0.999
Costo de Admin. y Ventas						
Ventas netas	70.9%	7.03%	7.57%	6.22%	5.17%	5.50
Para los Accionistas:						
Utilidad neta		0.763	0.00	13.40	22.10	19.07
Acción						
Distribución			4.39	10.75	17.60	
Acción						
Utilidad neta		0.277	0.13	13.25	20.70	
Payroll						

(1) Impuesto Diferido por efectos de pérdidas.

Se propone que el financiamiento sea por medio de Acciones y Préstamo, las acciones por un total de \$41,000,000.00, el préstamo, con fecha de enero de 1967 por \$10,000,000.00 a un plazo de 6 años y con un interés de 12% anual.

Aún cuando es posible, como puede verse en la tabla inferior, saldar la deuda en un tiempo menor a estos 6 años, no puede padirse un préstamo a plazo menor puesto que forzosamente el monto del principal a pagar se elevaría y durante los primeros años de esta Empresa sería imposible cubrirlo.

"Plan de pago de la deuda"

(cantidades en miles de pesos)

Pago anual \$2,432,000.00 durante 6 años.

<u>Final del Año</u>	<u>Pago Voluntario del Principal</u>	<u>Deuda</u>	<u>Intereses</u>	<u>Principal</u>	<u>Saldo</u>
0					10,000
1		10,000	1,200	1,232	8,768
2		8,768	1,052	1,380	5,888
	1,500				
3		5,888	707	1,725	1,958
	2,205				
4		1,958	235	1,958	

ANALISIS DE SENSIBILIDAD

El objeto de este análisis, basado en el nivel normal de producción de 6,500 ton anuales a partir de 1971, es el de poder observar gráficamente (Fig. 7) las variables que afectan en mayor grado la rentabilidad de la empresa y en qué grado la afectan.

Estas variables a considerar son:

precio de venta del producto

volumen de producción

inversión fija y

precio de la principal materia prima

que en este caso es el volumen.

Para cada variable, considerada independientemente, se hizo la estimación de una variación de 10 y 20% abajo del nivel normal y de 10 y 20% sobre este nivel. Para ello se dedujo en cada caso, una ecuación de la rentabilidad en función de la variable correspondiente y tabulando los valores respectivos se obtuvo la gráfica de este análisis.

1. p PRECIO DE VENTA DEL PRODUCTO

venta bruta	6,500 P
venta neta	0.95 (6,500 P) = 6,175 P
utilidad bruta	6,175 P - 39,155
utilidad gravable	(6,175P - 39,155) - 3,100 = 6,175 P - 42,215
utilidad neta	6,175 P - 42,215 - Impuestos
capital de trabajo	- 553 + $\frac{V. B. \times 1.5 - \text{Impuestos}}{12}$ - $\frac{\text{Impuestos}}{6}$
inversión total	49,447 + 812P - $\frac{\text{Impuestos}}{6}$
rentabilidad	$\frac{6,175 P - 42,215 - \text{Impuestos}}{49,447 + 812 P - \frac{\text{Impuestos}}{6}}$

TABULANDO:

	P	6,175 P	U.G.	IMP.	812P	$\frac{\text{IMP.}}{6}$	INV. TOT.	RENTAB.
-20%	7.20	44,460	2,245	848	5,646	141	55,152	2.53%
-10%	8.10	50,010	7,803	3,183	6,577	530	55,494	8.33%
+10%	9.90	61,133	18,910	7,851	8,039	1,308	56,170	19.70%
+20%	10.80	66,690	24,475	10,185	8,767	1,697	56,512	25.30%

2. V VOLUMEN DE PRODUCCION

venta bruta	9V
venta neta	$0.95 (9V) = 8.55 V$
utilidad bruta	$8.55V - (11,255 - 4.29V) = 4.26 V - 11,255$
utilidad gravable	$(4.26V - 11,255) - 3,100 = 4.26 V - 14,355$
utilidad neta	$4.26V - 14,355 - \text{Impuestos}$
capital de trabajo	$477 + \frac{11,255 - 4.29V}{52} + \frac{9V}{12} \times 1.5 + \frac{11,255 - 4.29V - 14,355 - 3,100 - 3,843}{52}$
	$- 0.388V - \frac{\text{Impuestos}}{6}$
	$= 897 + 0.9V - \frac{\text{Impuestos}}{6}$
inversión total	$50,897 + 0.9V - \frac{\text{Impuestos}}{6}$
rentabilidad	$\frac{4.26V - 14,355 - \text{Impuestos}}{50,897 + 0.9V - \frac{\text{Impuestos}}{6}}$

TABULANDO:

	V	4.26V	U. G.	IMP.	U. N.	0.9V	$\frac{\text{IMP.}}{6}$	INV. TOT.	RENTAS.
- 20%	5,200	22,152	7,795	3,180	4,617	4,680	530	55,046	8.38%
- 10%	5,850	24,921	10,566	4,343	6,223	5,265	724	53,437	11.22%
+ 10%	7,150	30,460	16,104	6,670	9,434	6,435	1,111	56,220	16.75%
+ 20%	7,800	33,228	18,073	7,832	11,041	7,020	1,305	56,611	19.55%

3. 1

INVERSION FIJA

$$\text{rentabilidad} = \frac{\text{utilidad neta}}{\text{Inv. Total}} = \frac{7,820}{1 + 5,848}$$

TABULANDO:

		1 + 5,848	Rentabilidad
-20%	40,000	45,848	17.06 %
-10%	45,000	50,848	15.38 %
+10%	55,000	60,848	12.85 %
+20%	60,000	65,848	11.89 %

4. T

PRECIO DEL TOLUENO

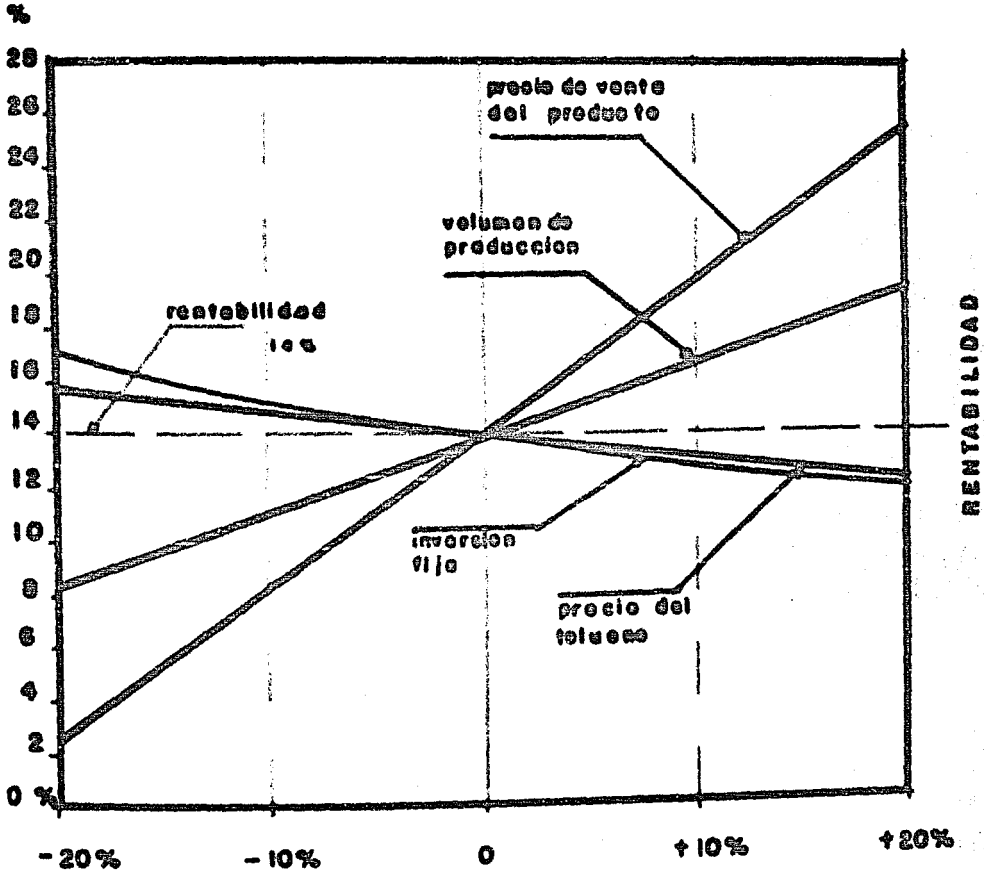
consumo de tolueno	1,1551/ton producto
costos variables	$2.572 + 1.155T + 0.4125 = 2.9845 + 1.155T$
costo de manufactura	$11,255 + (2.9845 + 1.155T) 6,500 = 30,705 + 7,500T$
utilidad bruta	$55,575 - (30,705 + 7,500T) = 24,870 - 7,500T$
utilidad gravable	$24,870 - 7,500T - 3,100 = 21,770 - 7,500T$
utilidad neta	$21,770 - 7,500T - \text{impuestos}$
rentabilidad	$\frac{21,770 - 7,500T - \text{Impuestos}}{55,848}$

TABULANDO:

	T	7,500T	U.G.	IMP.	U.N.	RENTAB.
- 20%	0.904	6,780	14,990	6,201	8,789	15.75%
- 10%	1.017	7,626	14,142	5,845	8,297	14.85%
+ 10%	1.243	9,323	12,447	5,133	7,314	13.15%
+ 20%	1.356	10,170	11,600	4,777	6,823	12.23%

(1) Aún cuando el Capital de Trabajo es función del precio del tolueno, en lo que respecta a efectivo mínimo y a cuentas por pagar, la variación de la inversión total es mínima por lo que no se consideró dicha variación en el cálculo de la rentabilidad.

GRAFICA DE SENSIBILIDAD



VARIACION DE PRINCIPALES FACTORES DE COSTO

VII DISCUSION Y CONCLUSIONES

DISCUSION.

El estudio preliminar para el DMT en México indicó que para el año 1971, el consumo sería de 7,000 ton anuales.

Basándose en este dato se determinó la capacidad de la planta considerando un nivel normal de producción de 6,500 ton anuales. El precio del producto considerando el mercado americano se fijó en \$ 9.00 Kg. de DMT.

El proceso escogido fué el proceso Bergbau con base en ser el más adaptable a las materias primas disponibles y costos de ellas en el mercado interno de producción nacional.

A partir de los cálculos básicos de capacidades de equipos y de los servicios necesarios se fijó el costo total del equipo, a partir del cual y por medio de factores se determinó la Inversión Fija. Considerando inventarios, cuentas por cobrar, cuentas por pagar y el efectivo mínimo se determinó el Capital de Trabajo. Ambos, la Inversión Fija y el Capital de Trabajo se consideraron para cada nivel de producción según la gráfica de demanda de DMT, para los años 1967 a 1971.

Es posible mejorar el aspecto financiero de una planta para la producción de DMT por el método propuesto, considerando la posible utilidad que representaría la recuperación y purificación del ácido oxálico, ya que su precio en el mercado quizá permita aprovecharlo con utilidades, ya sea en forma de anhídrido o por alguno de sus derivados de atractivo valor comercial.

CONCLUSIONES

El análisis de resultados financieros indicó que para los dos primeros años de vida de la empresa se tienen pérdidas que son arrastrables para los años siguientes, a fin de reducir los impuestos en esos años, resultando utilidades prácticamente nulas durante los tres primeros años. En los años siguientes van aumentando las utilidades a llegar a una rentabilidad de 16.18% y una relación de utilidad neta por acción de 22.10.

Del flujo de efectivo, el efectivo en exceso en el quinto año es más de \$ 3,000,000.00, lo que implica algunos otros usos de este efectivo.

La rentabilidad se mostró muy sensible con respecto al precio del producto y al volumen de producción, criterio que indica que grandes variaciones de rentabilidad por dichos conceptos significan un grave riesgo cuando la tendencia es a la baja y que se hace indispensable un cuidadoso estudio de mercado incluyendo la posibilidad de la participación en el mercado de una empresa competidora dentro de los años considerados, a fin de probar en cuanto sea posible, la solidez de la inversión en una planta como la propuesta.

Finalmente, con las limitaciones que son de esperarse en un estudio de naturaleza preliminar, se puede considerar, si son positivos los estudios mencionados anteriormente, que en esta empresa aún cuando la rentabilidad no es muy alta, se tendría una inversión segura y resultados atractivos para los accionistas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Norris Shreve B., *The Chemical Process Industries*, 2a. ed., Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1956.
2. Groggins P. H., *Unit Process in Organic Synthesis*, 5a. ed., Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1958.
3. Hougen O. A. and Watson K. M., *Chemical Process Principles*. 10a. ed., John Wiley & Sons Inc. New York, 1964.
4. Bauman H. C., *Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical Industry*, Reinhold Publishing Corp. New York, 1964.
5. Faith W. L., Keyes D. B., Clark R. L., *Industrial Chemicals*, 2a. ed., John Wiley & Sons Inc. New York, 1957.
6. Aries R. S. and Newton R. D., *Chemical Engineering Cost Estimation*, Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1955.
7. Vilbrandt F. C. and Dryden C. E., *Chemical Engineering Plant Design*, Mc. Graw-Hill Book, Co. Inc. New York, 1959.
8. Kirk R. E. and Othmer D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3, The Interscience Encyclopedia, Inc. New York, 1949: 501-521
9. Perry J. H., *Chemical Engineer's Handbook*, 4a. ed., Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1963.
10. *Diario Oficial*, 28 junio 1962
11. *Diario Oficial*, 29 julio 1964
12. U. S. Pat. No. 2,966,514 (Dic. 27, 1960), *Method of Producing Benzene Polycarboxylic Acid*, Benning A., Emto W., Grosskinsky O.
13. U. S. Pat. No. 2,636,899 (Abril 28, 1953), *Oxidation Process for Preparation of Terephthalic Acid*, Burrows L. A., Cavanaugh R. M., Nagle W. M.
14. U. S. Pat. No. 3,006,953 (Oct. 31, 1961), *Chloroalkylation of Organic Compounds* Grosskinsky O., Dortmund-Kirchhards, Benning A.
15. *Man-Made Textile Encyclopedia*, 1-6 Polyesters : 32 - 34, 111-7 Polyester Fibers: 116 - 117

16. Anónimo, Dow Brings in Polyester Rival, Chemical Week Vol. 98 No. 9 : 33, Febrero 26, 1966.
17. Anónimo, Para Sets a Searing Pace, Chemical Week Vol., 98 No. 5: 11 - 12, Enero 29, 1966.
18. Anónimo, Polyester Takes the Spotlight, Chemical Week Vol. 96 No. 20 : 77-80, Mayo 15, 1965.
19. Business Newsletter, Amoco Chemicals will Expand Its Once Trouble-Ridden - Plant, Chemical Week Vol. 93 No. 4 : 33 - 34 Julio 27, 1963.
20. Anónimo, Big Pay Off in Polyester Sparks Terephthalic Process Race, Chemical Week Vol. 92 No. 10 : 58 - 60, Marzo 9, 1963.
21. Anónimo, Polyesters Ride High, Chemical Week Vol. 92 No. 6: 83 - 90, Febrero 9, 1963.
22. Anónimo, New Terephthalic Process gets Backing, Chemical Engineering Vol. - 67 No. 12 : 71, Junio 13, 1960.
23. Anónimo, New Future For Toluene in Fibers? , Chemical Engineering Vol. 67- No. 14 : 76 - 78, Julio 11, 1960.
24. Gucciens E., Simple Chemicals Take Tortuous Route to Dacron, Chemical Engineering Vol. 70 No. 5: 76 - 78, Marzo 4, 1963.
25. Anónimo, Japanese Process for Pure Terephthalic Acid Perks up Polyester Fibers, Chemical Engineering Vol. 72 No. 9 : 70 - 72 Abril 26, 1965.
26. Anónimo. Hercules Still Looks at Markol, Chemical & Engineering News Vol. 36 No. 35: 47 - 48 , Sept. 1, 1958.
27. CPI News Briefs, Chemical Engineering Vol. 73 No. 4 : 192 , Febrero 14, 1966.
28. Anónimo, DMT Plant Goes Commercial, Chemical & Engineering News, Vol. - 40 No. 41 : 50, Oct. 8, 1962.
29. Anónimo, Isophthalic Acid Aims at Phthalic Anhydride's Markets, Chemical & Engineering News Vol. 39 No. 13 : 138, Marzo 27, 1961.
30. Anónimo, Terephthalic Acid is Synergistic Agent for Poultry -Feed Additives, - Chemical Engineering Vol. 72 No. 22 : 66, Oct. 25, 1965
31. Comunicación Privada con los representantes de la Casa Fieulder Permutit, S. A. de C.V., México 15, D.F.

32. Kneisley J. W., Faith, Air And Xylene, Hercules Chemist No. 42 : 14 - 17, Junio 1961.
33. Technology Newsletter, Chemical Week Vol. 96 No. 14: 53, Abrii 3, 1965.
34. Research & Technology Concentrates, USE Industries'New Toluene - Based -- Terephthalic Acid (TPA) Process, The Chemical World This week: 37, agosto 9, 1965.
35. Comunicación Privada con Amoco Chemicals Corporation, 130 East - Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601, U. S. A., 1965.
36. Comunicación Privada con Hercules Trading Corporation, 910 Market Street, -- Wilmington 99, Delaware 19899, U. S. A., 1965.
37. Comunicación Privada con American International Oil Co., 555 Fifth Avenue, New York, N. Y. 10017, U. S. A., 1966.
38. Comunicación Privada con E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. 1007 --- Market Street, Wilmington, Delaware 19898 U. S.A., 1965.
39. Raecke Process, Terephthalic Acid, Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner Vol. 44 No. 11; 276, Nov., 1965
40. Bergbau-Forschung, Terephthalic Acid, Hydrocarbon Processing & Petroleum - Refiner Vol. 42 No. 11 : 226, Nov. 1963.
41. World Roundup, Chemical Week Vol. 98 No. 9 : 39, Febrero 26, 1966.

**Esta tesis se imprimió en Septiembre de 1968
empleando el sistema de reproducción
Xerox-Offset en los talleres de
Impresos Offset-G S. de R. L.
Mier y Pescado 529 Col. del Valle
México 17. D. F. Tel. 25-21-05**