

Diseño Conceptual de Procesos

Planta de Producción de Formaldehído

Introducción

El formaldehído es normalmente un gas, y se lo comercia principalmente en solución acuosa conteniendo entre 37 a 60% en peso de producto puro. Estas soluciones tienden a polimerizar, incluso más fácilmente en altas concentraciones, por lo que si no se utilizan inmediatamente, deben ser estabilizadas por la adición de metanol (7 a 15% en peso), una pequeña cantidad de formaldehído está sólido en la forma de polímeros sólidos (paraldehído, trioxano).

El uso que se le da al formaldehído puede ser dividido en tres grandes grupos:

Fabricación de resinas:

La capacidad mundial de producción en 1986 fue de alrededor de 14 millones de tn/año, 6.0 millones en Europa Occidental. La mayor parte de la producción de formaldehído ha sido destinada a la fabricación de resinas, en Europa Occidental esta aplicación representaba en 1984 el 46% del uso con (~2 millones tn/año) y el 58% de lo producido en los Estados Unidos en la Argentina en 1999 el 85% (33.000 tn/año) de la producción.

Estas resinas son usadas como adhesivos para la fabricación de elementos de madera unidos que comprenden tablas de aglomerado, tablas de fibras, y madera terciada.

Las resinas de fenol-formaldehído son usadas como componentes para el moldeo. Sus propiedades térmicas y eléctricas permiten que sean usadas en componentes eléctricos y en automóviles. La fabricación de madera terciada es el mayor mercado para las resinas de fenol-formaldehído.

Las resinas de urea-formaldehído son también usadas como componentes de moldeo y como componentes húmedos que otorgan resistencia al papel. La fabricación de tablas de aglomerado es el mayor mercado para las resinas de urea-formaldehído.

Las resinas de melamina-formaldehído son usadas como láminas decorativas, componentes para moldeo de utensilios usados para comer.

Aplicaciones de las resinas

Melamínicas: fórmica

Fenólica: terciados

Ureica: placas

Como materia prima para otros productos:

Existen otros productos fabricados a partir del formaldehído dentro de los cuales se encuentran los siguientes:

1,4 Butenodiol: Se fabrica a partir del formaldehído y del acetileno, y se lo utiliza para producir tetrahidrofurano (THF) que es usado para producir elastómeros de poliuretano. Sin embargo, este uso del formaldehído puede ser sustituido por procesos alternativos de síntesis de butenodiol que no lo necesitan como materia prima.

Resinas de acetatos: producidas a partir del formaldehído anhidro, son plásticos usados en la industria automotriz.

Fertilizantes: Estos productos pueden ser líquidos concentrados, soluciones líquidas o sólidos.

Paraformaldehído: el formaldehído gaseoso puede ser generado a partir del paraformaldehído. Se utiliza en la fabricación de resinas con bajo contenido de agua y en la fabricación de resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.

Ácido aminopolicarboxílico (NTA: $N(CH_2CO_2H)_3$) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$): son componentes de detergentes modernos fabricados a partir del formaldehído.

Otros: Colorantes, papel, material fotográfico, productos para embalsamar, perfumes, vitaminas y drogas.

En la industria textil, se emplea el formaldehído para mejorar la resistencia de los tejidos de rayón a arrugarse y la resistencia a encogerse.

En la industria papelería, el formaldehído encuentra aplicación para aumentar la tenacidad bajo la acción de la humedad, la resistencia a encoger, la resistencia a las grasas, y también para aumentar la resistencia al agua de los papeles de revestido de alimentos.

En la industria fotográfica, el formaldehído endurece e insolubiliza la superficie de las películas y los papeles sensibilizados.

Uso directo:

Como desinfectante, conservante, bactericida, fungicida y agente de embalsamamiento, y desodorante.

El tratamiento de la madera con formaldehído gaseoso seco en condiciones ácidas proporcionan un grado elevado de resistencia al encogimiento, pero la acción del catalizador ácido hace que la madera se vuelva quebradiza.

El cuero y las pieles pueden curtirse por la acción del formaldehído en presencia de sales amortiguadoras, que mantienen una neutralidad aproximada.

Objetivo

El objetivo de este proyecto es el diseño de una instalación de base que será segura, ambientalmente amigable y eficiente para producir 30.000 toneladas métricas por año de formalina, solución al 37% de formaldehído en agua.

Se dispone de una corriente de gas de síntesis constituido por una mezcla de $CO + CO_2 + H_2 + H_2O$ para producir metanol, que posteriormente por oxidación dará formaldehído.

Síntesis de Metanol:

K. M.Vanden Bussche and G.F. Froment, desarrollaron un modelo cinético para la síntesis de metanol que incluye la reacción de desplazamiento de gas de agua en un catalizador comercial de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ["A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and Water Gas Shift Reactor on a Commercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst" Journal of Catalysis 161, 1-10 (1996)]:



y la reacción de desplazamiento de gas de agua:



Las expresiones cinéticas para todas las reacciones tienen la forma siguiente:

$$r_{MeOH} = \frac{k'_5 K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} \left[1 - (1/K^*_1) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)^3}$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} \left[1 - K^*_3 (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)}$$

La presión se expresa en [bar] y la velocidad de reacción en [mol/kg_{cat}/seg]. El valor de los parámetros obtenidos se incluyen en la siguiente tabla:

$\kappa(i)$	A^*	B [J/mol°K]
$\sqrt{K_{H_2}}$	30.82	17197
K_{H_2O}	558.17	124119
$K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}$	3453.38	-----
$k'_5 K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	7070.34	36.696
k'_1	1.65	-94765

Donde: $\kappa(i) = A^* \exp \left(\frac{-B(i)}{R} \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T} \right) \right)$ donde $T_{av} = 501.57K$

y las constantes de equilibrio:

$$\log_{10} K^*_1 = \frac{3066}{T} - 10.592$$

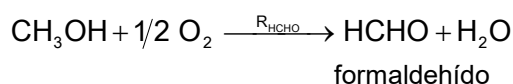
$$\log_{10} 1/K^*_3 = \frac{-2073}{T} + 2.029$$

Datos del catalizador:

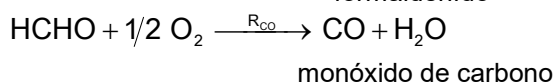
Densidad [kg/m ³ _s]	1775
Porosidad [m ³ _g /m ³ _s]	0.5

Oxidación parcial de Metanol a Formaldehído

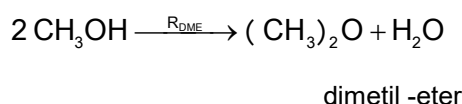
S.A.R.K. Deshmukh, M van Sint Annaland and J.A.M. Kuipers, estudiaron la cinética de la oxidación parcial de metanol a fomaldehído sobre un catalizador comercial de Fe-Mo, para un amplio rango de condiciones concentración de metanol y oxígeno. La cinética de formación fue descrita por un modelo de Langmuir-Hinshelwood, que considera además la principales reacciones laterales. ("Kinetics of the partial oxidation of methanol over a Fe-Mo catalyst – Applied Catalysis 2005).



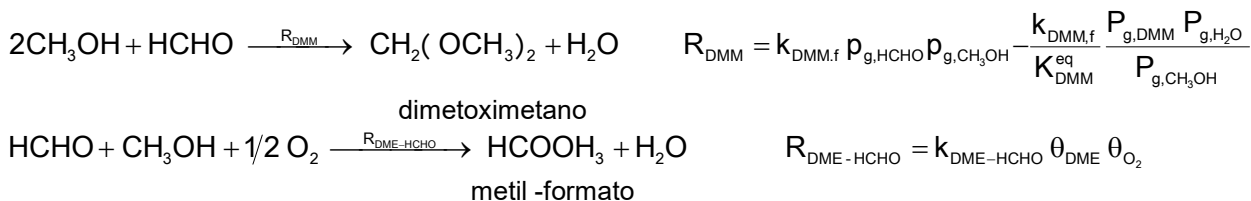
$$R_{HCHO} = k_{HCHO} \theta_{CH_3OH} \theta_{O_2}$$



$$R_{CO} = k_{CO} \theta_{HCHO} \theta_{O_2}$$



$$R_{DME} = k_{DME.f} p_{g,CH_3OH} \frac{k_{DME.f} p_{g,DME} p_{g,H_2O}}{K_{DME}^{eq} p_{g,CH_3OH}}$$



donde:

$$\theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{g,\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{g,\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{g,\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} P_{g,\text{O}_2}^{1/2}}{1 + K_{\text{O}_2} P_{g,\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\theta_{\text{HCHO}} = \frac{P_{g,\text{HCHO}}}{1 + K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{g,\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{g,\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\theta_{\text{DME}} = \frac{K_{\text{DME}} P_{g,\text{DME}}}{1 + K_{\text{DME}} P_{g,\text{DME}}}$$

$$K_{\text{DME}}^{\text{eq}} = \left[\frac{P_{g,\text{DME}} P_{g,\text{H}_2\text{O}}}{P_{g,\text{CH}_3\text{OH}}^2} \right]$$

$$K_{\text{DMM}}^{\text{eq}} = \left[\frac{P_{g,\text{DMM}} P_{g,\text{H}_2\text{O}}}{P_{g,\text{CH}_3\text{OH}}^2 P_{g,\text{HCHO}}} \right]$$

Con las siguientes constantes, energía de activación y factor pre- exponencial, para las distintas velocidades:

		A	E [kJ/mol ⁻¹]
R_{HCHO}	$K_{\text{CH}_3\text{OH}} (\text{atm}^{-1})$	2.6×10^{-4}	-56.78
	$K_{\text{O}_2} (\text{atm}^{-1/2})$	1.423×10^{-5}	-60.32
	$K_{\text{OH}_2} (\text{atm}^{-1})$	5.5×10^{-7}	-86.45
	$k_{\text{HCHO}} (\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1})$	1.5×10^7	86.00
R_{CO}	$k_{\text{CO}} (\text{mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1})$	3.5×10^2	46.00
R_{DME}	$k_{\text{DME},f} (\text{mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1})$	1.9×10^5	77.00
	$K_{\text{DME}}^{\text{eq}} = \exp(-2.2158 + 2606.8/T)$		
R_{DMM}	$k_{\text{DMM},f} (\text{mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	4.26×10^{-6}	46.50
	$K_{\text{DMM}}^{\text{eq}} = \exp(-20.416 + 9346.8/T)$		
$R_{\text{DME-HCHO}}$	$K_{\text{DME}} (\text{atm}^{-1})$	5.0×10^{-7}	-96.72
	$k_{\text{DME-HCHO}} (\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1})$	6.13×10^5	98.73
	$K_{\text{DME-HCHO}}^{\text{eq}} = \exp(-2.2158 + 2606.8/T)$		

velocidad de reacción en [mol/kg_{cat}/seg]

Especificaciones del producto

30000 Tn/año de formaldehído
Requerimientos de pureza

37% en peso en agua

Características de la alimentación

Para la obtención de gas de síntesis a partir de gas natural es muy común emplear los procesos de reformado con vapor, oxidación parcial y el proceso autotérmico. La tabla muestra la composición promedio esperable para el gas de síntesis para los dos primeros procesos mencionados.

Composición promedio del gas de síntesis (% en volumen sobre base seca)					
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Reformado de gas natural	77,5	12,4	10	0,1	-
Oxidación parcial	63	34,1	1,3	0,5	1,1

Las principales especificaciones impuestas al gas de síntesis para la fabricación de metanol son:

1. Control de H₂S.
2. Relación H₂/CO controlada.
3. Nivel de inertes.

Los compuestos de azufre envenenan al catalizador para la síntesis de metanol, desactivándolo rápidamente. Los principales inertes que ingresan con el gas de síntesis son el CH₄ y el N₂. El metano en principio no interviene en las reacciones de formación de metanol, pero puede dar reacciones secundarias no deseables. El N₂ es completamente inerte.

La corriente de gas síntesis estará disponible a 40 °C y 18 kg cm⁻² de presión.

Alimentación de aire disponible 1 atm 25°C

Alimentación de Oxígeno 3,5 atm 25°C
95 % o 99.5 % wt

Se plantean 2 soluciones como las más económicas para abastecer un perfil de consumo plano de oxígeno gaseoso a 3,5 barg de presión (comunicación personal, Luis Badía - Airliquide):

1) **VSA**. El costo por todo concepto debería estar en el orden de 100 U\$D / ton de oxígeno, (considerando un precio de energía aproximado de 45 U\$D/MW y un retorno (TIR) al capital del orden al 10%). Esta solución da una pureza del orden 95%.

2) **Vaporización de Oxígeno Líquido**: el costo de este producto puede variar en función de: si el consumo está en el circuito de otros clientes, distancia de la planta más próxima, horarios de permiso para descargar el producto, oportunidad de precio marginal en función de la carga de la planta productora, etc.

A los fines prácticos, si hoy consideramos ENSENADA pienso que el precio por todo concepto podría estar entre 120 y 170 U\$D / ton (considere un valor de 150 U\$D /ton).

Esta solución da una pureza de 99,5 %.

Costo y precios de venta

Precio de referencia del gas de síntesis	
Reformado de gas natural	2.08 U\$S/kmol
Oxidación directa	1.669 U\$S/kmol
Formalina (formaldehído 37%)	437 U\$S/Tn
Metanol	0,65 U\$S/gal
Fuel gas	5,00 U\$S/GJ

Recomendaciones para el almacenamiento

La mayoría de los productores de formaldehído recomiendan una temperatura mínima de almacenamiento de ambas soluciones estabilizadas e inestables. La temperatura mínima para evitar

la formación de paraformaldehído al 37% en soluciones inestables de formaldehído almacenados de uno a aproximadamente tres meses es de la siguiente manera: 35 ° C con menos de 1% de metanol; 21 °C con 7% de metanol; 7 °C con 10% de metanol; y 6 °C con 12% de metanol.

Aclaraciones y Revisiones

Dado que el trabajo práctico es un problema de solución abierta (no tiene una única solución correcta), existe la posibilidad de que a medida que se vaya avanzando en el trabajo vayan surgiendo preguntas que necesiten aclaraciones o revisiones del enunciado. Las mismas se darán a conocer en las clases prácticas.

Informes y Criterios de Evaluación

Como parte de la cursada se debe entregar tres informes de avance del diseño (Tp_i), en forma individual, la tabla siguiente resume el contenido de cada uno y la correspondiente fecha de entrega.

TP	Contenido	Fecha de entrega	Calificación máxima
1	Diseño preliminar del diagrama de proceso, con especial énfasis en: <ul style="list-style-type: none">• Pre entrega: Diseño del sistema de reacción• Estructura entrada - Salida• Decisiones acerca de la estructura de reciclo y purga• Generación de 2 fases a la salida del reactor• Diseño preliminar del sistema de separación• Cierre aproximado de los balances de materia	01/03/20 29/04/20	
2	Diseño final del diagrama de proceso que incluye: <ul style="list-style-type: none">• Revisión crítica del diseño preliminar• Diseño final del sistema de separación• Cierre riguroso de los balances de materia y energía	27/05/20	
3	Integración energética de la planta	17/06/20	

Los informes deberán ser claros y concisos en los que se detallen las decisiones adoptadas en cada etapa del proceso de diseño. Aquellos cálculos repetitivos para los que se empleen hojas de cálculo, deberán adjuntarse en un apéndice del informe; las planillas deben ser lo suficientemente claras y organizadas como para permitir su seguimiento. La evaluación de los informes presentados se basará tanto en su contenido como en su estilo y presentación.