

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 1 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

12. 85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS

TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL


APELLIDO, NOMBRE: ABADI LIOR	
LEGAJO:	
ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS	
TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL	

CUADRO DE ENTREGAS Y OBSERVACIONES		
1/04/2020	1° PRE ENTREGA	
FECHA	ENTREGA	OBSERVACIONES

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 2 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

ÍNDICE

1	OBJETIVO DEL DOCUMENTO.....	3
2	ALCANCE.....	3
3	REFERENCIAS	3
4	RESULTADOS	4
5	DESARROLLO Y CÁLCULOS.....	4
5.1	Método de Cálculo y Simulación de los Reactores.....	4
5.1.1	Modelo Isotérmico.....	4
5.1.2	Modelo Adiabático.....	4
5.2	Primer Sistema de Reacción	4
5.2.1	Variación de Constantes de Equilibrio con la temperatura.....	5
5.2.2	Impacto de las condiciones de operación en las conversiones de equilibrio	6
5.2.3	Impacto de las condiciones de operación en el volumen del reactor	7
5.2.4	Impacto de la variación de la temperatura en el volumen del reactor.....	10
5.2.5	Impacto de la presión en la conversión y en el intercambio de calor	11
5.3	Segundo Sistema de Reacción.....	12
5.3.1	Variación de la Selectividad con la presión y la temperatura.....	13
5.3.2	Impacto de la relación de alimentación en la inflamabilidad de la mezcla	15
5.3.3	Impacto de las condiciones de operación en el peso de catalizador	16
5.3.4	Impacto de la variación de la temperatura en el Peso de Catalizador	18
6	CONCLUSIONES	20
6.1	Primer Sistema de Reacción: Formación de Metanol.....	20
6.2	Segundo Sistema de Reacción: Formación de Formaldehído.....	21
7	ANEXO DE INFORMACIÓN.....	23
7.1	Método de Euler para Cálculo de Flujos Molares en Reactores, Balance de Materia.	23
7.2	Método de Euler para Cálculo de Incremento Térmico en Reactores, Balance de Energía.	23
7.3	Composiciones de Gas de Síntesis para el Primer Sistema de Reacción	24
7.4	Equilibrios del Primer Sistema de Reacción	24
7.5	Velocidad y Constantes del Primer Sistema de Reacción	25
7.6	Cálculo de Volumen del Reactor	25
7.7	Entalpías de Formación y calores específicos de los compuestos involucrados	26
7.7.1	Entalpías de Formación	26
7.7.2	Capacidad Calorífica a Presión Constante (Cp)	26
7.8	Composiciones de fuentes de Oxígeno	27
7.9	Límites inferiores de inflamabilidad y Autoignición	27
7.10	Constantes de reacción para el Segundo Sistema.....	28

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 3 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

1 OBJETIVO DEL DOCUMENTO

En el presente documento se evalúan las diferentes condiciones de reacción para dos reactores cuyo objetivo final es lograr una producción de formalina, solución de formaldehído al 37% en agua. El objetivo del análisis se centra en hallar aquellas condiciones donde cada uno de los reactores se comporte óptimamente. Se considera que la operación será óptima si esta es controlable, acotada (sin requerimiento de equipos tanto de reacción como de enfriamiento “*infinitos*”) y es química y físicamente viable.

2 ALCANCE


En esta investigación no se evaluarán disposiciones generales ni diagramas conceptuales del proceso, en cuanto a la interconexión de los reactores. La evaluación de la estructura de reciclo y purga, al igual que el balance de materia en ambos sistemas, el pliego económico y la integración energética son objeto de próximos documentos.

Están alcanzados por este documento los siguientes puntos:

- Caracterización de propiedades clave de los compuestos intervinientes, inflamabilidad, autoignición, presión parcial, peso molecular, capacidad calorífica, calores de reacción.
- Determinación de condiciones de los sistemas de reacción, presiones y temperaturas.
- Cálculo y comparación de parámetros de decisión clave, conversión, selectividad, dimensiones de equipos según corresponda.
- Determinación de cantidad de unidades de intercambio de calor para cada sistema de reacción.

3 REFERENCIAS

- [1] “A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst” - **K. M. Vanden Bussche¹ and G. F. Froment.**
- [2] “Kinetics of the partial oxidation of methanol over a Fe-Mo catalyst” - **S.A.R.K. Deshmukh *, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers**
- [3] “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas” – **H.Scott Fogler – Cuarta Edición**
- [4] “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook 8th Edition” – **Don W. Green, Robert H. Perry**
- [5] “Flammable Mixture Analysis for Hazardous Area Classification” – **Allan Bozek, Vince Rowe.**
- [6] “Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene” - **Mark. R Brooks, Daniel A. Crowl**
- [7] “Calculation of Flammability and Lower Flammability Limits of Gas Mixtures for Classification Purposes” - **Volkmar Schroeder**
- [8] “Flammability Characteristics of Combustible gases and vapors” – **Michael G. Zabetakis.**
- [9] “Heat Transfer in Process Engineering” – **Eduardo Cao**

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 4 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

4 RESULTADOS

En función de lo mostrado en 5. se establecen los siguientes rangos operativos para cada uno de los sistemas de reacción:

Tabla 5.1. Condiciones Operativas Óptimas

Parámetro	Primer Sistema de Reacción	Segundo Sistema de Reacción
Temperatura	465 – 485 °K	535 – 575 °K
Presión	65 – 75 bar	5 – 7 atm
Relación de Alimentación	-	(*)

(*) *Dependerá de la fuente de O₂, son mostradas en el cuerpo del análisis.*

5 DESARROLLO Y CÁLCULOS

5.1 Método de Cálculo y Simulación de los Reactores

Para la simulación de sendos sistemas de reacción, se parte en primera instancia del modelo isotérmico y en segunda instancia del adiabático. Del primer modelo se obtienen rangos y tendencias que luego son validadas y consolidadas mediante el último método. Ambos modelos de reactores son evaluados en el Software Microsoft Excel con la utilización de Macros en VBA.

Se estudiará en un primer reactor, la formación de Metanol el cuál posteriormente es transformado en Formaldehído en un segundo sistema de reacción. En ambos sistemas de reacción suceden también reacciones simultáneas que deben ser tenidas en cuenta para la determinación de las condiciones de reacción.

5.1.1 Modelo Isotérmico

Para la simulación de los reactores isotérmicos se supone que no existe acumulación de energía térmica dando lugar a la constancia en la temperatura operación respecto de la de ingreso. El balance de masa en el reactor se resuelve mediante lo mostrado en 7.1

5.1.2 Modelo Adiabático

Se tiene en cuenta el incremento (o decremento) de la temperatura conforme se avanza en el reactor dado por los calores de reacción involucrados. El balance energético se calcula según 7.2.

5.2 Primer Sistema de Reacción


Se evalúan las condiciones y el impacto de ellas en el rendimiento del primer reactor cuyo objetivo es formar Metanol a partir de la reacción de *Water Gas Shift* inversa.

Se tiene:



Con el objeto de evaluar las condiciones óptimas de reacción, se realizan las siguientes suposiciones y se establecen objetivos:

- Se desea maximizar la producción de Metanol, producto a utilizar posteriormente como reactivo en la síntesis de Formaldehído, minimizando la formación de productos no deseados.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 5 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- A los fines de la simulación, se asume que el reactor trabaja isobáricamente.
- Se tienen dos posibles fuentes de gas de síntesis, cuyas composiciones son mostradas en 7.3.

Se estudia el impacto en el desempeño del reactor dado por las variaciones de:

- Temperatura de ingreso al reactor
- Presión
- Tipo de alimentación de gas de síntesis.

Se muestran las expresiones de conversión en función de las diferentes alimentaciones:

Tabla 5.2.1. Expresiones de Conversión

Fuente	Reactivo Limitante	Expresión de Conversión
Gas de Reforming	Carbono	$X = \frac{F_{\text{Carbono consumido}}}{F_{\text{Carbono inicial}}}$
Oxidación Parcial	Hidrógeno	$X = \frac{F_{\text{Metanol formado}}}{2 F_{\text{Hidrógeno inicial}}}$

5.2.1 Variación de Constantes de Equilibrio con la temperatura

A partir de las expresiones mostradas en 7.4, se estudia el impacto de la temperatura en las ecuaciones (A- 3) y (A- 4) donde la constante K3 hace referencia al equilibrio de la reacción (1) y K1 a (2).

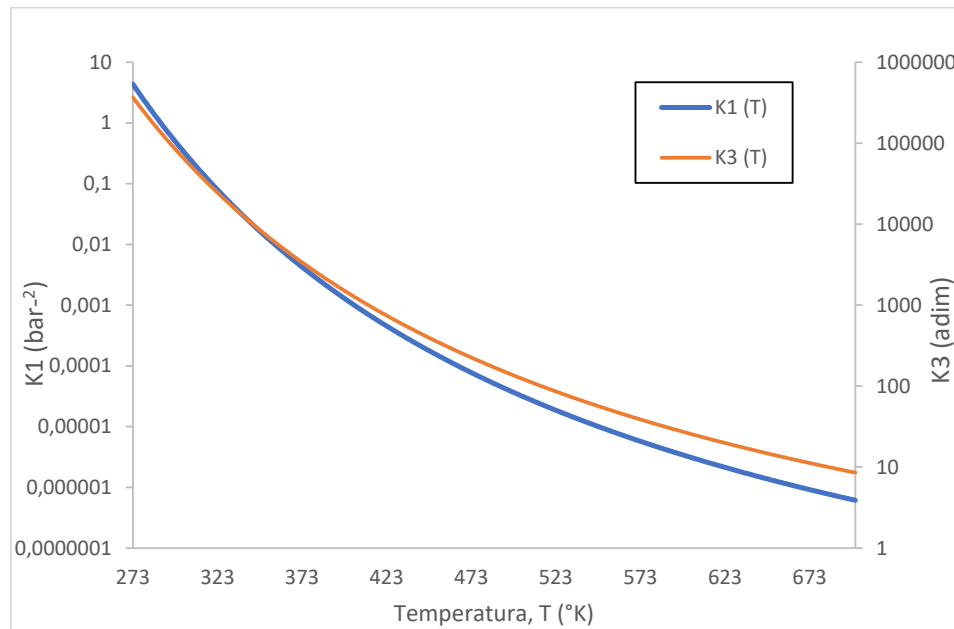



Figura 5.2.1.1. Variación de las constantes de equilibrio con la temperatura.

A partir de la figura mostrada es posible inferir que existe un compromiso entre las reacciones. Si se opera a baja T se promueve la formación de Metanol, pero también la formación de monóxido de carbono. Se parte de la premisa para evaluar al reactor que se deberá trabajar a temperaturas moderadas.

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 6 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

5.2.2 Impacto de las condiciones de operación en las conversiones de equilibrio

Se evalúa para cada una de las composiciones de gas de síntesis 7.3 la variación de las conversiones del equilibrio en función de la presión y la temperatura de ingreso con el reactor operando de manera isotérmica. Se remarca que, según la estequiometría de las reacciones, la alimentación de gas de síntesis que proviene de Gas Reformado tiene como reactivo limitante a los átomos de Carbono mientras que la proveniente de Oxidación parcial posee defecto de átomos de Hidrógeno.

- Alimentación de Gas de Síntesis a partir de Gas Natural de Reforming:

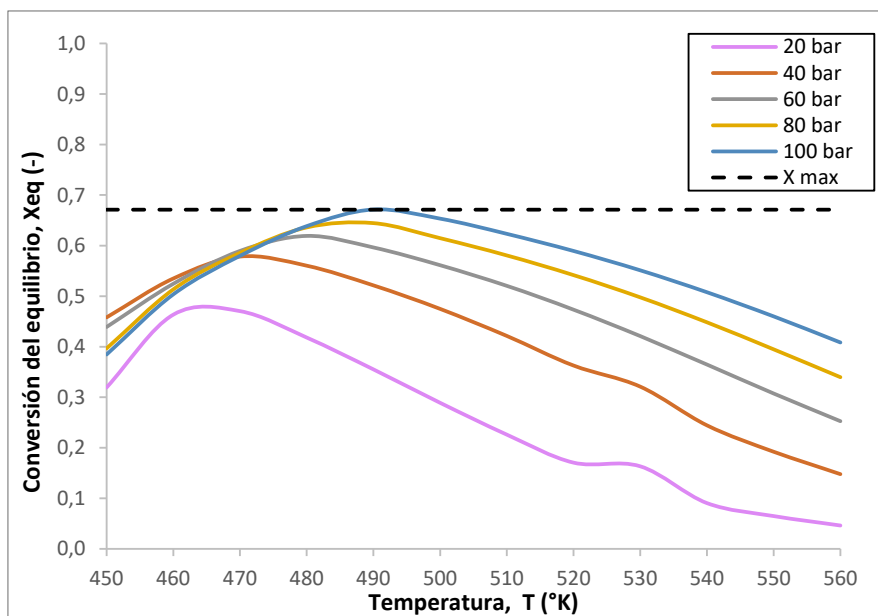



Figura 5.2.2.1. Variación de la conversión de equilibrio para la alimentación de Gas Reformado.

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 7 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Alimentación de Gas de Síntesis proveniente de Oxidación Parcial:

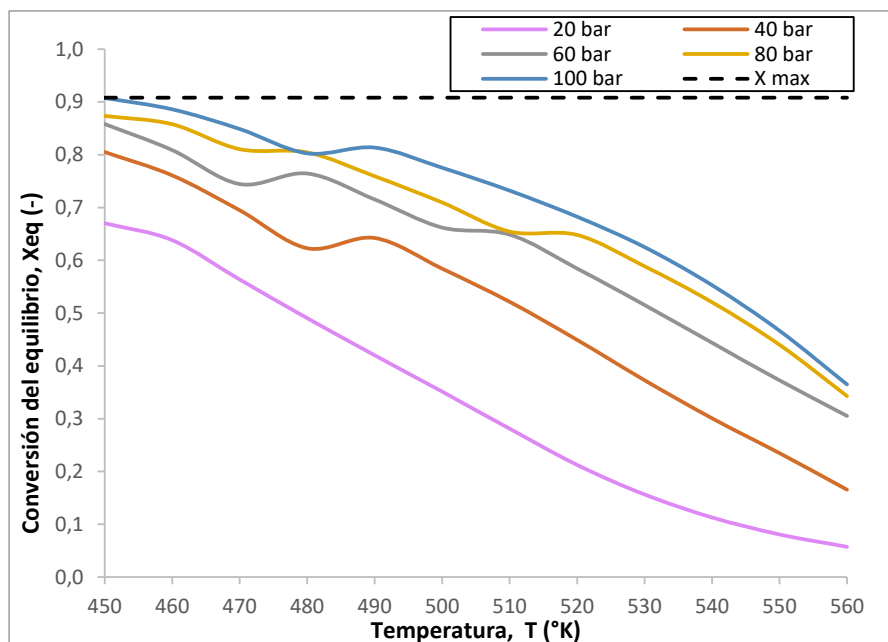



Figura 5.2.2.2. Variación de la conversión de equilibrio para la alimentación de Oxidación Parcial.

Se observa que, alimentando gas de síntesis proveniente de Oxidación Parcial se obtienen mayores conversiones del equilibrio respecto de la alimentación de Gas de Reforming. Esto brinda un mayor margen de conversiones alcanzables para una misma condición operativa entre ambas alternativas de alimentación. Por otra parte, independientemente de la fuente del gas de síntesis se observa que al incrementar la presión operativa se logran mayores conversiones. Respecto al impacto de la temperatura, en la alimentación de Gas de Reforming, existe un crecimiento hasta alcanzar el valor máximo de conversión de equilibrio y luego un decrecimiento conforme se incrementa la temperatura. Por otra parte, en la alimentación de Oxidación Parcial, se observa que el máximo de conversión se alcanza en el origen del gráfico.

5.2.3 Impacto de las condiciones de operación en el volumen del reactor

Partiendo de las constantes de reacción mostradas en 7.5, del cálculo de volumen 7.6 en base a las propiedades del catalizador y del Balance de Masa en el Reactor 7.1. Se varía el caudal de alimentación al reactor (y por consiguiente la conversión) con el objetivo de obtener el volumen requerido en función del incremento de la temperatura manteniendo constante una producción objetivo de Metanol (20 mol/s). Se grafican los datos y se parametrizan las curvas en función de la conversión. Se simula al reactor operando isotérmicamente.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 8 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Alimentación de Gas de Síntesis a partir de Gas Natural de Reforming:

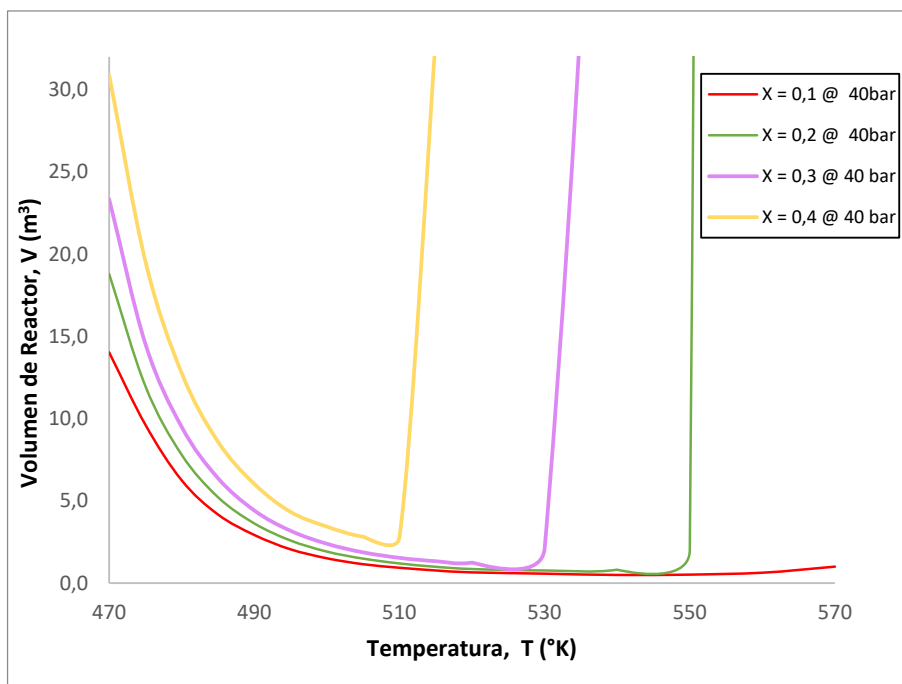


Figura 5.2.3.1. Variación del volumen de reactor requerido en función de la temperatura operando a 40 bar.

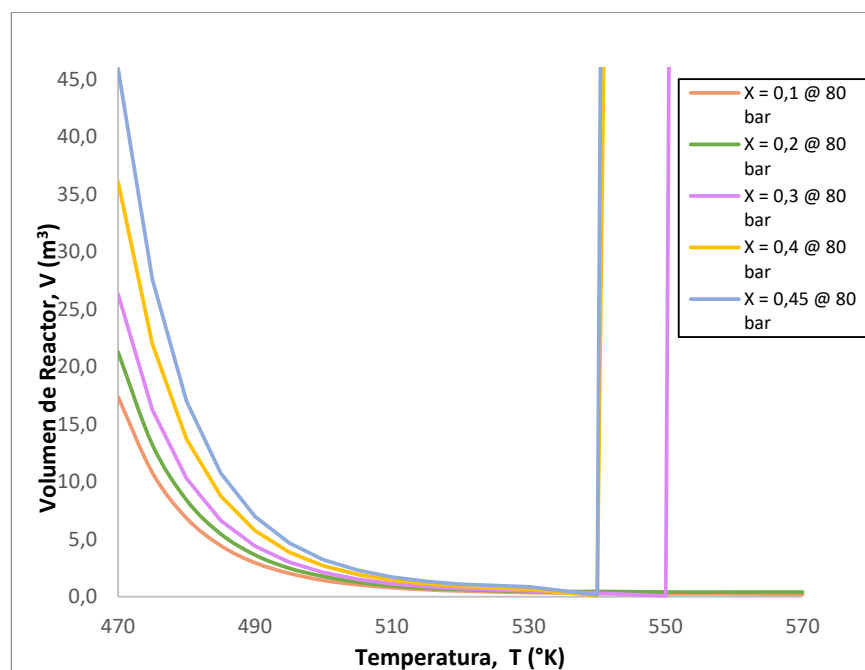



Figura 5.2.3.2. Variación del volumen de reactor requerido en función de la temperatura operando a 80 bar.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 9 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Alimentación de Gas de Síntesis proveniente de Oxidación Parcial:

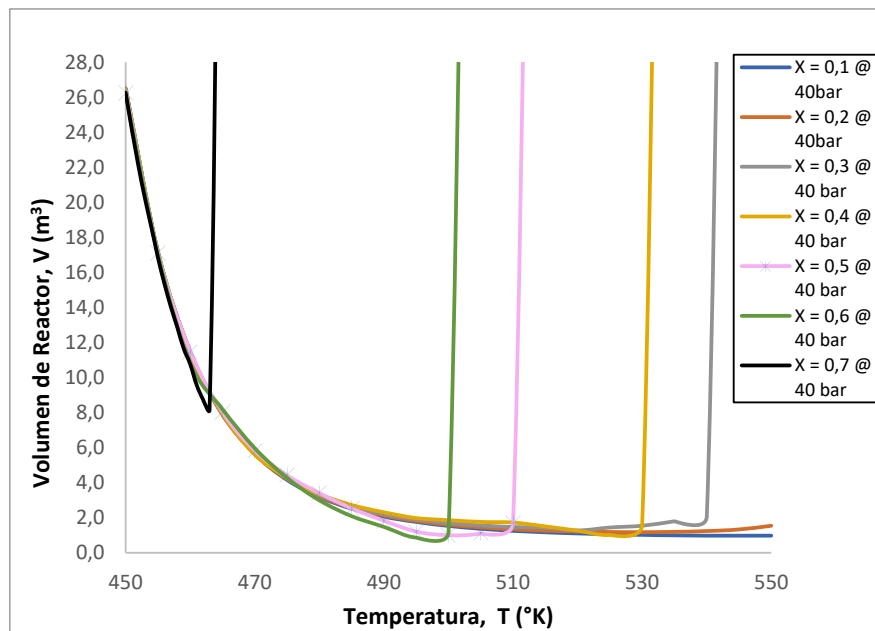


Figura 5.2.3.3. Variación del volumen de reactor requerido en función de la temperatura operando a 40 bar.

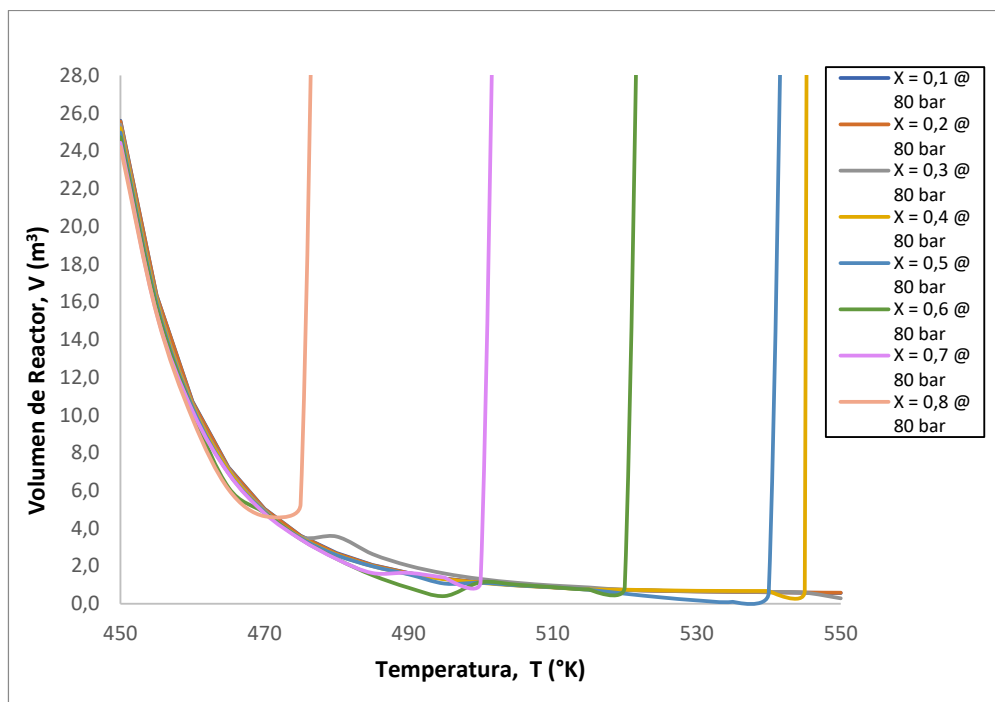


Figura 5.2.3.4. Variación del volumen de reactor requerido en función de la temperatura operando a 80 bar.


A partir de lo mostrado se observa que, para ambas fuentes de gas de síntesis, conforme se incrementa la temperatura de ingreso al reactor se requiere menor volumen para lograr la conversión deseada. Asimismo, se muestra que existen valores de temperatura a partir de los cuales el reactor se torna infinito dado por la restricción existente de los equilibrios presentes. Dicho de otra manera, si bien desde el punto de vista cinético es favorable trabajar a temperaturas elevadas esto se encuentra en compromiso con la variación de la conversión del equilibrio (máxima alcanzable a reactor *infinito*) mostrada en los gráficos Figura 5.2.1.1 y Figura 5.2.2.1 la cual decrece conforme se incrementa la temperatura.

Respecto a la variación de la conversión y del volumen asociado a la presión operativa, se observa que conforme se incrementa la presión, se incrementan los valores de la conversión del equilibrio para ambas alimentaciones.

Mediante lo mostrado en los gráficos, se concluye que se deberá operar en un rango de temperaturas moderadas como se predijo en el análisis de las constantes de equilibrio, 5.2.1 y en un rango de presiones cercanas a 80 bar. Se establece que como mínimo se deberá operar a 465°K. Además, se observa dado por las conversiones del equilibrio, que será más recomendable operar el reactor alimentando Gas de Síntesis proveniente de Oxidación Parcial.

5.2.4 Impacto de la variación de la temperatura en el volumen del reactor

Se simula al reactor de forma adiabática según 7.2 con el objetivo de mostrar el impacto de la temperatura de entrada en el volumen de reactor requerido para lograr una producción de Metanol fija (20 mol/s) a presión constante (75 bar). Se parametrizan los datos con diferentes conversiones. Se evalúa para el caso donde se alimente Gas de Síntesis proveniente de Oxidación Parcial. Adicionalmente, se muestra la cantidad de unidades de intercambio de calor para la máxima conversión evaluada.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 11 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

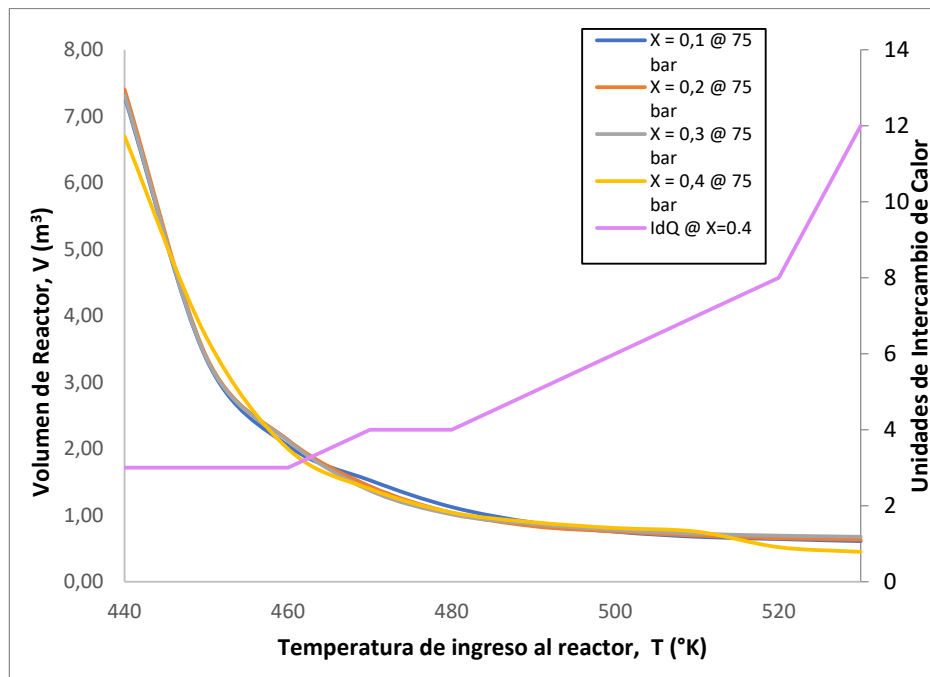



Figura 5.2.4.1. Variación del Volumen del Reactor y de la cantidad de Unidades de Intercambio de Calor en función de la Temperatura de Ingreso.

A partir de lo mostrado se valida lo visto en la simulación isotérmica, el volumen del reactor requerido decrece conforme se incrementa la temperatura debido a la variación de la cinética de la reacción. Asimismo, se considera que la máxima temperatura admisible es aquella que da lugar a reactores *infinitos* o con volumen inutilizado debido al equilibrio. Se establece que la máxima temperatura de operación es de 560°K. Partiendo de dicha definición, se observa que conforme aumenta la temperatura de ingreso al reactor, se incrementa la cantidad de Unidades de Intercambio de Calor requeridas para mantener la temperatura por debajo de la establecida. Nuevamente, existe un compromiso entre la cinética de reacción y la cantidad de equipos requeridos.

Mediante lo mostrado, se establece que la temperatura no deberá ser mayor a 485°K debido al incremento en las Unidades de Intercambio de Calor requeridas, teniendo una temperatura máxima de 560°K.

5.2.5 Impacto de la presión en la conversión y en el intercambio de calor

Se define como máxima conversión operativa, a la conversión alcanzable con un reactor finito. Se muestra en el siguiente gráfico la cantidad de Unidades de Intercambio de Calor requeridas para las máximas conversiones operativas en función de la presión. Se evalúa para una temperatura de entrada de 480°K y gas de Síntesis proveniente de Oxidación Parcial, manteniendo la producción de Metanol fija (20 mol/s).

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 12 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

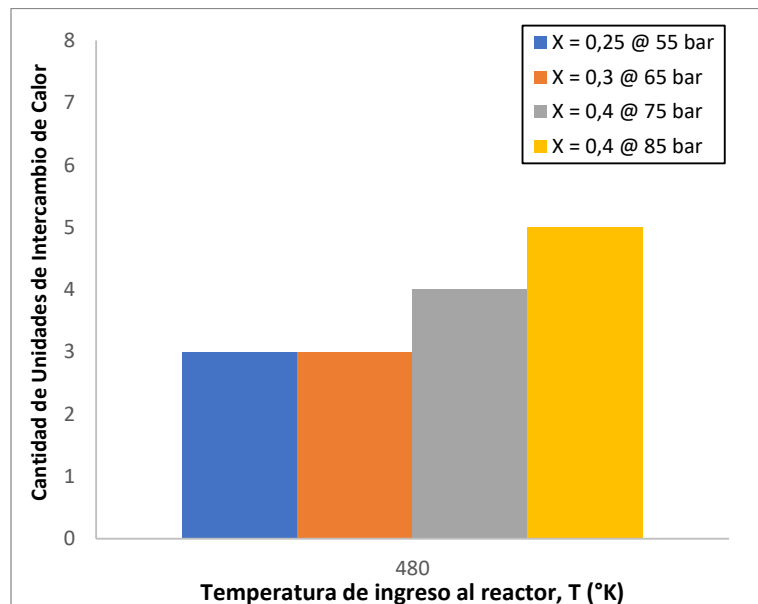
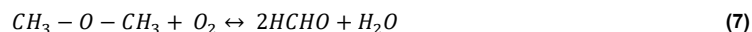
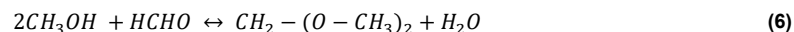
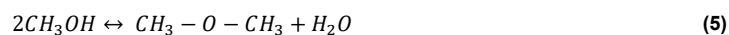


Figura 5.2.5.1. Cantidad de Unidades de Intercambio de Calor Requeridas para cada Presión operativa.

Mediante la figura mostrada en primer lugar, puede observarse que, si se incrementa la presión por encima de 75 bar, no se logran cambios significativos en la conversión máxima operativa. En segundo lugar, se observa que conforme se incrementa la presión se requieren más Unidades de Intercambio de Calor. A partir de lo mostrado se concluye que, tanto desde el punto de vista del equilibrio como del Intercambio de Calor, no será recomendable operar por encima de 75 bar.


5.3 Segundo Sistema de Reacción

En este sistema de reacción ocurre la oxidación del Metanol a Formaldehído. Dicho reactor para poder dar lugar a la reacción mencionada es alimentado con una fuente de oxígeno. Además de ocurrir la reacción de oxidación del Metanol, ocurren varias reacciones adicionales. Se evalúan las posibilidades de autoignición y de lograr tener mezclas inflamables en el reactor. Se tienen las siguientes reacciones para el Sistema de Reacción:



Con el objeto de evaluar las condiciones óptimas de reacción, se realizan las siguientes suposiciones y se establecen objetivos:

- Se desea maximizar la producción de Formaldehído, producto deseado, minimizando la formación de subproductos indeseados.
- A los fines de la simulación, se asume que el reactor trabaja isobáricamente.
- Se tienen tres posibles fuentes de oxígeno, cuyas composiciones son mostradas en 7.8.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 13 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Se asume que al Sistema de Reacción ingresa únicamente Metanol mezclado con la fuente de Oxígeno elegida, esto se logra suponiendo separación perfecta de la corriente de Metanol aguas arriba del segundo Sistema de Reacción.
- Si bien es físicamente posible operar por sobre el límite superior de inflamabilidad (UFL), en caso de un empobrecimiento de la mezcla existen posibilidades de caer dentro del rango de los límites de inflamabilidad lo que conlleva el diseño estructural del reactor y de servicios auxiliares asociados a la seguridad y estabilidad de la operación. Por seguridad del proceso y de la planta, se decide operar por debajo del límite inferior de inflamabilidad (LFL) de la mezcla.

Se estudia el impacto en el desempeño del reactor dado por las variaciones de:

- Temperatura de ingreso al reactor
- Presión
- Tipo de alimentación de Oxígeno
- Relación de Alimentación (moles de O₂ / moles de Metanol). Se destaca que según como se define la relación de alimentación (RF), esta es independiente de la fuente de Oxígeno.


Para el sistema del reactor se adoptan las siguientes definiciones de Selectividad y Conversión:

Tabla 5.3.1. Expresiones de Conversión y Selectividad

Parámetro	React. Lim	Expresión
Selectividad	-	$S = \frac{F_{\text{Formaldehído Formado}}}{F_{\text{Metanol Consumido}}}$
Conversión	Metanol	$X = \frac{F_{\text{Metanol Consumido}}}{F_{\text{Metanol Alimentado}}}$
	Oxígeno	$X = \frac{F_{\text{Oxígeno Consumido}}}{F_{\text{Oxígeno Alimentado}}}$

5.3.1 Variación de la Selectividad con la presión y la temperatura

Se realiza el estudio mediante un modelo de reactor isotérmico con el fin de observar la tendencia existente en las selectividades. Se evalúa también el impacto de reactivo limitante y exceso en el sistema de reacción. Por la estequiometría de reacción y la definición de Relación de Alimentación (RF), para valores de RF menores a 0.5 se tendrá oxígeno en defecto y para valores por encima, en exceso siendo 0,5 la RF estequiométrica. Se evalúan los casos alimentando aire como fuente de oxígeno.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 14 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

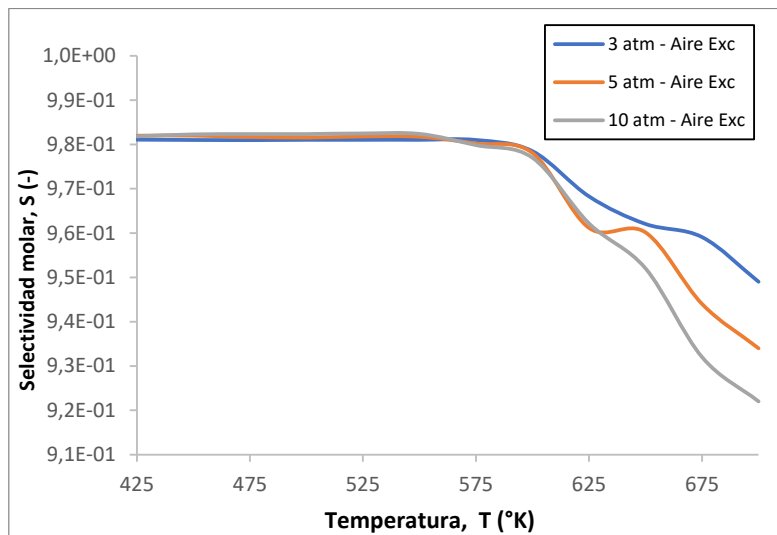


Figura 5.3.1.1. Variación de la Selectividad con la presión y la temperatura para Oxígeno en exceso.

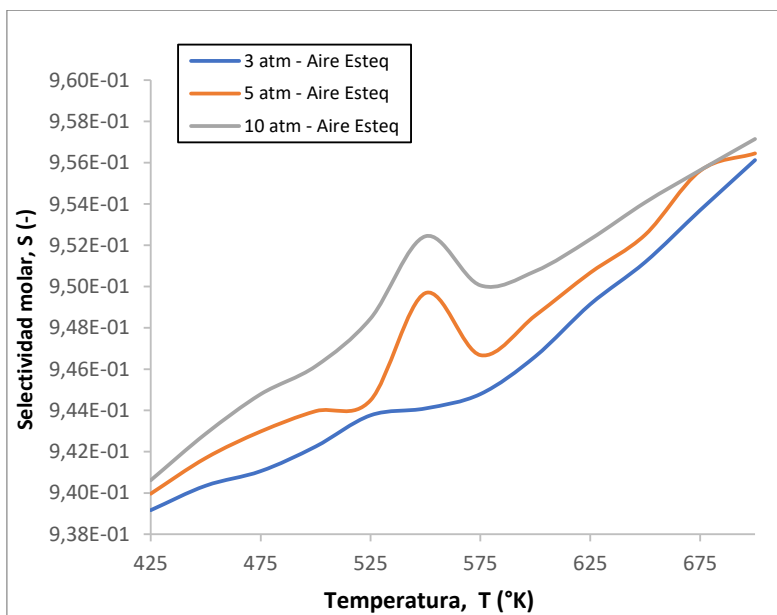



Figura 5.3.1.2. Variación de la Selectividad con la presión y la temperatura para Oxígeno estequiométrico.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 15 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

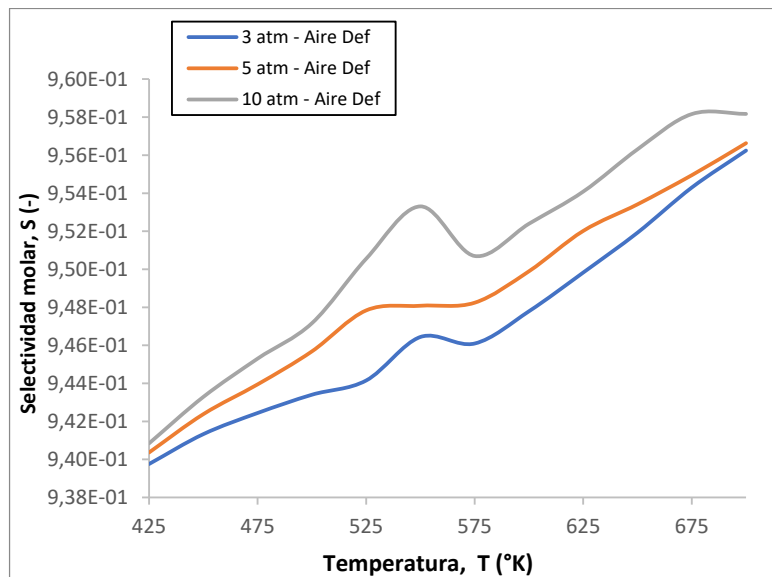


Figura 5.3.1.3. Variación de la Selectividad con la presión y la temperatura para Oxígeno en defecto.


A partir de lo mostrado se concluye que para todos los escenarios se logran selectividades elevadas (cercanas a 1), asimismo, se obtienen mejores resultados si se opera con oxígeno en exceso. Es significativo remarcar que, para la operación con oxígeno en exceso, la selectividad permanece prácticamente constante para temperaturas menores a 580°K donde luego se aprecia un decrecimiento. Por otra parte, se observa que la selectividad crece muy levemente con la presión. No obstante, el crecimiento con la presión no es lo suficientemente significativo como para que sea una decisión operativa elevar la presión desde el punto de vista de la selectividad.

En base a lo dicho, se decide que la presión de operación será 6 atm \pm 1atm con el objeto de tener presión disponible para poder cumplir con el balance hidráulico.

5.3.2 Impacto de la relación de alimentación en la inflamabilidad de la mezcla

Los cálculos y definiciones con relación a los límites de inflamabilidad son mostrados en 7.9. A partir de los datos mostrados en la Tabla 7.9.1, se puede ver que conforme la reacción avanza y se consume Metanol, se incrementa el LFL de la mezcla dado por la aparición de compuestos mayoritarios con menor inflamabilidad (Formaldehído y CO poseen LFL mayores que el Metanol, por lo que le incrementan el margen de inflamabilidad de la mezcla). Es por esto, que se determina que la máxima inflamabilidad estará aguas abajo del punto de mezcla con el oxígeno, en la entrada al reactor, por lo que se la evalúa en dicho punto. Se considera que el reactor opera con una conversión de $X=0,95$ con el objetivo de tener determinado el caudal de alimentación de Metanol.

Se grafica el margen de inflamabilidad (%LFLmezcla - %Flamables) en función de la relación de alimentación (RF) para las diferentes fuentes de oxígeno. Se buscan mezclas donde el margen es positivo.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 16 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

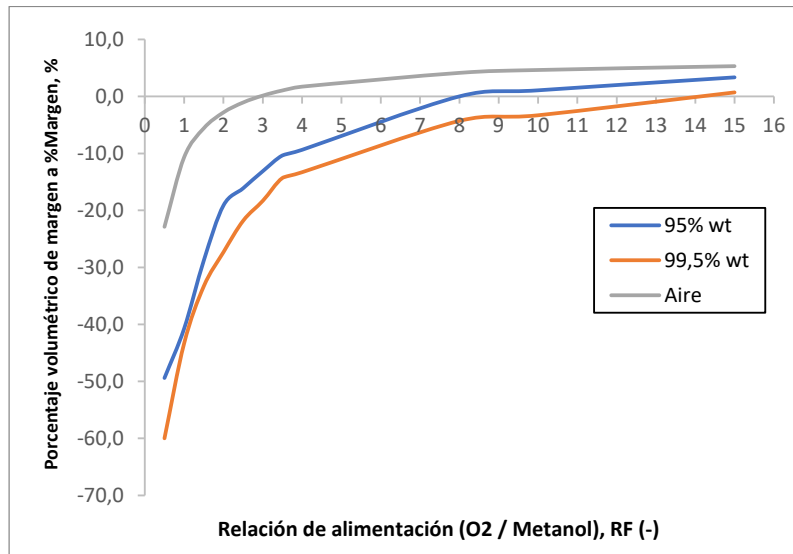



Figura 5.3.2.1. Variación del Margen de Inflamabilidad disponible respecto la relación de alimentación para cada fuente de oxígeno.

Mediante la Figura 5.3.2.1 se pueden ver los valores de relación de alimentación mínimos tal que no se tenga mezcla explosiva en la alimentación. Se tienen menores relaciones de alimentación conforme se incrementa la cantidad de nitrógeno disponible en la mezcla debido a su función como diluyente.

5.3.3 Impacto de las condiciones de operación en el peso de catalizador

Partiendo de las constantes de reacción mostradas en 7.10 y del Balance de Masa en el Reactor 7.1. Se varía el caudal de alimentación al reactor (y por consiguiente la conversión) con el objetivo de obtener el peso de catalizador requerido en función del incremento de la temperatura manteniendo constante una producción objetivo de Formaldehído (11,73 mol/s). Se realiza un gráfico para cada fuente de oxígeno donde se utiliza la relación de alimentación mínima tal que no haya mezcla explosiva en cada caso según lo mostrado en 5.3.2. Se grafican los datos y se parametrizan las curvas en función de la conversión. Se simula al reactor operando isotérmicamente.

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 17 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Alimentación de Oxígeno proveniente de Aire (RF=3):

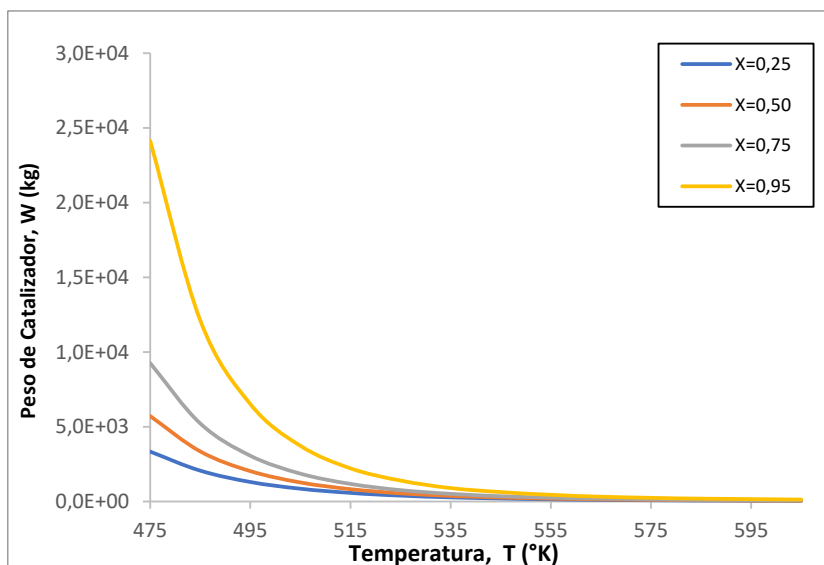


Figura 5.3.3.1. Peso de Catalizador en función de la temperatura del reactor para aire como fuente de oxígeno.

- Alimentación de Oxígeno 95% wt (RF=8):

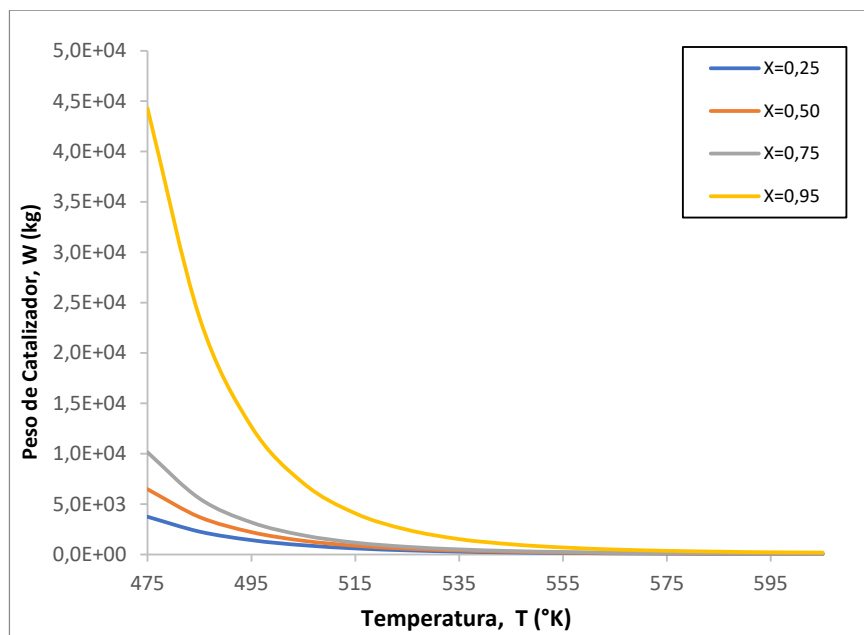



Figura 5.3.3.2. Peso de Catalizador en función de la temperatura del reactor para O₂ 95% wt como fuente.

- Alimentación de Oxígeno 99.5% wt (RF=14):

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 18 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

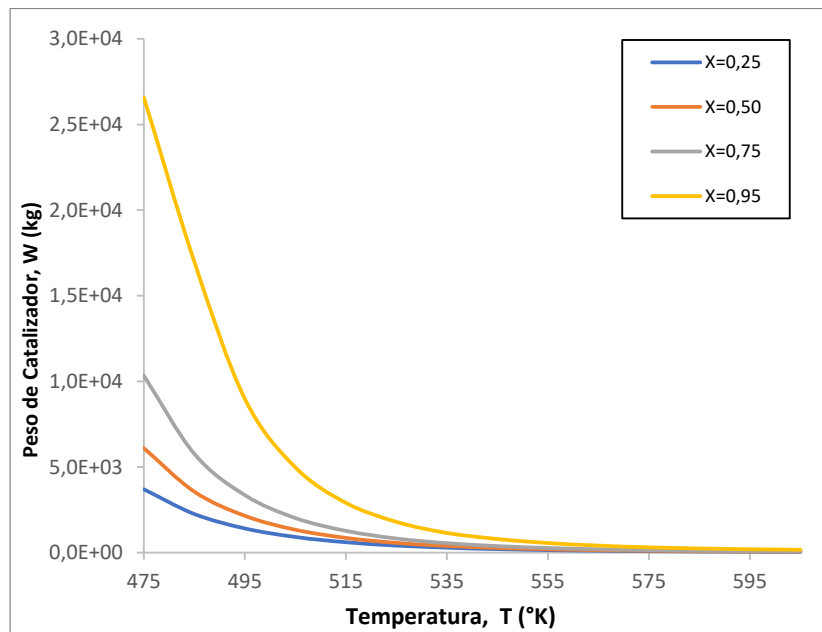


Figura 5.3.3.3. Peso de Catalizador en función de la temperatura del reactor para O₂ 99,5% wt como fuente.

A partir de las figuras mostradas se concluye que conforme se incrementa la temperatura, al favorecer la cinética de las reacciones se requiere un menor peso de catalizador para lograr las conversiones deseadas. A su vez, se observa que en caso de utilizar aire como fuente de oxígeno se requieren menores cantidades de catalizador para lograr las mismas conversiones.

5.3.4 Impacto de la variación de la temperatura en el Peso de Catalizador

Se simula al reactor de forma adiabática según 7.2 con el objetivo de mostrar el impacto de la temperatura de entrada en el volumen de reactor requerido para lograr una producción de Formaldehído fija (11,73 mol/s) a presión constante (6 atm). Se parametrizan los datos con diferentes alimentaciones de oxígeno. Se grafican los datos correspondientes a una conversión de $X=0,95$. Adicionalmente, se muestra la cantidad de unidades de intercambio de calor requeridas para cada fuente de oxígeno (curvas con marcador cuadrado). La máxima temperatura del reactor fue fijada en función de las temperaturas de autoignición de los compuestos en el reactor. En [5] se recomienda que, al no existir correlaciones validadas para determinar la temperatura de autoignición de una mezcla, se considere la menor temperatura correspondiente al compuesto que exceda el 5% en volumen. A partir de 7.9, y del balance de masa en el reactor se determina que el compuesto que cumple con las condiciones mencionadas es el Formaldehído (si bien el DME posee menor temperatura de autoignición, se forma como máximo el equivalente al 3%), con $T_{ai} = 703^{\circ}\text{K}$. Se determina que la máxima temperatura operativa será de 680°K con el objetivo de tener un margen de seguridad respecto de la temperatura de autoignición mencionada.

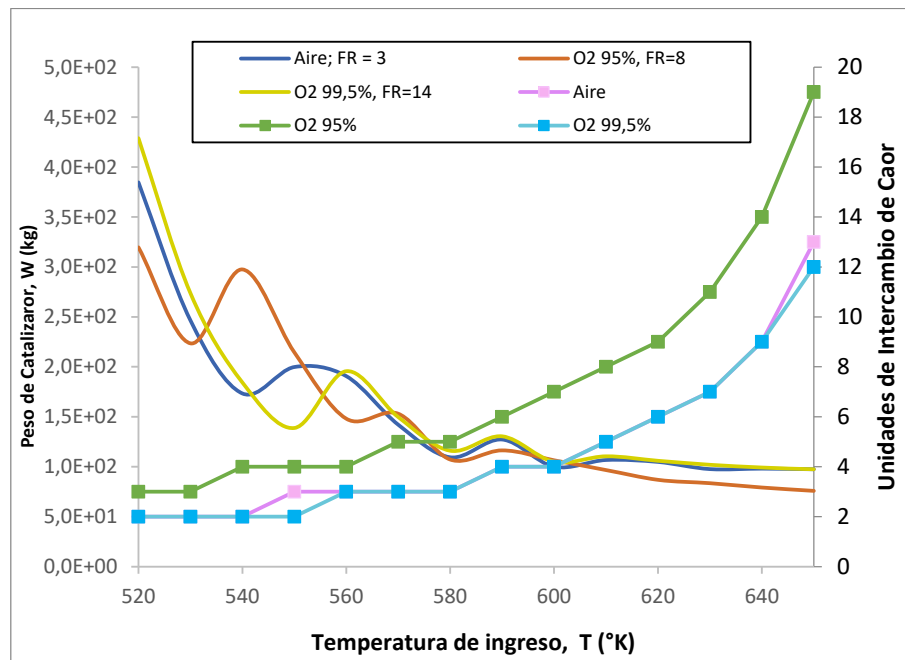


Figura 5.3.4.1. Peso de Catalizador y cantidad de Unidades de Intercambio de Calor para cada alimentación de O_2 , con $X=0,95$

Se observa que conforme se incrementa la temperatura de entrada, se favorece la cinética disminuyendo el peso de catalizador requerido, mientras que se incrementan las unidades de intercambio de calor requeridas para mantener la temperatura del reactor por debajo del margen. Se observa que para valores por encima de $575^{\circ}K$ se incrementan con mayor frecuencia la cantidad de unidades de intercambio de calor.

6 CONCLUSIONES

6.1 Primer Sistema de Reacción: Formación de Metanol

A partir de lo mostrado, se concluye que en primer lugar será recomendable operar con la alimentación proveniente de Oxidación Parcial respecto de la de Gas Reformado, esto deberá ser validado y consolidado posteriormente con el pliego económico de la operación.

En segundo lugar, se concluye que el rango de operación óptimo será:

Tabla 6.1.1. Condiciones óptimas del Primer Sistema de Reacción.

Temperatura de Ingreso	465 - 485	°K
Presión	65 - 75	bar

Se simula al reactor bajo las siguientes condiciones con el objetivo de mostrar la progresión de los caudales y de la temperatura en el reactor.

Tabla 6.1.2. Condiciones de Simulación del 1er Reactor.

Temperatura de Ingreso	475	°K
Presión	70	bar
Conversión	0.35	-
T _{máx}	560	°K

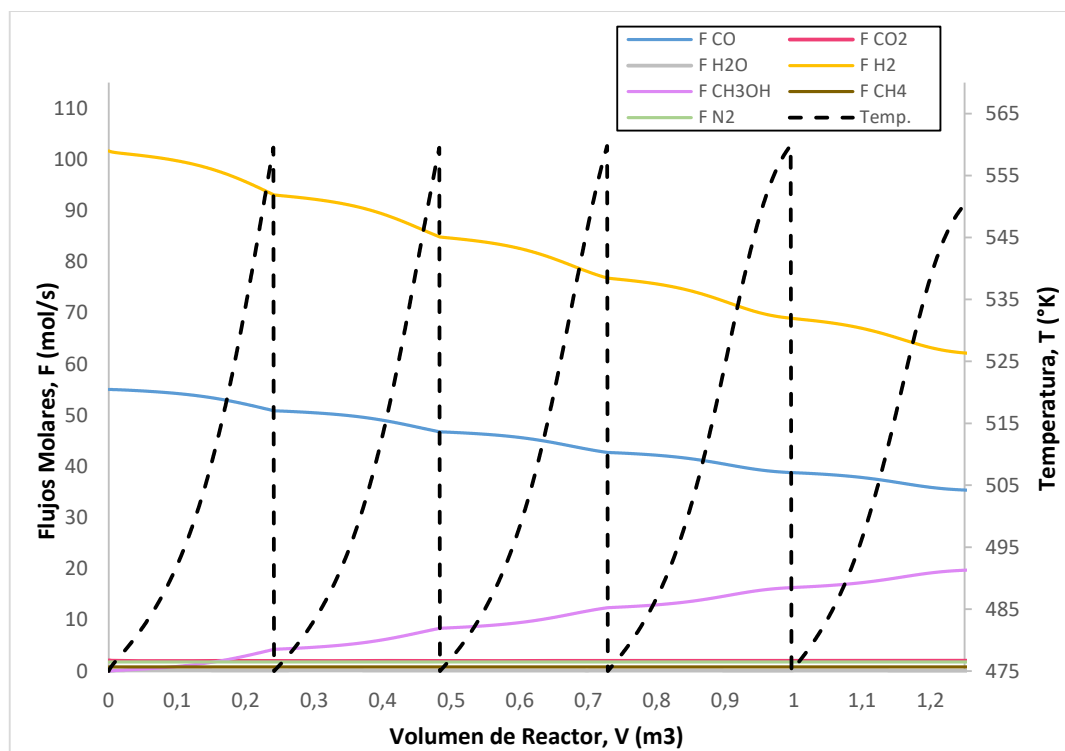



Figura 6.1.1. Perfiles de Caudal y de Temperatura en el 1er Reactor.

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 21 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

Se muestran los siguientes resultados significativos de la simulación:

Tabla 6.1.3. Resultados de Simulación del 1er Reactor.

Cantidad de Int. De Q.	4	<i>Ud</i>
Flujo total de Salida	126,3	<i>mol/s</i>
Flujo de Metanol en la Salida	20	<i>mol/s</i>
Volumen de Reactor	1,3	<i>m³</i>

6.2 Segundo Sistema de Reacción: Formación de Formaldehído

A partir de lo mostrado se concluye que por el lado de la presión si se trabaja con presión atmosférica se tienen altas selectividades y conversiones. Asimismo, se determina la presión de operación en función del cumplimiento del balance hidráulico, validando posteriormente con dichos cálculos si es suficiente o excesiva la presión seleccionada. Por el lado de la temperatura de entrada, existe el compromiso entre cinética de reacción y cantidad de unidades de intercambio de calor necesarias para mantener la temperatura por debajo de la autoignición. En base a lo mencionado y la información provista, se presentan los márgenes considerados óptimos para la operación del reactor.

Tabla 6.2.1. Condiciones óptimas del Segundo Sistema de Reacción.

Temperatura de Ingreso	535 - 575	<i>°K</i>
Presión	5 - 7	<i>atm</i>

Se simula al reactor bajo las siguientes condiciones con el objetivo de mostrar la progresión de los caudales y de la temperatura en el reactor.

Tabla 6.2.2. Condiciones de Simulación del 1er Reactor.

Temperatura de Ingreso	555	<i>°K</i>
Presión	6	<i>bar</i>
Conversión	0,95	-
T _{máx}	680	<i>°K</i>

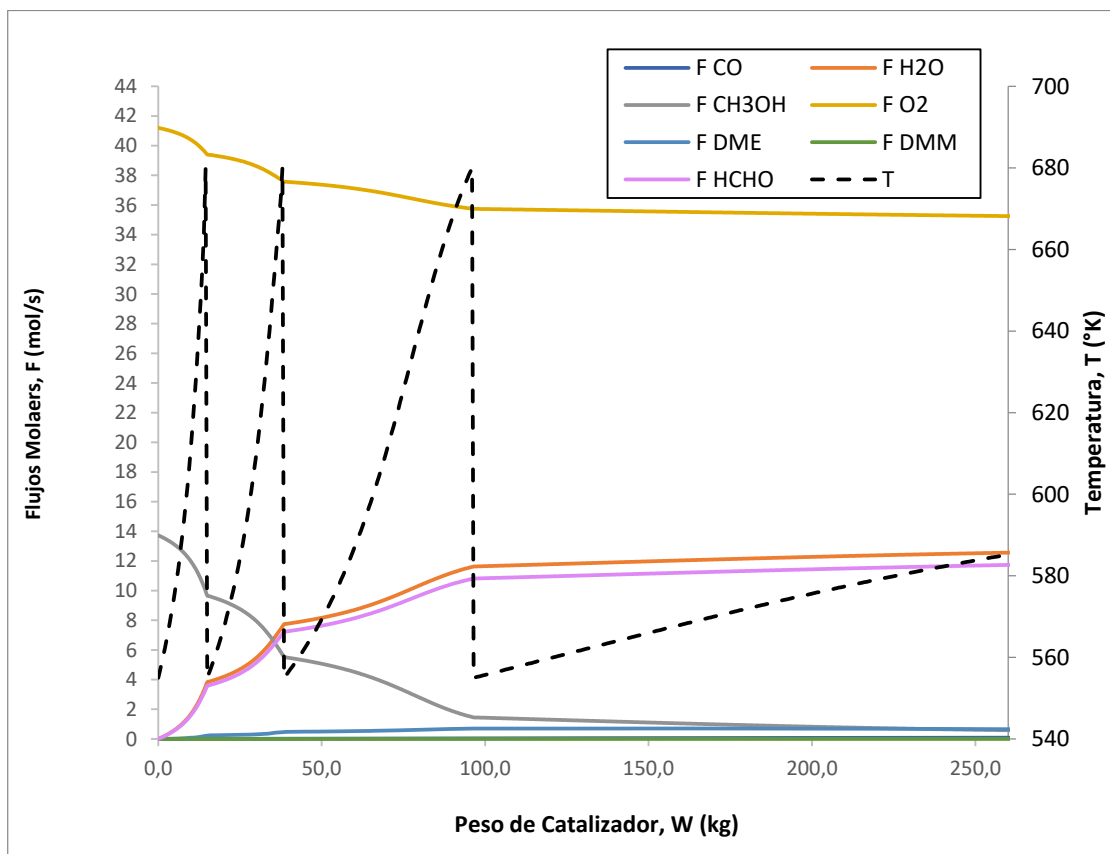


Figura 5.3.4. Perfiles de Caudal y de Temperatura en el 2do Reactor.


En la simulación mostrada se utiliza aire como fuente de oxígeno en RF=3, el caudal de nitrógeno es constante = 155 mol/s.

Se muestran los siguientes resultados significativos de la simulación:

Tabla 6.2.3. Resultados de Simulación del 2do Reactor.

Cantidad de Int. De Q.	3	<i>Ud</i>
Flujo total de Salida	216	<i>mol/s</i>
Flujo de Formaldehído en la Salida	11,74	<i>mol/s</i>
Peso de Catalizador	260	<i>Kg cat</i>

Se remarca que, a partir de los 100kg de catalizador la cantidad de Formaldehído formada es pequeña. Será posible achicar aún mas el reactor si se decide disminuir la conversión, alimentando más cantidad de Metanol.

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 23 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

7 ANEXO DE INFORMACIÓN

7.1 Método de Euler para Cálculo de Flujos Molares en Reactores, Balance de Materia.

Teniendo:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i \quad (\text{A- 1})$$

Siendo:

- r_i la velocidad de reacción neta para el compuesto i
- $\frac{dF_i}{dW}$ el incremento o decremento del caudal molar de i conforme el peso de catalizador.

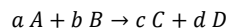
Se realizan barridos del reactor aproximando el diferencial con incrementos pequeños de peso de catalizador

A partir de la relación diferencial de la ecuación (A- 1), se resuelve aplicando:

$$\Delta F_i \cong r_i \Delta W$$

Donde:

- ΔW debe ser lo suficientemente pequeño en relación con la variación de la velocidad neta de reacción, y es el incremento en el peso de catalizador.
- ΔF_i es la variación del caudal molar siendo $\Delta F_i = F_{out} - F_{in}$ en el paso evaluado. F_{in} es el flujo molar en el paso anterior. F_{out} es el flujo molar que egresa del paso de reactor evaluado. Es el valor por calcular.
- r_i es la velocidad de reacción neta escrita como la suma de todas las velocidades de reacción donde interviene el compuesto i, siendo positivo para aquellas donde se forma y negativo donde se consume; según el balance de masa para una reacción arbitraria:



$$\frac{1}{-a}(r_A) = \frac{1}{-b}(r_B) = \frac{1}{c}(r_C) = \frac{1}{d}(r_D)$$


7.2 Método de Euler para Cálculo de Incremento Térmico en Reactores, Balance de Energía.

Partiendo del balance de Energía en el Reactor:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{UA(T_a - T) + \sum_{i=1}^q (-r_{ij})[-\Delta H_{Rxn\ ij}(T)]}{\sum_{j=1}^q F_j C_{p_j}} \quad (\text{A- 2})$$

Donde:

- $\frac{dT}{dW}$ es el incremento o decremento de la temperatura en el reactor conforme se incrementa el peso de catalizador.
- $UA(T_a - T)$ corresponde al término de intercambio de calor por camisa calefactora o refrigerante. Siendo "U" el coeficiente global de transferencia de calor, "A" el área efectiva de transferencia, "Ta" la temperatura del medio de intercambio y "T" la temperatura en el reactor.
- $-r_{ij}$ la velocidad de reacción para el compuesto i en la reacción j
- $\Delta H_{Rxn\ ij}(T)$ la entalpía de reacción ij modificada por la temperatura

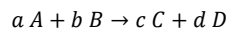
	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 24 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- F_j el caudal molar de la especie j
- C_{p_j} la capacidad calorífica a presión constante del compuesto j .

Las entalpías de reacción son calculadas mediante:

$$\Delta H_{RX}^R = \Delta H_{RX}^0 + \Delta C_p * (T - T_{ref})$$

Donde se tiene para la reacción arbitraria:



$$\Delta H_{RX}^0 = \frac{d}{a} H_D^0(T_R) + \frac{c}{a} H_C^0(T_R) - \frac{b}{a} H_B^0(T_R) - H_A^0(T_R)$$

$$\Delta C_p = \frac{d}{a} C_{pD} + \frac{c}{a} C_{pC} - \frac{b}{a} C_{pB} - \frac{b}{a} C_{pA}$$

Siendo:

- H_i^0 la entalpía estándar de formación del compuesto i a la Temperatura de Referencia
- C_{p_i} la capacidad calorífica a presión constante del compuesto i .

Se aproxima entonces la relación diferencial como:

$$\Delta T \cong \frac{UA(T_a - T) + \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) [-\Delta H_{RXn\ ij}(T)]}{\sum_{j=1}^q F_j C_{p_j}} * \Delta W$$

7.3 Composiciones de Gas de Síntesis para el Primer Sistema de Reacción

Se tienen las siguientes composiciones para las diferentes opciones de gas de síntesis en base seca (%volumen = % molar para gases):

Tabla 7.3.1. Composiciones de Gas de Síntesis

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Reformado de GN	77.5	12.4	10	0.1	0
Oxidación parcial	63	34.1	1.3	0.5	1.1

7.4 Equilibrios del Primer Sistema de Reacción

Se tienen los siguientes parámetros de equilibrio:


$$\log_{10} K_1^* = \frac{3066}{T} - 10.592 \quad (\text{A- 3})$$

$$\log_{10} \frac{1}{K_3^*} = \frac{-2073}{T} + 2.029 \quad (\text{A- 4})$$

Además, se tiene:

$$K_1^*(T) = \frac{P_{H_2O}^{Eq} * P_{MeOH}^{Eq}}{P_{CO_2}^{Eq} * P_{H_2}^{Eq\ 3}} \quad (\text{A- 5})$$

$$K_3^*(T) = \frac{P_{H_2O}^{Eq} * P_{CO}^{Eq}}{P_{CO_2}^{Eq} * P_{H_2}^{Eq}} \quad (\text{A- 6})$$

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 25 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

7.5 Velocidad y Constantes del Primer Sistema de Reacción

Se tiene para las reacciones (1) y (2) las siguientes expresiones de la ley de velocidades:

$$r_{MeOH} = \frac{Kd * (P_{CO2} P_{H2}) - \left(\frac{Kd}{K_1^*}\right) * \left(\frac{P_{H2O} P_{MeOH}}{P_{H2}^2}\right)}{[1 + Kc * \left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2}}\right) + Ka * \left(\frac{1}{P_{H2}^2}\right) + Kb * P_{H2O}]^3} \quad (\text{A- 7})$$

$$r_{CO2} = \frac{Ke * (P_{CO2}) + (Ke K_3^*) * \left(\frac{P_{H2O} P_{CO}}{P_{H2}}\right)}{[1 + Kc * \left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2}}\right) + Ka * \left(\frac{1}{P_{H2}^2}\right) + Kb * P_{H2O}]} \quad (\text{A- 8})$$

Donde las constantes de reacción varían con la temperatura en función de la siguiente expresión:

$$k_i(T) = Ai * \exp \left[-\frac{Bi}{R} \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ con } T_{av} = 501.57 \text{ } ^\circ K \quad (\text{A- 9})$$

Los valores para las constantes de reacción son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 7.5.1. Parámetros de Constantes de Reacción del Primer Sistema.

Constante	A	B
	<i>mol/kg cat seg</i>	<i>J/mol °K</i>
<i>Ka</i>	30,82	17197
<i>Kb</i>	558,17	124119
<i>Kc</i>	3453,38	0
<i>Kd</i>	7070,34	36696
<i>Ke</i>	1,65	-94765

7.6 Cálculo de Volumen del Reactor

A partir de las propiedades del catalizador se calcula el volumen ocupado según:

$$W_{cat} = \rho_{cat} (1 - \emptyset) * \text{Volumen ocupado} \quad (\text{A- 10})$$


Siendo:

- W_{cat} el peso de catalizador.
- ρ_{cat} la densidad del catalizador.
- \emptyset la fracción de huecos del catalizador.

Para la primera reacción se tiene que el catalizador (Cu/ZnO/Al₂O₃) posee las siguientes propiedades:

Tabla 7.6.1. Propiedades del Catalizador del Primer Sistema de Reacción.

Parámetro	Valor
Densidad (ρ_{cat})	$1775 \frac{kg}{m^3}$
Fracción de huecos (\emptyset)	0.5

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 26 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

7.7 Entalpías de Formación y calores específicos de los compuestos involucrados

Para los compuestos involucrados en ambos sistemas de reacción, se presentan los valores de entalpía y de capacidad calorífica a presión constante utilizados en las evaluaciones.

7.7.1 Entalpías de Formación, [4]:

Tabla 7.7.1. Entalpías de formación @ Tref = 298,15°K

	ΔH_f° [kJ/mol]
CO	-110,53
H ₂ O	-241,814
H ₂	0
CO ₂	-393,5
CH ₃ OH	-200,94
HCHO	-108,6
O ₂	0
DME	-184,1
DMM	-389,7


7.7.2 Capacidad Calorífica a Presión Constante (Cp). [9], [4]:

Tabla 7.7.2. Calores Específicos a Presión Constante [cal/mol °K]

Compuesto	A	B	C	D
CO	7,373	-3,07E-03	6,66E-06	-3,04E-09
CO ₂	4,728	1,75E-02	-1,34E-05	4,10E-09
H ₂ O	7,70E+00	4,59E-04	2,53E-06	-8,59E-10
H ₂	6,483	2,22E-03	-3,30E-06	1,83E-09
CH ₃ OH	5,5052	1,69E-02	6,18E-06	-6,81E-09
O ₂	6,713	-8,79E-07	4,17E-06	-2,54E-09
HCHO	5,607	7,54E-03	7,13E-06	-5,49E-09
DME	23,2			
DMM	25,7			
CH ₄	4,598	0,0125	2,86E-06	-2,70E-09
N ₂	7,44	-3,24E-03	6,40E-06	-2,79E-09

Donde el valor de la capacidad calorífica a presión constante es calculado mediante la siguiente expresión polinómica.

$$C_p \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{ } ^\circ\text{K} \right] = A + B T + C T^2 + D T^3 \text{ con } T = [^\circ\text{K}] \quad (\text{A- 11})$$

	NOMBRE: ABADI LIOR	LEGAJO:	FECHA: 1/04/2020	ENTREGA: 1ER PRE.	PÁG: 27 de 29
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

7.8 Composiciones de fuentes de Oxígeno

Se tiene disponible las siguientes fuentes de Oxígeno para el Segundo Sistema de Reacción.

Tabla 7.8.1. Composiciones molares de Fuentes de Oxígeno

	O ₂	N ₂
Aire	0,21	0,79
Oxígeno 95% wt	0,955	0,045
Oxígeno 99,5% wt	0,995	0,005

7.9 Límites inferiores de inflamabilidad y Autoignición

Se presentan los límites inferiores de inflamabilidad para los compuestos involucrados. A su vez, se muestran los cálculos de inflamabilidad de interés.

$$\%LFL_{mix} = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_{flamable}}{\%LFL_i} \right)}$$

Siendo

- $\%LFL_{mix}$ el límite de inflamabilidad inferior de la mezcla
- $x_{flamable}$ la fracción molar del compuesto inflamable i
- $\%LFL_i$ el límite inferior de inflamabilidad del compuesto i

El cálculo mostrado aplica para mezclas disueltas con aire. En caso de tener mezclas sometidas a oxígeno con mayor concentración, se utilizan los diagramas triangulares de Metanol-Oxígeno-Nitrógeno presentes en [6].

Se define como $\%FlamMix$ como a la proporción de inflamables en la mezcla siendo la suma de sus valores en volumen. A su vez, se define $\%Margen = \%LFL_{mix} - \%FlamMix$.

Donde se comparan según el siguiente criterio:

$\%Margen < 0$	Mezcla inflamable, por encima del LFL
$\%Margen > 0$	Mezcla por debajo del LFL. Operación segura

Se muestran los niveles de inflamabilidad inferiores (LFL) de cada compuesto en %vol, [7]:


Tabla 7.9.1. Límites inferiores de inflamabilidad (%LFL).

	%LFL
Metanol	6,7
Formaldehído	7,0
DME	1,9
CO	12

Se tienen las siguientes temperaturas de Autoignición, [4]:

Tabla 7.9.2. Temperaturas de Autoignición

	T (°K)
Metanol	736
Formaldehído	703
DME	623
CO	881

	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 28 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

7.10 Constantes de reacción para el Segundo Sistema

Para el segundo Sistema de Reacción se tienen las siguientes expresiones de las leyes de velocidad y los respectivos valores de las constantes asociadas, [2].

Tabla 7.10.1. Expresiones de las leyes de velocidad para las reacciones del segundo sistema.

Reacción	Leyes de Velocidad
(3)	$r_{HCHO;3} = k_{HCHO} \theta_{CH_3OH} \theta_{O_2}$
(4)	$r_{CO;4} = k_{CO} \theta_{HCHO} \theta_{O_2}$
(5)	$r_{DME;5} = k_{DME} f_{P_{CH_3OH}} - \frac{k_{DME} f_{P_{DME}} P_{H_2O}}{K_{DME}^{eq} P_{CH_3OH}}$
(6)	$r_{DMM;6} = k_{DMM} f_{P_{CH_3OH}} P_{HCHO} - \frac{k_{DMM} f_{P_{DMM}} P_{H_2O}}{K_{DMM}^{eq} P_{CH_3OH}}$
(7)	$r_{DME-HCHO;7} = k_{DME-HCHO} \theta_{DME} \theta_{O_2}$

Donde:

Tabla 7.10.2. Parámetros involucrados en las leyes de velocidad.

Parámetro	Expresión
θ_{CH_3OH}	$\frac{K_{CH_3OH} P_{CH_3OH}}{1 + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$
(4)	$\frac{K_{O_2} (P_{O_2})^{0.5}}{1 + K_{O_2} (P_{O_2})^{0.5}}$
θ_{HCHO}	$\frac{P_{HCHO}}{1 + K_{CH_3OH} P_{CH_3OH} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$
θ_{DME}	$\frac{K_{DME} P_{DME}}{1 + K_{DME} P_{DME}}$

Se muestran los valores de las constantes de reacción presentes, la velocidad de reacción estará expresada en [mol/kgcat seg]:


	<u>NOMBRE:</u> ABADI LIOR	<u>LEGAJO:</u>	<u>FECHA:</u> 1/04/2020	<u>ENTREGA:</u> 1ER PRE.	<u>PÁG:</u> 29 de 29
	<u>TRABAJO:</u> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<u>ASIGNATURA:</u> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

Tabla 7.10.3. Valores de las Constantes de Reacción del Segundo Sistema.

		A	E [kJ/mol ⁻¹]
R _{HCHO}	K _{CH₃OH} (atm ⁻¹)	2.6 x 10 ⁻⁴	-56.78
	K _{O₂} (atm ^{-1/2})	1.423x10 ⁻⁵	-60.32
	K _{OH₂} (atm ⁻¹)	5.5 x 10 ⁻⁷	-86.45
	k _{HCHO} (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)	1.5 x 10 ⁷	86.00
R _{CO}	k _{CO} (mol kg ⁻¹ atm ⁻¹ s ⁻¹)	3.5 x 10 ²	46.00
R _{DME}	k _{DME,f} (mol kg ⁻¹ atm ⁻¹ s ⁻¹)	1.9 x 10 ⁵	77.00
	K _{DME} ^{eq} = exp (-2.2158 + 2606.8 / T)		
R _{DMM}	k _{DMM,f} (mol kg ⁻¹ atm ⁻² s ⁻¹)	4.26 x 10 ⁻⁶	46.50
	K _{DMM} ^{eq} = exp (-20.416 + 9346.8 / T)		
R _{DME-HCHO}	K _{DME} (atm ⁻¹)	5.0 x 10 ⁻⁷	-96.72
	k _{DME-HCHO} (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)	6.13 x 10 ⁵	98.73
	K _{DME-HCHO} ^{eq} = exp (-2.2158 + 2606.8 / T)		