

**NOMBRE:** ABADI, LIOR**LEGAJO:****FECHA:** 06/05/2020**ENTREGA:**  
TP1**PÁG:****TRABAJO:** TRABAJO PRÁCTICO  
CUATRIMESTRAL**ASIGNATURA:** 12.85 DISEÑO  
CONCEPTUAL DE PROCESOS.

1 de 37


## 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

CUADRO DE ENTREGAS Y OBSERVACIONES		
06/05/2020	TP1	
1/04/2020	1° PRE ENTREGA	Revisar expresión de conversión de hidrógeno en el primer reactor. Se adjunta Pre-Entrega en mismo Email.
<b>FECHA</b>	<b>ENTREGA</b>	<b>OBSERVACIONES</b>

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  2 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

## ÍNDICE

1	OBJETIVO DEL DOCUMENTO.....	3
2	ALCANCE.....	3
3	REFERENCIAS .....	3
4	RESULTADOS .....	4
5	DESARROLLO .....	5
5.1	Información preliminar de condiciones de reacción. ....	5
5.1.1	Impacto de la Temperatura .....	5
5.1.2	Impacto de la Presión .....	5
5.1.3	Impacto de la Relación de alimentación.....	5
5.1.4	Conversiones .....	6
5.2	Estrategia de análisis.....	6
5.3	Primer Sistema de Reacción .....	7
5.3.1	Estructura Entrada-Salida .....	7
5.3.2	Estructura de Reciclo y Purga.....	7
5.3.3	Evaluación económica de estructura de Reciclo y Purga .....	8
5.3.4	Balance de masa para la estructura de Reciclo y Purga.....	11
5.3.5	Evaluación del sistema de Separación .....	13
5.4	Segundo Sistema de Reacción.....	16
5.4.1	Estructura Entrada-Salida .....	16
5.4.2	Estructura de Reciclo y Purga.....	17
5.4.3	Evaluación económica de estructura de Reciclo y Purga .....	17
5.4.4	Balance de masa para la estructura de Reciclo y Purga.....	22
5.4.5	Evaluación del sistema de Separación .....	24
6	CONCLUSIONES .....	33
7	ANEXO DE INFORMACIÓN .....	34
7.1	Estimación del Beneficio Económico (o Potencial Económico) Según Douglas preliminar .....	34
7.2	Costos y Valores de Mercado Asociados al Primer Sistema de Reacción .....	34
7.3	Determinación de Potencia y Costos de Compresión.....	34
7.4	Reacciones del Primer Sistema .....	35
7.5	Reacciones del Segundo Sistema .....	35
7.6	Costos y Valores de Mercado Asociados al Segundo Sistema de Reacción .....	35
7.7	Condiciones de Alimentación de Fuentes de Oxígeno .....	35
7.8	Composiciones de fuentes de Oxígeno .....	36
7.9	Relación de Compresión en Compresores Centrífugos.....	36
7.10	Solubilidad de Formaldehído en Agua.....	36

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  3 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

## 1 OBJETIVO DEL DOCUMENTO

En el presente documento se tiene como objetivo la confección de un esquema de proceso (*Flowsheet*) mediante la evaluación del pliego económico de las diferentes alternativas existentes y la determinación de un esquema de reciclo y purga, junto con el sistema de separación adecuado para la planta de síntesis de formalina (solución del formaldehído al 37%).

## 2 ALCANCE

En esta investigación se evaluarán disposiciones generales y diagramas conceptuales del proceso, en cuanto a la interconexión de los reactores. Esto es, la evaluación de la estructura de reciclo y purga, al igual que el balance de materia en ambos sistemas, el correspondiente el pliego económico y sistema de separación. La integración energética y la simulación rigurosa de la planta son objeto de próximos documentos.

Están alcanzados por este documento los siguientes puntos:

- Determinación de viabilidad de económica de los diferentes esquemas de proceso evaluados mediante la evaluación del proyecto de inversión.
- Confección del sistema de reacción en función de su interconexión en el proceso teniendo en cuenta el sistema de reciclo y purga asociado a cada reactor.
- El cierre preliminar del balance de masa partiendo de las condiciones de reacción determinadas en el documento anterior (ver Pre-entrega.[ 10 ])
- Determinación del esquema de separación a utilizar en los sistemas.

## 3 REFERENCIAS

[ 1 ] "A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst" - **K. M. Vanden Bussche<sup>1</sup> 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**


[ 10 ] "Trabajo Práctico Cuatrimestral – Pre entrega. Determinación de condiciones de los sistemas de reacción" – **Lior Raúl Abadi Lamstein, Primer pre-entrega.**

[ 11 ] "Conceptual Design of Chemical Processes". – **J.M. Douglas**

[ 12 ] "Product And Process Design Principles" – **Warren D. Seider, Daniel R. Lewin, J.D. Seader, Soemantri Widagdo, Rafiqul Gani, Ka Ming NG – 2016.**

[ 13 ] "Chemical Engineering Plant Cost Index: 2018 annual value " - <https://www.chemengonline.com/2019-cepci-updates-january-prelim-and-december-2018-final/?printmode=1>

[ 14 ] "Azeotropic Database - Methanol", <http://homepages.ed.ac.uk/jwp/Chemeng/azeotrope/MM.html>

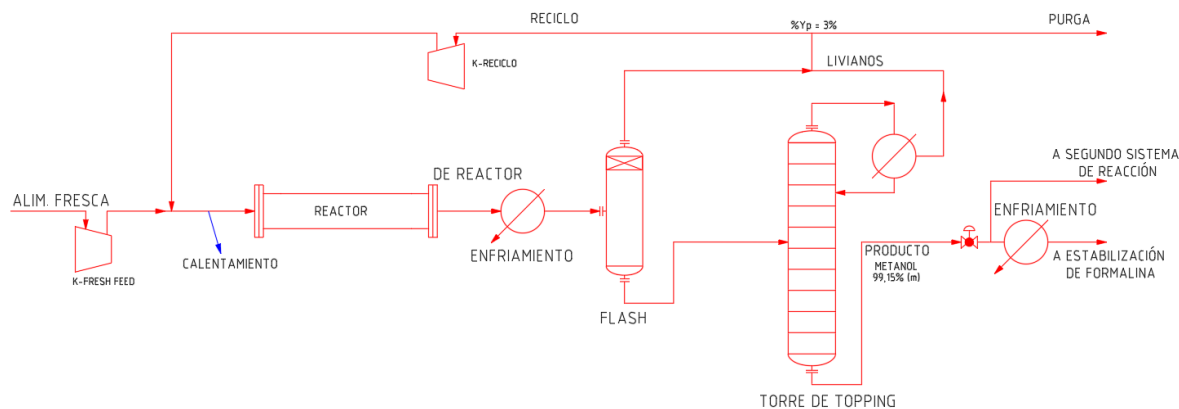
	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  4 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

[ 15 ] "A Practical Guide to Compressor Technology" - **Heinz P. Bloch** – Segunda Edición

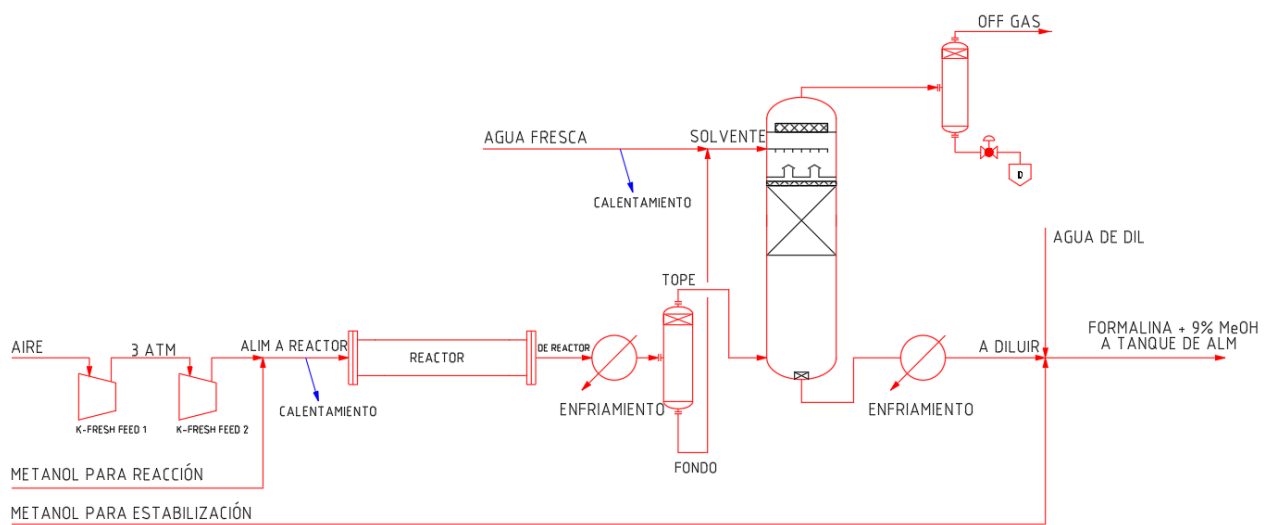
[ 16 ] "Solubility of Formaldehyde and Trioxane in Aqueous Solutions" – **Thomas Grützner and Hans Hasse** – Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, University of Stuttgart, Gernay – 2004.

## 4 RESULTADOS


En función de lo mostrado en 5, se obtiene como resultado que estos serán los *flowsheets* a implementar en la planta sintetizadora de formalina.



**Figura 4.1. Flowsheet de Primer Sistema de Reacción.**



**Figura 5.1.1.1. Flowsheet de Segundo Sistema de Reacción**

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  5 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

## 5 DESARROLLO

### 5.1 Información preliminar de condiciones de reacción.

Con el objetivo de evaluar los esquemas de entrada-salida y de separación se parte de las condiciones de reacción propuestas para cada uno de los sistemas de reacción mencionados en [ 10 ].

**Tabla 5.1. Condiciones Operativas Propuestas**

Parámetro	Síntesis de Metanol	Síntesis de Formaldehído
Temperatura de entrada	465 – 485 °K	535 – 575 °K
Presión	65 – 75 bar	5 – 7 atm
Relación de Alimentación	-	(*)
Temperatura Máxima	560 °K	680 °K
Rangos de Conversión	0.1 – 0.35	- 0.95
Producción evaluada (MeOH - Formaldehído)	72 kmol/h	42,3 kmol/h

(\*) *Dependerá de la fuente de O<sub>2</sub>, limitado por la inflamabilidad de la mezcla.*

#### 5.1.1 Impacto de la Temperatura

Las mínimas temperaturas de entrada se encuentran relacionadas a la cinética de cada reacción, siendo los valores a partir de los cuales no se requieren volúmenes de reactor considerablemente grandes para lograr determinadas conversiones, dicho de otra manera, las temperaturas a partir de las cuales las reacciones “se activan”. Las máxima temperatura del primer sistema de reacción se determinó en relación a las máximas conversiones alcanzables limitadas por el equilibrio, siendo que a temperaturas mayores a 560°K, se tienen conversiones inferiores al 10%; en el segundo sistema de reacción el compuesto que excede el 5% en volumen cuya temperatura de autoignición es la inferior es el Formaldehído con  $T_{ai}=703^{\circ}\text{K}$ , se adopta 680°K como temperatura máxima a fin de tener un margen de seguridad siendo que esta condición no implica el uso cantidades excesivas de etapas de *quench* en el reactor. Ambos reactores operarán adiabáticamente con etapas de enfriamiento intermedias dado que ambos sistemas de reacción son exotérmicos.

#### 5.1.2 Impacto de la Presión


En el primer sistema de reacción, conforme se incrementa la presión es posible alcanzar mayores conversiones debido al desplazamiento de los equilibrios. Asimismo, el incremento de la presión por encima de 75bar no genera cambios significativos en la conversión, pero si los genera en la cantidad de etapas de *quench* y en el consumo del compresor de reciclo. La mínima presión está asociada al desplazamiento de los equilibrios. Se tiene en cuenta que tanto los intercambiadores de calor, como el reactor y el resto de los equipos asociados tendrán su respectiva pérdida de carga por lo que al mínimo valor de presión operativa se le debe añadir presión disponible para sortear caídas de presión.

En el segundo sistema de reacción, el incremento de la presión modifica levemente la selectividad (prácticamente imperceptiblemente). Se podría operar el reactor a presión atmosférica, esto no sería posible a los fines de cumplir el balance hidráulico del sistema. Es por lo que la presión del reactor estará asociada a la disponibilidad de energía mecánica y no a las condiciones de reacción per se.

#### 5.1.3 Impacto de la Relación de alimentación

En el primer sistema de reacción, se cuenta como alimentación el denominado “Gas de Síntesis” (dos alternativas diferentes) el cuál al estar en contacto con el catalizador dan lugar a la reacción de *Reverse Water Gas Shift*.

En el segundo sistema de reacción, se cuenta con diversas fuentes de oxígeno para poder lograr las reacciones de combustión (oxidación) del segundo reactor. El caso dimensionante para las relaciones de alimentación es la inflamabilidad de la mezcla en la entrada al reactor dado que el metanol es el compuesto de mayor inflamabilidad, siendo este el que se consume conforme ocurre la reacción. Es por esto, que se determinan los siguientes límites mínimos de relación de alimentación teniendo en cuenta que se decide

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  6 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

operar por debajo del límite inferior de inflamabilidad, siendo el punto más crítico la alimentación al reactor (dado por la mayor concentración de metanol):

**Tabla 5.1.3.1. Relaciones de Alimentación para diferentes fuentes de O<sub>2</sub>**

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	RF(*)
Aire	0,21	0,79	3
Oxígeno 95% wt	0,955	0,045	8
Oxígeno 99,5% wt	0,995	0,005	14

(\*) Se define como RF = moles de O<sub>2</sub> / moles de Metanol en la entrada al reactor.

Se observa el incremento de RF dado la necesidad de diluir a la mezcla para disminuir la presión parcial de metanol (compuesto de mayor inflamabilidad). Para todas las relaciones de alimentación mostradas, el oxígeno se encuentra en exceso respecto del metanol.

#### 5.1.4 Conversiones

Para el primer sistema de reacción se establece un rango de conversiones posibles entre el 10 y 35%, el valor óptimo de conversión dentro del rango posible a alcanzar en el reactor a las condiciones enunciadas surgirá del cálculo económico y el esquema de separación asociado.

Para el segundo sistema de reacción, se alcanzan conversiones del orden del 95% (incluso son posibles conversiones cercanas al 99%). Se evalúa el valor óptimo de conversión mediante el mismo criterio mencionado.

Para este análisis, se considera como “conversión (X)” a la conversión en un paso, es decir, comparando entrada y salida al reactor y no al sistema global. Lo mismo sucederá con la selectividad (S).


**Tabla 5.1.4.1. Expresiones utilizadas en el documento.**

	Reactivo Limitante	Expresión
1R: Gas de Reforming	Carbono	$X = \frac{F_{\text{Carbono consumido}}}{F_{\text{Carbono inicial}}}$
1R: Oxidación Parcial	Hidrógeno	$X = \frac{F_{\text{Hidrógeno consumido}}}{F_{\text{Hidrógeno inicial}}}$
2R: Oxígeno en Exceso	Metanol	$X = \frac{F_{\text{Metanol Consumido}}}{F_{\text{Metanol Alimentado}}}$
2R: Metanol en Exceso	Oxígeno	$X = \frac{F_{\text{Oxígeno Consumido}}}{F_{\text{Oxígeno Alimentado}}}$
2R: Selectividad Metanol (Oxígeno)	-	$S = \frac{F_{\text{Formaldehído Formado}}}{F_{\text{Metanol Consumido (Foxígeno)}}}$
Rendimiento Reacción	Metanol	$Y = X_{\text{metanol}} * S_{\text{metanol}}$

Donde en la anteúltima definición, en caso de ser el oxígeno el limitante, se asume Fmetanol=1, mientras que si es el Metanol el limitante se asume Foxígeno=1.

## 5.2 Estrategia de análisis

Según propone Douglas, se parte de realizar una serie de análisis iniciando por modelos de proceso simplificados con el objetivo de acotar los rangos en base al pliego económico. Esto se logra implementando “cajas negras” en zonas de proceso las cuales luego son profundizadas. Al tener dos reactores donde se tiene la particularidad que el segundo es alimentado por el primero, se resuelve el *flowsheet* general

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  7      de      37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

dividiendo en dos *subflowsheets* a cada sistema de reacción con su estructura de separación y de reciclo y purga. Finalmente, se verifica la validez de lo calculado mediante un balance de masa global.

### 5.3 Primer Sistema de Reacción

#### 5.3.1 Estructura Entrada-Salida

Según [ 11 ], se parte de identificar las principales corrientes involucradas en el proceso con el objetivo de tomar decisiones en cuanto al esquema general del *flowsheet* basándose en las características de las corrientes y del proceso.

En base al segundo nivel de decisiones, [ 11 ] Capítulo 5:

- No será necesaria la purificación de la corriente de alimentación dado que está compuesta principalmente por los reactivos clave del primer sistema de reacción. Si bien, independientemente de la fuente de Gas de Síntesis se tiene otros compuestos (metano y nitrógeno) estos se encuentran en concentraciones muy pequeñas por lo que se asume que su posible acumulación se evitará implementando una corriente de purga.
- Se evaluará la utilización de un esquema de reciclo y purga para los reactivos gaseosos con sus impurezas inertes debido a que, si bien se tienen reacciones en equilibrio, si se favorece el desplazamiento de la de Water Gas Shift inversa se da lugar a mayor cantidad de "intermediarios de reacción" que pueden dar lugar a la formación de metanol. Se evalúa la fracción de purga ideal tal que no se generen pérdidas sustanciales de reactivo.
- Se categoriza a los compuestos involucrados en base a su *código de destino*, [ 11 ], manteniendo un orden en base al NBP (punto de ebullición normal). Se destaca que la corriente que egresa del reactor será gaseosa en su totalidad para todo el rango operativo propuesto (evaluado para el límite inferior de temperatura del rango y el límite superior de presión). Para cálculos y estimaciones sencillas se utilizó un paquete de propiedades termodinámicas basado en ecuaciones de estado (SRK) dado que se trata de una mezcla de compuestos con polaridad baja no electrolitos.


Tabla 5.3.1.1. Destino de Corrientes del Primer Sistema de Reacción

Compuesto	NBP (°C)	Corriente de destino
CO <sub>2</sub>	-90	Reciclo gaseoso y Purga
CH <sub>4</sub>	-161,5	Reciclo gaseoso y Purga
CO	-192	Reciclo gaseoso y Purga
N <sub>2</sub>	-196	Reciclo gaseoso y Purga
H <sub>2</sub>	-253	Reciclo gaseoso y Purga
H <sub>2</sub> O	100	Subproducto
CH <sub>3</sub> OH	64,5	Producto

Se decide que el reciclo será gaseoso dado que los compuestos en dicho destino tienen un NBP menor al del propileno (-48°C). El agua se retira como subproducto dado que recircularla al reactor implica complicaciones en el equilibrio de las reacciones y esta no representa un valor y costo económico sustancial.

#### 5.3.2 Estructura de Reciclo y Purga

En base a lo dicho en 5.3.1, se adoptan los siguientes compuestos en el esquema de Reciclo y Purga en cada una de las corrientes involucradas:

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  8 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

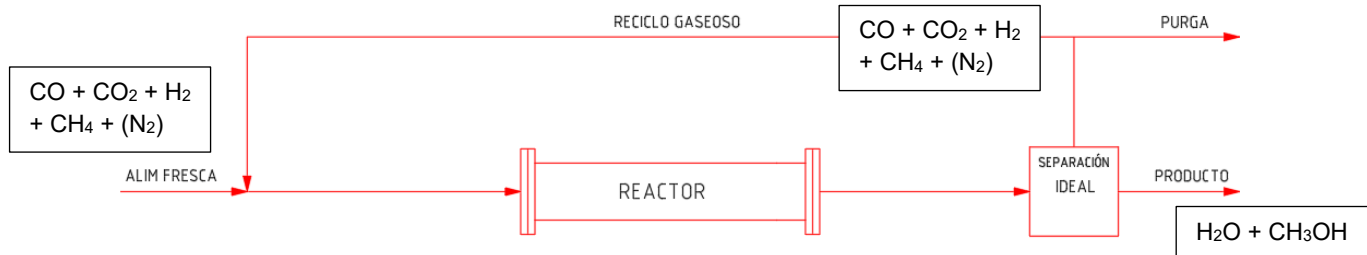


Figura 5.3.2.1. Estructura de Reciclo y Purga para el Primer Sistema de Reacción

Se evalúa a continuación la instalación de la ubicación de los sistemas de compresión necesarios para poder lograr la operación. En base a eso, se calculan los factores económicos en pos de determinar los rangos de conversión y de fracción de purga tal que se maximice el beneficio.

### 5.3.3 Evaluación económica de estructura de Reciclo y Purga

- Análisis de las Fuentes de Gas de Síntesis

Se tienen las corrientes de gas de síntesis disponibles a 40°C y 18 kg/cm<sup>2</sup>g de presión. A su vez, se cuenta con dos posibles fuentes de Gas de Síntesis. Se muestra a continuación la comparación de beneficios económicos para las dos corrientes de alimentación alternativas, considerando únicamente el valor del metanol generado y el costo de los reactivos empleados, 7.1. Se evalúa al reactor operando con condiciones de entrada de 475°K y 70 bar.

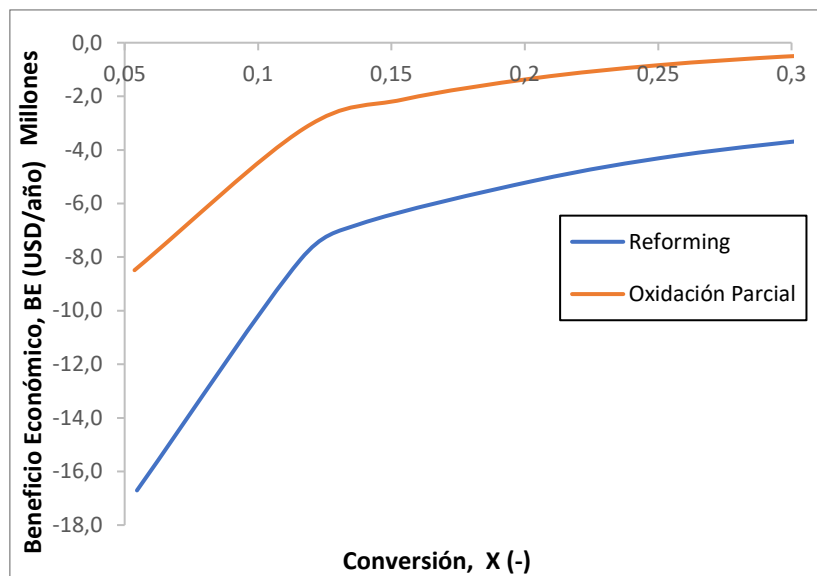
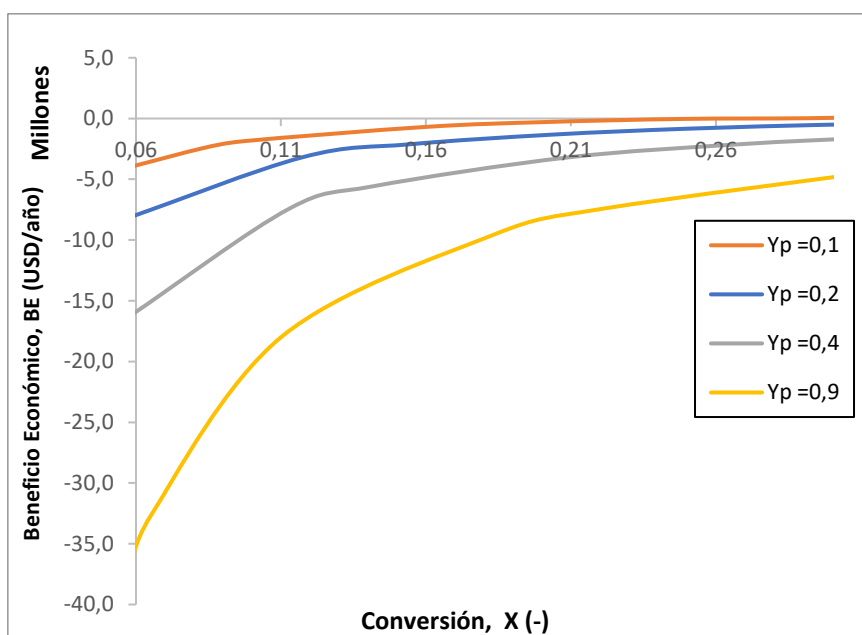


Figura 5.3.3.1. Beneficio económico en función de la conversión para una fracción de purga del 20% para ambas alimentaciones, con 54 kmol/h de metanol producido.

En la Figura 5.3.3.1, se ve que si se utiliza la alimentación de Gas de Síntesis de Oxidación Parcial, se obtienen beneficios económicos mayores, esto sucede principalmente debido al menor costo de dicha alimentación, 7.2 .

Se evalúa el beneficio económico considerando entradas y salidas al sistema para la alimentación de Oxidación Parcial para diferentes fracciones de purga.





**Figura 5.3.3.2. Beneficio económico para Gas de Síntesis de Oxidación Parcial en función de la conversión y de la fracción de purga. Ingresando al reactor con 475°K y 70 bar, produciendo 54 kmol/h de metanol.**

Se concluye que, para tener una operación rentable, donde se justifique producir al metanol en vez de comprarlo como un reactivo, se debe operar a fracciones de purga menores al 10%.

- Análisis del sistema de compresión

Será necesaria la instalación de un sistema de compresión principalmente por la existencia de pérdida de carga y por la necesidad de elevar la presión de los reactivos hasta la presión operativa del reactor. Es por esto por lo que cobra sentido el análisis del impacto económico del compresor en el proyecto de producción *in-situ* de metanol.

Se consideran las siguientes caídas de presión para el sistema de la Figura 5.3.2.1, se desestima la caída de presión en tramos de cañería y accesorios. Se destaca que la caída de presión total en los intercambiadores de calor fluctuará en función de la cantidad de equipos necesarios para cumplir con la conversión del reactor:

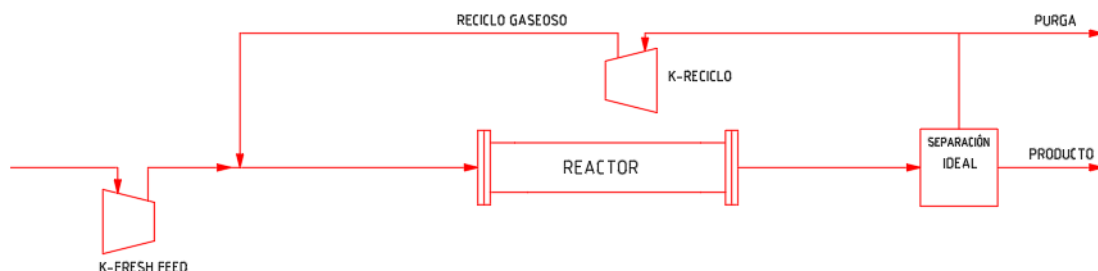
**Tabla 5.3.3.1. Caídas de Presión en el Sistema**

Etapa	Caída de Presión (bar)
Reactor	7 (10% Pingreso)
Sistema de Separación	1
Intercambiador de Calor	0,5

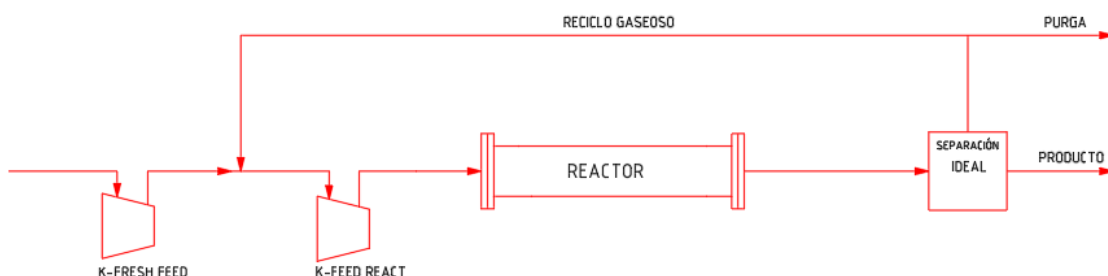
Se evalúa el reactor operando con una temperatura de entrada de 475 °K y 70 bar. Los costos de instalación del compresor son calculados mediante lo establecido en 7.3. Se resalta que a partir de lo determinado en [ 10 ], dentro del rango operativo presentado el máximo número de intercambiadores de calor será de 5. Por lo que la caída de presión máxima en el conjunto reactor-intercambiadores será de 9,5 bar. Asimismo, considerar dicho número fijo de intercambiadores para todo el análisis resulta un tanto conservador por lo que en el software de Excel con Macros se añade la variable de cálculo de presión de salida del sistema intercambiador-reactor en función de la cantidad de intercambiadores necesarios.

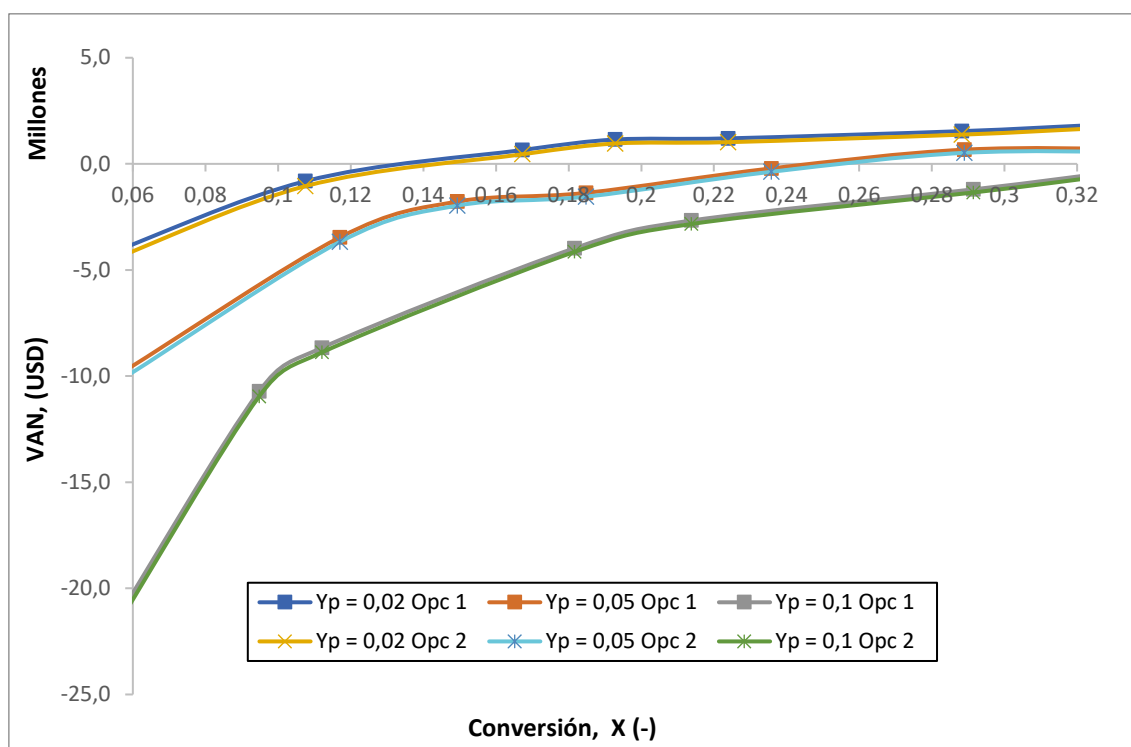
Se analizan dos sistemas de compresión diferentes donde en ambos se tiene un compresor de alimentación, donde difiere la ubicación del compresor de reciclo. Se calcula el Valor Anual Neto (VAN) para

diferentes conversiones y fracciones de purga dentro del rango determinado a partir de la Figura 5.3.3.2. Se considera que la inversión de los compresores se distribuye de la siguiente forma: 45% en los primeros dos años sin considerar operación y el 10% restante en el tercer año contemplando operación. Se asume una tasa del 15%. Se consideran los primeros 20 años. Para los cálculos se asume la instalación de compresores centrífugos en todos los casos. Asimismo, una vez definido el esquema de separación se realiza una nueva evaluación del VAN para las condiciones operativas ajustadas, en caso de tener potencias menores a 200 HP podrá optarse por la instalación de compresores reciprocantes. No obstante, realizar el cálculo económico suponiendo en todos los casos compresores centrífugos es conservador dado que el costo del compresor centrífugo para dicho rango de potencias es mayor al del reciprocante.



**Figura 5.3.3.3. Opción 1. Compresor en Reciclo.**





**Figura 5.3.3.5. VAN para los Flowsheets A y B en función de la conversión y de la fracción de purga. Ingresando a 475°K y 70bar, produciendo 54kmol/h de metanol.**

Se evaluaron las dos alternativas mostradas dado que al tener mayores relaciones de compresión en el compresor de alimentación (*fresh feed*) donde la Opción 2 tiene el objetivo de disminuir la relación de compresión de dicho compresor a costas de incrementar el caudal en el compresor de *Feed React*. Asimismo, a partir de la Figura 5.3.3.5 se muestra que será levemente conveniente emplear el esquema de proceso de la Opción 1. Por otra parte, es posible ver mediante la figura mencionada los valores de conversión mínimos tal que se obtengan valores de VAN positivos para cada fracción de purga evaluada.

Si bien no se evaluaron pérdidas de carga en accesorios y cañerías, trabajar con fracciones de purga pequeñas genera que el caudal circulante por las líneas de reciclo sea mayor, provocando la necesidad de instalar no solo tampos de mayor diámetro, sino que también considerar la instalación de soportes con menor Stiff (distancia entre ellos) para sortear las vibraciones. Por otra parte, si se opera con una fracción de purga del 10%, será necesario mantener una conversión estable cercana al equilibrio lo que conlleva a tener poco margen operativo. Es por esto por lo que se decide que se deberá operar con fracciones de purga no mayores al 5% pero no menores al 2%, estableciendo que se tendrá que mantener una conversión mínima del 24% con el objetivo de tener una operación rentable para todo el rango de fracciones de purga elegido.

#### 5.3.4 Balance de masa para la estructura de Reciclo y Purga

Se destaca que se operará utilizando la Opción 1 de *flowsheet*. Se presenta el balance de masa bajo las siguientes condiciones:

- Se trabajará con una purga del 3%.
- La presión de entrada al reactor será de 70 bar y la temperatura de 475°K.
- El VAN se calcula bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente (20 años, tasa del 15%).
- Se asume separación ideal, el cálculo del balance se afinará posteriormente al determinar la eficiencia de separación mediante la determinación del esquema a emplear.
- La mezcla de gases que egresa del reactor es enfriada hasta 311°K (100°F) según recomienda Douglas como mínima temperatura alcanzable.
- Previo al ingreso al reactor, la mezcla se calienta hasta la temperatura de entrada (475°K).

- Se establece una producción objetivo de 54 kmol/h de metanol.
- Se utiliza la fuente de oxidación parcial como Gas de Síntesis.

**Tabla 5.3.4.1. Balance de Masa para el Primer Sistema de Reacción.**

Compuesto	Alim Fresca kmol/h	Entrada a Reactor kmol/h	Salida de Reactor kmol/h	Reciclo kmol/h	Purga kmol/h	Productos kmol/h
CO	62,61	367,80	314,63	305,19	9,44	0,00
CO <sub>2</sub>	2,39	52,86	52,04	50,48	1,56	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,82
H <sub>2</sub>	115,67	337,28	228,46	221,61	6,85	0,00
CH <sub>3</sub> OH	0,00	0,00	54,00	0,00	0,00	54,00
CH <sub>4</sub>	0,92	30,60	30,60	29,68	0,92	0,00
N <sub>2</sub>	2,02	67,32	67,32	65,30	2,02	0,00
Total (kmol/h)	183,60	855,86	747,87	672,26	20,79	54,82
Total (kg/h)	2160,6	15673,6	15673,6	13513,0	417,9	1742,7
P (bar)	17,65	70	61,5	60,5	60,5	60,5
T (°K)	313	475	503	311	311	311

De donde se verifica el balance de masa global según:

$$m_{Alim Fresca} - m_{Purga} - m_{Producto} = 2160,6 \frac{kg}{h} - 417,9 \frac{kg}{h} - 1742,7 \frac{kg}{h} = 0 \frac{kg}{h}$$

En el reciclo:

$$m_{Salida de Reactor} = m_{Purga} + m_{Producto} + m_{Reciclo} = 417,9 \frac{kg}{h} + 1742,7 \frac{kg}{h} + 13513 \frac{kg}{h} = 15673,6 \frac{kg}{h}$$

En la entrada al reactor:


$$m_{Entrada a Reactor} = m_{Al.Fresca} + m_{Reciclo} = 2160,6 \frac{kg}{h} + 13513 \frac{kg}{h} = 15673,6 \frac{kg}{h}$$

Se muestra en la siguiente tabla valores de interés del caso evaluado:

**Tabla 5.3.4.2. Parámetros de interés del Balance de Masa del Primer Sistema de Reacción.**

Parámetro	Valor
Cantidad de Int. de Calor	2
Conversión	32,2%
Masa de Catalizador	262 kg
Volumen de reactor	0,300 m <sup>3</sup>
VAN	USD 1.242.206
Potencia Hidráulica del Compresor K-Fresh Feed	400 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-Reciclo (*)	130 HP
$\frac{n_{MeOH}}{n_{Total}}$ en la corriente de producto	0,984

(\*) Al tener una potencia menor a 200 HP, podría instalarse en su lugar uno de acción recíprocante.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  13 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

Cabe destacar que, si bien el VAN no es considerablemente alto, el verdadero valor económico de la planta se encuentra en la venta de formaldehído. Dicho de otra manera, obtener valores de VAN por encima de cero para la producción de metanol, a los fines prácticos ya es suficiente debido a que la operación es rentable (siendo que es conveniente producirlo *in-situ* en vez de comprarlo como un insumo para el segundo reactor). Asimismo, se destaca que instalando un compresor reciprocante en la corriente de reciclo aumentaría el VAN, por lo que el cálculo realizado es conservador. Se remarca también que, al operar en defecto de hidrógeno, la reacción de WGS se desplazará hacia la producción de hidrógeno consumiendo agua. Dicho de otra manera, el agua formada junto al metanol es consumida por la reacción de WGS debido al equilibrio de LeChatelier (poca concentración de  $H_2$ , se desplaza en esa dirección), 7.4.

### 5.3.5 Evaluación del sistema de Separación

Al tratarse de un gas con componentes no electrolitos, se opta por el modelo de ecuación de estado de SRK para modelar a la mezcla gaseosa en caso de requerir realizar cálculos o estimaciones mediante un simulador.

Al tener mezcla gaseosa a la salida del reactor (62bar, 478°K) en las condiciones evaluadas anteriormente será necesario condensar pesados con el objetivo de deshacerse en una primera instancia de los compuestos livianos. El enfriamiento a la salida del reactor podrá ser tanto con agua de enfriamiento como con aero-enfriadores. La decisión de instalación técnica dependerá de la disponibilidad eléctrica o de agua en la zona. A los fines del estudio, se supone que la mínima temperatura alcanzable a la salida del enfriamiento corresponderá a 100 °F (311°K) como sugiere Douglas. Esto surge de considerar una temperatura máxima de agua de enfriamiento (25-30°C) con un *minimum approach* térmico adicional.

Por otra parte, el segundo sistema de reacción opera a presiones por debajo de las 10atm, por lo que se debe decidir entre disminuir la presión hasta la de almacenamiento atmosférico y luego elevarla mediante un sistema de presurización o bien, disminuir la presión del metanol hasta la presión operativa del segundo sistema de reacción enviando todo (o una parte) del producto hacia el segundo reactor y almacenando el excedente. Se opta por la segunda opción siendo, disminución de la presión hasta la de operación del segundo reactor y almacenando el excedente. Es importante determinar la etapa en donde se disminuye la presión del sistema debido a que impacta en cómo se distribuirán los compuestos entre las corrientes gaseosas y líquidas. Rigurosamente, se instalan pulmones entre la salida del primer sistema de reacción para el metanol y el segundo sistema. Asimismo, se desestiman fluctuaciones (análisis estacionario) por lo que no se analiza la instalación de un tanque y se reducirá la presión hasta la requerida para el segundo sistema de reacción con un extra de presión para pérdidas de carga existentes.

- Unidad de Flasheo

Como se mencionó anteriormente en la Tabla 5.3.1.1, los componentes livianos no se condensarán en mayor proporción mientras que los livianos irán a una corriente líquida. A la salida del reactor se propone la instalación de un sistema de enfriamiento que condense los pesados de la corriente. Luego de la condensación, se instala una unidad de *flasheo* para realizar una separación *gruesa* de los compuestos volátiles de los pesados. Dicha separación primaria permite obtener diseños de equipo a utilizar posteriormente en la purificación de metanol más pequeños (torres de destilación p.ej). A partir de la Tabla 5.3.1.1, se observa que el compuesto gaseoso de *menor* volatilidad es el dióxido de carbono y el líquido de *mayor* volatilidad es el metanol. Asimismo, la diferencia de volatilidades es lo suficientemente amplia como para asumir que la corriente de fondo del separador será principalmente metanol y agua (con gases disueltos) y la corriente gaseosa estará compuesta por  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$  y  $H_2$ . Si se reduce la presión antes de la unidad de flasheo, se pierde mayor proporción de metanol que lo que se elimina de gases disueltos, por lo que se asume que no se aliviará la presión previo a la unidad de flasheo.

- Sistema de Recuperación de Vapores

El metanol es el componente más volátil del grupo de los compuestos de menor volatilidad (agua, metanol) por lo que será (en comparación con el agua) el que se encuentre en mayor medida en la corriente gaseosa. En caso de ser crítico tanto para la productividad del proceso global, se sugiere la instalación de una torre de absorción en la corriente que egresa del separador *flash*, previo a la bifurcación entre reciclo y purga. Asimismo, al manejar caudales de reciclo mayores respecto del resto de los caudales del proceso dicha

unidad de separación puede resultar un tanto costosa en términos de tamaño. Se debe evaluar el costo-beneficio entre instalar la torre y recuperar el metanol que se recicle a costas de invertir en un equipo de absorción y en agentes absorbentes. Dicho esto, se asume que el metanol que egrese por la corriente de tope del separador flash no será recuperado (siendo esta cantidad, muy pequeña), recirculando y purgando los livianos sin la instalación de una unidad de recuperación de vapores. El hecho de decidir no reducir la presión antes del flasheo, reduce la necesidad de instalar un sistema de recuperación de vapores valiosos.

- Sistema de Separación de Líquidos.

La corriente líquida que egrese del flash estará principalmente constituida por metanol, agua y minoritariamente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  disueltos. Se deberá purificar al metanol tanto de agua como de gases disueltos (*light ends* según Douglas).


Se tiene una mezcla líquida con volatilidades diferentes, se propone utilizar separación por destilación. Se destaca que el metanol no presenta azeótropos con ninguno de los compuestos intervinientes en el primer sistema de reacción, [ 14 ]. Al haber 7 compuestos en el sistema, se tienen más de 42 secuencias de columnas posibles para resolver el problema. Se parte de las heurísticas de diseño que propone Douglas para definir cómo operara el sistema de destilación.

Se evalúan las siguientes posibilidades:

1. Una única columna de destilación que elimine livianos y purifique al metanol del agua.
2. Dos columnas de destilación. Donde se elimine livianos en la primera y se purifique el metanol en la segunda.
3. Una única torre de estabilización que elimine livianos.

Para ambos escenarios se observa que al tener compuestos con NBP menor a  $-90^\circ\text{C}$ , será prácticamente inviable su condensación, por lo que por tope egresarán como gases. Asimismo, a la columna se alimenta toda la corriente líquida compuesta por metanol, agua y livianos. Es por esto por lo que se debe decidir entre la instalación de:

- i. Un condensador parcial con extracción de condensado.
  - ii. Un condensador parcial con reflujo total.
1. La instalación de una única torre está asociada al primer escenario de condensación, donde se obtendría por tope gases no condensables, en la corriente de destilado metanol y en la de residuo agua. Este escenario requerirá torres de gran tamaño y capacidades de intercambio de calor elevadas. Es probable que, al tener dos focos distintos (remoción de livianos y purificación de metanol), para lograr los dos objetivos satisfactoriamente requiera un equipo más complejo y costoso o hasta no sea posible obtener purezas elevadas de destilado.
  2. La instalación de dos torres permite diseñar cada una de ellas con objetivos diferentes y focalizar dicho diseño para cumplir el objetivo propuesto. Si se instala un condensador parcial con reflujo total (torre de estabilización para remover livianos, Douglas), por tope egresan únicamente livianos con una proporción muy baja de metanol y agua (idealmente nula) y por fondo un residuo sin ajuste de pureza (metanol y agua). La segunda torre de destilación tiene el foco de ajustar la pureza del metanol. Como se dijo anteriormente, para cumplir con los requerimientos de presión del sistema global debe disminuirse la presión desde los 60 bar aproximadamente hasta la presión del segundo sistema de reacción. Si se reduce la presión antes de la primera torre, se promueve la formación de vapores de agua y metanol, incrementando las cargas en el condensador con el objetivo de no perder metanol por tope. Si se reduce la presión (hasta el valor requerido para poder cumplir con la condensación en el condensador de tope) antes de ingresar a la segunda columna, se favorece la destilación del sistema agua-metanol promoviendo que el metanol se dirija a la fase vapor. Por lo dicho la segunda torre estará compuesta por un condensador total con extracción de destilado líquido. Se destaca que al ser el agua el componente pesado, posteriormente será posible evaluar la instalación de un sistema de *stripped* por vapor vivo, permitiendo no instalar un intercambiador de calor y circulando vapor de agua proveniente del sistema de generación de vapor.

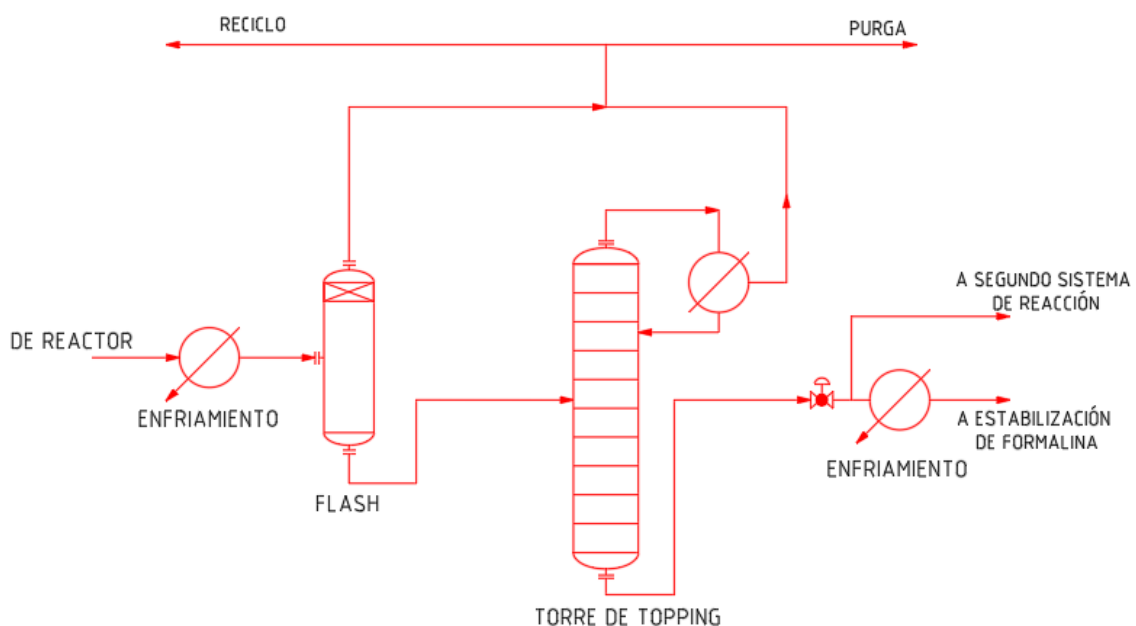
	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  15 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

3. Como la concentración de agua en metanol es pequeña, no será necesario la instalación de una segunda torre de destilación, empleando únicamente una primera destilación con condensador parcial con el objetivo de retirar los livianos los cuales luego son mezclados con la corriente de reciclo y recirculados al reactor. Se destaca que luego de la torre se ajusta la presión de la corriente de fondo (metanol, agua) para cumplir con la presión requerida en el segundo sistema de reacción. Operar a alta presión si bien empobrece la separación desde el punto de vista de volatilidades relativas (*achatando* las curvas de volatilidad relativa), reduce considerablemente el calor de condensación requerido. Como en el segundo sistema de reacción la reacción de formación de producto deseado (formaldehído) no es reversible y aquellas que son reversibles frente a la presencia de agua se desplazan hacia la formación de metanol (el cuál luego puede ser transformado en formaldehído) no tiene sentido obtener metanol de elevada pureza. Además, posteriormente al formaldehído obtenido es necesario diluirlo al 37% y añadirle metanol para estabilizarlo, por lo que, si bien es menor generaría una disminución en la cantidad de agua fresca a añadir.

En base a la proporción metanol-agua obtenida a la salida del reactor (0,948, molar) se opta por la utilización de la tercera propuesta de purificación de corrientes líquidas.


4. Esquema de separación a emplear:

A partir de lo dicho, se muestra a continuación el esquema de separación a utilizar en el primer sistema de reacción:



**Figura 5.3.5.1. Esquema de Separación del primer sistema de reacción.**

En primera instancia se supone que la presión a la salida del flash de la corriente gaseosa y la de tope de la torre de destilación estarán a una presión similar (siendo que en realidad la que egresa de la torre posee una presión menor) de donde se desestima la necesidad de instalar un compresor pequeño para equalizar la presión de la torre con la del flash. Mismo, en caso de contemplar presiones diferentes, se propone la instalación de una válvula reductora de presión a la salida del flash que pierda la misma presión que la torre, de donde se dijo anteriormente que se consideró una diferencia de presión de 1 bar entre la corriente de reciclo respecto de la que ingresa al flash, por lo que dicha válvula deberá perder aproximadamente 1 bar (impacto mínimo en el compresor de reciclo). Lo dicho parte de la necesidad de equalizar la presión en el punto de mezcla entre el tope del flash y de la torre, evitando que el flujo que egresa del flash genere contrapresiones (pequeñas) en el tope de la torre.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  16 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

La corriente de entrada al reactor deberá tener un equipo de calentamiento con el objetivo de ajustar la temperatura al valor inicial operativo. Si bien los compresores elevan la temperatura, no son utilizados para dicho fin. Además, en documentos posteriores se evaluará la necesidad de instalación de enfriamientos inter-etapa para favorecer la eficiencia de compresión.

Por otra parte, dentro del análisis del segundo sistema de reacción se muestra la necesidad de agregar metanol al producto terminado (formaldehído al 37%) con el objetivo de evitar la polimerización en el tanque (estabilizar al producto). Esto impacta en las condiciones del metanol que egresa del primer sistema. Al reducir la presión desde 60 bar hasta 10 bar aproximadamente para cumplir con la presión operativa del segundo sistema, el metanol (con pequeña cantidad de agua) se flashea. Previo al segundo reactor existe calentamiento con el objetivo de mantener una temperatura de entrada controlada. Es por esto que, se propone enfriar y condensar únicamente la corriente de metanol que servirá para estabilización en vez de hacerlo para la totalidad del caudal, favoreciendo el diseño del condensador de salida reduciendo su tamaño y duty.

## 5.4 Segundo Sistema de Reacción

### 5.4.1 Estructura Entrada-Salida

Según [ 11 ], se parte de identificar las principales corrientes involucradas en el proceso con el objetivo de tomar decisiones en cuanto al esquema general del *flowsheet* basándose en las características de las corrientes y del proceso.

En base al segundo nivel de decisiones, [ 11 ] Capítulo 5:


- No será necesaria la purificación de la corriente de alimentación dado que está compuesta principalmente por los reactivos clave del segundo sistema de reacción. De donde dependiendo la fuente de oxígeno, existe mayor o menor proporción de inertes, estos no son venenos de catalizador ni compuestos nocivos, ni que generen considerablemente un impacto en el sistema de separación requerido. No será necesaria la extracción de la poca cantidad de agua de la corriente de metanol porque no impacta en la formación de formaldehído y favorece el desplazamiento hacia el metanol en aquellas reacciones de equilibrio presentes en el sistema.
- Se evaluará la utilización de un esquema de reciclo y purga para los reactivos gaseosos con sus impurezas inertes. El principal objetivo de la corriente de purga es eliminar acumulación de gases presentes en el sistema de reacción. No tendrá sentido realizar un reciclo líquido dado que el metanol que pueda llegar a no reaccionar saldrá del sistema de reacción cumpliendo la función de estabilizar al formaldehído.
- Se categoriza a los compuestos involucrados en base a su *código de destino*, [ 11 ], manteniendo un orden en base al NBP (punto de ebullición normal).

**Tabla 5.4.1.1. Destino de Corrientes del Segundo Sistema de Reacción**

Compuesto	NBP (°C)	Corriente de destino
H <sub>2</sub> O	100	Producto
CH <sub>3</sub> OH	64,5	Subproducto (para estabilización)
DMM	42	Subproducto
HCHO	-20	Producto
DME	-24	Reciclo gaseoso y purga
O <sub>2</sub>	-182	Reciclo gaseoso y purga
CO	-192	Reciclo gaseoso y purga
N <sub>2</sub>	-196	Reciclo gaseoso y purga

Se decide que el reciclo será gaseoso dado que los compuestos en dicho destino tienen un NBP menor al del propileno (-48°C), (la fracción de DME formada es considerablemente pequeña). El agua y metanol son útiles para el producto final. El metanol se podría recircular al reactor para aprovechamiento, asimismo, se muestra a continuación que para favorecer el control de la estabilización del formaldehído se alimenta lo mínimo e indispensable de metanol al reactor, mezclando



	NOMBRE: ABADI, LIOR	LEGAJO:	FECHA: 06/05/2020	ENTREGA: TP1	PÁG: 17 de 37
	TRABAJO: TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		ASIGNATURA: 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

posteriormente a la corriente de formaldehído el metanol proveniente del primer sistema de reacción. Es por esto por lo que, el poco metanol que se encuentre sin reaccionar servirá como estabilizador del formaldehído en su almacenamiento. Por otra parte, posteriormente se muestra que el agua servirá como diluyente y agente absorbente por lo que no tiene sentido su remoción.

#### 5.4.2 Estructura de Reciclo y Purga

En base a lo dicho se muestra el esquema de reciclo y purga para el segundo sistema de reacción.

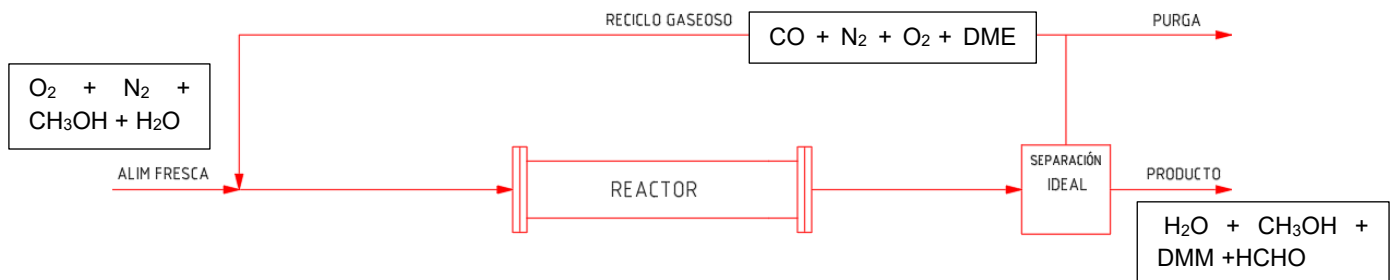



Figura 5.4.2.1 Estructura de Reciclo y Purga para el Segundo Sistema de Reacción.

Según lo dicho, el metanol que no ingrese como parte de alimentación fresca, estará en una corriente de bypass al segundo sistema de reacción. Dicho *bypass* servirá como agente estabilizante de la solución de formaldehído. Se destaca que en la Figura 5.4.2.2, no se muestra la corriente de agua de dilución debido a que su agregado no genera impactos sustanciales en la evaluación económica del sistema. El *bypass* de metanol se realiza con el objetivo de no tener que instalar un sistema de separación de metanol aguas abajo del reactor para su recirculación.

#### 5.4.3 Evaluación económica de estructura de Reciclo y Purga

Para la evaluación de alternativas en base a las diferentes relaciones de alimentación, fracciones de purga, fracciones de conversión y fuentes de oxígeno se tendrá en cuenta lo siguiente:

- El caudal de metanol que egresa del primer sistema de reacción es de 54 kmol/h.
- Se establece una producción de formaldehído puro de 42,3 kmol/h, los cuales equivalen a 11.100 tn/año. Al llevarlos al 37% en dilución de agua y metanol se tienen 30.000 tn/año de formalina.
- Mediante la información provista con relación a la proporción de metanol requerido para estabilizar la formalina se puede calcular la cantidad de metanol requerida para una temperatura mínima de almacenamiento deseada. Se asumen que los tanques contarán con aislación y recubrimiento los cuales permiten el mantenimiento de la temperatura. Asimismo, se establece preliminarmente una temperatura de estabilización mínima de 14 °C (a confirmar con la ubicación geográfica de la planta), lo que se corresponde con 8,5% de metanol (%m/m). Para la producción establecida de formalina, dicha proporción equivale a 320 kg/h de metanol (10kmol/h).
- En base a lo dicho, se establece que el caudal de metanol que ingresa como alimentación fresca es de 44 kmol/h, el de *bypass* (estabilizador) es de 10 kmol/h.
- El valor mínimo de relación de alimentación (moles O<sub>2</sub>/moles Metanol) está limitado por la inflamabilidad de la mezcla como se dijo anteriormente.
- Al trabajar en exceso de Oxígeno (por lo dicho en [ 17 ]), para obtener variaciones en la conversión será necesario modificar el caudal de reactivo limitante (metanol). Al trabajar con una alimentación fija de metanol la conversión estará prácticamente definida. Dicho de otra manera, operativamente la conversión del segundo reactor está *atada* al primer reactor en función de la cantidad de metanol que se produzca y se alimente al segundo sistema de reacción.
- El agua y aire no presentan costos "directos" con relación a su adquisición. Asimismo, se asume que su uso impacta en costos de compresión, purificación y bombeo según corresponda.
- A no ser que se indique lo contrario, todos los gráficos y evaluaciones de este apartado (5.4.3) son calculados manteniendo los caudales mencionados recientemente.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  18 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Las condiciones de ingreso al reactor serán 7 atm y 555 °K.

Se evalúa en una primera instancia el VAN de las diferentes fuentes de oxígeno considerando el costo de compresión y de catalizador. Se evalúan 20 años con una tasa del 15%. Donde los costos se distribuyen un 45% los primeros dos años (sin contemplar actividad) y el 10% restante en el tercer año ya en actividad. Se evalúa el impacto de relación de alimentación, fracción de purga y fuente de oxígeno en el VAN y se muestran los resultados en el siguiente gráfico. Se considera que en la alimentación la corriente proveniente del primer sistema de reacción no se comprimirá, comprimiendo únicamente la corriente de fuente de oxígeno. Se asume que la corriente de metanol y agua pierden 3atm en el trayecto al segundo reactor, llegando con la presión operativa de este. Esto reduce el precio del compresor de alimentación dado la reducción de caudal másico a comprimir.

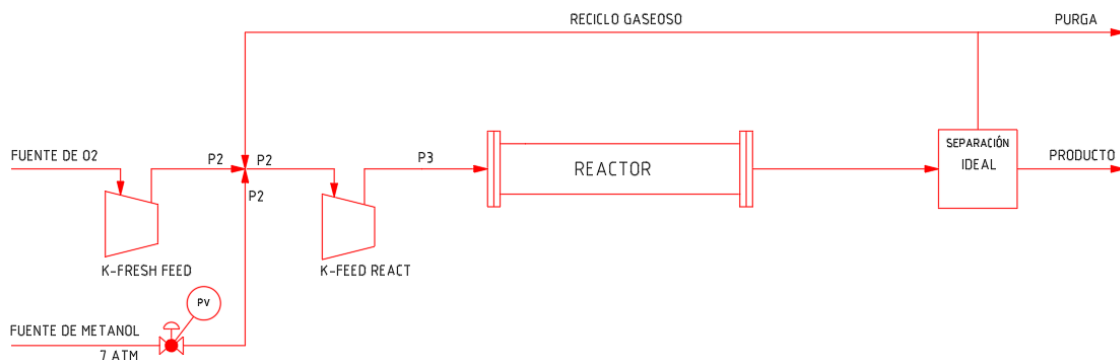
En cuanto a las caídas de presión consideradas, se asumen las mostradas en la siguiente tabla:

**Tabla 5.4.3.1. Caídas de Presión en el Sistema**

Etapas	Caída de Presión (atm)
Reactor	0,7 (10% Pingreso)
Sistema de Separación	1
Por Intercambiador de Calor	0,5


En cuanto al sistema de compresión a emplear, se evalúan las siguientes alternativas, desestimando preliminarmente la caída de presión en tramos y accesorios:

- Primera alternativa de compresión (A):



**Figura 5.4.3.1. Primera alternativa de compresión.**

Se propone un sistema de compresión donde, la fuente de oxígeno es comprimida hasta la presión de la corriente de reciclo implementando un compresor de alimentación. La presión de la corriente de metanol proveniente del primer sistema de reacción fue ajustada con el objetivo de tener 7 atm en la entrada al sistema, por lo que se esquematiza que se deberá ajustar su presión al valor intermedio con el objetivo de ecualizar el balance hidráulico y poder comprimir en el K-FEED REACT todo el caudal. Dicho ajuste podrá realizarse tanto en una válvula adicional como en el ajuste realizado aguas arriba en el primer sistema de reacción (saliendo a una presión menor de 10atm). Se destaca que al operar a 7 atm el reactor, el K-FRESH FEED tendrá una relación de compresión aproximadamente de 4,8 (un tanto elevada) para el caso de alimentar aire y de 1,37 para las otras fuentes de O2. Se consideran las condiciones de alimentación de las fuentes de oxígeno mostradas en 7.7.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  19 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Segunda alternativa de compresión (B):

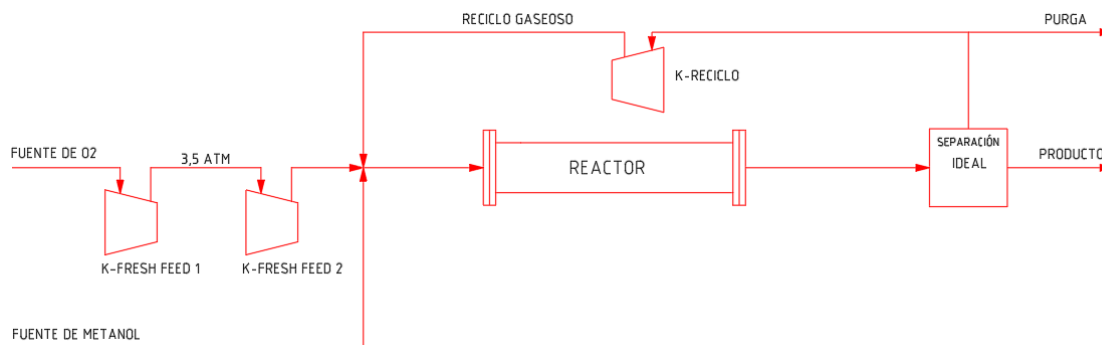


Figura 5.4.3.2. Segunda alternativa de compresión.

Se evalúa el siguiente esquema donde las corrientes de alimentación fresca deberán ingresar al sistema a la presión operativa del reactor, dado que el K-RECICLO eleva la presión de la corriente en cuestión hasta el valor operativo de este. Se considera que la corriente de metanol se encuentra a la presión operativa del reactor. Por el lado de la alimentación fresca de oxígeno, para el caso de alimentar aire (a presión atmosférica) se evalúa el sistema con dos compresores dado que una relación de compresión de 7 resulta un tanto excesivo (utilizando comúnmente 3 etapas para relaciones de compresión mayores a 2 con aire, 7.9). La presión intermedia será la de alimentación de las otras fuentes de oxígeno, fijando de esta manera la relación de compresión del segundo compresor para todos los casos de alimentación.

Se remarca que para el resto de los compresores de este documento (particularmente los del primer sistema de reacción) no se realizó el análisis de relación de compresión máxima por falta de información disponible (información de etapas vs relación de compresión disponible para aire, 7.9). Asimismo, lo dicho se ajustará en documentos posteriores con el cierre riguroso del balance de masa y energía.

En el siguiente gráfico se muestra para las condiciones de reacción mencionadas (555 °K y 7 atm), con una fracción de purga del 10% y el esquema de compresión B, el impacto de la fuente de oxígeno en el VAN (condiciones de VAN mencionadas anteriormente).

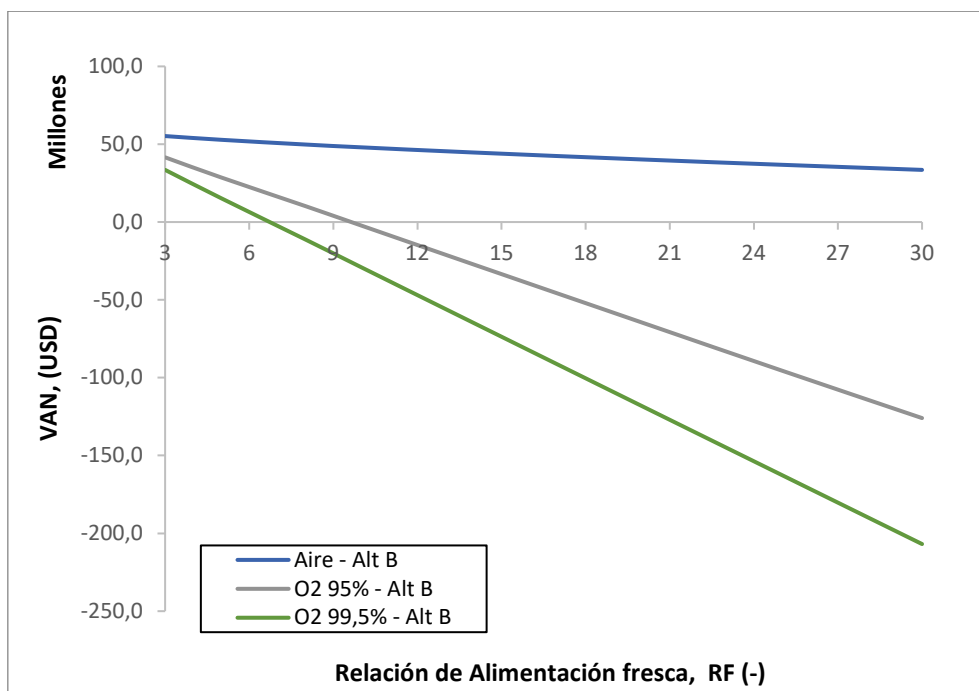
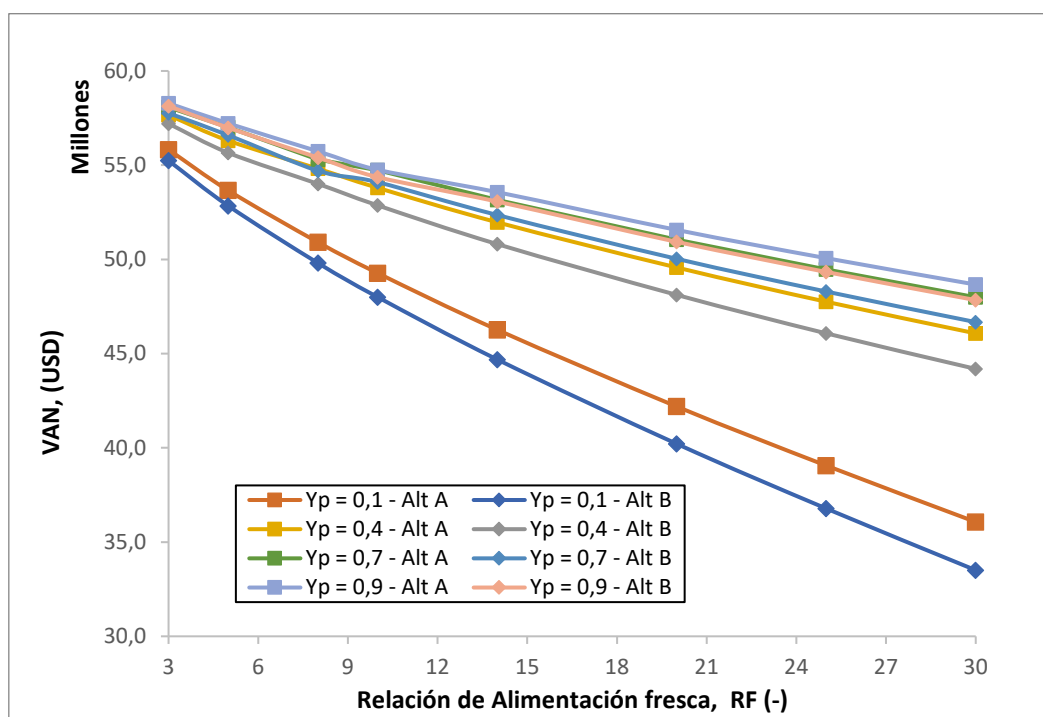


Figura 5.4.3.3. VAN en función de la relación de alimentación fresca y las fuentes posibles de oxígeno.

A partir de la Figura 5.4.3.3 se concluye que se obtienen mayores beneficios si se trabaja con la corriente de aire como alimentación al segundo sistema de reacción. Se descarta el resto de las fuentes de oxígeno ( $O_2$  95% y  $O_2$  99,5%), evaluando el sistema de reacción alimentado con aire atmosférico. Se destaca que, asociado al servicio de compresión adicional requerido para elevar la presión del aire, deberá tenerse en cuenta la instalación de un sistema de purificación del aire (remoción de polvo mediante filtros, por ejemplo). Además, se destaca que para las alimentaciones de oxígeno 95 y 99,5% se deberá tener una RF mínima de 8 y 14 respectivamente con el fin de diluir la mezcla y no caer dentro del límite de inflamabilidad.

Se muestra en la siguiente gráfica el VAN para aire como alimentación, para diferentes relaciones de alimentación fresca bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Se muestra el impacto en el VAN proporcionado por el sistema de compresión (A) o (B) y la fracción de purga.




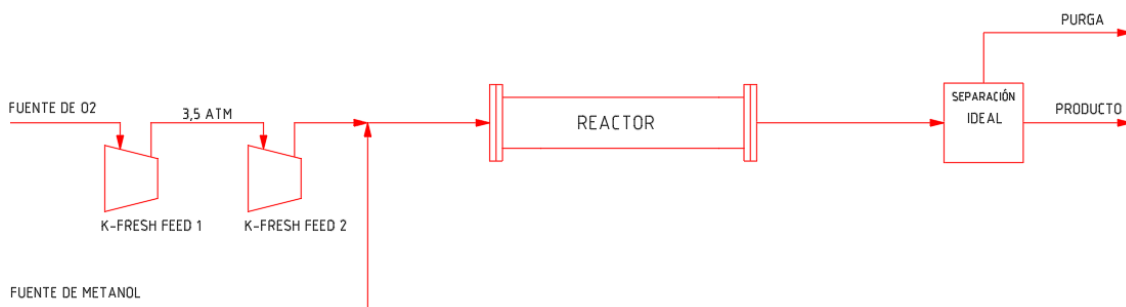
**Figura 5.4.3.4. VAN para diferentes relaciones de alimentación fresca, fracciones de purga y sistemas de compresión.**

A partir de la Figura 5.4.3.4, en primer lugar se puede concluir que el sistema de compresión que genera beneficios más elevados es el (A). Por otra parte, se observa que conforme se incrementa la relación de alimentación fresca se reduce el beneficio. Esto se debe al incremento de los caudales en el sistema y del tamaño del reactor. Además, es posible concluir que, frente a mayores fracciones de purga gaseosa, el beneficio se incrementa. A partir de ello, se puede inferir que no será rentable tener un reciclo gaseoso de aire principalmente al reactor, retirando la mezcla gaseosa del sistema. Dicho de otra manera, se deberá operar con fracciones de purga del 100% y relaciones de alimentación cercanas a 3.

La decisión de operar sin reciclo, impactará en el diseño del sistema de separación imponiendo mayor criticidad en la separación dado que no será admisible la pérdida de compuestos nocivos al ambiente en las corrientes que se retiren del sistema.

A continuación, se evalúa el impacto de variación en la presión operativa del reactor para la situación de purga total (100%) y una relación de alimentación fresca de 3, teniendo en cuenta el siguiente esquema de proceso:

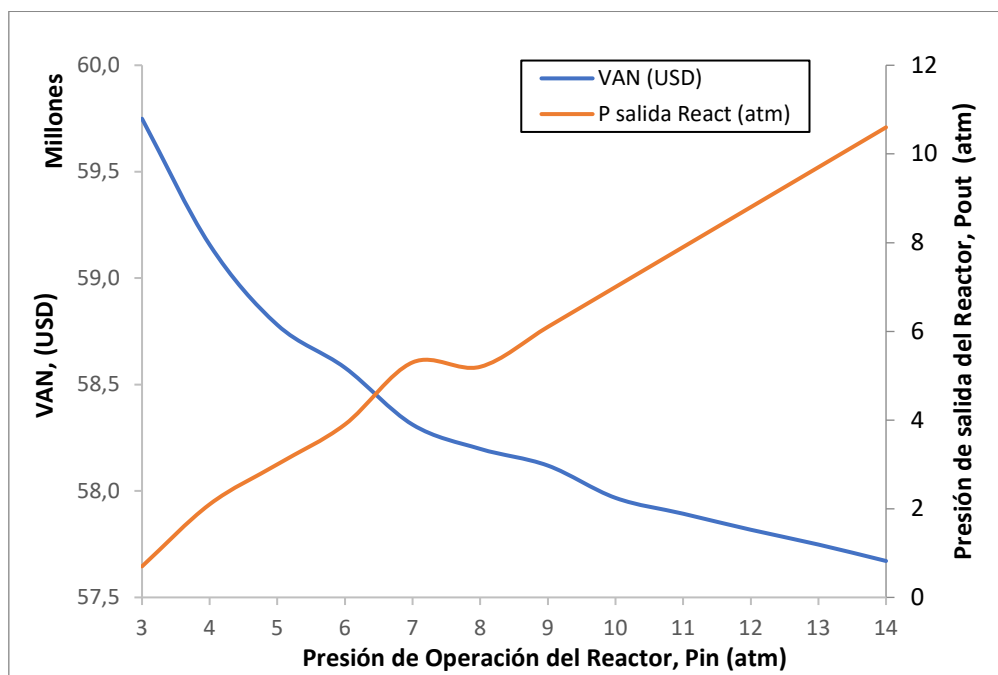
	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  21 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		



**Figura 5.4.3.5. Flowsheet con esquema de compresión (Opción C).**

Se destaca que el esquema mostrado en la Figura 5.4.3.5 reduce el caudal del compresor K-FRESH FEED 2 dado que respecto al *flowsheet* mostrado en la Figura 5.4.3.1 (alternativa A), el metanol ingresa directamente a la presión operativa del reactor disminuyendo la carga en el compresor mencionado, por lo que el caso evaluado en la alternativa A resulta más conservador respecto del evaluado mediante el esquema C.

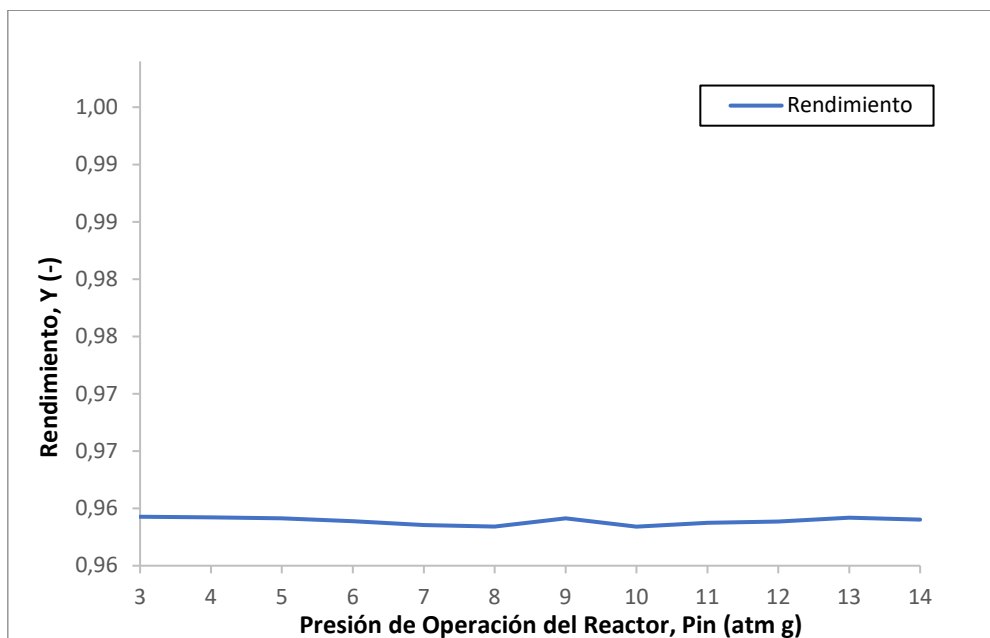
En la siguiente gráfica se evalúa el impacto de la presión operativa del reactor en el VAN (15%, 20 años, con la misma distribución de costos realizada en el resto del documento) para una relación de alimentación de 3, operando con aire como fuente de oxígeno y teniendo una purga del 100%. Trabajar a presiones menores que 7 atm según se mostró en el documento anterior no afecta significativamente al rendimiento del reactor, siendo que la presión se determinó con el objeto de cumplir con el balance hidráulico. Es por esto por lo que se asume una presión mínima de 3 atm para cumplir con lo dicho (mínimo a evaluar). Por otra parte, si se desea elevar la presión por encima de 14 atm el compresor K-FRESH-FEED 2 tendrá una relación de compresión de 4 (elevada). Si la presión intermedia se incrementa levemente, se obtienen valores máximos de operación mayores. A los fines prácticos, se decide que el compresor K-FRESH FEED 1 tenga fija la presión de descarga para no penalizar su eficiencia. Por lo dicho, se realiza el análisis entre 3 y 14 atm).



**Figura 5.4.3.6. VAN y Presión de Salida del Reactor en función de la Presión Operativa.**

Se resalta que la presión de salida surge de considerar los valores establecidos en la Tabla 5.4.3.1, donde según la presión operativa se modifica la cantidad de unidades de intercambio de calor requeridas y el 10%

de la presión de ingreso. Se observa que a menores presiones de ingreso se obtienen mayores beneficios, pero se tiene la solución de compromiso con la presión disponible aguas debajo del reactor para cumplir con el resto del balance hidráulico. En la siguiente gráfica se muestra el Rendimiento de reacción (definido como el producto entre la conversión y la selectividad) en función de la presión operativa bajo las mismas condiciones del gráfico anterior.



**Figura 5.4.3.7. Rendimiento en función de la presión operativa.**


En la Figura 5.4.3.7, se muestra que se obtienen altos rendimientos (superiores al 95,5%) para todos los escenarios de presión elegidos. A su vez, se puede concluir que con el caudal de metanol fijado en el ítem 5.4.3 y con la relación de alimentación elegida se obtienen altos rendimientos de reacción.

En base al compromiso hidráulico mencionado anteriormente, cuyo análisis parte de la Figura 5.4.3.6, se decide que el reactor deberá operar a 6 atm, teniendo una relación de alimentación de 3, 100% de purga y 555°K.

#### 5.4.4 Balance de masa para la estructura de Reciclo y Purga

Se destaca que se operará utilizando la Opción C de *Flowsheet*. Se presenta el balance de masa bajo las siguientes condiciones:

- Se trabajará con una purga del 100%.
- La presión de entrada al reactor será de 6 atm y la temperatura de 555°K.
- El VAN se calcula bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente (20 años, tasa del 15%).
- Se asume separación ideal, el cálculo del balance se afinará posteriormente al determinar la eficiencia de separación mediante la determinación del esquema a emplear.
- La mezcla de gases que egresa del reactor es enfriada hasta 311°K (100°F) según recomienda Douglas como mínima temperatura alcanzable.
- Previo al ingreso al reactor, la mezcla se calienta hasta la temperatura de entrada (555°K).
- Se establece una producción objetivo de 42,2 kmol/h de formaldehído puro.
- Tanto el metanol de estabilización como el agua de dilución se supone que provienen de tanques por lo que su temperatura será aproximadamente 25°C. Deberán bombearse únicamente con el objetivo de sortear pérdidas de carga.
- Se trabaja con aire como fuente de alimentación fresca.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  23 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

**Tabla 5.4.4.1. Balance de Masa aproximado para el Segundo Sistema de Reacción.**

Compuesto	Aire kmol/h	Metanol Fresco kmol/h	Entrada a Reactor kmol/h	Salida de Reactor kmol/h	Reciclo kmol/h	Purga kmol/h	Agua Dil kmol/h	Productos kmol/h
CO	0,00	0,00	0,00	0,74	0,00	0,74	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,67	0,67	0,67	44,64	0,00	0,00	56,59	101,23
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	44,00	44,00	44,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,55
O <sub>2</sub>	132,00	0,00	132,00	110,12	0,00	110,12	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00	42,28	0,00	0,00	0,00	42,28
DME	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,21	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	496,57	0,00	496,57	496,57	0,00	496,57	0,00	0,00
Total (kmol/h)	673,24	44,67	673,24	695,12	0,00	607,64	56,59	144,07
Total (kg/h)	18128,0	1420,1	19548,1	19548,1	0,0	17458,2	1018,6	3108,5
P (atm)	1	6	6	3,9	2,9	2,9	1	2,9
T (°K)	313	298	555	569	313	313	313	313

De donde se verifica el balance de masa global según:

$$m_{\text{Aire}} + m_{\text{Metanol}} + m_{\text{Agua Dil}} - m_{\text{Purga}} - m_{\text{Producto}} =$$

$$18.128,0 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 1.420,1 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 1.019,5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - 17.457,6 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - 3.110,0 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 0 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$


Se muestra en la siguiente tabla valores de interés del caso evaluado:

**Tabla 5.4.4.2. Parámetros de interés del Balance de Masa del Segundo Sistema de Reacción.**

Parámetro	Valor
Cantidad de Int. de Calor	2
Conversión	98,7%
Selectividad	97,4%
Masa de Catalizador	730 kg
VAN	USD 58.664.508
Potencia Hidráulica del Compresor K-Fresh Feed 1 (*)	1050 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-Fresh Feed 2	622 HP

(\*) Al operar con una presión de 6 atm el reactor, se calcularon las potencias y los costos considerando una presión de 3 atm interetapa en vez de 3,5 atm como se mostró anteriormente.

Se muestra el balance de metanol desde su egreso del primer sistema de reacción:

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  24 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

**Tabla 5.4.4.3. Balance de Metanol aproximado.**

Compuesto	De 1er Reactor a 2do Reactor kmol/h	De 1er Reactor a Tanque Formalina kmol/h	Salida de Reactor 2 kmol/h	A Tanque kmol/h
CH <sub>3</sub> OH	44,0	10,0	0,5	10,5
Total (kmol/h)	44,0	10,0	0,5	10,5
Total (kg/h)	1408,0	320,0	16	336
P (atm)	7	7	3,9	1
T (°K)	555	313	569	313

En la evaluación del sistema de reacción se presenta un balance de masa con mayor grado de aproximación.

#### 5.4.5 Evaluación del sistema de Separación

Para el modelado de las corrientes del segundo sistema de reacción se debe seleccionar un paquete de propiedades que simule de la mejor manera posible la mezcla teniendo en cuenta las características de los compuestos existentes. Al tener compuestos polares no electrolitos (aldehídos), se busca un modelo basado en actividades. El gas se modela con ecuaciones de estado basadas en SRK. Se utiliza un simulador para realizar estimaciones rápidas con el objeto de tomar conclusiones simplificadas.

Frente a la necesidad de emplear una torre de absorción para la recuperación del formaldehído en la corriente gaseosa, se comparan los valores de solubilidad del formaldehído en agua con los valores de la literatura siendo esta propiedad la más significativa para la operación de purificación. Según Pickrell JA et al; Environ Sci Technol 17: 753-7 (1983) a 20°C, 400 kg/m<sup>3</sup> de Formaldehído en Agua:


Fuente literaria	UNIQUAC – UNIFAC- SRK	NTRL- UNIFAC - SRK	WILSON - SRK
400 kg/m <sup>3</sup>	611 kg/m <sup>3</sup>	842 kg/m <sup>3</sup>	566 kg/m <sup>3</sup>

Puede verse que el paquete en base a modelos de actividad que más se acerca a la solubilidad de la literatura es el de Wilson – SRK. Asimismo, el paquete de propiedades y la simulación se utilizaron para obtener datos del flash únicamente, en documentos posteriores se buscará afinar el cálculo de las propiedades de mezcla (ajustando los coeficientes de actividad). Para el cálculo aproximado presentado en el documento, se utiliza el modelado de Wilson – SRK.

A las condiciones de egreso del reactor mostradas en la **Tabla 5.4.4.1**, mediante la simulación se observa que toda la corriente es gaseosa. Según [18], el formaldehído se disuelve de buena manera en agua y es el solvente comúnmente utilizado en la industria. Es por esto, que se opta por utilizar agua como solvente de absorción para recuperar al formaldehído de la corriente gaseosa y evitar que egrese como parte de la corriente de Off Gas, tanto por razones de eficiencia de la operación (no desechar producto de interés) como por razones ambientales.

Al ser la absorción una operación que se ve favorecida a altas presiones y bajas temperaturas, no se ajusta la presión de salida del reactor, siendo alterada únicamente por pérdidas de carga varias desde el reactor hasta la torre. La temperatura deberá ajustarse debido a que el efluente egresa del reactor a 569°K (296 °C).



	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  25 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

- Enfriamiento:

A la salida del reactor se deberá instalar un sistema de enfriamiento donde el rango de temperaturas a las cuales debe enfriarse el fluido de proceso se encuentra acotado. El límite inferior está condicionado por la fuente fría de planta para lograr con el enfriamiento (agua comúnmente), donde se estima que la mínima temperatura alcanzable será 35°C. El límite superior de enfriamiento estará condicionado por el solvente a utilizar en la absorción y en favorecer las condiciones de la operación unitaria. Si se opera aproximadamente a 3,0 atm la torre (habiendo tenido 0,9 atm de caída de presión desde el reactor a la torre), el agua (solvente) tiene una temperatura de ebullición de 134 °C aproximadamente. En 7.10 se observa la curva de solubilidad del formaldehído en agua para temperaturas mayores a 25°C. A partir de dicha información se concluye que cuanto mayor sea la temperatura más se favorece la solubilidad del formaldehído en agua. Por ello, existe un compromiso entre favorecer la operación de absorber (mejor a bajas T, para disminuir la tendencia al gas) con la solubilidad del formaldehído en agua. En el siguiente ítem se evalúa la temperatura de enfriamiento requerida en función de la solubilidad del formaldehído y la pureza mínima requerida (37%).

Se destaca que según 7.10, el agregado de pequeñas cantidades de metanol incrementa considerablemente la solubilidad de formaldehído en agua. La curva de solubilidad utilizada es para agua libre de metanol, por lo que el cálculo a partir de ella resulta conservador debido a la existencia de metanol en el sistema de corrientes.

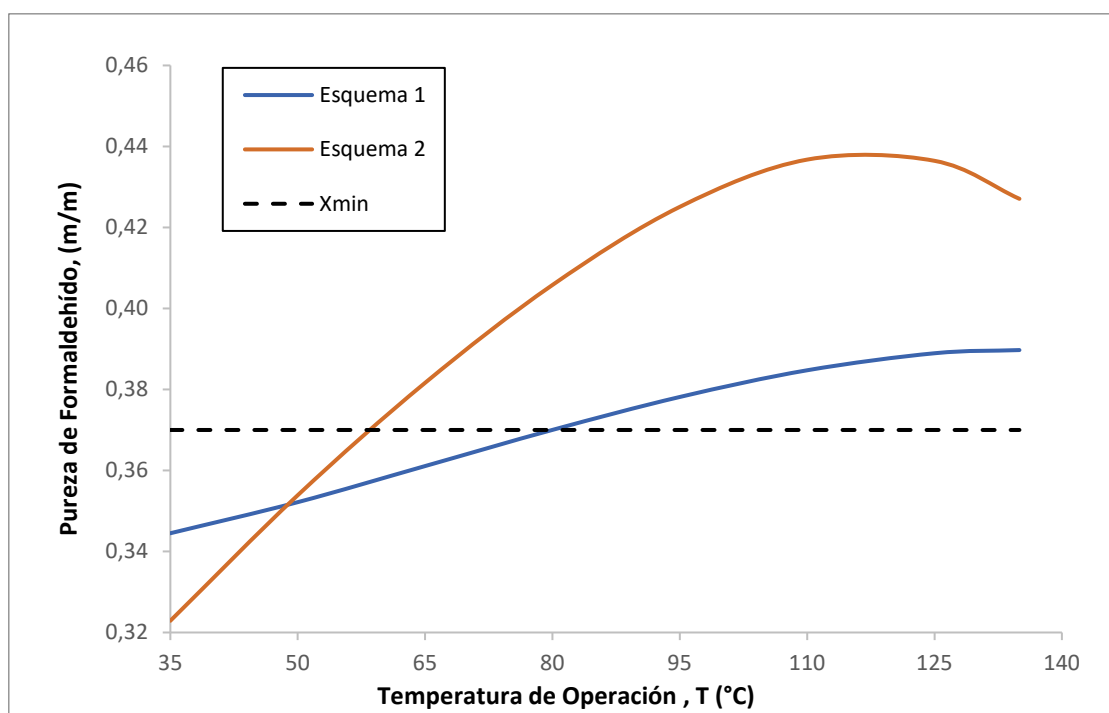
- Torre de Absorción:

A la temperatura de salida del enfriador una parte de la corriente condensará. Asimismo, al ser mayoritariamente agua y la pequeña porción de metanol, esta corriente puede alimentarse por tope como parte del agua de absorción para disminuir el requerimiento de solvente fresco.

Se destaca que la temperatura de la operación estará cerca de la del líquido que ingresa por tope (mejor conductividad térmica). La necesidad de realizar un enfriamiento a la salida de ella surge de exotermicidad de la absorción. Como se dijo anteriormente, la temperatura operativa de la torre dependerá del compromiso existente entre condiciones de absorción (tendencia al gas) y solubilidad (creciente con la temperatura). Se deberá operar en la *mínima temperatura de dilución efectiva*, siendo este punto el óptimo tanto desde el punto de vista de solubilidad como de tendencia al gas. Operar a la temperatura mencionada, minimiza la tendencia al gas y es suficiente para cumplir con la dilución en la torre. Asimismo, el caudal de solvente que ingresa por tope estará limitado por la pureza del formaldehído en la corriente a diluir. Si se añade cantidad excesiva de solvente, es posible que en la corriente “a diluir” haya una concentración de formaldehído menor al 37%, provocando un producto fuera de especificación. Dicho de otra manera, el caudal de solvente estará limitado por el requerido para disolver (límite inferior) y el máximo admitido por la concentración del producto (límite superior).

Se evalúan los siguientes esquemas de absorción:

Se evalúa la variación de la pureza de formaldehído en la corriente “a diluir” para diferentes temperaturas operativas de la torre (temperatura de líquido). Se calcula la cantidad de agua requerida en el ingreso por tope (corriente Solvente) en función de la solubilidad para cada temperatura. La torre se calcula idealmente suponiendo isothermicidad y una pureza de formaldehído por fondo del 99,5%. Se supone que el primer enfriador reduce la temperatura hasta la temperatura operativa y se calentará el agua fresca en caso de requerirlo.



**Figura 5.4.5.3. Pureza de formaldehído en corriente “A Diluir” en función de la temperatura operativa y el esquema de proceso.**

A partir del gráfico se observa que la menor temperatura operativa (*mínima temperatura de dilución efectiva*) se dará si se opera con el esquema de separación 2. Resulta poco intuitivo mezclar una corriente ya separada, asimismo, el fenómeno se da debido a que el agua condensada en el primer enfriador tiene posibilidad de aprovecharse como solvente en la torre pese la impureza de formaldehído en el tope (no ingresará pura). Se destaca a partir del gráfico que, si se opera a temperatura ambiente se obtienen porcentajes máxicas menores al 32% (28,5% operando a 20 °C) teniendo un producto demasiado diluido.

- Corriente de Off Gas:


Esta corriente estará mayoritariamente compuesta por oxígeno y nitrógeno, el 0.05% de formaldehído no absorbido y DME. Para evitar el arrastre de líquidos y su posterior pulverización con la corriente de egreso se recomienda la instalación de un separador vertical con internos adecuados para la retención de las posibles gotas presentes. La corriente líquida del separador será prácticamente nula y en condiciones de operación normal no debería tener caudal (se tratará como un “drenaje”). La corriente de Off Gas tendrá una parte de dimetil éter (DME) el cuál posee calidad de combustible. Para evitar su eliminación a la atmósfera se propone la quema de la corriente de Off Gas para descomponer al éter.

- Purificación posterior:

Al tratarse principalmente de formaldehído, agua y metanol la mezcla que egresa por la corriente “a diluir”, asumiendo separación perfecta para el resto de los componentes en la torre de absorción, no será necesaria una purificación posterior.

- Dilución:

Idealmente, si se opera a una temperatura adecuada en la torre de absorción es posible tener un producto en especificación donde no hará falta añadir agua. Asimismo, por control del proceso y asegurarse la pureza del formaldehído, lo ideal es diseñar el sistema de absorción tal que la pureza del formaldehído sea mayor a 37% y diluirla después esto es para no correr riesgo de obtener un producto demasiado diluido en la torre de absorción frente a cualquier contingencia. Además, en el recinto de mezclado (generalmente tanques con agitadores) se le añade el metanol estabilizador restante que *bypass* al segundo reactor. Por lo que

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  28 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

en el recinto de dilución ingresarán tres corrientes (una de formaldehído y agua otra de agua de dilución y otra de metanol) y egresará la corriente de formalina estabilizada.

A continuación, se muestra el balance de masa aproximado del sistema de separación teniendo en cuenta todo lo dicho anteriormente. Teniendo las siguientes condiciones de evaluación:

- Temperatura de ingreso a la torre de absorción (Operativa): 87 °C (\*)
- La torre de absorción opera isotérmicamente (puede aportar errores considerables al no serlo, pero se toma como aproximación inicial).
- Margen de solubilidad. 0% (se añade la cantidad exacta de agua respecto de la requerida por la solubilidad, formalmente para evitar diseños "infinitos" de torres debe operarse con un margen apartado del equilibrio).
- Presión de operación de la torre de absorción: 3,0 atm.
- Temperatura de ingreso del fluido por tope: Temperatura Operativa.
- El Off Gas saldrá a temperatura elevada dado el calor de reacción. Se asume que se lo deberá enfriar hasta aproximadamente 40°C para no evacuar gases calientes del sistema. Se sugiere la instalación de una antorcha de quema previa a su evacuación para quemar la pequeña cantidad de dimetil éter (DME) presente en la mezcla gaseosa.
- Caudal de producción de formaldehído (salida de reactor): 42,3 kmol / h.
- El tanque de mezcla opera a una presión levemente superior a 1 atm para poder posteriormente circular el fluido hacia el tanque de almacenamiento.


(\*) La selección de la temperatura fue hecha principalmente por la solubilidad del formaldehído en agua, con el objetivo de presentar un balance de masa aproximado. En posteriores documentos (simulación rigurosa) se evalúa con mayor detalle la temperatura operativa de la torre.

**Tabla 5.4.5.1. Balance de Masa y Energía aproximado del esquema de separación 2.**

Componente	Egreso de Reactor kmol/h	Salida de Enfriador kmol/h	Fondo Flash kmol/h	Tope Flash kmol/h	Agua Fresca kmol/h	Off Gas kmol/h	A Diluir kmol /h
CO	0,74	0,74	0,00	0,74	0,00	0,74	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	44,66	44,66	43,00	1,66	52,35	0,00	97,01
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	0,55	0,55	0,55	0,00	0,00	0,00	0,55
O <sub>2</sub>	110,11	110,11	0,01	110,10	0,00	110,11	0,00
HCHO	42,30	42,30	10,56	31,74	0,00	0,21	42,09
DME	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	496,57	496,57	0,03	496,54	0,00	496,57	0,00
Total (kmol/h)	695,14	695,14	54,14	641,00	52,35	607,83	139,65
Total (kg/h)	19548,1	19548,1	1109,3	18438,8	942,3	17463,9	3026,4
P (atm)	3,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3	1,2
T (°C)	296	87	65	65	65	40	40

De donde se verifica:

$$m_{\text{Egreso Reactor}} + m_{\text{Agua Fresca}} - m_{\text{Off Gas}} - m_{\text{A Diluir}} =$$

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  29 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

$$19.548,1 \frac{kg}{h} + 942,3 \frac{kg}{h} - 17.463,9 \frac{kg}{h} - 3.026,4 \frac{kg}{h} = 0,1 \frac{kg}{h} \approx 0 \frac{kg}{h}$$

Se muestra el balance en torno al sistema de dilución:

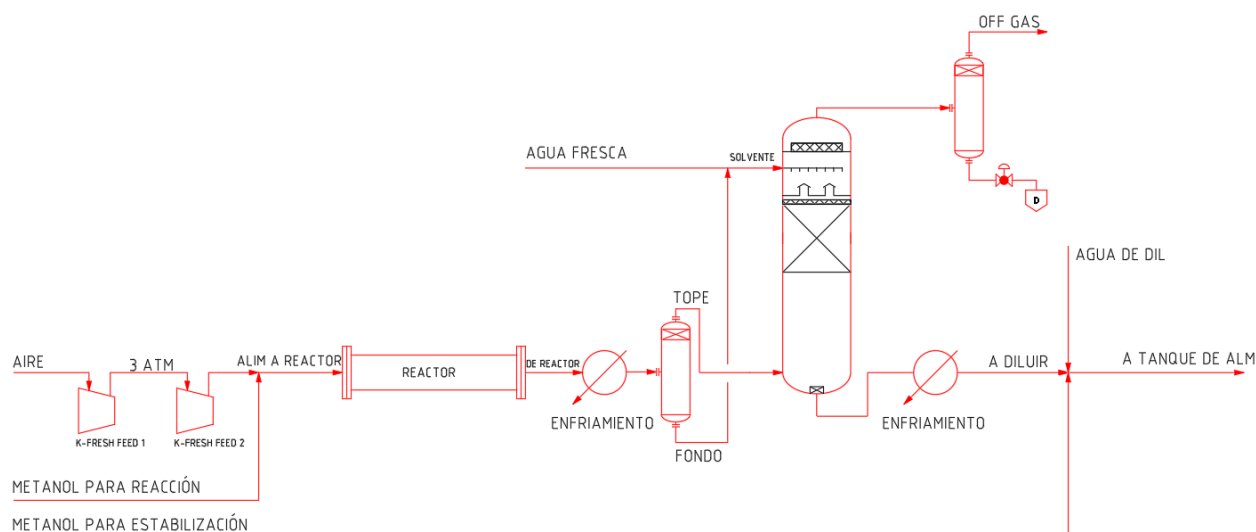
**Tabla 5.4.5.2. Balance de Masa y Energía aproximado del dilución y estabilización.**

Componente	Metanol Fresco kmol / h	Agua de Dil kmol / h	A Tanque de Alm kmol / h
CO	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	3,69	100,70
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	10,00	0,00	10,55
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	42,09
DME	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
Total (kmol/h)	10,00	3,69	153,33
Total (kg/h)	320,00	66,3	3412,8
P (atm)	1,2	1,2	1
T (°C)	25	25	25

Asimismo, se observa el siguiente resultado:

$$m_{formalina} = 3.412,8 \frac{kg}{h} \approx 29.896 \text{ tn/año}$$

Por lo que se concluye que se deberá ajustar el cálculo en el reactor, en pos de obtener la producción requerida anual dado la pérdida pequeña de formaldehído por tope de la torre de absorción. Se presenta a continuación el balance de masa de todas las corrientes involucradas en el sistema para una producción de 30.000 tn/año y el esquema de proceso relativo al balance. A su vez, se tendrán en cuenta también las trazas agua restantes que provienen con la corriente de metanol de estabilización.



**Figura 5.4.5.4. Esquema del Segundo Sistema de Reacción relativo a los cálculos ajustados.**

Se realiza el balance bajo las mismas suposiciones realizadas anteriormente. Se esquematiza el separador de lavado en la corriente de Off Gas. No se muestran en el esquema el calentador de ingreso al reactor ni el de salida de Off Gas ni la antorcha. El calentamiento del solvente se evaluará rigurosamente con la simulación dado que depende del estudio de la temperatura operativa de la torre. Pueden modificarse las temperaturas del enfriamiento a la salida del reactor con el objetivo que el punto de mezcla entre el caudal caliente (líquido que parte del fondo del separador) y el frío (solvente fresco) tenga la temperatura operativa de la torre.

**Tabla 5.4.5.3. Balance de Masa y Energía Ajustado.**

Compuesto	Aire kmol/h	Metanol Fresco kmol/h	Entrada a Reactor kmol/h	Egreso de Reactor kmol/h	Salida de Enfriador kmol/h	Fondo Flash kmol/h	Tope Flash kmol/h	Agua Fresca kmol/h
CO	0,00	0,00	0,00	0,87	0,87	0,00	0,87	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	0,68	0,68	45,65	45,65	43,84	1,82	53,52
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	0,00	44,46	44,46	0,32	0,32	0,32	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	133,38	0,00	133,38	110,91	110,91	0,01	110,90	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00	43,19	43,19	10,00	33,19	0,00
DME	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,04	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	501,76	0,00	501,76	501,76	501,76	0,03	501,74	0,00
Total (kmol/h)	680,28	45,14	680,28	702,75	702,75	54,19	648,56	53,52
Total (kg/h)	18317,5	1434,9	19752,4	19752,4	19752,4	1100,3	18652,2	963,3
P (atm)	1,0	6,0	6,0	3,9	3,0	3,0	3,0	3,0
T (°C)	25	25	282	308	87	65	65	65

**Tabla 5.4.5.4. Balance de Masa y Energía Ajustado (2)**

Compuesto	Off Gas kmol/h	A Diluir kmol /h	Metanol Fresco kmol / h	Agua de Dil kmol /h	A Tanque de Alm kmol /h
CO	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	99,17	0,14	4,69	104,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	0,00	0,32	9,54	0,00	9,86
O <sub>2</sub>	110,91	0,00	0,00	0,00	0,00
HCHO	0,22	42,98	0,00	0,00	42,98
DME	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	501,76	0,00	0,00	0,00	0,00
Total (kmol/h)	613,80	142,47	9,68	4,69	156,84
Total (kg/h)	17631,3	3084,5	307,8	84,4	3476,8
P (atm)	3	2,2	1,2	1,2	1,0
T (°C)	40	40	25	25	25

Donde se verifica el balance de masa global:

$$m_{\text{Aire}} + m_{\text{Metanol RXN}} + m_{\text{Agua Fresca}} + m_{\text{Agua Dil}} + m_{\text{Metanol Est.}} - m_{\text{Off Gas}} - m_{\text{A Tanque de Almacenamiento}} =$$

$$18.317,5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 1.434,9 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 963,3 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 84,4 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 307,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - 17.631,3 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - 3.476,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = -0,2 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \approx 0 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Por otra parte, se tendrá a la salida:

$$m_{\text{formalina}} = 3.476,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \approx 30.456 \text{ Tn/año}$$

$$\%_{\text{formaldehído}} = \frac{m_{\text{formaldehído}}}{m_{\text{A Tanque Alm}}} * 100 = 37,09 \% \approx 37 \%$$

Respecto a la temperatura mínima de almacenamiento (función del % m/m de metanol en formalina):

$$\%_{\text{Metanol}} = \frac{m_{\text{Metanol}}}{m_{\text{A Tanque Alm}}} * 100 = 9,1 \%$$

$$T_{\text{Alm Min}} = 11,33 \text{ °C} \approx 11,5 \text{ °C}$$

En función de la ubicación de la planta (impacto de condiciones de temperatura ambiente), se deberá diseñar el tanque para que su temperatura permanezca por encima del valor informado. En caso de requerir calefacción en temporadas frías, se propone diseñar un sistema de recuperación energética que utilice el calor del Off Gas para mantener la temperatura del tanque por encima del valor deseado (no obstante, dicha operación sería discontinua dado que ocurriría en el caso de descenso de la temperatura del tanque). Asimismo, según la información provista, el rango ideal de metanol se encuentra entre el 7 y 15% en peso, por lo que el producto se encuentra dentro del rango de especificación.

Se muestra a continuación datos de interés con relación a la operación propuesta:

**NOMBRE:** ABADI, LIOR**LEGAJO:****FECHA:** 06/05/2020**ENTREGA:**  
TP1**PÁG:****TRABAJO:** TRABAJO PRÁCTICO  
CUATRIMESTRAL**ASIGNATURA:** 12.85 DISEÑO  
CONCEPTUAL DE PROCESOS.


32 de 37

Parámetro	Valor
Cantidad de Int. de Calor	2
Conversión	99,3 %
Selectividad	97,8%
Masa de Catalizador	1140 kg
Formalina potencial desechada (*)	73 kg/hr
VAN (*)	USD 57.257.808
Potencia Hidráulica del Compresor K-Fresh Feed 1	1059 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-Fresh Feed 2	629 HP

(\*) Se define como formalina potencial desechada al caudal de formaldehído perdido en la corriente gaseosa/0,37. El valor del VAN fue actualizado considerando la pérdida de formalina por el tope (73 kg/h).

Se comenta que se observa un mínimo impacto en el VAN dado por dos factores. El incremento (leve) de caudal de aire en relación 3 a 1 aumenta la potencia de compresión y la pérdida de formaldehído por tope son los causantes del impacto visto. Por otro lado, el punto de partida de análisis fue operar en aquellas condiciones que maximizan el VAN por ende, el VAN calculado se trata del máximo entre todas las opciones evaluadas (la disminución que impactó en éste cálculo, también impactaría en el cálculo de los otros valores de VAN disminuyéndolos).



	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  33 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

## 6 CONCLUSIONES


Se presenta el balance de masa global, considerando ambos sistemas de reacción y tomando como premisas las dichas tanto para el primer sistema como para el segundo.

**Tabla 6.1. Balance de Masa Global**

Compuesto	SynGas kmol/h	Purga kmol/h	Aire kmol/h	Agua Fresca kmol/h	Off Gas kmol/h	Agua de Dil. kmol /h	Formalina Estabilizada kmol /h
CO	62,61	9,40	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	2,39	1,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	53,52	0,00	4,69	104,00
H <sub>2</sub>	115,67	6,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> OH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,86
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	133,38	0,00	110,91	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	42,98
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,92	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	2,02	2,02	501,76	0,00	501,76	0,00	0,00
Total (kmol/h)	183,60	20,80	680,28	53,52	613,80	4,69	156,84
Total (kg/h)	2160,60	417,90	18317,52	963,30	17631,26	84,43	3476,75
P (atm)	17,65	60,5	1,0	3,0	3,0	1,2	1,0
T (°C)	40	40	25	65	40	25	25

Donde:

$$m_{\text{Syn Gas}} + m_{\text{Aire}} + m_{\text{Agua Fresca}} + m_{\text{Agua de Dil}} - m_{\text{Purga}} - m_{\text{Off Gas}} - m_{\text{Formalina}} = -0,06 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \approx 0 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  34 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

## 7 ANEXO DE INFORMACIÓN

### 7.1 Estimación del Beneficio Económico (o Potencial Económico) Según Douglas preliminar

$$BE\left(\frac{USD}{año}\right) = \sum \$_{productos} F_{productos} - \sum \$_{reactivos} F_{reactivos} + \$_{Fuel\ Values} - \$_{Compresores} - \$_{Catalizador}$$

Siendo:

- \$i el precio de los productos o reactivos frescos en [USD / kmol]
- Fi el caudal molar de productos o reactivos frescos en [kmol/año]
- Para el cálculo se asume que no hay venta de combustible.

### 7.2 Costos y Valores de Mercado Asociados al Primer Sistema de Reacción

Tabla 7.2.1. Valores asociados al primer sistema

	Precio
Reformado de GN (USD/kmol)	2,08
Oxidación parcial (USD/kmol)	1,669
Metanol (USD/ Gal)	0,65
Catalizador (USD/kg)	200

### 7.3 Determinación de Potencia y Costos de Compresión


Se utiliza la siguiente expresión para determinar la potencia de eje de compresor:

$$\frac{P_H}{W_M} = \frac{R T_0}{\frac{\gamma - 1}{\gamma} * \eta_C} * (r^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1) \quad (A-1)$$

De donde:

- $P_H$  [kW], potencia hidráulica.
- $W_M$  [kmol/s], caudal molar circulante por el compresor.
- $R$  [kJ/kmol °K], constante de los gases ideales (8,31).
- $T_0$  [°K], temperatura de ingreso al compresor. Según Douglas se toman 100°F (311 °K) como punto de partida.
- $\gamma = Cp/Cv$  [adim], se adopta 1,4.
- $\eta_C$  [adim], eficiencia adiabática del compresor, se asume 0,75.
- $r = \frac{P_{out}}{P_{in}}$  [adim], relación de compresión.

A partir de la determinación de la potencia hidráulica y de las correlaciones de [ 12 ], se tiene el costo de instalación de un compresor centrífugo ajustado según el CEPCI 2013 (567), Al 2018 el CEPCI fue de 603.

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  35 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

$$C_b[U\$] = e^{(9,1553 + 0,63 * \ln(P_H[HP]))} \quad (\text{A- 2})$$

$$C_p[U\$](2013) = C_b[U\$] * F_M * F_D \quad (\text{A- 3})$$

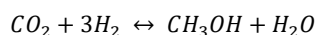
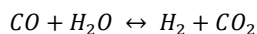
Siendo  $F_M = 2,5$  para acero inoxidable como material de instalación, y  $F_D = 1$  para drivers eléctricos.

Se ajusta el costo al CE del año 2018 según:

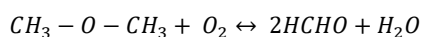
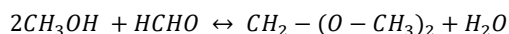
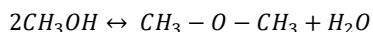
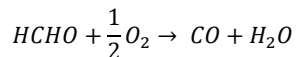
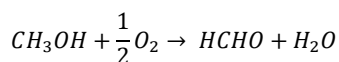
$$C_p[U\$](2018) = \frac{603}{567} C_p[U\$](2013) \quad (\text{A- 4})$$

#### 7.4 Reacciones del Primer Sistema

Se tiene:



#### 7.5 Reacciones del Segundo Sistema



#### 7.6 Costos y Valores de Mercado Asociados al Segundo Sistema de Reacción

Tabla 7.6.1. Valores asociados al segundo sistema

	Precio
Aire (U\$/kmol)	0
Oxígeno 95% (U\$/Tn)	100
Oxígeno 99,5%	150
Catalizador (U\$/kg)	200
Agua de Dilución (U\$/kmol)	0
Formalina (U\$/Tn)	437

#### 7.7 Condiciones de Alimentación de Fuentes de Oxígeno

Tabla 7.7.1. Valores asociados al segundo sistema

	Presión (atm)	Temperatura (°C)
Aire	1	25
Oxígeno 95%	3,5	25
Oxígeno 99,5%	3,5	25

## 7.8 Composiciones de fuentes de Oxígeno

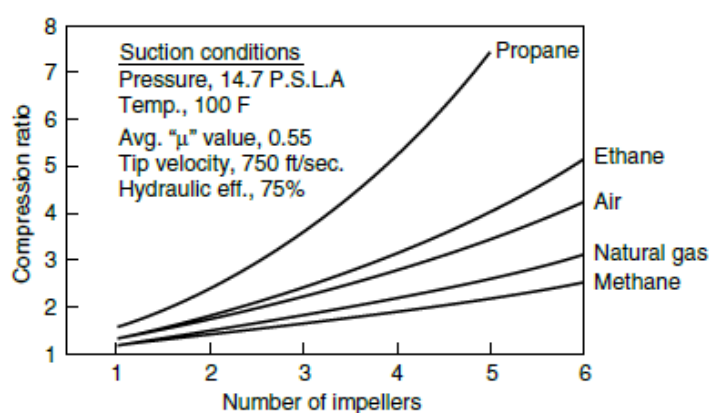
Se tiene disponible las siguientes fuentes de Oxígeno para el Segundo Sistema de Reacción.

**Tabla 5.4.5.1. Composiciones molares de Fuentes de Oxígeno**

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

## 7.9 Relación de Compresión en Compresores Centrífugos

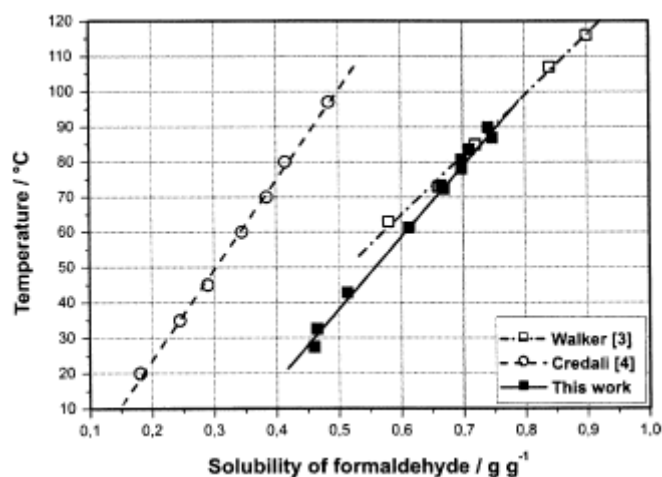
A partir de [ 19 ], página 210 se muestra el siguiente gráfico de interés:



**FIGURE 11.3** Compression ratio vs. number of impellers. (Dresser-Rand Company, Olean, N.Y.)


## 7.10 Solubilidad de Formaldehído en Agua

A partir de la referencia [ 16 ]:



Donde se tiene la regresión lineal para la solubilidad del formaldehído para valores encima de 450 kg/m<sup>3</sup> aproximadamente. Se opta por utilizar la curva "This Work" dado que coincide a su vez con el resto de los valores encontrados en la literatura y es de la que se tiene información:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 204.30 S \left( \frac{\text{g}}{\text{g}_{sv}} \right) - 64.07$$

	<b><u>NOMBRE:</u></b> ABADI, LIOR	<b><u>LEGAJO:</u></b>	<b><u>FECHA:</u></b> 06/05/2020	<b><u>ENTREGA:</u></b> TP1	<b><u>PÁG:</u></b>  37 de 37
	<b><u>TRABAJO:</u></b> TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL		<b><u>ASIGNATURA:</u></b> 12.85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS.		

Reacomodando:

$$S \left( \frac{kg}{m^3} \right) = [T(^{\circ}C) + 64.07] * 4.8947$$

Donde se observa que, si se extrapola a 20°C, S (kg/m³) = 411 kg/m³ similar al valor encontrado en la literatura. El rango de validez de la expresión se encuentra entre los 20 y 120°C aproximadamente.

Se destaca que el Paper calcula la solubilidad como un parámetro global, considerando las reacciones que la favorecen.