



FRD.UTN

UNIVERSIDAD
TECNOLÓGICA
NACIONAL
FACULTAD
REGIONAL
DELTA

CAPÍTULO 05

Selección de la Tecnología

Producción de Ácido Tereftálico Purificado

ÍNDICE

05. Selección de la Tecnología..... 2

 05.1 Proceso AMOCO 2

 05.2 Proceso Eastman – Kodak 5

 05.3 Comparativa de tecnologías 7

 05.3.1 Conclusión..... 8

05. Selección de la Tecnología

Para llevar a cabo la producción del ácido tereftálico existen varios procesos que pueden utilizarse. Actualmente se utiliza un proceso de oxidación catalítica homogénea directa, que consta de la oxidación en fase líquida de p-xileno en un disolvente con aire en presencia de un catalizador de metal en transición, dicho proceso es el dominante a nivel industrial para la fabricación del ácido. Hay variaciones de este proceso dependiendo de la operación, condiciones y catalizadores utilizados.

El proceso de selección consistirá en evaluar los siguientes criterios, que tienen gran incidencia dentro de cada proceso;

- Materias Primas.
- Catalizadores requeridos.
- Conversión de p-Xileno.
- Rendimiento.
- Operaciones Unitarias involucradas.
- Parámetros de Proceso: Presión y temperatura.

05.1 Proceso AMOCO

El proceso comercial AMOCO es la tecnología dominante en la oxidación de p - xileno a ácido tereftálico, y la mayoría de las unidades industriales, como las de BP, Eastman Chemical y DuPont siguen empleando este proceso.

El proceso AMOCO ofrece un alto rendimiento de producción de ácido tereftálico, dicho rendimiento corresponde al 98%. Este proceso implica la oxidación de p-xileno con la posterior purificación de ácido tereftálico crudo, mediante un paso separado para alcanzar la alta pureza (99,9%) del producto requerida para la fabricación de PET. Esta tecnología es la más utilizada en todo el mundo con un porcentaje del 85% con respecto a aquellas que lo obtienen a partir de la oxidación del p - xileno.

La instalación consiste en una etapa de reacción donde la alimentación, la cual resulta de la combinación del p – xileno, ácido acético fresco, un sistema catalítico de acetato de manganeso, acetato de cobalto, ácido bromhídrico y ácido acético recuperado, ingresa al reactor, además de una corriente de oxígeno en exceso, comprimido a una presión de reacción de 20 atm. La reacción es exotérmica, y para mantener la temperatura a 190 °C se controla la presión de vapor de la mezcla de reacción.

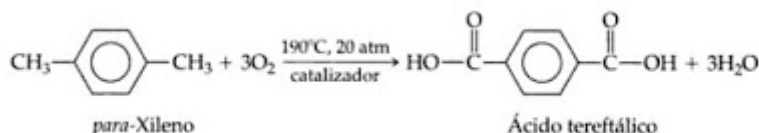


Ilustración 05.1-1: Reacción principal de oxidación – Proceso AMOCO. Fuente: N/D

Se tienen dos corrientes de salida del reactor: una en fase gaseosa y la otra consiste en una solución líquida con ácido tereftálico (TPA) en forma de cristales. La corriente de vapor de salida del reactor se dirige a un separador gas/líquido.

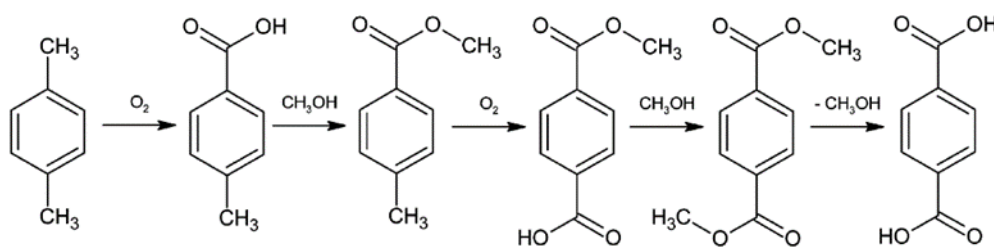


Ilustración 05.1-2: Mecanismo de reacción - Proceso Amoco. Fuente: p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development.

Los gases inertes, el exceso de oxígeno, CO, CO₂ y los compuestos volátiles abandonan el separador de gas/líquido y son enviados a una columna de absorción donde son lavados con agua. Esto resulta en una corriente de gas con contenido de componentes volátiles. Parte de la descarga de la columna de absorción se seca y es utilizada como fuente de gas inerte.

La corriente líquida se trata en la etapa de recuperación y purificación de TPA. Allí el producto líquido del reactor, que contiene TPA, fluye a una serie de cristalizadores donde la presión es aliviada y el líquido cristaliza por enfriamiento. Las impurezas contienen ácidos aromáticos que son el resultado de la oxidación de p- xileno, dentro las impurezas

el ácido p - toluico, aldehído, cetonas y sobre todo 4-carboxylbenzaldehído son más solubles en ácido acético y tienden a permanecer en solución, mientras que el TPA cristaliza del licor. El gas inerte que fue disuelto y arrastrado en el líquido bajo presión, se libera cuando la presión se alivia y posteriormente se ventila a la atmósfera junto con los componentes volátiles.

La pulpa de los cristalizadores se envía a separadores sólido/líquido, donde el TPA se recupera como una torta húmeda. El licor madre de los separadores sólido/líquido se envía a la etapa de destilación, mientras que el gas de venteo se descarga a la atmósfera.

Seguido de esto, en la etapa de secado, manipulación y almacenamiento la torta húmeda procedente de la separación sólido/líquido se envía a los secadores, donde con el uso de calor y gases inertes, se elimina la humedad, predominantemente ácido acético, y así dejando el producto TPA Crudo (CTA), como cristales secos de flujo libre.

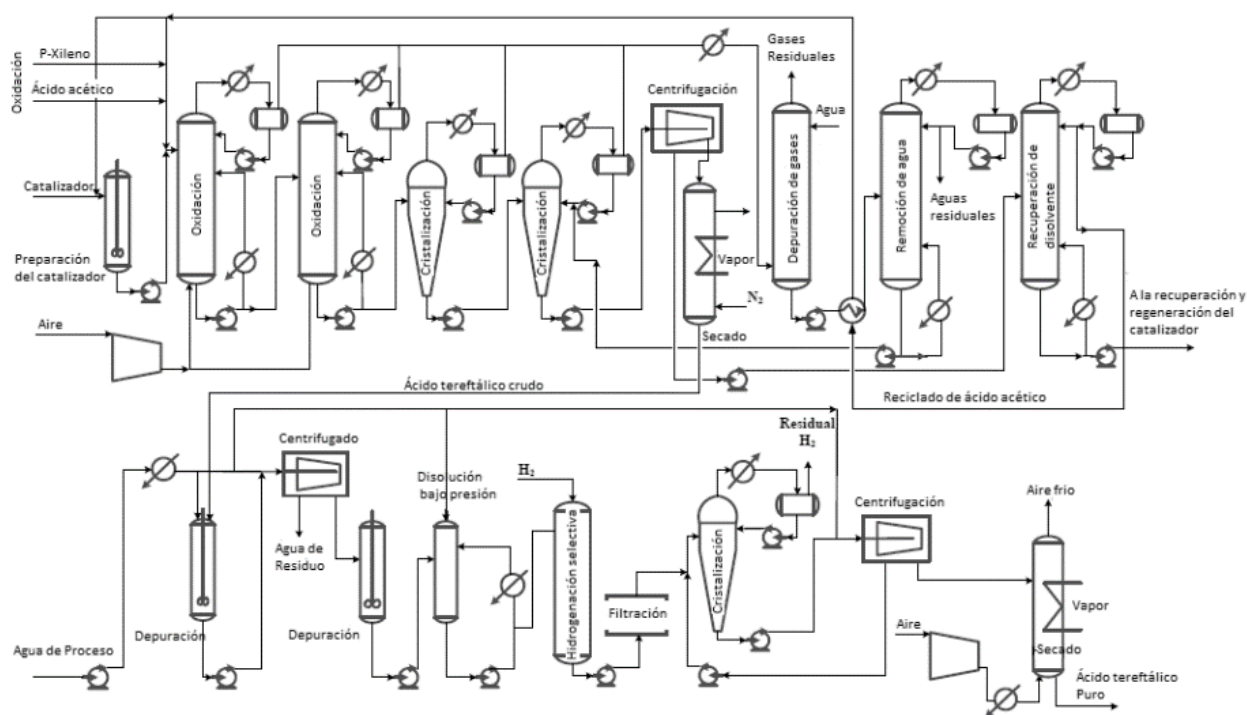


Ilustración 05.1-3: Diagrama de flujo de Proceso Amoco. Fuente: N/D

En la etapa de destilación y recuperación, el licor madre procedente de la separación sólido/líquido fluye hacia una columna de destilación de aguas residuales, donde el ácido acético y el agua se recuperan por el tope y se descartan los residuos del producto. El residuo se envía a una destilación azeotrópica donde se obtiene ácido acético seco.

Parte del producto de fondo es utilizado como agua de proceso en la absorción, y el resto es enviado a tratamiento de aguas residuales.

La etapa de purificación del proceso de Amoco implica la hidrogenación de CTA sobre un catalizador que contiene paladio a 232 °C. El TPA de alta pureza se recrystaliza a partir de una solución acuosa del material hidrogenado.

La purificación consiste esencialmente en un procedimiento continuo de sublimación y condensación. El CTA se combina con hidrogeno y un catalizador sólido, se dispersa en vapor y es precalentado. Allí el CTA se vaporiza y algunas de las impurezas contenidas se destruyen catalíticamente. El catalizador y las impurezas no volátiles se eliminan en una serie de filtros, después de lo cual el TPA puro se condensa y se transporta a silos de almacenamiento.

05.2 Proceso Eastman – Kodak

Este proceso parte de una estación de tanques de proceso. Esta estación consta de un tanque de lavado de ácido, un tanque de reflujo del oxidador y un tanque de filtrado. El tanque de lavado ácido sirve para el depósito de ácido acético para suministrar la deficiencia de ácidos al tanque de filtrado y al tanque de reflujo del oxidador. Además, el tanque de lavado ácido suministra el sistema de lavado a presión alta y baja para conexiones de purga y lavados en el servicio de suspensiones. El tanque de filtrado recolecta la solución preparada de catalizador y el ácido bromhídrico, así como el filtrado del tratamiento de filtrado, los filtros rotatorios al vacío de PTA y otros puntos diversos del proceso. El filtrado, con una concentración controlada de catalizador y de ácido, se alimenta junto con p-xileno a los oxidadores.

Los oxidadores sirven como tanques primarios del reactor para convertir p – xileno a ácido tereftálico. La alimentación líquida a los oxidadores es p – xileno y el filtrado proveniente del tanque de filtrado.

Se burbujea aire comprimido en la base de los tanques para dar agitación y mezclado. La alimentación al reactor consta de aire como agente oxidante y ácido acético como disolvente. La reacción es catalizada por Co^{2+} , Mn^{2+} y bromuro.

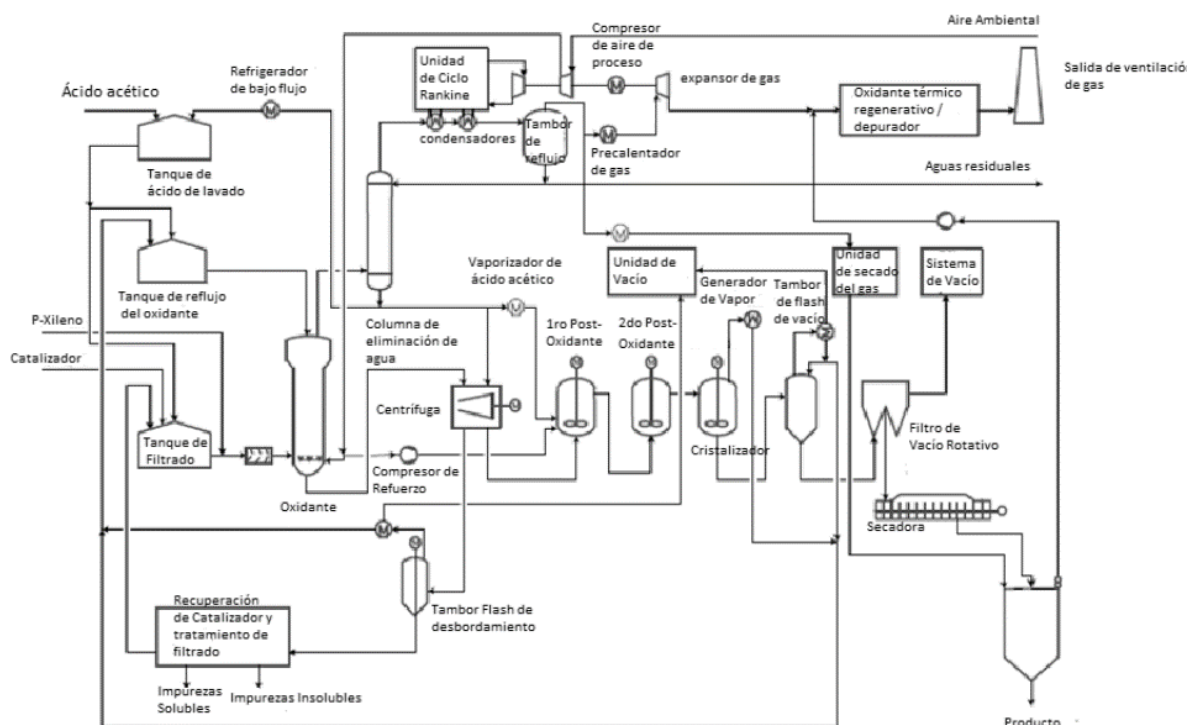


Ilustración 05.2-1: Diagrama de flujo de Proceso Eastman - Kodak. Fuente: N/D

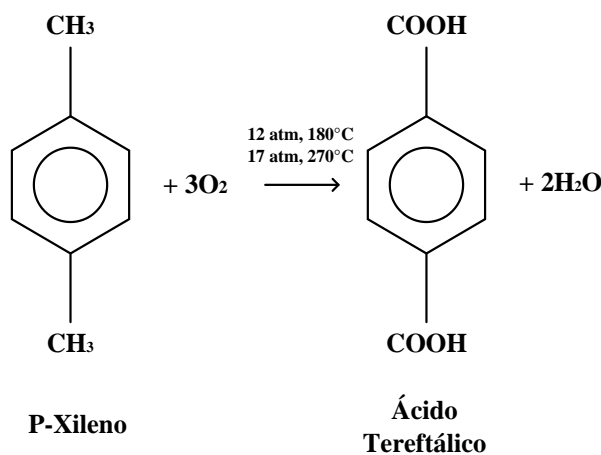


Ilustración 05.2-2: Reacción de oxidación – Proceso Eastman-Kodak. Fuente: Elaboración propia.

La relación en peso de disolvente a p - xileno en el reactor de oxidación es de 5 y el catalizador es usualmente 0,1% en peso del disolvente utilizado. La temperatura y la presión dentro del reactor son de 195 ° C y 15 atm. En cuanto a la reacción, la conversión máxima es del 95%.

Se usa una centrífuga para eliminar las impurezas del ácido tereftálico crudo (CTA) mediante el disolvente pobre que se obtiene en el fondo de la columna de eliminación de agua. Este disolvente pobre consiste en una mezcla del vapor de cabeza del oxidante

(agua, ácido acético y nitrógeno) y disolvente. Solo las impurezas solubles en este solvente pueden eliminarse del CTA.

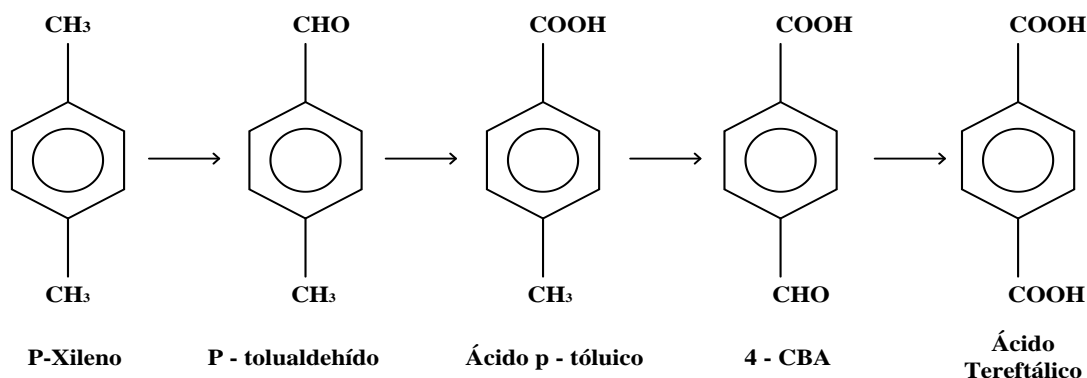


Ilustración 05.2-3: Mecanismo de reacción del proceso de Purificación - Proceso Eastman - Kodak. Fuente: Elaboración propia.

Luego, CTA se purifica para obtener PTA (ácido tereftálico purificado) en una etapa posterior a la oxidación. Este proceso requiere aumentar la temperatura para aumentar la conversión de la oxidación de impurezas CTA. El Ácido Tereftálico Purificado con menor contenido de impurezas se obtiene de esta oxidación y finalmente, el PTA se dirige al cristizador.

A continuación, el PTA se separa en un tambor de evaporación al vacío y el disolvente se recupera en el tanque de reflujo oxidante y luego se dirige a un filtro de vacío rotativo y por último a un secador para obtener el producto final.

05.3 Comparativa de tecnologías

A continuación, presentamos una comparación entre las principales características de cada proceso, resumiendo los ítems a evaluar. Basándonos no solamente en las reacciones químicas que lo comprenden, sino en el diagrama de proceso, que operaciones se requieren, con qué secuencia, si hay recuperaciones para minimizar las corrientes residuales y maximizar el aprovechamiento de las materias primas.

Esto permite comparar las diferentes tecnologías desde los factores técnicos, hasta los económicos.

Tecnología	Materias Primas	Catalizadores	Rendimiento	Operaciones Unitarias	Presión	Temperatura
AMOCO	p - Xileno, Ácido Acético, promotor (ion Br), catalizadores (ion Co y Mn), oxígeno, hidrógeno.	ion Co, Mn, Br	98%	Oxidación, Cristalización, Centrifugación, Lavado, Secado, Purificación.	20 atm	190 °C
EASTMAN - KODAK	p - Xileno, Ácido Acético, promotor (ion Br), catalizadores (ion Co y Mn), oxígeno, agua.	ion Co, Mn, Br	95%	1° Oxidación, 2° Oxidación, Separación, Disolución, Cristalización, Separación sólido - líquido.	12 atm (en 1° Oxidación) 17 atm (en 2° Oxidación)	180 °C (en 1° Oxidación) 270 °C (en 2° Oxidación)

Tabla 05.3-1: Tabla de comparación de Tecnologías preseleccionadas. Fuente: Elaboración propia.

En función de esta tabla, el proceso seleccionado es AMOCO.

Si bien ambos procesos requieren de las mismas materias primas para la producción, como primera medida, se puede observar que la tecnología correspondiente a AMOCO, presenta un mayor porcentaje de rendimiento. Además, requiere de menos procesos y la oxidación se da en un solo tren de reacción, el cual opera a la misma presión y temperatura. Además, la tecnología AMOCO desarrollo también una patente para la purificación del CTA, por lo que utilizar dos procesos semejantes es una ventaja ya que combinar dos tecnologías separadas sería contraproducente operacionalmente.

05.3.1 Conclusión

En resumen, debido a la similitud entre estos procesos, nuestra decisión quedó determinada por el nivel de complejidad de la tecnología, así como el acceso a la información de dichos procesos. Al momento de recaudar información para desarrollar dicha comparación, la correspondiente al proceso de EASTMAN, resultó acotada en comparación con AMOCO. Considerando además la principal de aplicación de nuestro producto, la polimerización del mismo para la obtención de PET, es crítica la pureza del mismo, por lo que la concentración de 4 – CBA debe ser la menor posible. Siendo que el grado obtenido en Eastman – Kodak, es de PTA Grado técnico y en AMOCO, PTA de alta pureza. Por lo tanto, la tecnología seleccionada para nuestra planta es la AMOCO.