



UNIVERSIDAD
TECNOLÓGICA
NACIONAL
FACULTAD
REGIONAL
DELTA

CAPÍTULO 01

Selección del Proyecto

Producción de Ácido Tereftálico Purificado

ÍNDICE

01. Selección del Proyecto	3
01.1 Propiedades Físicas y Químicas del Ácido Tereftálico	3
01.1.1 Calidades del Ácido Tereftálico	5
01.1.2 Aplicaciones.....	6
01.2 Proceso AMOCO	6
01.2.1 Diagrama de bloques.....	7
01.3 Materias Primas	8

01. Selección del Proyecto

El Ácido Tereftálico es un ácido dicarboxílico aromático de fórmula molecular $C_6H_4(COOH)_2$. Se utiliza principalmente como materia prima para la producción de fibra, resina y películas de poliéster. En la actualidad es utilizado como precursor del Polietileno Tereftalato (PET), necesario para la producción de artículos para el hogar, botellas de plástico, fibras textiles, etcétera.

Desde los inicios de la industria del PET en Argentina, el ácido tereftálico utilizado para su fabricación es importado. Esto se debe a que no existe producción nacional.

El 70% del Ácido Tereftálico utilizado en la fabricación de PET se produce a partir de la oxidación del p-xileno en un medio ácido, en presencia de aire u oxígeno y catalizado por Cobalto, Manganeso y compuestos de Bromo. La tecnología más utilizada que emplea este método es la denominada Amoco.

Se puede fabricar Ácido Tereftálico de dos grados distintos: polímero o técnico.

Es un producto de grado industrial, que puede ser embalado en diferentes cantidades, dependiendo de las especificaciones y requerimientos de los clientes, pudiendo ser desde pequeñas cantidades (ventas por menor), en empaquetados de medio o un kilogramo, como en bolsas de 25 kilogramos o bolsones de hasta 1100kg de producto, el cual puede ser en bolsas plásticas de polipropileno, polietileno o algún tipo de material resistente y de malla fina para que contenga el polvo, y soporte el peso.

01.1 Propiedades Físicas y Químicas del Ácido Tereftálico

Fórmula molecular: $C_6H_4(COOH)_2$

Peso molecular: 166,13 g/mol

Forma y color: Cristalino

Gravedad específica: 1,510

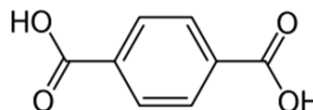


Ilustración 01.1-1: Estructura molecular del Ácido Tereftálico.

Solubilidad (25°C):

- En agua: 0,001g/100g disolvente
- En alcohol (metanol): 0,1 g/100g disolvente.
- En ácido acético: 0,035 g/100g de disolvente.

Líquido:

- Punto de congelación normal: 427°C
- Punto triple: 427°C

Sólido:

- Calor de sublimación: 142 kJ/mol
- Punto de Sublimación normal: 404°C
- Calor específico: 1202 J/kg. K
- Calor de combustión: 3223 kJ/mol
- Temperatura de ignición (polvo): 680°C
- Entalpía de formación: -816 kJ/mol

Toxicidad: El ácido tereftálico tiene un bajo orden de toxicidad. Pruebas realizadas con ratas a un nivel de exposición de 25 mg/m³ durante 6 h/día, 5 días de la semana durante 4 semanas no produce fatalidades. El promedio para toxicidad aguda vía oral para ratas es mayor de 15 g/kg. Las precauciones normales usadas en el manejo de productos químicos deben ser observadas con el ácido tereftálico.

Medidas de seguridad en personal:

- Contacto con los ojos: Enjuagar inmediatamente con abundante agua, también bajo los párpados, durante al menos 15 minutos. Consultar a un médico.
- Contacto con la piel: Lavar inmediatamente con abundante agua durante al menos 15 minutos. Consultar a un médico.
- Ingestión: No provocar el vómito. Consultar a un médico.
- Inhalación: Transportar a la víctima al exterior. Consultar a un médico. Si no respira, realizar técnicas de respiración artificial.

Proyecto Final – Producción de Ácido Tereftálico Purificado

- Medios de extinción en caso de incendio: Agua, Espuma, Dióxido de carbono, Polvo seco.
- Material combustible: posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos en caso de incendio. Monóxido de carbono (CO), Dióxido de carbono (CO₂).

01.1.1 Calidades del Ácido Tereftálico

Existen dos grados del Ácido tereftálico como producto terminado, grado técnico y grado polimérico. El primero corresponde a un producto con una pureza de al menos 97% en peso de Ácido tereftálico, mientras que el segundo debe tener como mínimo una composición del 99% en peso.

En nuestro proceso se distinguen dos calidades, al principio un Ácido Tereftálico Crudo (CTA) como producto del reactor de oxidación y al final, como producto terminado, Ácido Tereftálico Purificado (PTA).

Ácido Tereftálico Crudo (CTA): Presenta impurezas como el ácido p-toluico y el ácido 4-formilbenzoico (hasta 5000 ppm). Este último es indeseado para la producción de PET ya que actúa como agente finalizador en la polimerización. Su composición en peso es de: Ácido Tereftálico (98,8%); Ácido p-toluico (1%); 4-CBA (0,2%).

Ácido Tereftálico Purificado (PTA): Se disminuye la concentración de ácido 4-formilbenzoico a menos de 25 ppm. Su composición en peso es de: Ácido Tereftálico (99%); Ácido p-toluico (0,97%); 4-CBA (0,03%).

Table 20. Specifications for Polymer-Grade Terephthalic Acid

Property	Specification	Test method
acid number, mg KOH/g	675 ± 2	titration
ash, ppm	15 max	combustion
total significant metals, ^a ppm	9 max	atomic absorption or inductively coupled plasma
4-formylbenzoic acid, ppm	25 max	liquid chromatograph
p-toluic acid, ppm	125 ± 45	capillary electrophoresis
moisture, wt %	0.2 max	Karl Fischer
5% dimethylformamide soln color, APHA	10 max	colorimetry

^aMo, Cr, Ni, Co, Fe, Ti, and Mn.

Ilustración 01.1-2: Especificaciones del Ácido Tereftálico de Grado Polimérico. Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Phthalic Acids and other Benzenepolycarboxylic Acids.

01.1.2 Aplicaciones

Usos mayoritarios:

- Tereftalato de polietileno (PET).
- Poliéster y fibras textiles.

Usos minoritarios:

- Solvente para pinturas.
- Revestimiento/pinturas en polvo.
- Resina.
- Adhesivos.
- Materiales compuestos.

01.2 Proceso AMOCO

El proceso utiliza p-xileno como materia prima, ácido acético como disolvente, oxígeno del aire comprimido como oxidante, y una combinación de iones de cobalto y manganeso como catalizadores, y bromuro como promotor de la reacción.

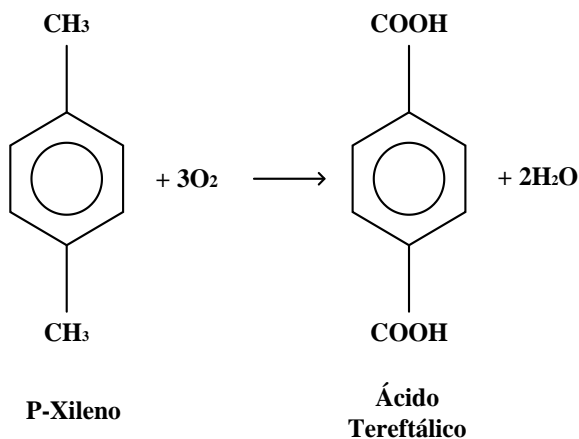


Ilustración 01.2-1: Reacción de oxidación de p-xileno para obtener Ácido Tereftálico. Fuente: Elaboración propia.

Se alimenta una mezcla de p-xileno, ácido acético y catalizador de manera continua al reactor de oxidación, que opera entre 175-225°C y 15-30 bar. A medida que se genera la reacción, el Ácido Tereftálico precipita debido a su baja solubilidad en ácido acético. Esto produce un sistema trifásico a la salida del reactor: cristales de ácido, solventes con

algunos cristales disueltos y vapor que contiene principalmente Nitrógeno, agua, ácido acético, cantidades pequeñas de óxidos de carbono.

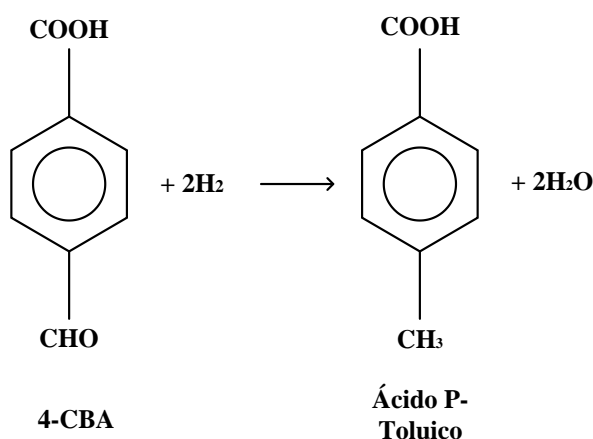


Ilustración 01.2-2:Reacción de reducción de 4-CBA para obtener Ácido P – Toluico. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, siguen una serie de operaciones de separación del solvente y finalmente la purificación del ácido, con el cual se logra reducir la concentración del 4-CBA, ácido 4-formilbenzoico, mediante un proceso de hidrogenación.

01.2.1 Diagrama de bloques

Debajo se muestra el diagrama de bloques del proceso industrial, en el se distingue la zonificación realizada denotando el propósito de cada etapa de la producción.

En primera instancia se distingue el proceso de Oxidación, donde ocurre la reacción principal, para luego realizar una separación primaria del CTA obtenido y el licor madre que luego se tratará para recuperar el solvente.

Este proceso ocurre en la zona de Recuperación, que esta compuesta por una serie de operaciones de separación líquido – gaseosas para, en primera instancia eliminar los gases incondensables, y luego deshidratar la mezcla con el objetivo de obtener ácido acético glacial y recircularlo al reactor de oxidación.

Por último, está la zona de Purificación, que es equivalente a la de Oxidación, cuenta con un reactor cuyo propósito es eliminar las impurezas presentes en el CTA, y luego por medio de métodos de separación sólido – líquido obtener el PTA.

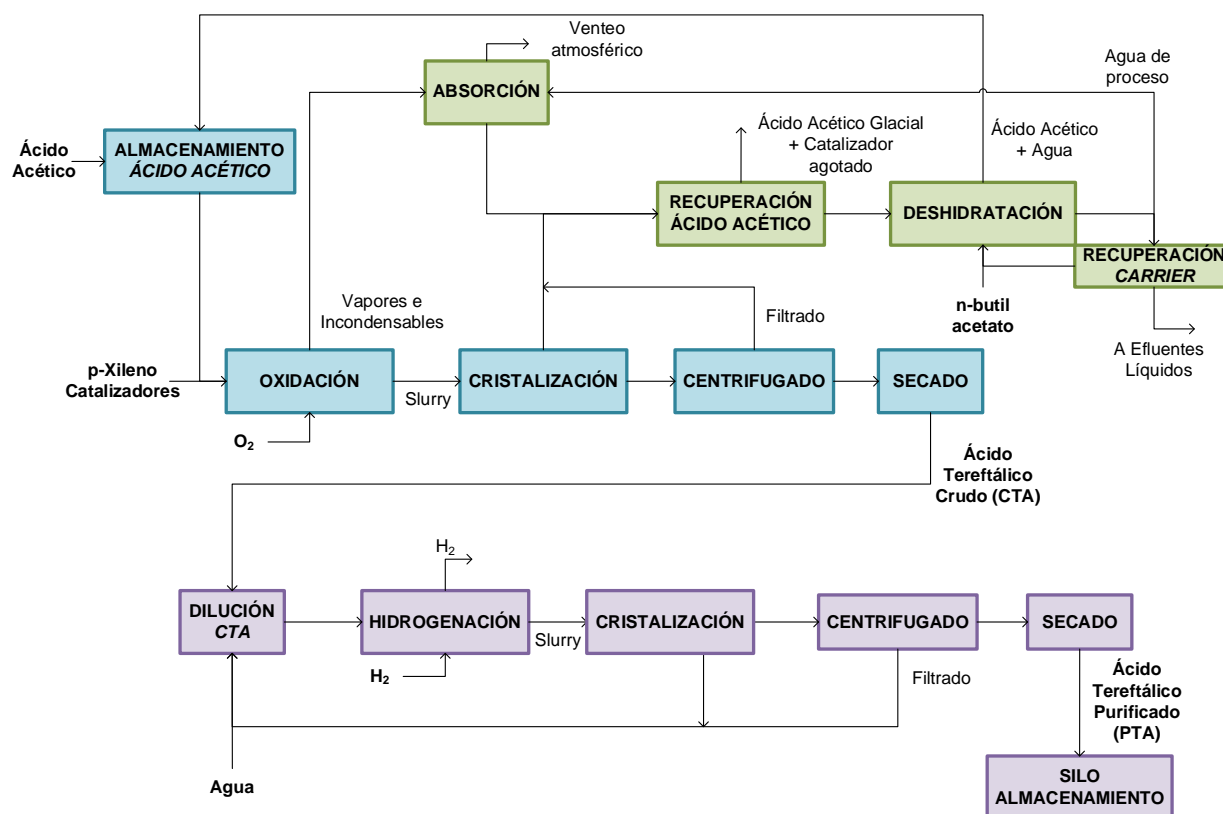


Ilustración 01.2-3: Diagrama de bloques del proceso de producción de Ácido Tereftálico Purificado. Fuente: Elaboración propia.

01.3 Materias Primas

p-xileno

El p-xileno es un solvente aromático de fórmula molecular $C_6H_4-1,4-(CH_3)_2$, líquido incoloro e inflamable de olor característico suave. Es uno de los 3 isómeros del Xileno y además es la materia prima primordial en la síntesis de PTA. Sus propiedades se indican a continuación:

- Peso Molecular: 106,16 g/mol
- Punto de ebullición: 138,35 °C
- Punto de Fusión: 13,2 °C
- Punto de Inflamación: 25 °C
- Densidad a 20°C: 0,8558 g/cm³
- Densidad de Vapor: 3,7 g/cm³
- Presión de Vapor a 20°C: 6,5 mmHg
- Temperatura de autoignición: 528 °C
- Temperatura Crítica: 359 °C

- Calor de Combustión: -4559,88 kJ/mol

Ácido acético

El ácido acético es una sustancia orgánica de fórmula molecular CH_3COOH presente en la composición del vinagre, responsable de su típico olor y sabor agrio.

Propiedades:

- Peso Molecular: 116,12 g/mol
- Punto de Ebullición: 118 °C
- Punto de Fusión: 16,6 °C
- Densidad a 20°C: 1,05 g/cm³
- Temperatura de Autoignición: 485 °C

Acetato de Manganese

El acetato de Manganese es una sustancia que a temperatura ambiente es un sólido blanco o rosa pálido. Se suele utilizar como catalizador o fertilizante.

Propiedades:

- Estado físico sólido (cristalinas)
- Fórmula molecular: $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$
- Peso Molecular: 245,1 g/mol
- Punto de fusión/punto de congelación: 80 °C
- Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición: 300 °C (descomposición lenta)
- Densidad: 1,59 g /cm³
- Hidrosolubilidad: 770 g /l a 25 °C

Acetato de Cobalto

El acetato de cobalto es un compuesto inorgánico cuyo catión es cobalto (II) y su anión es acetato. Se lo encuentra tetrahidratado, y se lo utiliza en las industrias como catalizador.

Propiedades:

- Fórmula química: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$
- Peso Molecular: 249,08 g/mol
- Densidad: 1,70 g/cm³ (20 °C)
- Punto de fusión: 298 °C Eliminación del agua de la cristalización
- Valor de pH: 7.2 (50 g/l, H₂O, 20 °C)
- Densidad aparente: 850 kg/m³
- Solubilidad: 348 g/l

Ácido bromhídrico

El ácido bromhídrico (HBr) es un compuesto que en solución acuosa presenta características de ácido fuerte, reacciona bruscamente con los hidróxidos, con oxidantes fuertes y muchos compuestos orgánicos, que pueden ocasionar peligro de incendio y explosión.

Por lo general, ataca a muchos metales formando gas de hidrógeno inflamable. Además de esto es bastante corrosivo, por lo que debe utilizarse con precaución ya que es un fuerte irritante de las mucosas y la piel.

Su pKa es -9, lo cual indica que es un ácido muy fuerte, incluso más fuerte que el ácido clorhídrico, pero al mismo tiempo menos fuerte que el yoduro de hidrógeno. Este ácido es comúnmente conocido como la solución acuosa del gas bromuro de hidrógeno o (HBr(g)).

Propiedades:

- Fórmula molecular: HBr
- Peso Molecular: 80,9119 g/mol
- Forma: líquido
- Color: tostado
- Olor: picante
- Punto de ebullición: <200 °C (1013 hPa)
- Densidad: 1.38 g/cm³ (20 °C)
- Punto de inflamabilidad: 39 °C (referido a la sustancia pura)

- Presión de vapor: 360 hPa (20 °C)

Oxígeno

Oxígeno es un gas incoloro y sin olor. Es aproximadamente 1.1 veces más pesado que el aire y ligeramente soluble en agua y alcohol. El oxígeno solo no es inflamable, pero alimenta la combustión. El peligro físico más grave asociado con escapes de este gas se relaciona con su poder oxidante. Reacciona violentamente con materiales combustibles y puede causar fuego o explosión.

- Fórmula molecular: O_2
- Peso molecular: 32,00 g/mol
- Densidad de gas a 0°C, 1 atm: 1,411 kg/m³
- Punto de ebullición a 1 atm: -183,0°C
- Punto de congelación / fusión a 1 atm: -218,8°C
- Peso específico (aire = 1) a 21.1°C: 1,105
- Solubilidad en agua vol/vol a 0°C y 1 atm: 0.0491

Hidrógeno

Hidrógeno es un gas incoloro y sin olor. Es aproximadamente 0,07 veces menos pesado que el aire y ligeramente soluble en agua. Gas altamente inflamable y explosivo. Reacciona violentamente con materiales combustibles y puede causar fuego o explosión.

- Fórmula molecular: H_2
- Peso molecular: 2,00 g/mol
- Densidad de gas a 0°C, 1 atm: 0,089 kg/m³
- Punto de ebullición a 1 atm: -252,9°C
- Punto de congelación / fusión a 1 atm: -259,2°C
- Peso específico (aire = 1) a 21.1°C: 0,07
- Solubilidad en agua a 0°C y 1 atm: 1,6mg/L