12. 85 DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS

TRABAJO PRÁCTICO CUATRIMESTRAL

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

CUADRO DE ENTREGAS Y OBSERVACIONES		
05/06/2020	**TP2**: Simulación Rigurosa	
06/05/2020	**TP1**: Confección de Flowsheet	*Tener en cuenta corrección de flowsheet en esquema de separación del segundo sistema de reacción.*
1/04/2020	**1° PRE ENTREGA**: Determinación de condiciones de reacción	*Revisar expresión de conversión de hidrógeno en el primer reactor. Se adjunta Pre-Entrega en mismo Email.*
FECHA	**ENTREGA**	**OBSERVACIONES**

ÍNDICE

1 OBJETIVO DEL DOCUMENTO 3
2 ALCANCE 3
3 REFERENCIAS 3
4 RESULTADOS 4
5 DESARROLLO 4
5.1 Información Preliminar de Condiciones Operativas 4
5.1.1 Primer Sistema de Reacción 5
5.1.2 Segundo Sistema de Reacción 5
5.1.3 Conversiones 6
5.2 Estrategia de Análisis 6
5.3 Paquetes de Propiedades 6
5.3.1 Primer Sistema de Reacción 6
5.3.2 Segundo Sistema de Reacción 9
5.4 Esquemas de Proceso a partir de Documentos Anteriores 11
5.4.1 Primer Sistema de Reacción 12
5.4.2 Segundo Sistema de Reacción: 12
5.5 Optimizaciones al Primer Sistema de Reacción 12
5.5.1 Optimización de múltiples etapas de compresión 12
5.5.2 Optimización de Sistema de Separación y Purificación 14
5.5.3 Ajuste de Condiciones Operativas mediante el Balance Económico 19
5.5.4 Esquema de Simulación Utilizado 20
5.6 Optimizaciones al Segundo Sistema de Reacción 21
5.6.1 Optimización de múltiples etapas de compresión 21
5.6.2 Optimización de condiciones de Presión y Temperatura a la salida del último enfriador 24
5.6.3 Optimización de la Torre de Absorción 27
5.7 Resumen de Condiciones Operativas y Cálculo de Evaluación Económica 31
5.7.1 Primer sistema de reacción 31
5.7.2 Segundo sistema de reacción 33
6 CONCLUSIONES 37
6.1 Primer Sistema de Reacción 38
6.2 Segundo Sistema de Reacción 38
7 ANEXO DE INFORMACIÓN 39
7.1 Árbol de decisión de paquete termodinámico 39
7.2 Constantes de Antoine utilizadas 39
7.3 Captura del Regression Enviroment del Simulador 40
7.4 Curva T-X Cuaternaria Metanol, Formaldehido, Methylal y Agua, Shan et. Al. 42
7.5 Coeficientes Binarios de Actividad aij para Modelar el Segundo Sistema de Reacción 43

7.6 Estimación del Beneficio Económico (o Potencial Económico) Según Douglas preliminar 43
7.7 Costos y Valores de Mercado Asociados al Primer Sistema de Reacción 43
7.8 Determinación de Potencia y Costos de Compresión.....43
7.9 Estimación de Costos de Separador Flash.....44
7.10 Estimación de Costos de Torre de Absorción 45
7.11 Reacciones del Primer Sistema 46
7.12 Reacciones del Segundo Sistema.....46
7.13 Costos y Valores de Mercado Asociados al Segundo Sistema de Reacción 46
7.14 Condiciones de Alimentación de Fuentes de Oxígeno.....47
7.15 Composiciones de fuentes de Oxígeno.....47
7.16 Relación de Compresión en Compresores Centrífugos 47
7.17 Solubilidad de Formaldehído en Agua.....48

1 OBJETIVO DEL DOCUMENTO

En el presente documento se tiene como objetivo la construcción de la simulación rigurosa de la planta sintetizadora de formalina a partir de gas de síntesis y aire, partiendo de una primera etapa de síntesis de intermediario (metanol). Se realizará el ajuste que sea necesario a las decisiones operativas tomadas en el documento anterior mediante la evaluación del pliego económico.

2 ALCANCE

En este documento se refinará el intervalo operativo mediante el uso del simulador de procesos con el objetico de lograr un resultado más ajustado al escenario real. Esto es, mediante la confección de una simulación adecuada, evaluar las decisiones tomadas en el documento anterior con el objetivo de validar aquellas acertadas, permitiendo ajustar el resultado y corrigiendo aquellas que se desvían. La integración energética será objeto del próximo y último documento.

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, a partir de los intervalos operativos definidos en estudios previos.
- Evaluación e implementación de paquetes de propiedades que se ajusten de la mejor manera posible al comportamiento real de la mezcla, comparado mediante contrastaciones de datos experimentales y/o disponibles en la literatura.
- Refinación tanto del cálculo económico como de los balances de masa y energía.
- Decisiones de optimización de equipos (costos) en base a estudios de sensibilidad.

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***

[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**

[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, Germay – 2004.***

[17] "Distillation ChemCAD Group: 8" - Cesar Castro Jacky Tsai Dung Phan Vivi He CHBE 446 February 13, 2015.

[18] "Vapor liquid equilibria for the quaternaty system of formaldehyde – methanol – methylal – water" – Zgengjun Shan, Yanru Wang, Shouchang Qiu, Chongyu Zheng, Jun Shi – Marzo 1995 – Depto de Ingeniería Ambiental, Universidad de Windsor, Ontario.

[19] "Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K" – Alain Valtz. Antonin Chapoy, Christophe Coquelet, Patrice Paricaud, Dominique Richon – Octubre 2004 - *Centre d'Energ´etique, Ecole Nationale Sup´erieure des Mines de Paris*

[20] "Estimación de dimensiones de separador Flash" - https://checalc.com/calc/vertsep.html.

[21] "Corrosion Data of Formaldehyde" – SANDVIK - https://www.materials.sandvik/en/materials-center/corrosion-tables/formaldehyde/

4 RESULTADOS

En el presente documento, dentro del apartado de conclusiones (6) se encuentran tablas resumen de los parámetros y condiciones operativas y de diseño obtenidas u optimizadas mediante las herramientas mostradas en el desarrollo (5).

5 DESARROLLO

5.1 Información Preliminar de Condiciones Operativas

Se inicia el análisis teniendo como punto de partida la información y las decisiones tomadas en cuenta en documentos anteriores. Aquellas modificaciones y/o comentarios de mejora, se implementarán en el documento en cuestión.

Se muestra a continuación una síntesis de la información obtenida mediante estudios anteriores.

Tabla 5.1. Condiciones Operativas Obtenidas

Parámetro	Síntesis de Metanol	Síntesis de Formaldehído
Temperatura de entrada	475 °K	555 °K
Presión operativa	70 bar	6 atm
Relación de Alimentación (- , Aire)	-	3 (a)
Temperatura Máxima	560 °K	680 °K
Producción de (MeOH - Formalina) (*b*)	54 kmol/h	156,84 kmol/h
Fracción de purga	3%	Sin reciclo
Conversión (entrada-salida del reactor)	32,2%	99,3%
Selectividad	-	97,8%

(a) Se definió según (moles de O2/ moles metanol)

(*b*) *Caudal útil de salida del sistema global, es decir, el que egresa separado y purificado del sistema de separación.*

Se comenta que es probable encontrar desvíos respecto a los estudios anteriores debido a las suposiciones y asunciones realizadas con el objetivo de simplificar el cálculo. Además, en términos económicos se consideraron principalmente los costos de compresión y de los reactores (cantidad de catalizador). En este informe se añaden costos asociados al sistema de separación. Se utiliza la misma estrategia de anualización de costos respecto de la utilizada (VAN). En todo el documento evaluará el VAN bajo las siguientes condiciones:

- Primeros 20 años operativos.
- Costos distribuidos en 45% los primeros dos años y 10% restante el tercer año.
- Ganancias obtenidas a partir del tercer año (primeros dos años sin percibir ingresos).

Se realizan breves comentarios sobre las conclusiones obtenidas en el documento anterior.

5.1.1 Primer Sistema de Reacción

Se utilizará gas de síntesis proveniente de oxidación parcial con el objetivo de minimizar los costos. La fracción de purga del primer sistema de reacción deberá ser menor al 10%, dado que por encima de ese valor la pérdida de reactivo valioso impacta sustancialmente en los costos. Además, se deberán refinar las condiciones intermedias de aquellas operaciones que utilicen múltiples etapas de compresión, teniendo en cuenta los límites de decisión restringidos por, en primer lugar, la temperatura de la corriente intermedia y, en segundo lugar, la relación de compresión del segundo compresor. Por otro lado, si bien se propuso la instalación de una torre de livianos, se deberá concluir si esta es realmente necesaria para la operación. La presión de las corrientes de egreso de metanol hacia el segundo sistema de reacción podrá ajustarse en función de lo que sea necesario dado que se cuenta con un amplio margen de presión disponible. La producción de metanol (demanda) dependerá de lo que se requiera de dicho compuesto en los siguientes sistemas de la planta.

5.1.2 Segundo Sistema de Reacción

Se utilizará aire como fuente de oxígeno dado que su bajo costo (traducido en operaciones de compresión y purificación) favorece al balance económico de la planta. De la mano con lo anterior, para maximizar el beneficio se deberá operar sin reciclo alguno, dirigiendo el efluente del reactor directamente hacia el sistema de separación y eliminando los gases remanentes con un sistema de Off Gas. Se utilizará una torre de absorción que trabajará a la máxima presión y mínima temperatura posible. En cuanto la especificación del producto final (formalina) se logra tener una cantidad de metanol disuelto que permite tener en el almacenamiento de la solución una temperatura mínima de 12C aproximadamente. Tal como se mencionó, la producción objetivo de este sistema de reacción condiciona la cantidad de metanol necesaria a sintetizar. Al ser reacciones de combustión con alta selectividad y conversión, se tiene un rendimiento sumamente elevado. Como estima inicial puede considerarse una relación muy cercana a 1:1 entre el metanol y formaldehído para determinar la producción de metanol en función de una producción objetivo de

formaldehído, herramienta útil e importante para tener en cuenta en el escenario en el que se desee realizar barridos de conversión.

5.1.3 Conversiones

Como se realizó en estudios anteriores, cuando se hable de conversión, selectividad y rendimiento, se utilizarán las siguientes expresiones.

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) y el rendimiento (Y).

Tabla 5.1.3.1. Expresiones utilizadas en el documento.

	Reactivo Limitante	Expresión
1R: Oxidación Parcial	Hidrógeno	$X = \frac{FHidrógeno\ consumido}{FHidrógeno\ inicial}$
2R: Oxígeno en Exceso	Metanol	$X = \frac{FMetanol\ Consumido}{FMetanol\ Alimentado}$
2R: Selectividad Metanol	-	$S = \frac{FFormaldehído\ Formado}{FMetanol\ Consumido}$
Rendimiento Reacción	Metanol	$Y = Xmetanol * Smetanol$

5.2 Estrategia de Análisis

Se tienen rangos operativos acotados a partir del estudio anterior. Mediante la estimación de costos económicos que proponen los autores Seider y Seader y la información previa, se buscará en primer lugar validar o refutar los cálculos realizados mediante la información provista del simulador y, en segundo lugar, dentro del entorno operativo se realizará un barrido de condiciones con el objetivo de evaluar cercano al entorno de la solución propuesta existe otra condición operativa que incrementa aún más el beneficio económico. Asimismo, para abordar dicho objetivo se parte de la estrategia de optimizar secciones o porciones del proceso particulares y luego ir "aumentando" el tamaño de la sección a optimizar. Por ejemplo, se optimizará primero la selección de las condiciones interetapa de compresión, una vez encontrado el óptimo operativo de compresión, se adoptarán dichas condiciones para la optimización global del sistema (la cuál principalmente constará de la evaluación de variaciones en los caudales de reciclo y purga). Se destaca que en los casos de optimización particulares la numeración de las corrientes es esquemática y no se condice con la numeración global de la planta dado que son escenarios simplificados de análisis de focos específicos del sistema.

Aquellos análisis que poseen barrido de variables (temperatura, presión, caudal, etc) se realizan mediante el simulador UniSim Design R451 integrando la programación de Macros en Excel VBA para importar y exportar datos desde y hacia el simulador.

5.3 Paquetes de Propiedades

5.3.1 Primer Sistema de Reacción

Para tener una simulación lo más ajustada a la realidad, deberá utilizarse un paquete de propiedades que permita calcular propiedades significativas y de interés a la operación de la manera más ajustada posible a los datos existentes en la literatura. Se deberán evaluar propiedades significativas a la fase gas y en cuanto al equilibrio líquido-vapor del sistema. A partir de 7.1 se puede obtener una orientación a los paquetes de propiedades a seleccionar.

El sistema está compuesto por H_2, CO, CO_2, H_2O, MeOH, N_2 y CH_4, por lo que debido a los puentes de hidrógeno presentes se trata de una mezcla con cierta polaridad y dado la ausencia de electrolitos se lo considera no electrolítico. Por ello, se compara el desempeño de los modelos basados en coeficientes binarios de actividad de UNIQUAC y NTRL.

5.3.1.1 Equilibrio Líquido-Vapor

Como primera estimación, se evalúa el modelado del equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol-agua, dado que estos componentes serán los mayoritarios en la fase líquida aguas abajo del enfriador existente a la salida de la última sección del reactor. Se realiza el estudio a 70 bar con el objetivo de evaluar al sistema en condiciones similares a las del primer sistema de reacción. Se contrasta la información contra la literatura suponiendo válida la ley de Antoine tomando como regla de mezclado la Ley de Dalton. Los datos de las constantes de Antoine y la expresión de cálculo utilizada se encuentran en 7.2. Se destaca que el modelo del gas se evaluará posteriormente, se adoptan dos modelos de la fase gas preliminarmente.

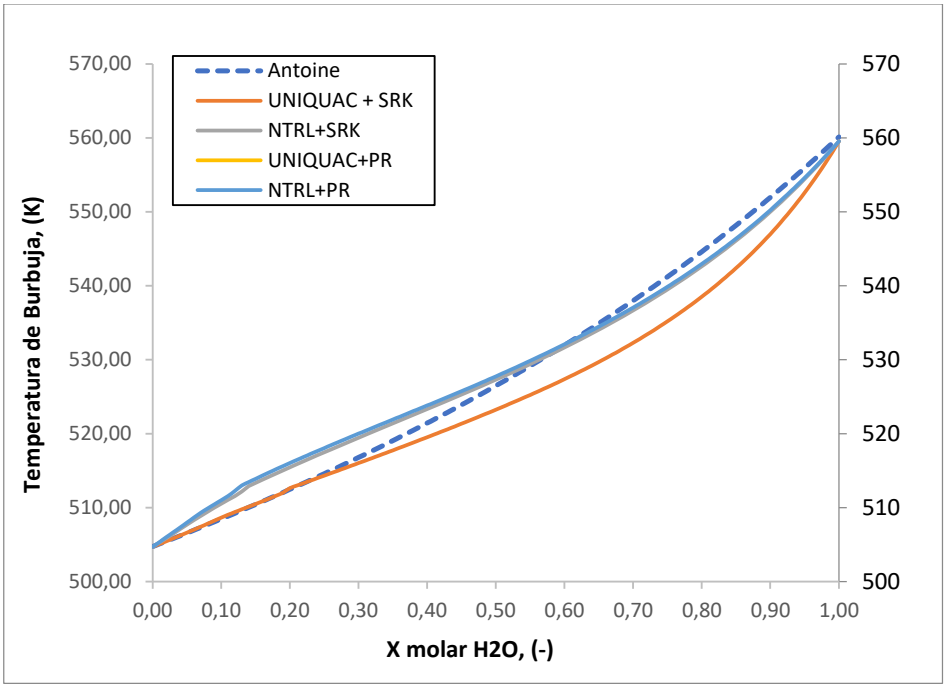


Figura 5.3.1.1. Comparación de paquetes de propiedades que modelan VLE.

Por otra parte, se evalúa el equilibrio de solubilidad gaseosa de dióxido de carbono en agua a 318K con el objetivo de determinar si el simulador tiene la capacidad de reconocer el comportamiento lo más ajustado a los datos experimentales.

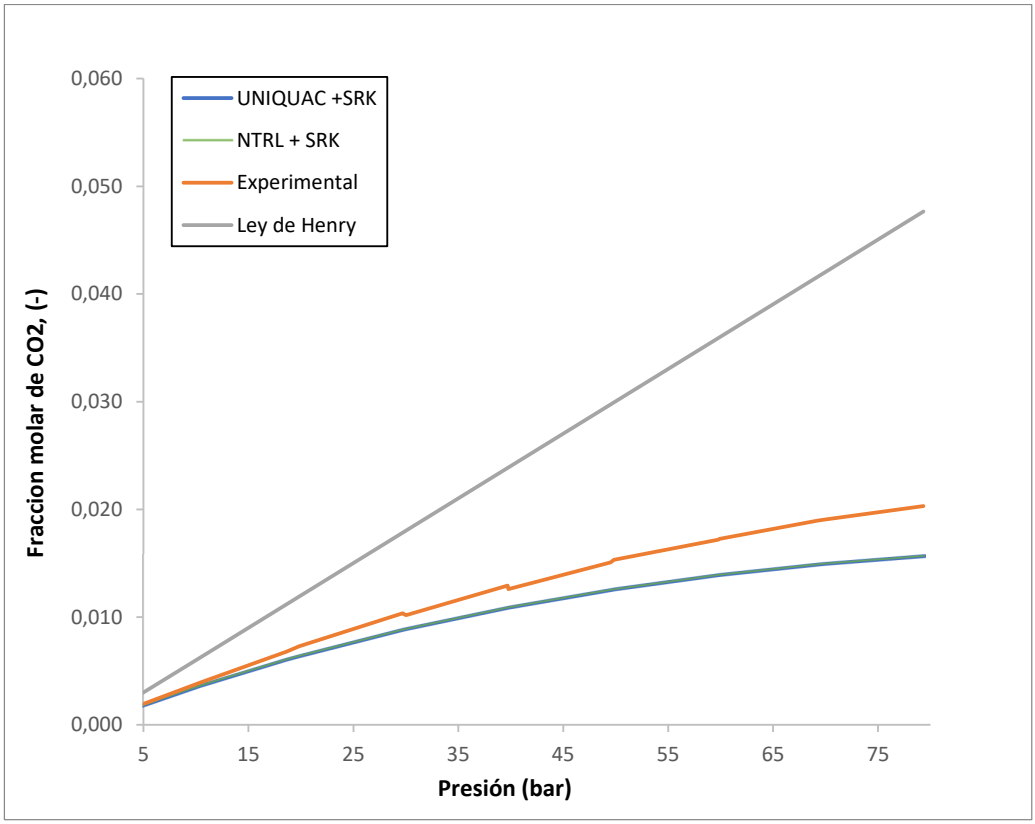


Figura 5.3.1.2. Solubilidad de CO_2 en agua.

En base a la primera figura mostrada, se observa que, para fases líquidas con alta composición de agua, el modelo de NTRL ajusta de mejor manera mientras que para fases líquidas pobres en agua (ricas en metanol) se obtienen mejores desempeños utilizando los coeficientes binarios de UNIQUAC estimados por el simulador. Por otro lado en relación con la segunda figura, se observa que tanto el modelo de UNIQUAC como el de NTRL predicen de la misma forma el equilibrio de solubilidad gaseoso ajustando los valores de concentración de una mejor manera a los datos experimentales que la ley de Henry para dichas condiciones. Dado que en el primer sistema de reacción la fase líquida está compuesta en su mayoría por metanol (por encima del 96% molar) se adopta el paquete de modelado VLE de UNIQUAC utilizando los coeficientes de actividad que posee el simulador.

5.3.1.2 Fase Gaseosa

En cuanto al modelado de la fase gaseosa, se evaluarán las densidades. En cuanto a la información disponible de literatura necesaria para contrastar se estudia la densidad de los componentes puros. Asimismo, lo ideal sería no solo validar dichas densidades, sino que también es importante hacerlo para el desempeño de la ley de mezclado que utiliza el simulador. No obstante, no se tiene información disponible en relación con las densidades de mezcla en las composiciones existentes en el sistema de reacción. Por ello, se opta por asegurarse en utilizar un modelo que calcule lo más ajustado posible las densidades de los compuestos puros como “chequeo accesorio” para definir el modelo del gas. Para realizar el análisis se estudian las densidades de los gases puros para los valore de presión y temperatura disponibles en la literatura.

Se calcularon las densidades de los gases involucrados en base a los diferentes modelos de la fase vapor del simulador y se los compararon con los datos experimentales disponibles. Se cuenta con curvas de densidad a presión constante para varios compuestos. Luego, se calcula el error del modelo respecto del dato experimental. Si bien sería ideal evaluar la propiedad de los distintos compuestos a la misma presión y dentro del mismo rango de temperaturas, esto no es posible dado la disponibilidad de los datos.

Posteriormente de confeccionar las curvas de densidad mediante el simulador y calculado el error de los modelos para cada componente, se suman los errores absolutos promedio de cada modelo y de cada componente con el objetivo de compararlos. Se promedia el error total absoluto con el número de componentes existentes Se obtiene la siguiente tabla de resultados:

Tabla 5.3.1.1. Comparación de errores de densidad absolutos promedio de modelos gaseosos

Exp	Ideal	RK	Virial	PR	SRK	HFPR
kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3
0,00	12,16	1,09	12,00	1,40	0,22	1,38

Se observa que el modelo del gas que se ajusta en mayor medida a los datos experimentales es SRK (confirmando lo sugerido por la Cátedra). Es por esto por lo que se opta por modelar a la mezcla del primer sistema de reacción utilizando el paquete de propiedades de UNIQUAC-SRK. Se destaca que los compuestos presentes en el primer sistema de reacción no tienen la posibilidad de formar azeótropos por lo que no se evalúa el modelado de ninguna composición azeotrópica.

5.3.2 Segundo Sistema de Reacción

Para el modelado del segundo sistema de reacción, se destaca en primer lugar que los compuestos presentes serán los del primer sistema de reacción (todos en menor medida salvo el MeOH y el agua) sumados al Formaldehído, DME, O_2 y DMM. Se destaca que de DME y DMM se forman cantidades insignificantes. Al igual que el primer sistema de reacción, se trata de una mezcla constituida por componentes polares no electrolíticos por lo que se opta utilizar un modelo de interacción VLE basado en parámetros de actividad sumado a un modelo de cálculo para la fase gaseosa.

Al existir una operación de absorción, se considera que el parámetro de mayor significatividad para evaluar en relación con la interacción VLE es la solubilidad del formaldehído en agua (dado que este último componente hace las veces de solvente). Además, al margen de no tener cantidades de DMM significativas este puede formar un azeótropo con metanol. Se evaluará también la capacidad de reconocer dicho azeótropo en la mezcla. Para validar el modelo del gas, se evaluarán las densidades de los compuestos puros teniendo en cuenta lo dicho para el primer sistema de reacción como información accesoria de validación (se reitera que lo ideal es evaluar la ley de mezclado).

5.3.2.1 Equilibrio Líquido-Vapor

Según se mencionó, se evaluará la solubilidad del formaldehído en agua (parámetro clave para la operación de absorción) y la composición azeotrópica de la mezcla metanol-DMM. Se destaca que se trata de una mezcla polar no electrolítica, por lo que se opta por modelar su comportamiento mediante paquetes que contemplen la actividad de los compuestos (UNIQUAC, NTRL). Según la literatura y los papers referenciados, es común modelar al sistema mediante UNIQUAC, es por esto y a partir de la mayor información disponible que se opta por utilizar dicho modelo. A continuación, se compara la solubilidad del formaldehído en agua a 25C y 1atm entre la información que entrega el simulador mediante su estimación de parámetros de interacción binaria y los datos experimentales.

Tabla 5.3.2.1. Solubilidad del sistema formaldehído-agua a 25C y 1 atm

	Experimental	Simulador (UNIQUAC SRK)
Solubilidad (kg/m^3)	411	600

A partir de la tabla mostrada se concluye que el simulador mediante la estima automática de coeficientes binarios de actividad no es capaz de calcular un comportamiento ajustado a la realidad. Es por ello por lo que se procede mediante la siguiente manera:

- Se calculan los coeficientes binarios de actividad mediante [18], *Shan et. Al,* a 25 C. Se opta por la utilización de coeficientes del tipo "aij*", siendo el aij sumada la contribución de bij a 25C.
- A partir del equilibrio experimental cuaternario mostrado en la misma fuente, se utiliza la herramienta del "Regression Enviroment" del simulador que permite a partir de datos experimentales, ajustar y optimizar coeficientes binarios de actividad en función de los datos provistos, capturas en 7.3. Se remarca la necesidad de proveerle al simulador una semilla ajustada para la optimización de los coeficientes, siendo esta semilla los valores calculados según se menciona en el punto anterior.

Una vez optimizados los coeficientes de actividad en base a la curva de equilibrio mostrada en [18], se evalúa la solubilidad del formaldehído en agua para las mismas condiciones. Se presentan los datos del equilibrio T-X utilizados para la optimización en 7.4. Se denomina "Simulador UNIQUAC Estimados" al método de cálculo a partir de los parámetros de interacción binarios estimados por el simulador y "Simulados UNIQUAC Shan Et. Al", al cálculo mediante los coeficientes de interacción binaria obtenidos a partir del Paper Shan Et. Al.

Tabla 5.3.2.2. Solubilidad del sistema formaldehído-agua a 25C y 1 atm

	Experimental	Simulador UNIQUAC Estimados	Simulador UNIQUAC Shan Et. Al.
Solubilidad (kg/m^3)	411	600	420

Se observa que los parámetros de actividad ajustan considerablemente la solubilidad del sistema en base a los datos experimentales disponibles.

Por otro lado, se evalúa la capacidad de identificación de la composición azeotrópica de la mezcla methylal-metanol (DMM-MeOH). Se comparan las composiciones entre los datos experimentales, la simulación con los parámetros binarios de actividad estimados por el software y la simulación con los parámetros binarios de actividad calculados a partir de [18].

Tabla 5.3.2.3. Compraración de datos azeotrópicos del sistema Methylal (DMM) -Metanol a presión atmosférica.

	%wt		BP Azeótropo	BP Metanol	BP Methylal
	Metanol	Methylal	C	C	C
Experimental	7,85	92,15	41,82	64,72	42,30
UNIQUAC Estimados	79,1	20,9	64,31	64,48	42,31
UNIQUAC Shan Et. Al.	6,9	93,1	43,7	64,48	42,31

A partir de la Tabla 5.3.2.3 se concluye que el modelado a partir de los coeficientes binarios de actividad calculados a partir del Paper [18] ajustan con una precisión sumamente mayor a los datos experimentales.

En 7.5 se encuentra la matriz de los coeficientes aij empleados para modelar el segundo sistema de reacción.

5.3.2.2 Fase Gaseosa

Análogamente a lo realizado para el primer sistema de reacción, se evalúan las densidades de los compuestos puros comparando el error aportado entre los modelos y los datos experimentales. Se promedia el error absoluto total entre la cantidad de compuestos intervinentes.

Tabla 5.3.2.4. Comparación de errores de densidad absolutos promedio de modelos gaseosos

Exp	Ideal	RK	Virial	PR	SRK	HFPR
kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3	kg/m3
0,00	8,96	0,92	8,85	1,15	0,32	1,13

Nuevamente se observa que el modelo que mejor ajusta las densidades de los puros a los datos experimentales es SRK.

Por lo dicho, se modela a la mezcla del segundo sistema de reacción mediante UNIQUAC-Shan Et. Al. y SRK.

Se remarca que, al tener dos paquetes de propiedades distintos entre el primer sistema de reacción y el segundo, es sumamente importante evaluar el *cutter* que incluye el simulador para realizar la transición de paquetes.

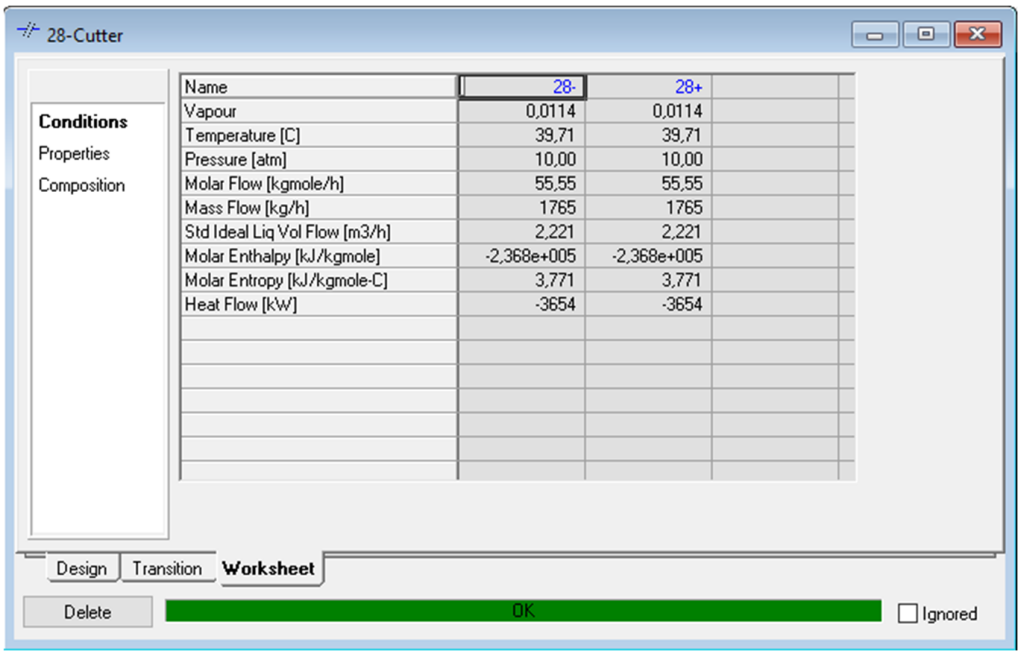


Figura 5.3.2.1. Captura de la transición de paquetes de propiedades

Se observa que el *cutter* no aporta errores en cuanto a discrepancias de entalpía (problema frecuente en transiciones de paquetes) para los paquetes de propiedades utilizados. Por ello, es posible asegurar que la transición entre el paquete del primer sistema de reacción y el segundo está siendo bien calculada, permitiendo modelar ambos sistemas con sus respectivos paquetes en función de lo mencionado anteriormente en cuanto a las propiedades necesarias a modelar.

Para modelar las curvas de densidad se utilizó la programación “Density Calculator”; para la solubilidad del CO_2 en agua, “Henry’s Law” y para los equilibrios LV, “Vapor Curve Constructor”; donde todas las planillas fueron programadas en VBA Excel y UniSim específicamente para este documento.

5.4 Esquemas de Proceso a partir de Documentos Anteriores

Se parte para realizar el análisis de los esquemas de proceso mostrados en la entrega anterior según:

5.4.1 Primer Sistema de Reacción

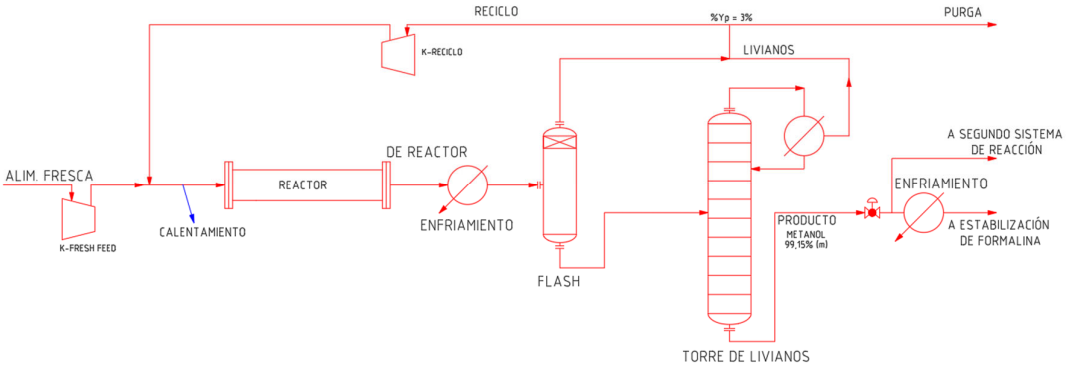


Figura 5.4.1.1. Esquema de Proceso del Primer Sistema de Reacción

5.4.2 Segundo Sistema de Reacción:

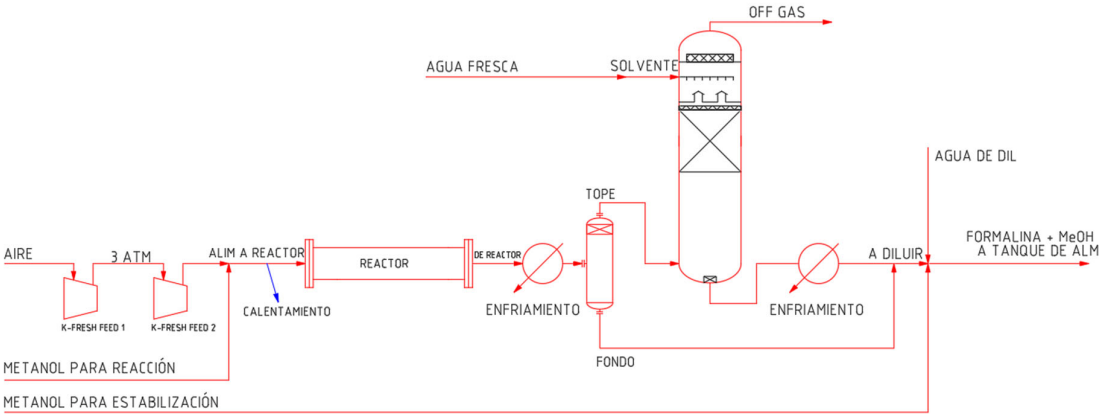


Figura 5.4.2.1. Esquema de Proceso del Segundo Sistema de Reacción

5.5 Optimizaciones al Primer Sistema de Reacción

En primer lugar, se identifican los focos y puntos donde se busca afinar el cálculo realizado o bien, donde se tiene el interés de determinar un parámetro operativo en función de una optimización de variables:

- Determinación de presión de compresión interetapa óptima.
- Sensibilidad de temperatura operativa del separador flash aguas debajo del reactor junto con la evaluación de implementación de torre de destilación en función del impacto en las condiciones del intermediario (metanol). En caso de implementarla, optimización de plato de alimentación y cantidad de etapas.
- Ajuste de condiciones operativas mediante la variación de la fracción de purga y alimentación fresca.

5.5.1 Optimización de múltiples etapas de compresión

Se evalúa el escenario mediante el siguiente esquema de simulación:

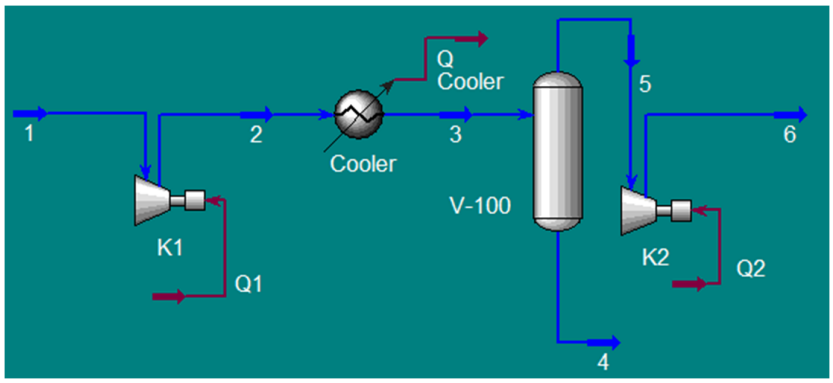


Figura 5.5.1.1. Esquema de evaluación de condiciones interetapa.

Para realizar la evaluación de los escenarios se toman como conocidas las condiciones de la corriente 1 siendo esta la alimentación fresca a la planta de Syngas. Si bien en estudios posteriores es posible que se varíe el caudal de alimentación fresca, la potencia de compresión resulta proporcional al caudal por lo que el análisis guarda proporcionalidad para los diferentes escenarios posibles en el proceso. Sumado a lo anterior, se fija la presión de la corriente 6 en 70,5 atm, suponiendo que el reactor opera a 70 atm y se tenga un equipo de calentamiento aguas arriba del reactor. Para todos los equipos de intercambio de calor se considera una caída de presión de 0,5 atm. La temperatura aguas abajo del Cooler (3) se fijó en 35C. Se varía la presión de descarga del primer compresor (K1) con el objetivo de realizar el barrido de condiciones. Se destaca que al tener fija la presión de la corriente 6, al determinar la presión de descarga de K1, se fija la relación de compresión de ambos compresores, (K1 y K2). Se considera una temperatura de salida del compresor máxima de 150 C a fin de preservar sus materiales constituyentes.

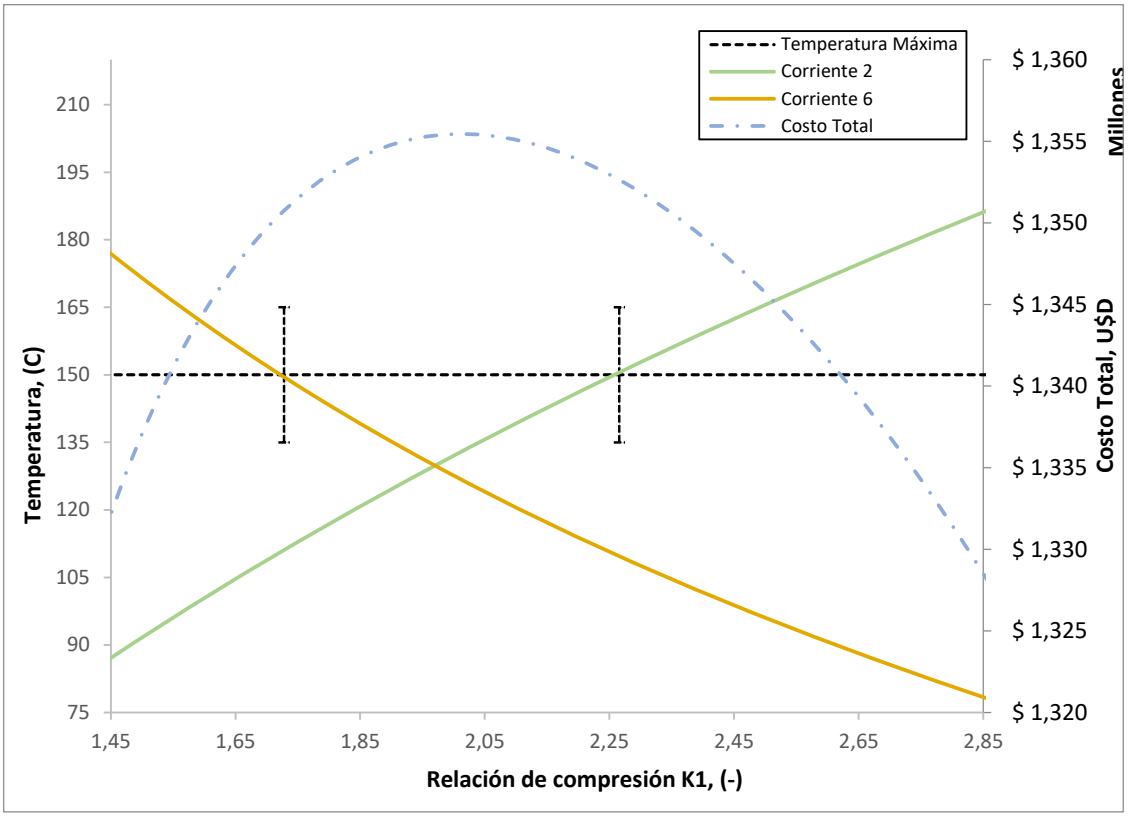


Figura 5.5.1.2. Dependencia de la temperatura y el costo total en función de la relación de compresor de K1.

Mediante la figura anterior se concluye en primer lugar, que si se desea que ambos compresores trabajen a la misma relación de compresión se logra un pico máximo en el costo de la operación. Por otra parte, se observa que, si la relación de compresión del primer compresor es baja, la del segundo deberá ser alta provocando que la temperatura de este se exceda del límite definido. Análogamente, si se desea operar a altas relaciones de compresión en el primer compresor, el segundo supera el mismo límite mencionado. Si bien la diferencia de costo no es sustancial, se puede optimizar. A partir del gráfico se observan dos puntos de optimización posibles. Uno es el que provoca una temperatura máxima en el primer compresor y el otro es el que ocasiona lo mismo, pero en el segundo equipo. Mediante las líneas verticales punteadas se muestran ambos puntos.

Una alternativa es operar a máxima relación de compresión en el primer compresor y otra es hacer lo mismo en el segundo. La diferencia radica en que, si se trabaja a máxima relación de compresión en el primer compresor, teniendo una temperatura de enfriamiento fija, se incrementa el duty del Cooler interetapa, mientras que si se trabaja en el segundo compresor se aprovecha la temperatura de 150C para reducir el duty del calentador aguas arriba del reactor. Si bien no se debe utilizar un compresor para calentar, en este escenario se opta por tener una temperatura máxima en el segundo compresor en vez de tenerla en el primero para aprovechar la energía que lleva consigo el fluido reduciendo el duty tanto del enfriador interetapa como del calentador aguas abajo del reactor. En síntesis, la compresión multietapa de alimentación fresca al primer reactor trabajará en bajo las siguientes condiciones:

Tabla 5.5.1.1. Condiciones Operativas de Compresores de Alimentación para un caudal de 183,4 kgmol/h de Syngas proveniente de Oxidación Parcial.

	Corriente					Compresor	
	1	2	3	5	6	K1	K2
Presion (atm)	17,65	30,5	30	30	70,5	-	-
Relac. De Comp.	-	-	-	-	-	1,728	2,35
Temperatura (C)	40	112	35	35	150	-	-
Potencia (hp)	-	-	-	-	-	143	232
Costo (Cp2018)(U$S)	-	-	-	-	-	$ 572.069,19	$ 778.692,87
						Total	$ 1.350.762,06

Se comenta que como enfriadores de etapas intermedias de compresión en la industria suelen utilizarse aeroenfriadores, dependiendo de las condiciones del aire atmosférico se podrá evaluar dicha propuesta en el próximo documento.

El barrido de condiciones se realizó con el software “Compresion Multietapa”, programado específicamente para este documento en VBA Excel y UniSIm.

5.5.2 Optimización de Sistema de Separación y Purificación

Dentro de este apartado se tiene el objetivo de evaluar mediante las herramientas del simulador el desempeño del sistema de separación del metanol. Se destaca que este componente resulta ser un intermediario en el proceso global de síntesis de formalina, esto es importante tenerlo en cuenta dado que la especificación de venta se exige en la solución de formalina. Asimismo, es necesario remarcar que la composición de la mezcla de metanol, agua y gases disueltos que egrese del primer sistema de reacción puede impactar en el desempeño y en la operación del segundo sistema de reacción modificando la forma en la que operen los reactores.

Por lo dicho, se evalúan las condiciones de purificación y separación del primer sistema de reacción teniendo presentes las reacciones que ocurren en el segundo sistema de reacción, 7.12. Los gases que estarán disueltos (en mayor o menor medida, dependiendo de las condiciones y del sistema de separación definitivo a utilizar) son CO, CO_2, H_2, CH_4 y N_2. Se destaca que, de ese conjunto, el que tiene mayor capacidad de generar una operación de mayor criticidad es el hidrógeno debido a la combustión sumamente exotérmica y violenta que puede ocasionar con el oxígeno. Asimismo, este componente posee un NBP de

-253 C, por lo que la pequeña cantidad que pueda haber disuelta, comparada con la cantidad de oxígeno en exceso del segundo sistema de reacción será desestimable.

Por otra parte, se evalúa el impacto de la temperatura de enfriamiento aguas abajo del reactor en la distribución del metanol y dióxido de carbono (compuesto gaseoso de NBP menor, en módulo). Se considera que el enfriador trabaja con una caída de presión de 0,5 atm. Se toma como referencia la corriente que egresa del conjunto de reactores con una conversión de 0,3577, operando a 70,5 atm con una caída de presión global (entre reactores y enfriadores) de 8 atm. La corriente de ingreso al enfriador tiene las siguientes características:

Tabla 5.5.2.1. Propiedades de Corriente de Egreso del Reactor

Componente	Caudal kgmol/h
CO	269,49
CO_2	54,692
H_2O	0,669
H_2	196,42
CH_3OH	59,835
O_2	0
HCHO	0
DME	0
DMM	0
CH_4	28,738
N_2	66,005
Total (kgmol/h)	675,9
Temperatura (C)	256
Presión (atm)	62,5

Se destaca que, si se varía la alimentación fresca o la fracción de purga, manteniendo constante la producción de metanol, los caudales del resto de los componentes (diferentes al metanol) se modificarán. Dicho de otra manera, como la solubilidad de los gases en líquidos depende de las condiciones P y T, si se alcanza la saturación del gas en el líquido lo que se modificará es el caudal restante de gas que egresa por tope manteniendo constante el que se encuentre disuelto. Se presenta el esquema evaluado en primera instancia:

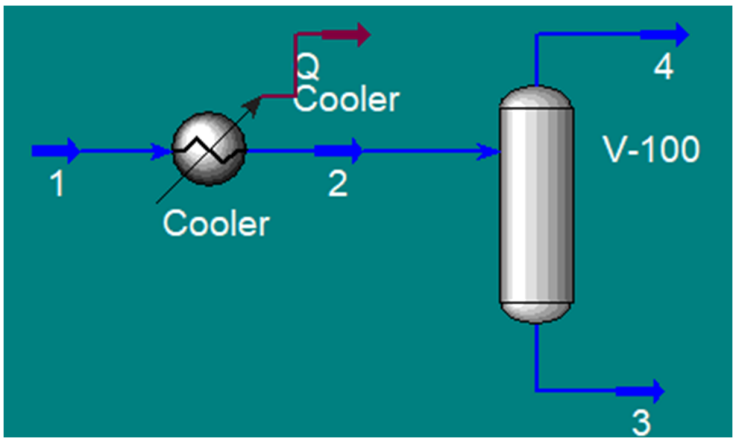


Figura 5.5.2.1. Esquema de evaluación de Temperatura de enfriamiento.

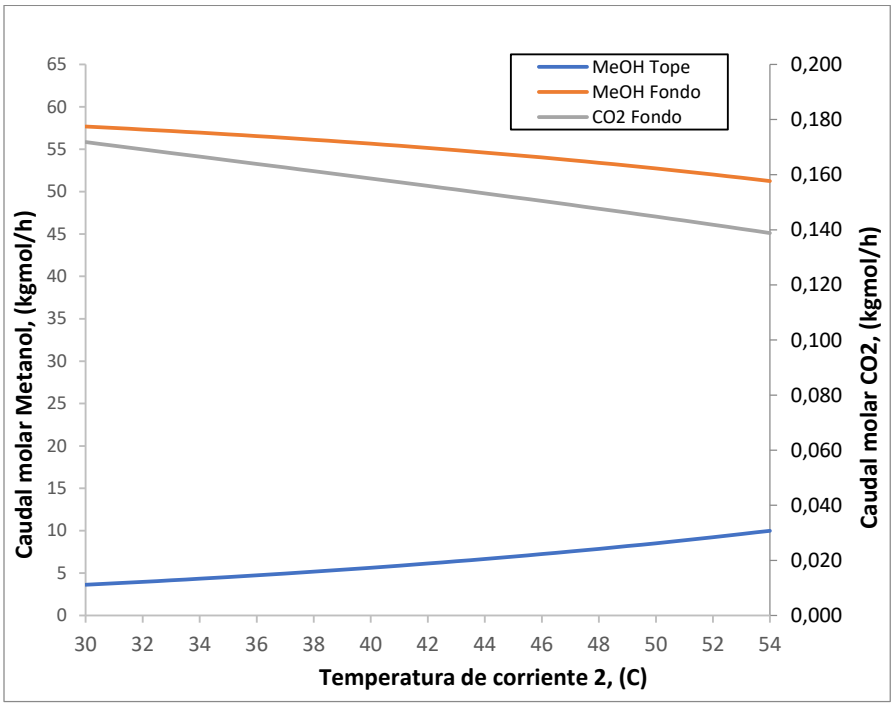


Figura 5.5.2.2. Variacion de caudales de CO2 y Metanol en función de la temperatura de enfriamiento.

Si bien los resultados de la Figura 5.5.2.2 son intuitivos (a mayor temperatura, se incrementa el caudal de gas y se reduce la cantidad de CO2 disuelto), son utilizados para tomar las siguientes decisiones. En primer lugar, se destaca que la cantidad de CO2 disuelta impacta en el tamaño de los equipos del segundo reactor (muy levemente) dado que el caudal total se incrementa, incrementando la caída de presión. Por otra parte, se continúa el análisis partiendo del esquema de separación propuesto en el documento anterior:

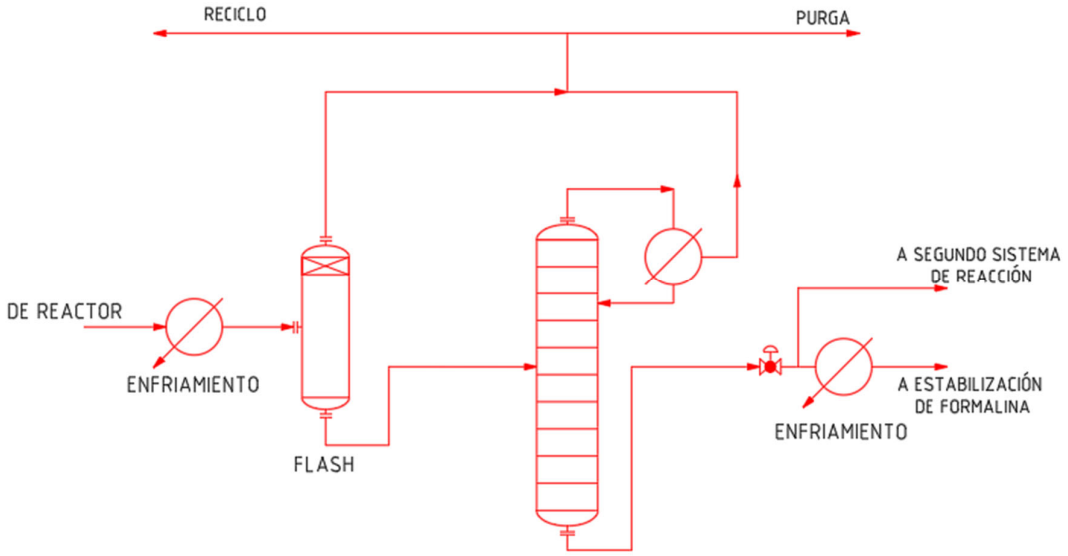


Figura 5.5.2.3. Esquema de separación del 1er Sistema de Reacción.

A partir de las últimas dos figuras mostradas se puede observar que, al incrementar la temperatura de enfriamiento de la corriente de egreso del reactor, se reduce la necesidad de instalar una torre de eliminación de livianos aguas abajo del separador flash dado que la cantidad de gases disueltos disminuye. Por otra parte, si se incrementa la temperatura de enfriamiento del efluente del reactor, incrementa el caudal de metanol en la corriente de reciclo y por consiguiente en la de purga. Como se mostró en el documento anterior, el balance económico del primer sistema de reacción se encuentra ajustado debido al costo de los reactivos y el poco valor relativo del metanol. Por ello, si se incrementa el caudal de metanol en las corrientes de reciclo manteniendo la fracción de purga constante, se reduce el beneficio económico generando la necesidad de reducir la fracción de purga para evitar la pérdida de producto. Esto genera un incremento en los caudales de reciclo y por consiguiente un incremento en la potencia del compresor de dicha corriente. Por lo dicho, si se incrementa la temperatura de enfriamiento se reduce la necesidad de instalar una torre de livianos, pero aumenta la necesidad de implementar un sistema de recuperación de vapores valiosos para prevenir la pérdida de metanol por la corriente gaseosa. Por lo dicho, se evalúa el desempeño de la torre de destilación propuesta para el caso donde el enfriamiento sea máximo (35 C).

Se emplea el siguiente esquema de simulación, manteniendo las propiedades de la corriente 1 según la tabla anterior y suponiendo una temperatura de 35C en la corriente 2:

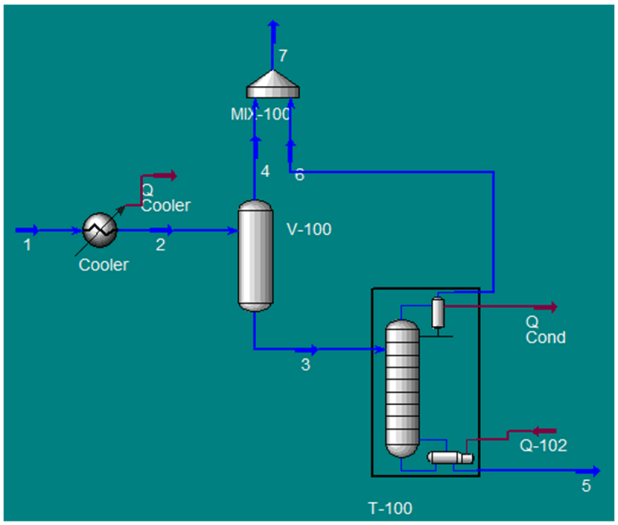


Figura 5.5.2.4. Esquema de Simulación de Sistema de Separación de Metanol.

Se simuló el escenario utilizando una torre de destilación con 5 etapas, teniendo 61 atm y 62 atm de presión en el tope y fondo respectivamente, operando a reflujo total. Se evalúa la relación de caudales másicos. Se tienen los siguientes caudales másicos significativos:

Tabla 5.5.2.2. Caudales de interés del sistema de separación.

Corriente	Caudal Másico (kg/h)
3	1804
4	12786,9
6	20,62

Se destaca que la relación porcentual del caudal de gases eliminados por la torre respecto del caudal total alimentado a esta es del 1,1%, siendo este valor la proporción másica de gases disueltos en la corriente líquida que sale del separador flash. Esto da la pauta que, en términos de caudal total, junto a lo dicho anteriormente la decisión de instalar la torre de destilación impactará en el desempeño del segundo sistema de reacción. Como se dijo anteriormente, los dos principales impactos posibles se relacionan con la pérdida de carga debido a fricción y a la combustión indeseada de hidrógeno. Se desestima el impacto de combustión dado que en la corriente 3 se tiene una cantidad de hidrógeno menor al 0,2% molar. Evaluando la caída de presión, la corriente de metanol que egresa del sistema de reacción posee gran cantidad de presión disponible dado que el segundo sistema de reacción opera a baja presión. Además, de circular esos 20,62 kg/h adicionales el impacto en la fricción si bien existe, no es lo suficientemente considerable.

Por lo dicho, se opta por suprimir la torre de destilación utilizando únicamente un flash como equipo de separación.

Se destaca que la decisión de implementar o no un sistema de recuperación de vapores valiosos aún no se descartó, se incluye en el siguiente apartado cuando se evalúe el balance económico del sistema.

El barrido de condiciones del separador flash se realizó con el software “Flash Temp Sens”, programado específicamente para este documento en VBA Excel y UniSIm.

5.5.3 Ajuste de Condiciones Operativas mediante el Balance Económico

Para realizar los cálculos de viabilidad económica se anualizan los valores utilizando el VAN con las condiciones de tasa y tiempo mencionadas al inicio del documento. Los costos y precios considerados pueden consultarse en 7.7.

Para la valuación económica se calculan los costos mediante los cálculos sencillos de estimación que se presentan en la literatura provista por Seider et al.

Se consideran los siguientes términos a la hora de realizar la valuación económica:

- Costos de materia prima.
- Precio de mercado de intermediario (metanol).
- Costo de compresión (método de cálculo estimado a partir de 7.8).
- Costo de separador flash (método estimado a partir de 7.9. La estimación de la geometría del separador se realiza mediante la fuente [20]. En dicha estima se considera un tiempo de holdup y de surge estándar de 5 minutos y un diseño en base a GPSA).
- La temperatura y presión de ingreso al reactor es de 201,9 C y 70,5 bar respectivamente. Se fija una producción de metanol de 54 kmol/h.

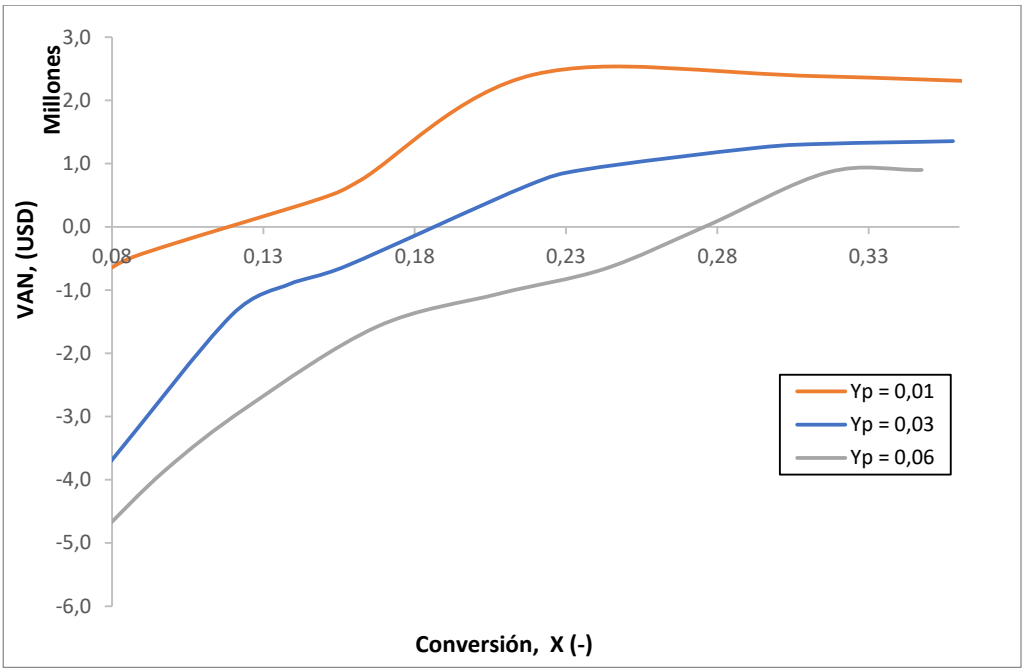


Figura 5.5.3.1. VAN para el Primer Sistema de Reacción considerando Sistema de Separación.

En primer lugar, se confirma nuevamente lo dicho en el documento anterior en cuanto al intervalo de fracciones de purga operativas posibles. Se observa que conforme se incrementa dicha fracción se reduce considerablemente el margen operativo (no se debe dejar de lado que en el reactor ocurren reacciones de equilibrio por lo que la conversión máxima está restringida por la de alcanzable cuando las reacciones se equilibran). En segundo lugar, se muestra que en caso de operar con una fracción de purga cercana al 3% se tiene una operación rentable por lo que se asume que no será necesaria la instalación de un sistema de recuperación de vapores valiosos. Asimismo, la presencia de metanol e hidrógeno en la corriente de purga dan la pauta que dicha corriente deberá tratarse previo a su eliminación. Como propuesta de tratamiento se sugiere el tratamiento del efluente mediante una operación de pirólisis debido a su composición.

Por otra parte, si bien el cálculo del balance económico es un estimado que considera los términos mencionados, no se tienen en cuenta costo de intercambiadores de calor, suministro eléctrico general de

planta de servicios auxiliares, etc. Es por esto, que se opta por tener un margen de beneficio. Dicho esto, se opta por seguir operando con la fracción de purga del 3% con tal de tener el margen mencionado, donde se aproxima el límite de fracción de purga superior como el 6% (parámetro que es importante tenerlo en cuenta con tal de brindar un margen de flexibilidad en la operación).

5.5.4 Esquema de Simulación Utilizado

Para el primer sistema de reacción se considera el siguiente esquema de simulación:

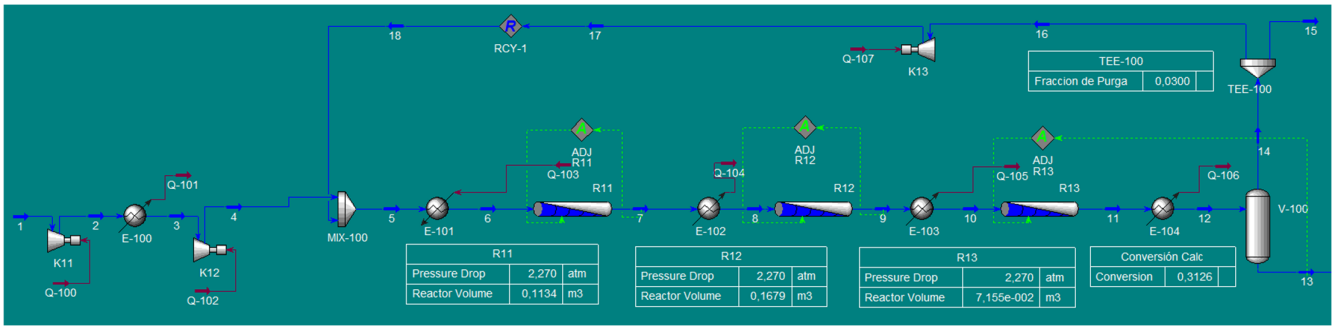


Figura 5.5.4.1. Esquema de Simulación del Primer Sistema de Reacción

De donde se muestra en primer lugar que el gas de síntesis es alimentado mediante una compresión en dos etapas con las condiciones determinadas según lo dicho en 5.5.1. El reactor se subdivide en segmentos de reactor "PFR" donde la caída de presión de cada reactor se calcula como el 10% de la presión inicial sobre la cantidad de segmentos de reacción. En los primeros dos segmentos mediante la operación lógica "Adjust" se modifica el volumen del reactor tal que la temperatura de salida no exceda el valor máximo definido en documentos anteriores 287C (560K). En el último segmento de reacción se modifica el volumen del reactor tal que se tenga el caudal molar de metanol deseado en el fondo del separador flash, verificando que la temperatura de la corriente de salida (11) no exceda el valor mencionado. En el Split "TEE-100" se fija la fracción de Split para cada corriente según la fracción de purga elegida. El operador "Recycle" se utiliza para resolver el balance de masa y energía del sistema mediante la estimación y comparación de las corrientes que ingresan y egresan de este, evaluando su similitud contemplando un margen de error (sensibilidad) admitido. Los enfriadores interetapa llevan la temperatura de la corriente hasta 201,9C, al igual que el calentador E-101. El enfriador E-104 ajusta la temperatura según lo dicho en 5.5.2. La corriente que egresa por fondo del separador flash luego es dirigida al circuito del segundo reactor según el siguiente esquema:

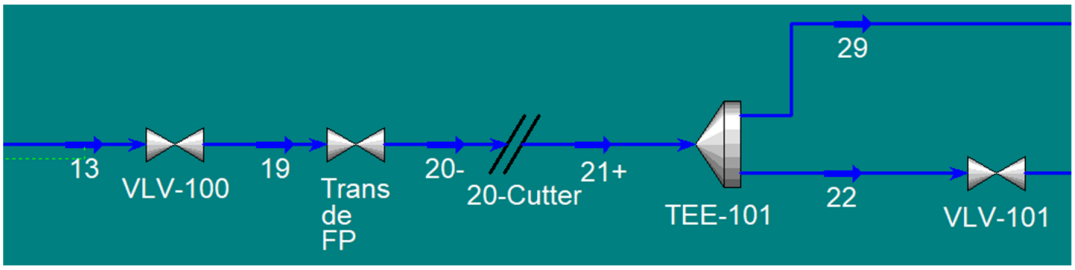


Figura 5.5.4.2. Esquema de Simulación del Egreso de la Corriente de Metanol.

Donda le válvula VLV-100 reduce la presión de la corriente hasta 10atm y la válvula "Trans de FP" no posee caída de presión siendo una herramienta utilizada para realizar el cambio de "Basis" y asegurarse que cada sistema de reacción opere con el "Basis" que le corresponde. Por otra parte, anteriormente se mostró el desempeño del "Cutter" siendo que este no aporta errores en el cálculo de las corrientes aguas arriba y aguas abajo.

5.6 Optimizaciones al Segundo Sistema de Reacción

Se identifican los siguientes focos o parámetros dentro del circuito del segundo sistema de reacción a optimizar y/o evaluar:

- Condiciones de interetapa en la compresión de alimentación de aire
- Impacto de las condiciones T y P en la separación flash aguas abajo del conjunto de segmentos de reactor.
- Junto con lo anterior, impacto en la cantidad de solvente y de etapas requeridas para lograr una mezcla de formalina en especificación.

5.6.1 Optimización de múltiples etapas de compresión

Análogamente a lo realizado en el punto 5.5.1 en relación con la compresión multietapa del primer sistema de reacción, se realiza el análisis para el segundo sistema de reacción. Se propone una compresión en dos etapas donde se fija la presión final del tren de compresión y se conocen las condiciones de ingreso (atmosféricas). Se varían las condiciones de presión de la etapa intermedia manteniendo la temperatura de enfriamiento constante e igual a 35 C y una pérdida de carga de 0,5 atm. Se remarca nuevamente que la potencia de compresión es proporcional al caudal, por ello los valores del análisis son modificados en caso de que cambie el caudal, pero no se modifica la relación entre las variables evaluadas. Se evalúa para un caudal de aire de 635 kmol/h. La presión final se fijó en 6,5 atm. Se utiliza el mismo esquema de compresión en dos etapas respecto del mostrado en la Figura 5.5.1.1.

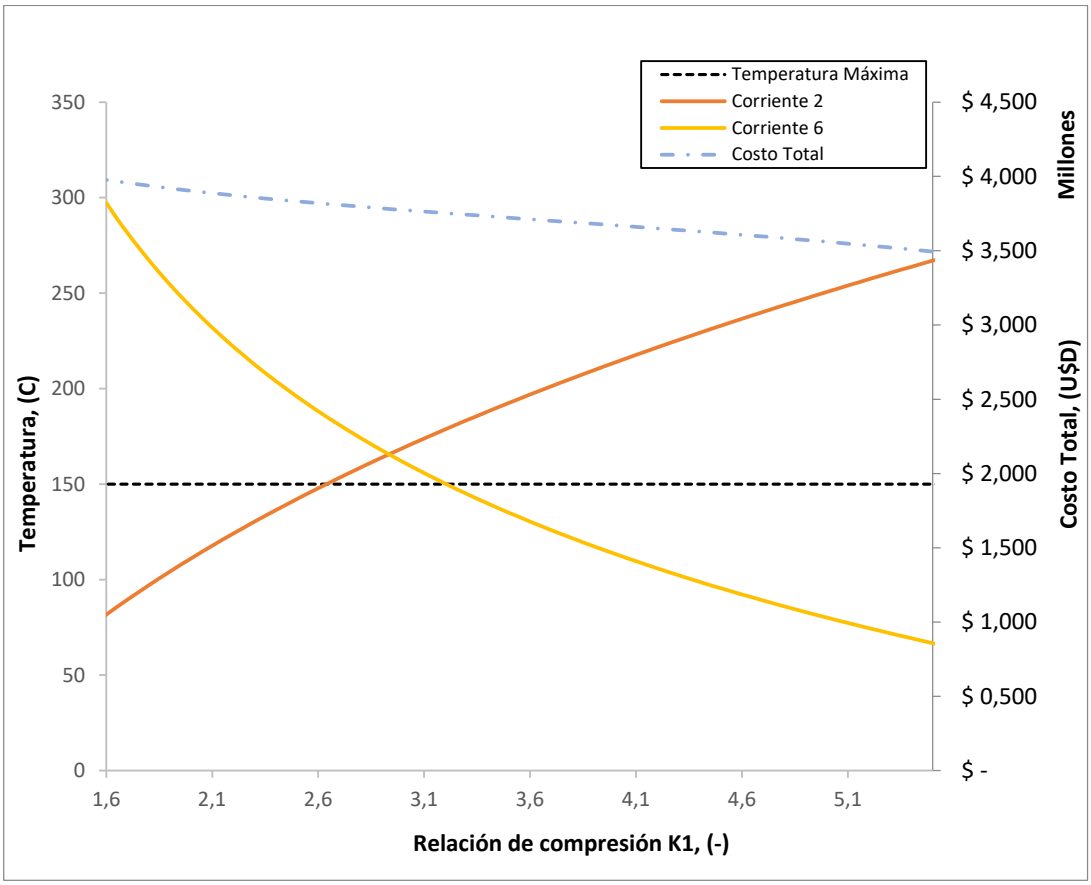


Figura 5.6.1.1. Temperatura de corrientes asociadas al esquema de compresión.

A partir del gráfico se muestra que al no existir ningún punto operativo donde se tenga a una o ambas corrientes con una temperatura de 150C o menor, no es posible elevar la presión desde el valor atmosférico

hasta las 6,5 atm estimadas para cumplir con la operación del reactor debido al fuerte calentamiento de las corrientes en las compresiones. Esto da la pauta de que será necesario realizar un tren de compresión de como mínimo tres etapas. Se observa a partir del gráfico que, si se tiene una relación de compresión de 2,6 aproximadamente en el primer compresor, se alcanza la temperatura máxima de salida. El tren de compresión en tres etapas tendrá mayor o menor holgura operativa si existe uno o mas compresores que trabajen a relación de compresión máxima (mostrado en análisis de compresión del primer sistema de reacción). Es por esto por lo que para evaluar el sistema de compresión en tres etapas se propone que el primer compresor descargue a 2,6 atm, teniendo una relación de compresión de 2,6 y una temperatura de 148C a la salida. Se realiza el análisis circulando el mismo caudal mencionado, empleando el siguiente esquema de simulación:

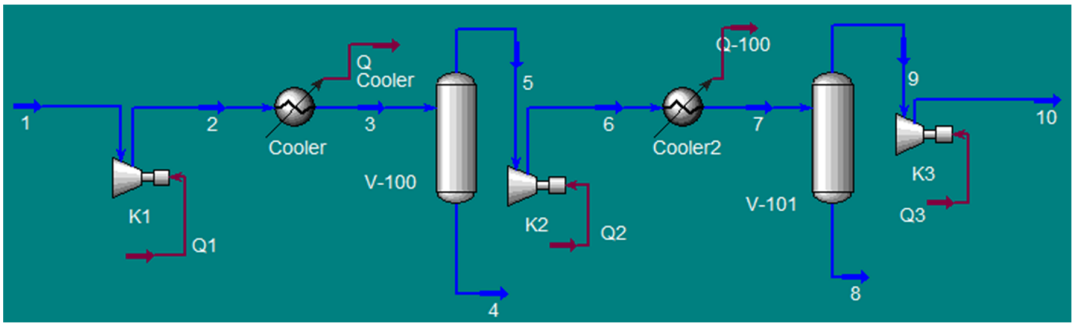


Figura 5.6.1.2. Esquema de simulación para la compresión en tres etapas.

Se presentan los resultados del barrido de presiones de descarga de K2, manteniendo fija la presión de la corriente 10 en 6,5 atm y teniendo una presión de descarga del compresor K1 en 2,6 atm.

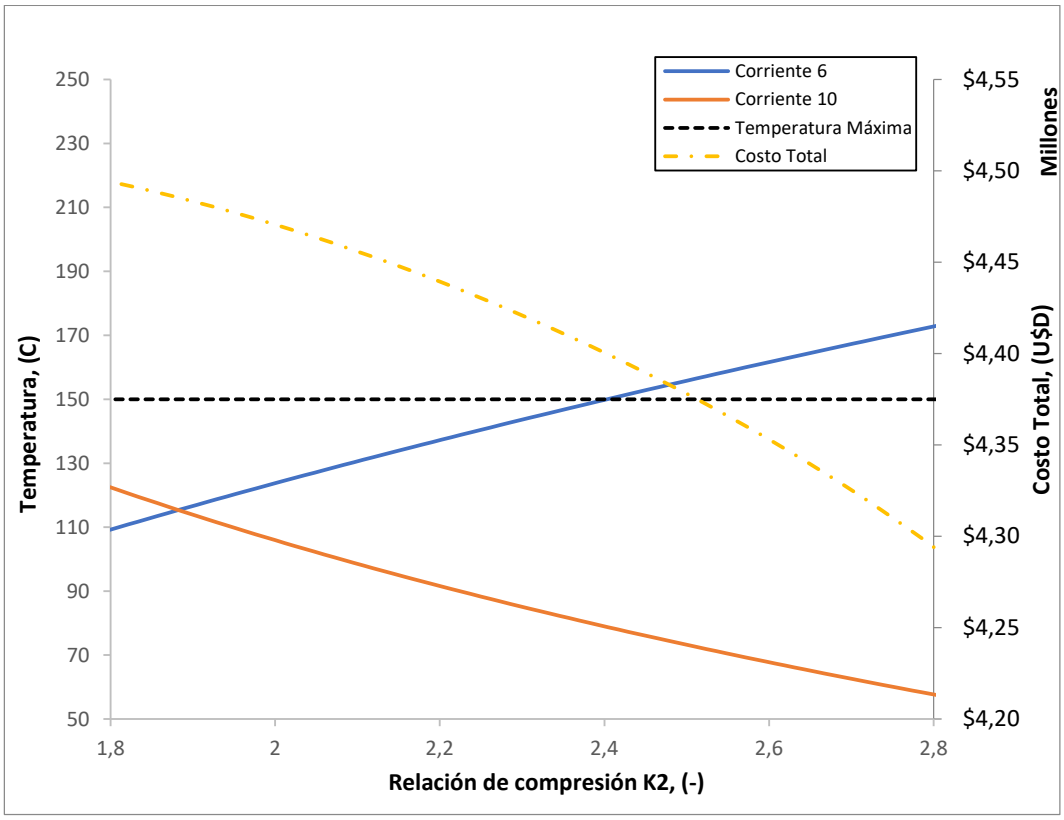


Figura 5.6.1.3. Variación de la temperatura con la relación de compresión del compresor K2.

Mediante la Figura 5.6.1.3 se muestra que existe operación viable si se considera operación viable a aquella donde la temperatura máxima de salida no excede el límite establecido. Por otro lado, se muestra que el costo decrece conforme se incrementa la relación de compresión del compresor K2. Por ello, a partir del gráfico se concluye que si se opera con una relación de compresión de 2,4 en el segundo compresor se logra tener por un lado el menor costo de compresión total y por otro, se maximiza el margen operativo del tercer compresor siendo el margen operativo se vincula con la presión máxima de descarga que este puede alcanzar sin superar el límite de temperatura. El costo total que mostrado en la Figura 5.6.1.3 considera los tres compresores, donde el primer compresor opera con una relación de compresión de 2,6 según lo mencionado.

Es posible mediante el esquema mostrado, encontrar la máxima presión de descarga alcanzable por el tercer compresor teniendo al primer compresor operando con una relación de 2,6 y al segundo en 2,4. La importancia del análisis radica en conocer el margen operativo del sistema de compresión propuesto. Se fijan las relaciones de compresión de los primeros dos compresores y se varía la presión de descarga del tercer compresor para el mismo caudal de análisis. Se grafica la temperatura de descarga del tercer compresor en función de su presión de descarga.

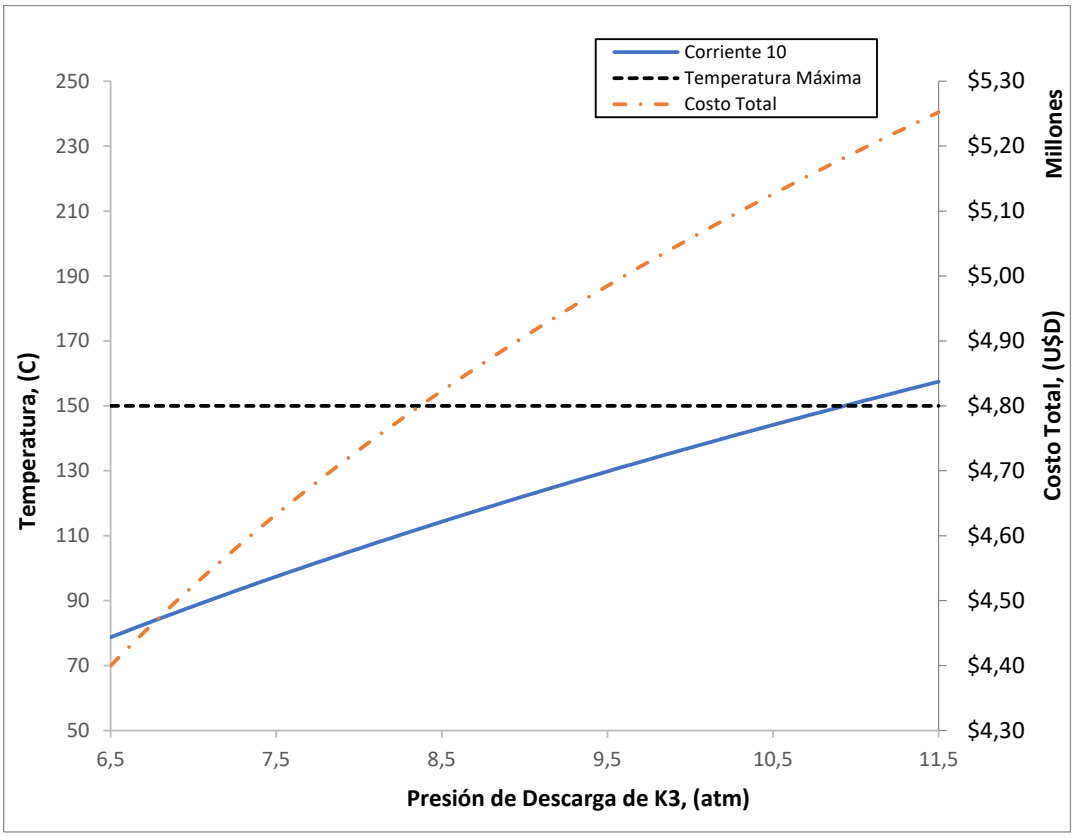


Figura 5.6.1.4. Temperatura de la corriente final del tren de compresión en función de la presión de descarga del tercer compresor.

A partir de la figura mostrada se concluye en primer lugar, que con los parámetros operativos elegidos de los primeros dos compresores si se requiere una presión de descarga de 6,5 atm, la corriente que egresa del tren de compresión se encontrará a 80C aproximadamente. Por otra parte, se muestra que la máxima presión de descarga del tren de compresión es de 11 atm dado que, de desarrollar presiones por encima de la mencionada, se excede el límite de temperatura operativa del compresor. Último pero no menos importante, de requerir mayor presión se deberá desarrollar mayor potencia generando que el costo se incremente. Se muestra un resumen de condiciones operativas y de costos para el escenario de caudal evaluado.

Tabla 5.6.1.1. Condiciones de Corriente de Alimentación en el tren de compresión para un caudal de 635 kgmol/h de Aire.

	Corriente						
	1	2	3	5	6	9	10
Presión (atm)	1	2,6	2,1	2,1	5,05	4,55	6,5
Temperatura (C)	25	148	35	35	150	35	80

Tabla 5.6.1.2. Condiciones Operativas de Compresores de Alimentación para un caudal de 635 kgmol/h de Aire.

	Compresor		
	K1	K2	K3
Potencia (hp)	858	805	303
Costo (Cp 2018)(U$S)	$ 1.773.888,02	$ 1.704.263,52	$ 921.370,21
		Total	$ 4.399.521,75

5.6.2 Optimización de condiciones de Presión y Temperatura a la salida del último enfriador

En el presente apartado se tiene el objetivo de evaluar el impacto de la presión y la temperatura en el circuito de purificación de formaldehído. Se destaca que las condiciones de la corriente que es enfriada previo al ingreso al separador flash impactan en los siguientes aspectos:

- Desempeño en la absorción de las especies gaseosas en la torre absorbedora.
- Distribución de fases en el separador flash.

Se determinó en el estudio anterior que la presión de ingreso al reactor puede ser como máximo 10,5 atm (considerando 0,5 atm de caída de presión en el calentador de entrada). Este valor será considerado como el máximo a evaluar. Por otra parte, se tiene como valor mínimo de presión de ingreso al reactor de 6 atm según lo mostrado en documentos anteriores. Se remarca que a diferencia del primer sistema de reacción donde la elección de la presión operativa del reactor radicó en el desarrollo de las reacciones teniendo en cuenta el equilibrio, en el segundo sistema de reacción se fijó la presión debido a la necesidad de tener presión disponible en el sistema. Dicho de otra manera, no se esperan impactos sustanciales en el desarrollo de las reacciones del segundo sistema si se modifica la presión entre 6 y 10,5 atm.

Se muestra a continuación el esquema de simulación utilizado para modelar los segmentos de reactor.

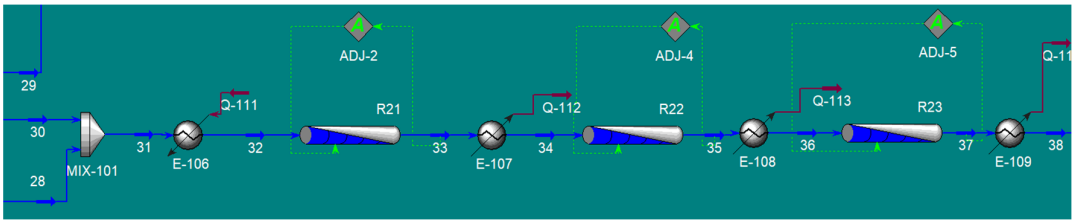


Figura 5.6.2.1. Esquema de reacción del Segundo Sistema.

Por la corriente 30 ingresa el metanol y la 29 es el bypass propuesto. La corriente 28 es la alimentación de aire presurizado. El calentador E-106 eleva la temperatura de la mezcla hasta el valor requerido por operación 282C (555K). Se utilizan operadores lógicos “Adjust” para ajustar el volumen del segmento de reacción en función de la temperatura de salida. Se fijo como máxima temperatura posible 407C (680K) en documentos anteriores. El último operador “Adjust” modifica el volumen con tal de obtener el caudal de formaldehído objetivo. Se distribuye la pérdida de carga en partes iguales para cada reactor siendo esta el 10% de la presión inicial. Cada enfriador intermedio posee 0,5 atm de caída de presión y lleva la temperatura

del fluido hasta los 555K de ingreso. El enfriador E-109 (último en aparecer en el esquema) es el que se encuentra previo al separador flash.

Se presentan las propiedades de una corriente que egresa del reactor para una presión de entrada de 6 atm como ejemplo.

Tabla 5.6.2.1. Propiedades de Corriente de Egreso del Reactor.

Componente	Caudal kgmol/h
CO	1,065
CO_2	0,10
H_2O	47,3
H_2	0,18
CH_3OH	0,33
O_2	110
HCHO	45
DME	1 E-10
DMM	2,8 E-9
CH_4	0,02
N_2	501,6
Total (kgmol/h)	705,6
Temperatura (C)	348
Presión (atm)	4,1

Se destaca que, si bien no se respeta la significatividad de cifras, se muestra la información de esa manera con el objetivo de mostrar las pequeñas cantidades de DME y DMM que se forman. Se desestima la combustión de hidrógeno.

Se fija la cantidad de solvente y de etapas de la torre de absorción. Si se modifica la presión o la temperatura teóricamente lo que sucede es que se desplaza la curva de equilibrio. Al dejar constante el caudal de gas y de solvente quedan definidos los caudales internos de la torre. Si además de eso se dejan constantes las etapas, lo que varía como resultado del análisis (variando P y/o T) es la especificación de las corrientes de salida de la torre. El objetivo del análisis es evaluar el impacto de la temperatura de entrada del gas en la especificación de salida del líquido (composición másica de la corriente de formalina). Se destaca que el caudal de gas que ingresa se encuentra sumamente deshidratado, por lo que se ven dos fenómenos asociados entre sí en la operación. El primero radica en que el caudal de solvente efectivo será menor al alimentado debido a la evaporación del agua. El segundo, es que la temperatura dentro de la torre se modifica por dos factores principalmente. En primer lugar, la absorción de formaldehído en agua tiende a elevar la temperatura por la exotermicidad de la dilución. En segundo lugar, el elevado calor de vaporización del agua absorbe una gran cantidad de energía reduciendo la temperatura interna.

Según lo dicho anteriormente, se define como porcentaje másico de impurezas a la cantidad de CO, CO_2, H_2, O_2, DMM, DME, CH_4 y N_2 disueltas en la corriente de formalina a la salida de la planta en masa sobre el caudal másico de formalina total multiplicado por 100. Se varía la presión de entrada al primer segmento de reactor. Luego de ocurridas las reacciones se calcula mediante la pérdida de carga la presión de las corrientes que circulan a través del separador flash. Se fija el caudal de solvente en 1150 kg/h (cercano al requerido por la solubilidad con una cantidad extra que contemple evaporación de solvente) a 25 C y la cantidad de etapas en 35. La presión de tope y fondo de la torre se fija mediante el siguiente criterio orientativo:

Tabla 5.6.2.2. Determinación de perfil de presiones de torre de absorción.

Etapa	Presión
Tope	P flash – 0,2 atm
Fonfo	P flash – 0,1 atm

La presión del solvente por tope será la de la torre en esta etapa. Se calcula el porcentaje de impurezas en la corriente de formalina en función de la variación de presión del separador flash. Se grafica el porcentaje de impurezas y la presión al ingreso del primer reactor en función de la presión del separador.

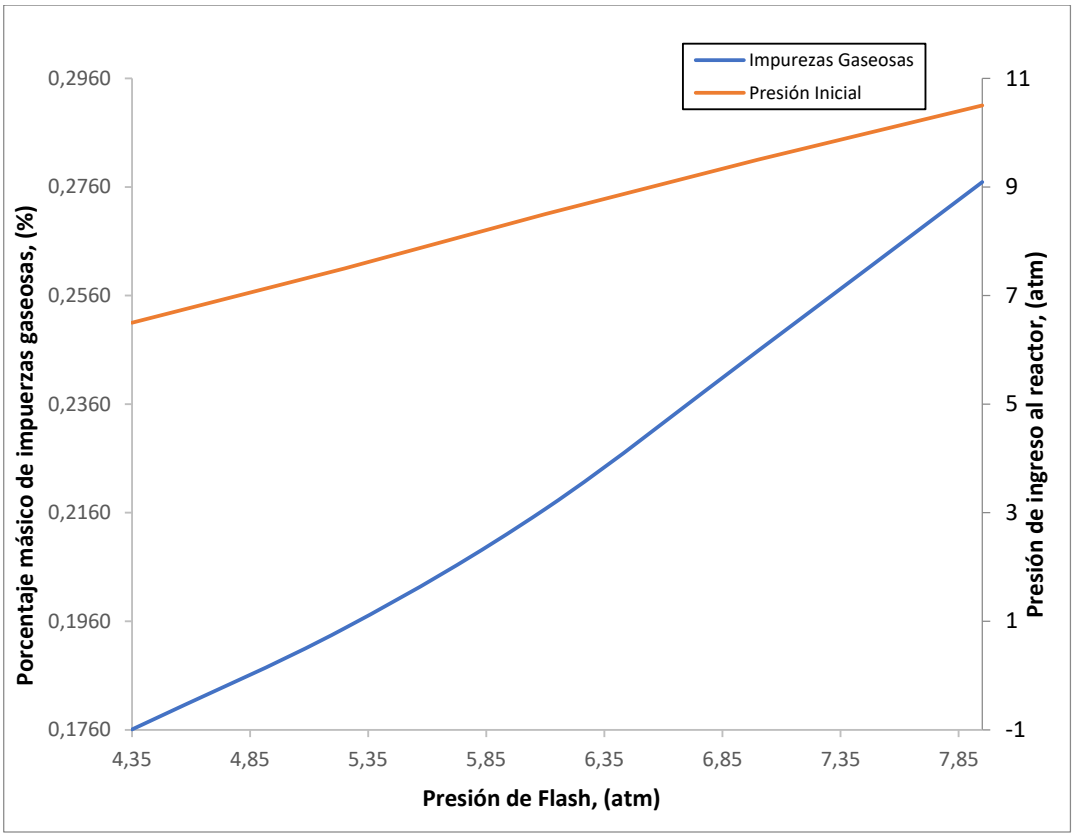


Figura 5.6.2.2. Porcentaje de impurezas y presión de ingreso en función de la presión del separador flash.

Se remarca que la figura anterior tiene un valor de “piso” de impurezas dado que el DMM posee un NBP de 42C por lo que tiene tendencia a dirigirse al líquido. Asimismo, como se mostró anteriormente la cantidad de DMM que se forma es lo suficientemente pequeña como para inferir que el porcentaje de impurezas graficado corresponde principalmente a los gases. Se concluye que se deberá operar a la menor presión posible con el objetivo de reducir la presencia de impurezas en la corriente de formalina. Se destaca que la modificación de la presión no genera impacto sustancial en la cantidad de formaldehído que sale por tope de la torre. Se define que el sistema deberá operar a 6,5 atm al ingreso del primer segmento de reactor.

Para evaluar el esquema de separación se utilizó la siguiente simulación:

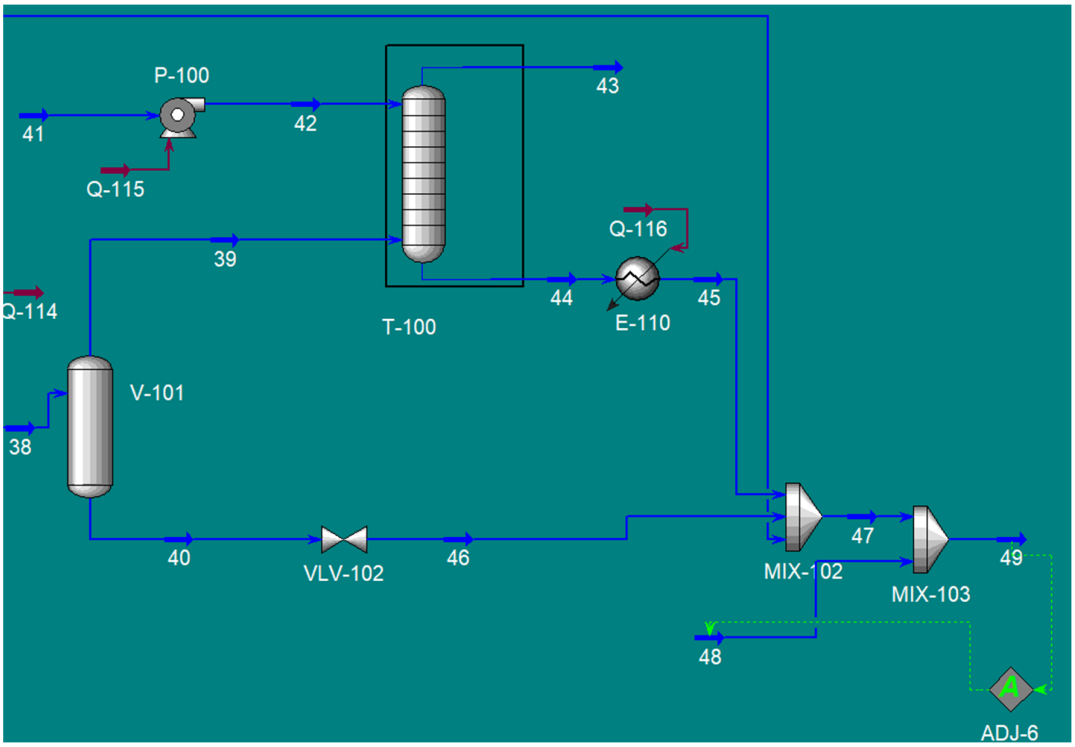


Figura 5.6.2.3. Esquema de Simulación para el Sistema de Purificación de Formaldehído

La corriente esquematizada en la parte superior es la de bypass de metanol. Se separa el gas del líquido en el separador flash obteniendo por fondo una mezcla de formaldehído agua que luego es mezclada aguas debajo de la torre con el líquido que egresa de esta y el metanol. Se agrega posteriormente el agua de dilución restante (48) tal que la fracción másica de formaldehido sea el 37%.

Por otra parte, el perfil térmico de la torre se acerca a la temperatura de ingreso de solvente por tope. Al ser crítica la dilución de formaldehído y tener una fuerte dependencia con la temperatura, se decide minimizar el efecto tanto de vaporización como de pérdida de formaldehído operando con agua a temperatura ambiente (25C) por tope de la torre.

5.6.3 Optimización de la Torre de Absorción

Como se mencionó anteriormente, la cantidad de etapas de la operación está ligada al equilibrio de fases para las condiciones de presión y temperatura y condice para una dada relación de caudal de líquido y gas la pureza de la corriente líquida que egresa. Dicho de otra manera, conocida la cantidad de etapas, las condiciones de operación y los caudales internos es posible conocer cuánto gas se puede recuperar mediante la corriente líquida. Esto es importante remarcarlo dado que el análisis de etapas (que implican en el tamaño y peso de la torre) dependerá de cómo se ajusten o varíen dichos parámetros.

Se grafica para una torre de absorción de las mismas características mencionadas anteriormente la composición másica de formaldehido en la corriente 47 en función del caudal de agua como solvente que ingresa. La presión en el tope es de 3,75 atm y en el fondo de 3,85 atm. La temperatura del solvente es de 25 C y de la corriente gaseosa de 35 C.

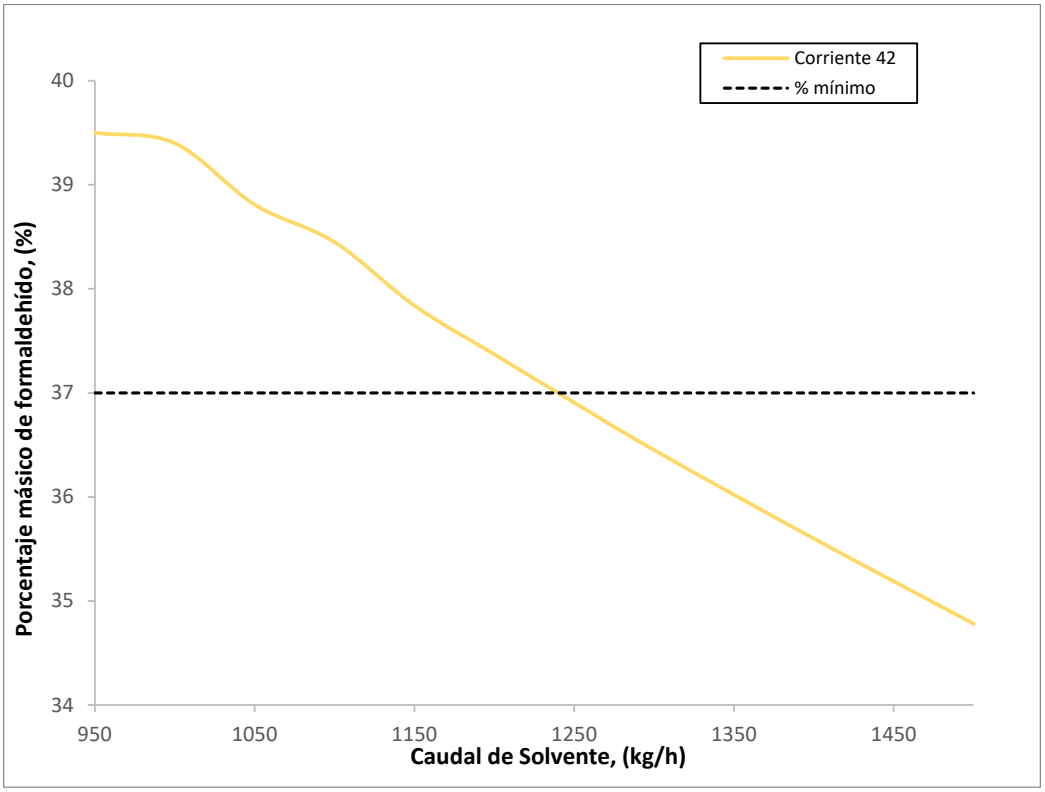


Figura 5.6.3.1. Porcentaje de formaldehído en corriente de salida de planta en función de la cantidad de solvente.

Mediante la simulación y el gráfico mostrado se obtiene que el caudal máximo de agua que puede ingresar por tope de la torre de absorción es de 1240 kg/h. Se define dicho caudal máximo como el valor a partir del cual la mezcla de formaldehído-agua. **Se define como caudal de solvente margen "x**" como la proporción de caudal de agua respecto del caudal máximo donde el valor de X es menor a 1. Un caudal de margen 0,9 equivale a 1116 kg/h de agua, por ejemplo.

Se evalúa a continuación el costo de instalación de la torre de absorción en función de la cantidad de etapas. Se parametrizan curvas para diferentes valores de caudal de solvente margen. Se destaca que según [21] el formaldehído en todas las concentraciones puede ocasionar una corrosión severa (aproximadamente de 1mm/año) al acero al carbono. Por ello se sugiere que los internos de los equipos y cañerías tengan un recubrimiento que soporte la corrosión (cerámico, por ejemplo). Según la industria la absorción en cuestión se realiza con torres rellenas. En línea con lo dicho en función de la corrosión, para la estimación de costos se supuso la instalación de una torre con anillos Raschig de 1,5" cerámicos. La estimación de costos se realiza mediante la fuente de Seider et al. Las expresiones utilizadas pueden consultarse en 7.10.

Se tienen las siguientes condiciones y consideraciones tenidas en cuenta para realizar el análisis:

- Se considera que, al tratarse de un servicio corrosivo, será necesario un material que soporte dicho fenómeno. Se supone que la torre estará construida de Acero Carpenter 20 CB-3 aleado con 35% de Ni y 20% de Cr.
- El relleno serán anillos Raschig de 1,5" cerámicos (20 $/ft^3, por unidad de volumen de relleno)
- La presión de ingreso al conjunto de reactores será de 6,5 atm.
- Según Seider et al. se supone un costo de redistribuidor de líquido tipo de 140 $/ft^2 (por unidad de área transversal). Se asume que la torre tendrá un redistribuidor de líquido cada 20 ft de columna según sugiere el autor.
- Se supone una inundación límite admitida del 75% respecto de la inundación máxima.
- Las dimensiones de la columna se conocen mediante la herramienta "Tray Sizing" aplicable en el simulador una vez que la torre se encuentra en convergencia. Se introduce como input el tipo de

relleno y las etapas donde se distribuirá el relleno. Se obtiene como resultado el porcentaje de inundación, el diámetro interno, el área transversal, la altura, la caída de presión por unidad de longitud, etc.

- Se utilizó el método de Solver "Modified Inside-Out" para resolver la torre de absorción.

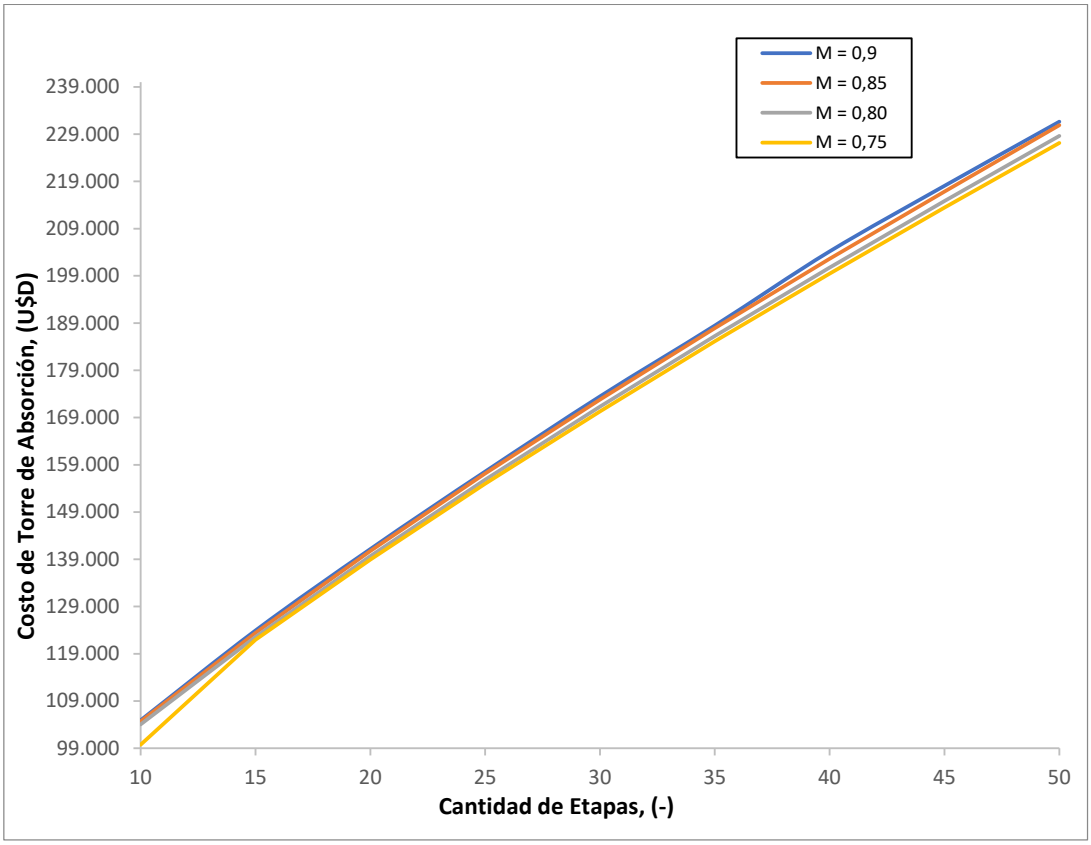


Figura 5.6.3.2. Costo de instalación de torre de absorción en función del caudal de solvente y de la cantidad de etapas.

A partir de la figura se puede concluir en primer lugar que una torre mayor cantidad de etapas implicará una altura mayor y conforme se incrementa la altura, se incrementan los costos de escaleras y plataformas, de relleno, de material y de internos. Asimismo, como se trabaja a purga abierta según lo mostrado en el documento anterior, la especificación del efluente gaseoso dependerá principalmente de la cantidad de formaldehído que se encuentre en dicha corriente. Si se incrementa la cantidad de etapas se mejora la separación, pero se requiere un mayor costo de instalación. Mediante la figura se puede concluir que lo ideal sería operar con un margen de caudal del 75% (930kg/h). Asimismo, se debe tener en cuenta la evaporación del solvente en función de la cantidad de etapas debido a que una mayor evaporación implica menos "caudal de dilución efectivo". Se define como % en masa de agua evaporada como el caudal de agua que egresa por tope sobre el caudal de solvente alimentado multiplicado por 100. Se varía la cantidad de etapas y se calcula el caudal de agua evaporado para un caudal margen de alimentación fijo. Se parametrizan las curvas para distintos márgenes de caudal.

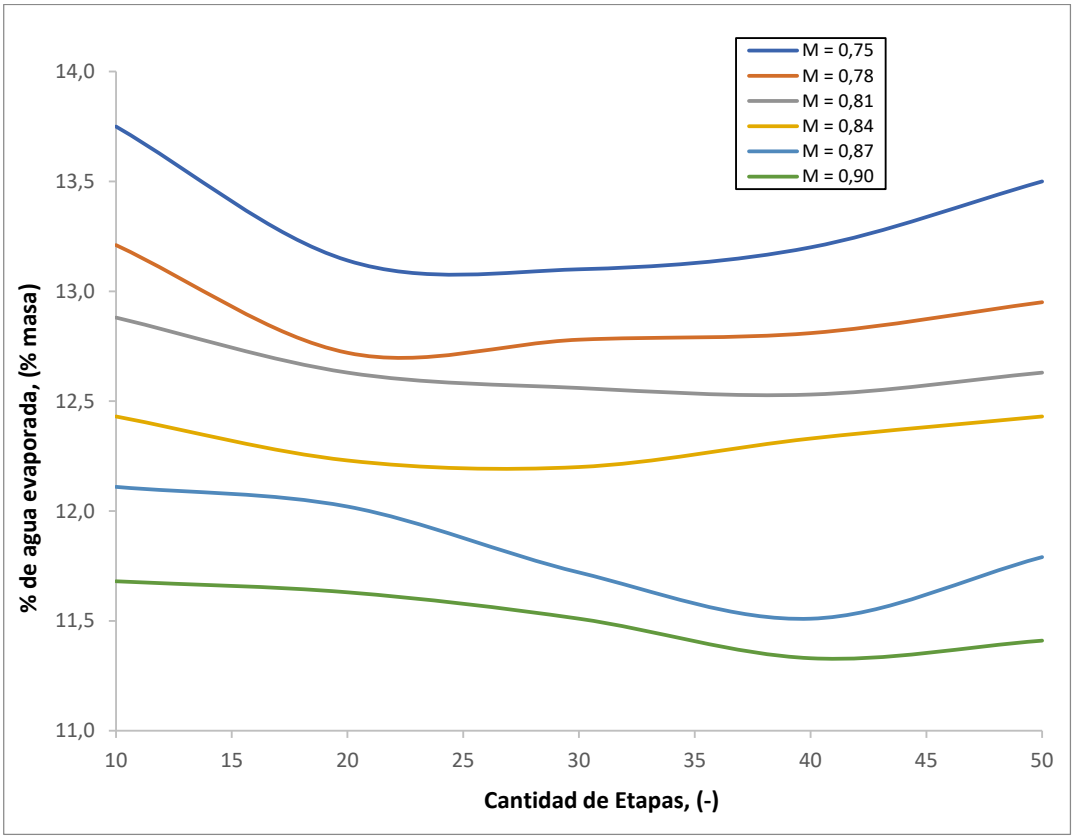


Figura 5.6.3.3. Proporción de agua evaporada en función de la cantidad de etapas y de solvente fresco.

En primer lugar, se muestra que conforme se incrementa el caudal de solvente fresco alimentado disminuye la proporción de evaporación. Para explicar el fenómeno es necesario comprender la transferencia de calor dentro de la torre. Al existir una corriente seca de gas que ingresa por fondo, esta tenderá a evaporar agua como producto de una humidificación. Si se incrementa la cantidad de solvente que circula por la torre existirá una mayor masa de agua disponible para hacerle frente a los cambios térmicos y de evaporación. Por otra parte, se observa que dentro del rango compuesto por 20 y 45 etapas aproximadamente se minimiza la pérdida de solvente por tope para un valor fijo de alimentación fresca. De observar únicamente la Figura 5.6.3.3 uno optaría por operar con 45 etapas y una relación de margen del 90%. Asimismo, de circular un caudal cerca del valor margen 100% se corre riesgo que frente a una contingencia operativa el producto salga de especificación (demasiado diluido). También si se observa la figura de costos de instalación de la torre a mayor caudal circulante para una cantidad de etapas fija, se incrementa el costo. Esto se da debido al incremento en las dimensiones de la torre dadas con el objetivo de cumplir con el margen de inundación. Por lo dicho, la elección del caudal de solvente y la cantidad de etapas se encuentra bajo una solución de compromiso que contempla el costo, la evaporación y la no dilución excesiva de formaldehído. Se decide que la torre opere en un punto intermedio para todos los criterios mencionados, esto es con 40 etapas y un margen de 0,84 (1042 kg/h de solvente).

Se destaca que dentro de la torre de absorción se logran temperaturas inferiores a 0 C. Existe un compromiso entre alimentar metanol fresco junto con el solvente para evitar la formación de polímeros de formaldehído (originados a baja temperatura) y la evaporación de este. Mediante la simulación se observa que el metanol se evapora en gran parte debido al intercambio de calor interno de la torre. Asimismo, mediante la herramienta “Simulation Balance” se observa que el error numérico absoluto térmico de la torre es de 29,5kW. En términos absolutos resulta un tanto elevado, asimismo, en términos relativos significa un 0,50% de error. Esto da la pauta que la cantidad de energía intercambiada sugiere la utilización de un software especializado en diseño de torres de absorción debido la complejidad del sistema. Otra alternativa viable es incluir Pump Arounds a la torre con calentadores intermedios para elevar la temperatura por

encima de la de formación de polímeros. Esto en la práctica es realizable, pero se requiere conocer con certeza el diseño de la torre (mediante software especializado). Por ende, se incluye un calentador a la salida de la torre para elevar la temperatura del efluente líquido hasta 25 C aproximadamente. Se destaca que la salida de líquido se encuentra cercana a la entrada de gas, por lo que las menores temperaturas de la torre se registran cercanos a dicha etapa del equipo.

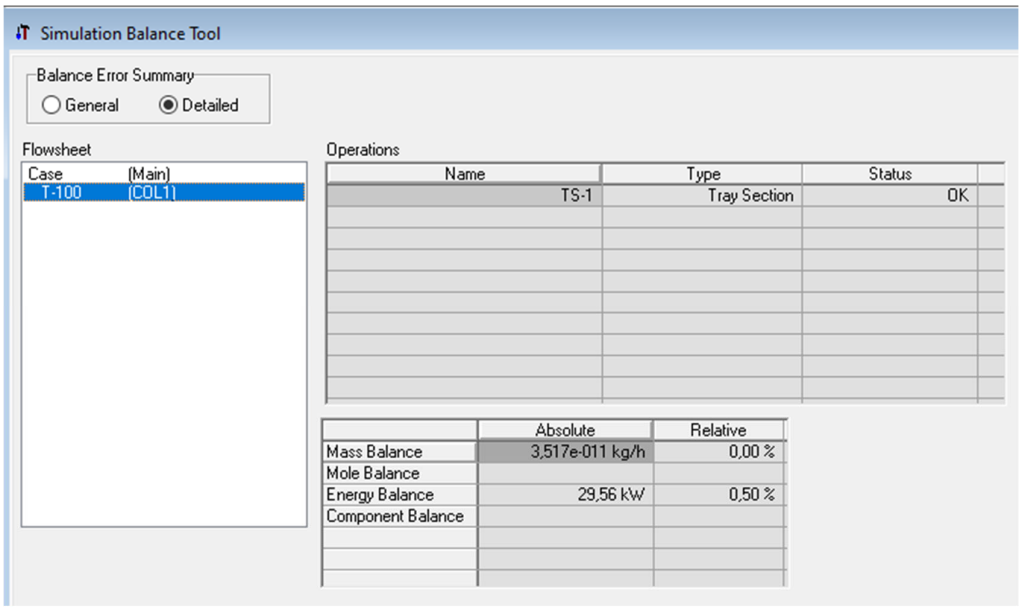


Figura 5.6.3.4. Simulation Balance Tool de Torre de Absorción

Se instala un calentador a la salida de la torre que eleve la temperatura hasta 25 C aproximadamente según lo mencionado. Se destaca que el error del balance másico de la torre de absorción tiende a cero.

5.7 Resumen de Condiciones Operativas y Cálculo de Evaluación Económica

5.7.1 Primer sistema de reacción

- Se establece una producción de salida de 56 kgmol/h de metanol (fondo del flash, en 13).
- La proporción de purga se fijó en el 3%.
- La sensibilidad del operador reciclo se disminuyó a valores menores o iguales a 0,1%.
- Se considera el costo del separador flash estimado como se menciona anteriormente.
- Se consideran los costos y precios presentados en la información anexa.

Se emplea el siguiente esquema de simulación para el primer sistema de reacción:

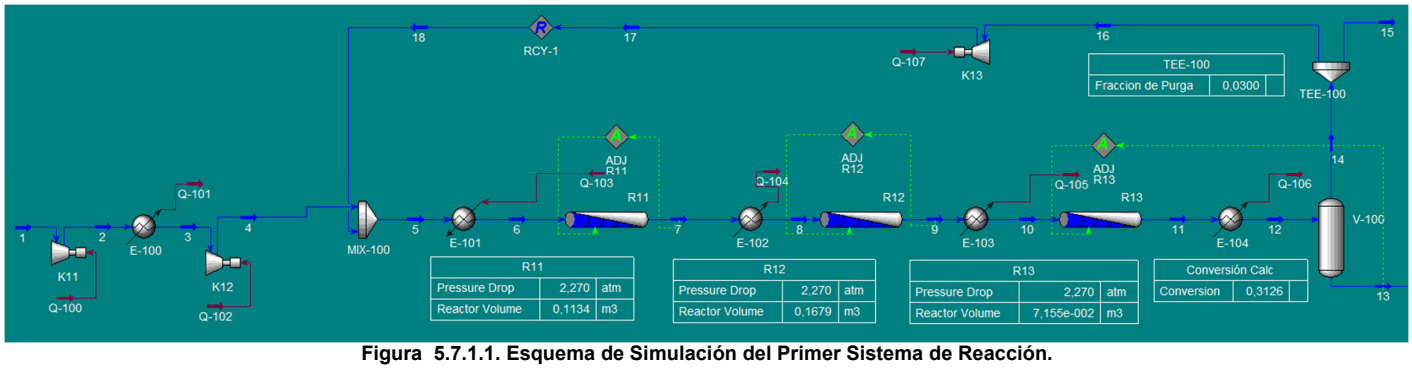


Figura 5.7.1.1. Esquema de Simulación del Primer Sistema de Reacción.

Tabla 5.7.1.1. Balance de Corrientes del Primer Sistema de Reacción (I)

	1 kmol/h	2 kmol/h	3 kmol/h	4 kmol/h	5 kmol/h	6 kmol/h	7 kmol/h	8 kmol/h	9 kmol/h
CO	65,44	65,44	65,44	65,44	374,99	374,99	351,52	351,52	327,72
CO_2	2,49	2,49	2,49	2,49	52,62	52,62	51,52	51,52	51,76
H_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	1,14	1,14	0,90
H_2	120,90	120,90	120,90	120,90	362,33	362,33	312,08	312,08	265,20
CH_3OH	0,00	0,00	0,00	0,00	6,24	6,24	30,81	30,81	54,37
O_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	0,96	0,96	0,96	0,96	30,84	30,84	30,84	30,84	30,84
N_2	2,11	2,11	2,11	2,11	70,34	70,34	70,34	70,34	70,34
Total (kmol/h)	191,90	191,90	191,90	191,90	897,39	897,39	848,24	848,24	801,12
Total (kg/h)	2261,0	2261,0	2261,0	2261,0	16215,7	16215,7	16215,7	16215,7	16215,7
P (atm)	17,4	36,0	35,5	70,5	70,5	70,0	67,7	67,2	65,0
T (°C)	40	137	35	125	69	202	287	202	287
Frac Vap	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 5.7.1.2 Balance de Corrientes del Primer Sistema de Reacción (II)

	10 kmol/h	11 kmol/h	12 kmol/h	13 kmol/h	14 kmol/h	15 kmol/h	16 kmol/h	17 kmol/h	18 kmol/h
CO	327,72	319,57	319,57	0,46	319,12	9,57	309,54	309,54	309,55
CO_2	51,76	51,81	51,81	0,13	51,68	1,55	50,13	50,13	50,13
H_2O	0,90	0,85	0,85	0,81	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03
H_2	265,20	249,07	249,07	0,19	248,89	7,47	241,42	241,42	241,43
CH_3OH	54,37	62,46	62,46	56,03	6,43	0,19	6,24	6,24	6,24
O_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	30,84	30,84	30,84	0,04	30,80	0,92	29,88	29,88	29,88
N_2	70,34	70,34	70,34	0,00	70,34	2,11	68,23	68,23	68,23
Total (kmol/h)	801,12	784,94	784,94	57,66	727,29	21,82	705,47	705,47	705,49
Total (kg/h)	16215,7	16215,7	16215,7	1829,6	14386,1	431,6	13954,5	13954,5	13954,7
P (atm)	64,5	62,2	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	70,5	70,5
T (°C)	202	231	40	40	40	40	40	56	56
Frac Vap	1	1	0,927	0	1	1	1	1	1

De donde se extraen los siguientes datos significativos:

Tabla 5.7.1.3. Resumen y Comparación de Datos Significativos

Parámetro	Valor TP1	Valor Recalculado *(a)*
Cantidad de Int. de Calor	2	2
Conversión	32,2%	31,2%
Masa de Catalizador	262 kg	313,2 kg
Volumen de reactor	0,300 m^3	0,353 m^3
VAN	U$D 1.242.206 *(b)*	U$D 1.150.478,12
Potencia Hidráulica del Compresor K-11 + K12	400 HP	394 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-13	130 HP	127 HP
$\frac{n_{MeOH}}{n_{Total}}$ en la corriente de producto	0,984	0,972
Producción de Metanol	54 kmol/h	56 kmol/h

(a) Valores obtenidos a partir de los resultados de simulación.

(b) No se contempló el costo del separador flash. Se consideró únicamente un compresor de alimentación en vez de una compresión en dos etapas.

De donde se muestra el error de cálculo en el balance de masa global:

$$m_1 - m_{15} - m_{13} = 2261\,\frac{kg}{h} - 431{,}6\frac{kg}{h} - 1829{,}6\frac{kg}{h} = 0{,}2\frac{kg}{h}$$

5.7.2 Segundo sistema de reacción

- Tal como se consideró en el documento anterior, se asume una densidad efectiva de catalizador de 725 kg/m^3.
- Se fija una producción de formaldehído a la salida del último segmento de reactor en 45 kgmol/h.
- Como se demostró en el documento anterior, se trabaja a reciclo abierto para maximizar el beneficio.
- No será necesario enfriar a la corriente de bypass de metanol como se había supuesto en la entrega del documento anterior dado que la fracción del vapor formado por la despresurización es pequeña.
- El cálculo de costos de la torre de absorción y del separador flash se muestran al final del documento en la información anexa.
- La captura del esquema está en alta definición. En caso de desear ver con detalle permite realizar zoom sin perder calidad.

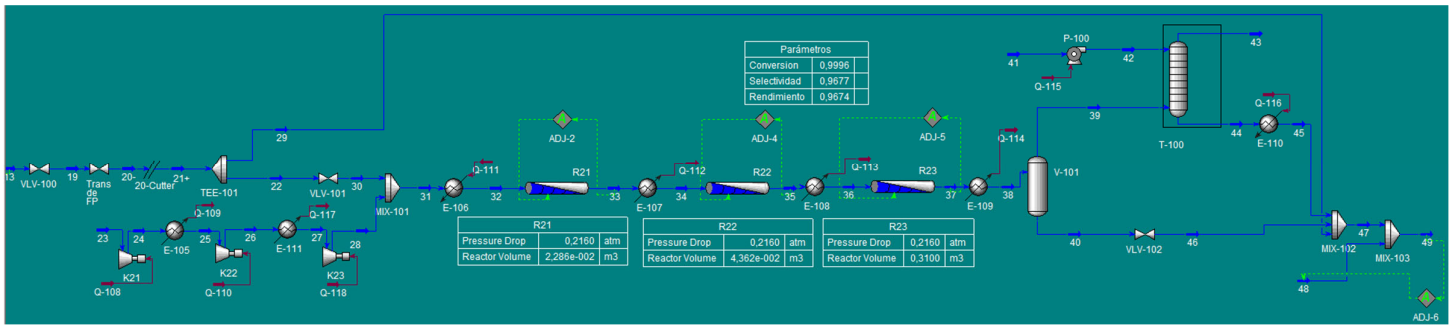


Figura 5.7.2.1. Esquema de Simulación del Segundo Sistema de Reacción.

Tabla 5.7.2.1. Balance de Corrientes del Segundo Sistema de Reacción (I)

	19 kmol/h	20 kmol/h	21 kmol/h	22 kmol/h	23 kmol/h	24 kmol/h	25 kmol/h	26 kmol/h	27 kmol/h
CO	0,46	0,46	0,46	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO_2	0,13	0,13	0,13	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H_2O	0,81	0,81	0,81	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H_2	0,19	0,19	0,19	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_3OH	56,03	56,03	56,03	46,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	0,00	0,00	0,00	0,00	133,33	133,33	133,33	133,33	133,33
HCHO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	0,04	0,04	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2	0,00	0,00	0,00	0,00	501,58	501,58	501,58	501,58	501,58
Total (kmol/h)	57,66	57,66	57,66	47,85	634,92	634,92	634,92	634,92	634,92
Total (kg/h)	1829,6	1829,6	1829,6	1518,6	18317,5	18317,5	18317,5	18317,5	18317,5
P (atm)	10,0	10,0	10,0	10,0	1,0	2,6	2,1	5,1	4,6
T (°C)	40	40	40	40	25	148	35	150	35
Frac Vap	0,011	0,011	0,011	0,011	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 5.7.2.2. Balance de Corrientes del Segundo Sistema de Reacción (II)

	28 kmol/h	29 kmol/h	30 kmol/h	31 kmol/h	32 kmol/h	33 kmol/h	34 kmol/h	35 kmol/h	36 kmol/h
CO	0,00	0,08	0,38	0,38	0,38	0,40	0,40	0,54	0,54
CO_2	0,00	0,02	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
H_2O	0,00	0,14	0,67	0,67	0,67	19,16	19,16	37,67	37,67
H_2	0,00	0,03	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CH_3OH	0,00	9,53	46,51	46,51	46,51	28,04	28,04	9,67	9,67
O_2	133,33	0,00	0,00	133,33	133,33	124,09	124,09	114,84	114,84
HCHO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,44	18,44	36,68	36,68
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	0,00	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
N_2	501,58	0,00	0,00	501,58	501,58	501,58	501,58	501,58	501,58
Total (kmol/h)	634,92	9,80	47,85	682,77	682,77	692,02	692,02	701,27	701,27
Total (kg/h)	18317,5	311,0	1518,6	19836,1	19836,1	19836,1	19836,1	19836,1	19836,1
P (atm)	7,0	10,0	7,0	7,0	6,5	6,3	5,8	5,6	5,1
T (°C)	88	40	40	35	282	406	282	407	282
Frac Vap	1,000	0,011	0,012	0,972	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 5.7.2.3. Balance de Corrientes del Segundo Sistema de Reacción (III)

	37 kmol/h	38 kmol/h	39 kmol/h	40 kmol/h	41 kmol/h	42 kmol/h	43 kmol/h	44 kmol/h	45 kmol/h
CO	1,88	1,88	1,88	0,00	0,00	0,00	1,88	0,00	0,00
CO_2	0,11	0,11	0,11	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00
H_2O	48,66	48,66	3,64	45,03	57,84	57,84	17,16	44,32	44,32
H_2	0,15	0,15	0,15	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00
CH_3OH	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
O_2	109,34	109,34	109,33	0,01	0,00	0,00	109,32	0,01	0,01
HCHO	44,99	44,99	33,70	11,29	0,00	0,00	0,00	33,70	33,70
DME	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
N_2	501,58	501,58	501,56	0,02	0,00	0,00	501,53	0,03	0,03
Total (kmol/h)	706,77	706,77	650,42	56,35	57,84	57,84	630,18	78,07	78,07
Total (kg/h)	19836,1	19836,1	18684,9	1151,2	1042,0	1042,0	17915,1	1811,8	1811,8
P (atm)	4,9	4,4	4,4	4,4	1,0	3,8	3,8	3,9	3,4
T (°C)	361	35	35	35	25	25	46	-6	25
Frac Vap	1,000	0,920	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000

Tabla 5.7.2.4. Balance de Corrientes del Segundo Sistema de Reacción (IV)

	46 kmol/h	47 kmol/h	48 kmol/h	49 kmol/h
CO	0,00	0,08	0,00	0,08
CO_2	0,00	0,02	0,00	0,02
H_2O	45,03	89,48	20,64	110,13
H_2	0,00	0,03	0,00	0,03
CH_3OH	0,00	9,54	0,00	9,54
O_2	0,01	0,02	0,00	0,02
HCHO	11,29	44,99	0,00	44,99
DME	0,00	0,00	0,00	0,00
DMM	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_4	0,00	0,01	0,00	0,01
N_2	0,02	0,06	0,00	0,06
Total (kmol/h)	56,35	144,22	20,64	164,87
Total (kg/h)	1151,2	3274,0	371,9	3645,9
P (atm)	1,2	1,2	1,0	1,0
T (°C)	35	30	25	29
Frac Vap	0,001	0,004	0,000	0,002

De donde se extraen los siguientes datos significativos:

Parámetro	Valor TP1	Valor Recalculado *(a)*
Cantidad de Int. de Calor	2	2
Conversión	99,3%	99,9%
Selectividad	97,8%	98,77%
Masa de Catalizador	1140 kg	273 kg
Formalina potencial desechada	73 kg/hr	0 kg/h
VAN	U$D 57.257.808	U$D 61.585.635
Potencia Hidráulica del Compresor K-21	1059 HP	858 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-22	629 HP	805 HP
Potencia Hidráulica del Compresor K-23	N/A	370 HP
Producción anual de Formalina	30.456 Tn/año	31.938 Tn/año

(a) Valores obtenidos a partir de los resultados de simulación.

De donde se muestra el error de cálculo en el balance de masa global:

$$m_{23} + m_{21} + m_{41} + m_{48} - m_{43} - m_{49} =$$

$$1042\,\frac{kg}{h} + 18317{,}5\,\frac{kg}{h} + 1829{,}6\,\frac{kg}{h} + 371{,}9\,\frac{kg}{h} - 17915{,}1\,\frac{kg}{h} - 3645{,}9\,\frac{kg}{h} = 0\,\frac{kg}{h}$$

Por otra parte, la composición másica de la corriente de venta será:

Tabla 5.7.2.5. Composición de corriente de venta.

% Masa	**Corriente 49 %**
CO	0,06
CO_2	0,03
H_2O	54,42
H_2	0,00
CH_3OH	8,39
O_2	0,01
HCHO	37,05
DME	0,00
DMM	0,00
CH_4	0,00
N_2	0,04
Total (kg/h)	3645,9
Total (Tn/año)	31938,08

Según la cantidad de metanol disuelta se admite la siguiente temperatura de almacenamiento:

$$T_{Alm\,Mín} = 14{,}5\,°C \approx 15\,°C$$

Se presenta también el resumen del *Simulation Balance Tool*, con la explicación del error en el cálculo energético debido a la torre de absorción.

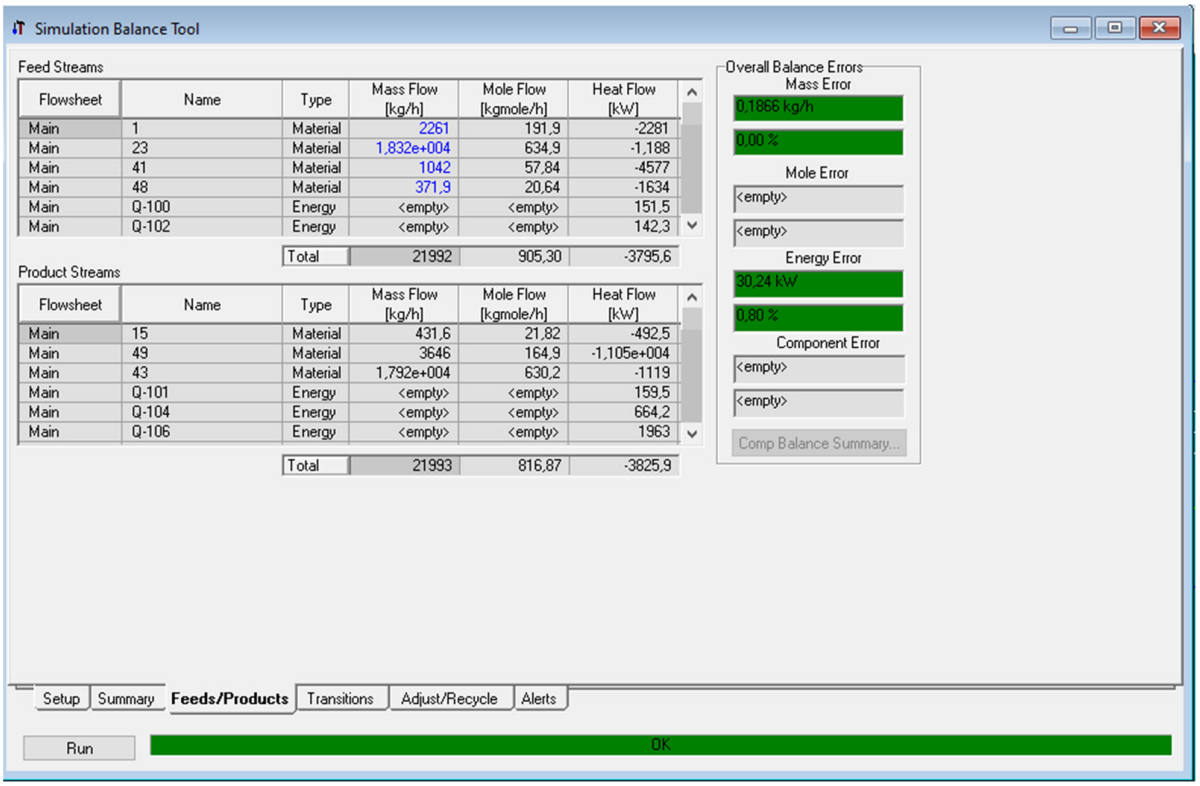


Figura 5.7.2.2. Errores de Simulación Globales

Se remarca que el error menor al 0,0% del balance de masa proviene de la corriente iteradora (*Recycle*) y el del balance de energía de la torre de absorción como se menciona anteriormente.

6 CONCLUSIONES

A partir de la información mostrada y del resumen de los resultados de simulación se obtienen condiciones operativas tanto para las etapas de compresión como para el diseño de los equipos de separación. Se muestra a continuación las condiciones operativas de cada sistema de reacción en base a lo mencionado en el documento.

6.1 Primer Sistema de Reacción

Tabla 6.1.1 Resumen de Conclusiones del Primer Sistema de Reacción.

Parámetro	Valor
Etapas de compresión de alimentación	2
Presión en ingreso a reactor	70 atm
Caída de presión en intercambiadores de calor	0,5 atm/intercambiador
Temperatura de ingreso al reactor	201.9 C
Temperatura máxima admitida	287 C
Condiciones de Flash	40 C / 61,7 atm
Fracción de Purga	3%
Producción neta de metanol	56 kgmol/h

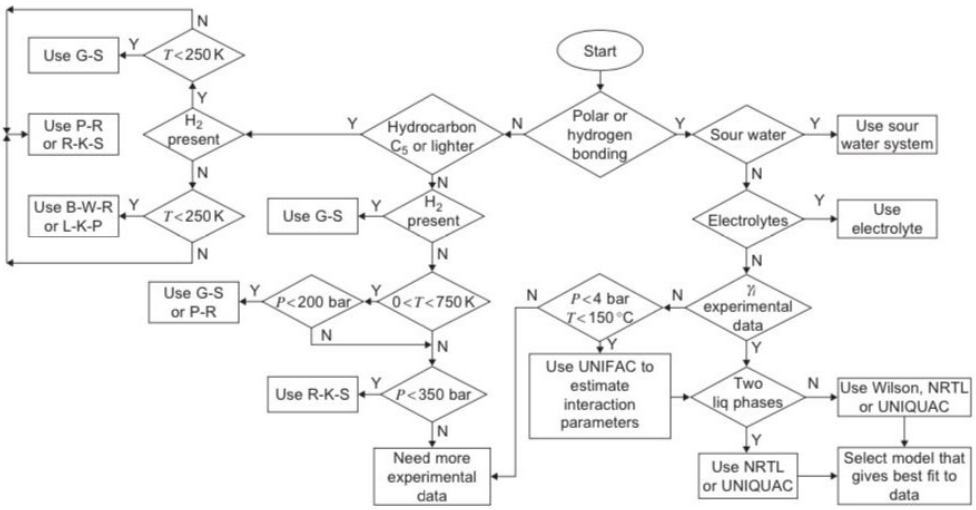
6.2 Segundo Sistema de Reacción

Tabla 6.2.1. Resumen de Conclusiones del Primer Sistema de Reacción.

Parámetro	Valor
Etapas de compresión de alimentación	3
Presión en ingreso a reactor	6,5 atm
Caída de presión en intercambiadores de calor	0,5 atm/intercambiador
Temperatura de ingreso al reactor	282 C
Temperatura máxima admitida	406 C
Condiciones de Flash	35 C / 4,35 atm
Fracción de Purga	100% (reciclo abierto)
Etapas de Torre de Absorción	40
Producción neta de formalina	31.938 Tn/año
Temperatura mínima de almacenamiento	15 C

7 ANEXO DE INFORMACIÓN

7.1 Árbol de decisión de paquete termodinámico



7.2 Constantes de Antoine utilizadas

Compuesto	A	B	C
Metanol	16.5725	-3626.55	-34.29
Agua	16.2886	-3816.44	-46.13

Donde la presión de vapor se calcula según:

$$\ln(Pv) = A + \frac{B}{T(K) + C}$$

7.3 Captura del Regression Enviroment del Simulador

Fluid Phase Data Set: FluidPhase1 : DataSet1

Type: TX

Basis: Mole Fraction

Optimization Information

Objective Function: BubbleTemp

Weight: 1

Active ☑

Fluid Pkg: Basis-1

Property Pkg: UNIQUAC - SRK

Experimental Data:

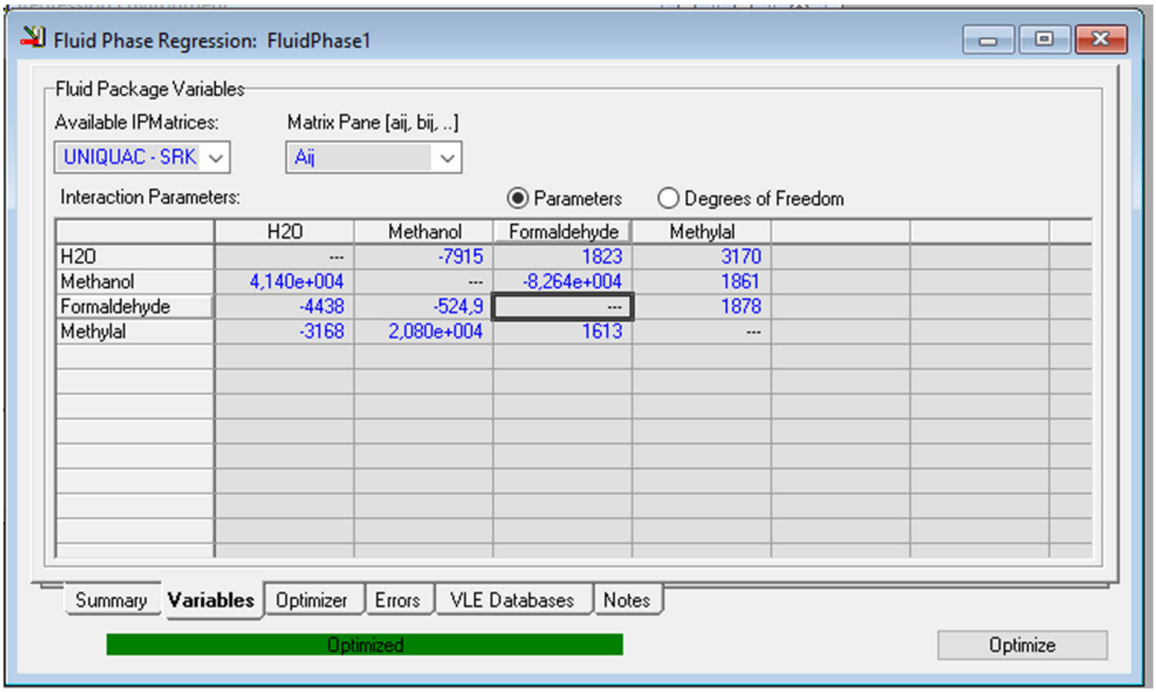
Number	Point Weight	Exp Press	Exp Temp	X_H2O	X_Methanol	X_Formaldehyd	X_Methylal
1,000	1,000	1,013	318,1	0,438000	0,108000	0,067000	0,387000
2,000	1,000	1,013	318,4	0,467000	0,110000	0,074000	0,349000
3,000	1,000	1,013	331,3	0,646000	0,154000	0,139000	0,061000
4,000	1,000	1,013	332,4	0,813000	0,068000	0,083000	0,036000
5,000	1,000	1,013	334,8	0,638000	0,135000	0,185000	0,042000
6,000	1,000	1,013	336,2	0,643000	0,151000	0,161000	0,045000
7,000	1,000	1,013	337,7	0,842000	0,091000	0,040000	0,027000
8,000	1,000	1,013	339,2	0,610000	0,161000	0,190000	0,039000
9,000	1,000	1,013	339,5	0,561000	0,238000	0,159000	0,042000
10,00	1,000	1,013	339,9	0,669000	0,156000	0,143000	0,032000
11,00	1,000	1,013	342,4	0,834000	0,097000	0,050000	0,019000
12,00	1,000	1,013	342,6	0,653000	0,139000	0,184000	0,024000
13,00	1,000	1,013	342,8	0,703000	0,111000	0,163000	0,023000
14,00	1,000	1,013	342,9	0,697000	0,137000	0,142000	0,024000
15,00	1,000	1,013	343,1	0,754000	0,091000	0,137000	0,018000
16,00	1,000	1,013	343,8	0,847000	0,087000	0,049000	0,017000
17,00	1,000	1,013	346,1	0,798000	0,091000	0,095000	0,016000
18,00	1,000	1,013	346,7	0,605000	0,212000	0,162000	0,021000
19,00	1,000	1,013	346,7	0,538000	0,283000	0,158000	0,021000
20,00	1,000	1,013	346,7	0,774000	0,077000	0,135000	0,014000
21,00	1,000	1,013	347,9	0,850000	0,083000	0,053000	0,014000
22,00	1,000	1,013	348,7	0,736000	0,127000	0,123000	0,014000
23,00	1,000	1,013	352,4	0,778000	0,109000	0,093000	0,020000
24,00	1,000	1,013	353,8	0,572000	0,228000	0,189000	0,011000
25,00	1,000	1,013	354,4	0,772000	0,103000	0,116000	0,009000
26,00	1,000	1,013	355,6	0,780000	0,097000	0,117000	0,006000
27,00	1,000	1,013	355,7	0,581000	0,262000	0,152000	0,005000
28,00	1,000	1,013	357,1	0,638000	0,174000	0,182000	0,006000
29,00	1,000	1,013	358,3	0,771000	0,103000	0,122000	0,004000
30,00	1,000	1,013	358,6	0,678000	0,138000	0,179000	0,005000
31,00	1,000	1,013	360,0	0,868000	0,069000	0,059000	0,004000
32,00	1,000	1,013	360,3	0,644000	0,161000	0,192000	0,003000
33,00	1,000	1,013	360,3	0,875000	0,060000	0,061000	0,004000
34,00	1,000	1,013	360,6	0,742000	0,114000	0,141000	0,003000
35,00	1,000	1,013	361,8	0,711000	0,135000	0,151000	0,003000
36,00	1,000	1,013	362,6	0,872000	0,049000	0,078000	0,001000
37,00	1,000	1,013	363,0	0,683000	0,160000	0,157000	0,000000
38,00	1,000	1,013	363,4	0,874000	0,043000	0,080000	0,003000
39,00	1,000	1,013	364,0	0,679000	0,151000	0,169000	0,001000
40,00	1,000	1,013	366,7	0,839000	0,069000	0,092000	0,000000

Write To D:\Archivos de p

Basic Data | Statistical Data | Errors | Error Propagation | Notes

Calculated OK

Calculate Error



	H2O	Methanol	Formaldehyde	Methylal
H2O	---	-7915	1823	3170
Methanol	4,140e+004	---	-8,264e+004	1861
Formaldehyde	-4438	-524,9	---	1878
Methylal	-3168	2,080e+004	1613	---

7.4 Curva T-X Cuaternaria Metanol, Formaldehido, Methylal y Agua, Shan et. Al.

T	X Form	X MeOH	X Methylal	X H2O
K	-	-	-	-
318,1	0,067	0,108	0,387	0,438
318,4	0,074	0,11	0,349	0,467
331,3	0,139	0,154	0,061	0,646
332,4	0,083	0,068	0,036	0,813
334,8	0,185	0,135	0,042	0,638
336,2	0,161	0,151	0,045	0,643
337,7	0,04	0,091	0,027	0,842
339,2	0,19	0,161	0,039	0,61
339,5	0,159	0,238	0,042	0,561
339,9	0,143	0,156	0,032	0,669
342,4	0,05	0,097	0,019	0,834
342,6	0,184	0,139	0,024	0,653
342,8	0,163	0,111	0,023	0,703
342,9	0,142	0,137	0,024	0,697
343,1	0,137	0,091	0,018	0,754
343,8	0,049	0,087	0,017	0,847
346,1	0,095	0,091	0,016	0,798
346,7	0,162	0,212	0,021	0,605
346,7	0,158	0,283	0,021	0,538
346,7	0,135	0,077	0,014	0,774
347,9	0,053	0,083	0,014	0,85
348,7	0,123	0,127	0,014	0,736
352,4	0,093	0,109	0,02	0,778
353,8	0,189	0,228	0,011	0,572
354,4	0,116	0,103	0,009	0,772
355,6	0,117	0,097	0,006	0,78
355,7	0,152	0,262	0,005	0,581
357,1	0,182	0,174	0,006	0,638
358,3	0,122	0,103	0,004	0,771
358,6	0,179	0,138	0,005	0,678
360	0,059	0,069	0,004	0,868
360,3	0,192	0,161	0,003	0,644
360,3	0,061	0,06	0,004	0,875
360,6	0,141	0,114	0,003	0,742
361,8	0,151	0,135	0,003	0,711
362,6	0,078	0,049	0,001	0,872
363	0,157	0,16	0	0,683
363,4	0,08	0,043	0,003	0,874
364	0,169	0,151	0,001	0,679
366,7	0,092	0,069	0	0,839

7.5 Coeficientes Binarios de Actividad aij para Modelar el Segundo Sistema de Reacción

	CO	CO2	H2O	Hydrogen	Methanol	Oxygen	Formaldehyde	diM-Ether	Methylal	Methane	Nitrogen
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	-155,90	0,00	-1580,00	74,56	-497,84	0,00	0,00
Hydrogen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methanol	0,00	0,00	1094,00	0,00	0,00	0,00	-524,90	743,99	-174,25	0,00	0,00
Oxygen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Formaldehyde	0,00	0,00	1824,00	0,00	1246,00	0,00	0,00	0,00	1613,00	0,00	0,00
diM-Ether	0,00	0,00	86,95	0,00	-268,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylal	0,00	0,00	3171,00	0,00	1862,00	0,00	1879,00	-84,44	0,00	0,00	0,00
Methane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nitrogen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Los coeficientes son calculados mediante el Paper [18] considerando T=25 C.

7.6 Estimación del Beneficio Económico (o Potencial Económico) Según Douglas preliminar

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

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.

7.7 Costos y Valores de Mercado Asociados al Primer Sistema de Reacción

Tabla 7.2.1. Valores asociados al primer sistema

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

7.8 Determinación de Potencia y Costos de Compresión

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

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

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.
- η_C [adim], eficiencia adiabática del compresor, se asume 0,75.
- $r = \frac{Pout}{Pin}$ [adim], relación de compresión.

Se destaca que, para este documento la potencia se obtiene mediante el cálculo que provee el simulador, por lo que la expresión A-1 no es utilizada para realizar las estimaciones de potencia en este informe.

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.

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

$$C_p[U\$S](2013) = C_b[U\$S] * F_M * F_D \qquad \textbf{(A- 3)}$$

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:

$$C_p[U\$S](2018) = \frac{603}{567} C_p[U\$S](2013) \qquad \textbf{(A- 4)}$$

7.9 Estimación de Costos de Separador Flash

A partir de Seider et. Al.

El costo de separadores verticales flash (recipiente a presión) puede estimarse al 2013 mediante la siguiente expresión:

$$C_p[U\$S](2013) = F_M\ C_V + C_{PL} \qquad \textbf{(A- 5)}$$

De donde los parámetros C_V y C_{PL}dependen de la geometría y F_M del material del recipiente.

Se estiman los parámetros mencionados según:

Válida para $4.200 < W < 1.000.000\ lb$:

$$C_V = e^{(7.139\ +0{,}18255\ *\ln\ (W[lb])+0.02297*\ln(W[lb]))} \qquad \textbf{(A- 6)}$$

Válida para $3 < ID < 21\ ft$ y $12 < L < 40\ ft$ (donde la longitud es entre tangentes)

$$C_{PL} = 410\ (ID^{0.7396})(L^{0.70684}) \qquad \textbf{(A- 7)}$$

El peso para un recipiente de acero al carbono con cabezales semielípticos puede estimarse mediante:

$$W(lb) = \pi\ (ID + t)(L + 0{,}8\ ID)\ t\ \rho_{acero} \qquad \textbf{(A- 8)}$$

Donde se tiene que la densidad del acero es 0.284 lb/in^3 o 490 lb/ft^3. El espesor del recipiente se estima mediante la presión interna, un factor de máximo estrés admitido, otro de tipo de soldadura y el diámetro interno de este, según ASME:

$$t\ (in) = \frac{P_g(psig) * ID\ (in)}{2\ S(psi)E - 1.2\ P_g(psig)} \qquad \textbf{(A- 9)}$$

Para recipientes a presión el factor de materiales correspondiente al acero al carbono es de 1. Se calcula el costo llevado al 2018 mediante la misma conversión realizada en A-4.

Material of Construction	Material Factor [F_M in Eq. (16.52)]
Carbon steel	1.0
Low-alloy steel	1.2
Stainless steel 304	1.7
Stainless steel 316	2.1
Carpenter 20CB-3	3.2
Nickel-200	5.4
Monel-400	3.6
Inconel-600	3.9
Incoloy-825	3.7
Titanium	7.7

7.10 Estimación de Costos de Torre de Absorción

Para torres de absorción empacadas se tiene la siguiente expresión para estimar el costo de instalación:

$$C_p[U\$S](2013) = F_M\ C_V + C_{PL} + V_P\ C_{PK} + C_{DR} \qquad \textbf{(A- 10)}$$

Donde el primer término se refiere al costo de material del recipiente, calculado mediante:

Válida para $9.000 < W < 2.500.000\ lb$:

$$C_V = e^{(10.5449 - 0.4672\ * \ln(W[lb]) + 0.05482 * [\ln(W[lb]\ ]^2))} \qquad \textbf{(A- 6)}$$

Donde F_M es el factor de material.

El cálculo de C_{PL} (plataformas y escaleras) se estima mediante la expresión A-7.

El tercer término hace referencia al empaque. V_P es el volumen de empaque ocupado y C_{PK} el costo por unidad de volumen del empaque. Es posible obtener costos estimados de empaque mediante la siguiente tabla.

	Installed Cost ($/ft^3)				
Size	1 in.	1.5 in.	2 in.	3 in.	4 in.
Berl saddles					
Ceramic	50	40	32		
Raschig rings					
Carbon steel	50	50	30	30	
Stainless steel	150	116	80	80	
Ceramic	20	20	20	20	
Intalox saddles					
Ceramic	40	40	30	22	
Polypropylene	42		26	14	
Pall rings					
Carbon steel	56	42	36		
Stainless steel	160	130	100		
Polypropylene	50	30	20	18	
Cascade minirings					
Stainless steel	130	100	80	60	50
Ceramic	90		80	50	
Polypropylene	90		80	50	
Tellerettes					
Polyethylene	100				

Por último, C_{DR} se refiere al costo de redistribuidor de líquido estimado en 140 U$D/ft^2 aproximadamente donde se sugiere la instalación cada 20 ft de columna. El cálculo del parámetro es el costo por unidad de área transversal del redistribuidos multiplicado por el valor de área transversal.

7.11 Reacciones del Primer Sistema

Se tiene:

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$$

7.12 Reacciones del Segundo Sistema

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

$$HCHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + H_2O$$

$$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3 - O - CH_3 + H_2O$$

$$2CH_3OH + HCHO \leftrightarrow CH_2 - (O - CH_3)_2 + H_2O$$

$$CH_3 - O - CH_3 + O_2 \leftrightarrow 2HCHO + H_2O$$

7.13 Costos y Valores de Mercado Asociados al Segundo Sistema de Reacción

Tabla 7.6.1. Valores asociados al segundo sistema

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

7.14 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

7.15 Composiciones de fuentes de Oxígeno

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

Tabla 5.7.2.1. 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

7.16 Relación de Compresión en Compresores Centrífugos

A partir de *[17],* página 210 se muestra el siguiente gráfico de interés:

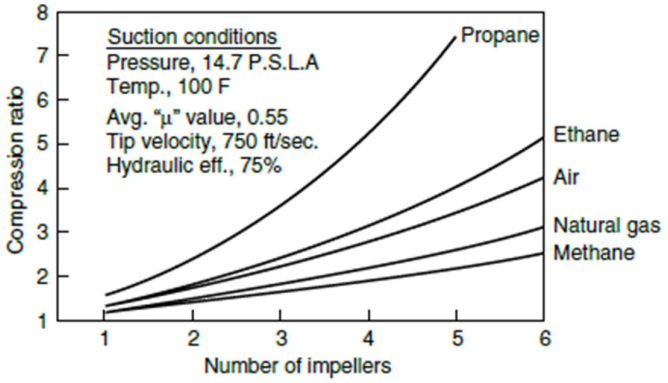
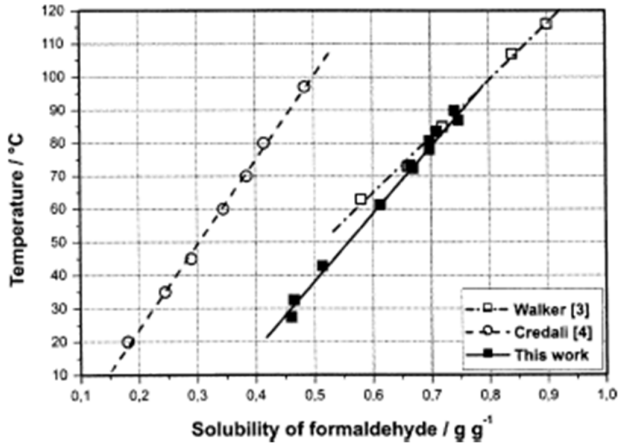


FIGURE 11.3 Compression ratio vs. number of impellers. *(Dresser-Rand Company, Olean, N.Y.)*

7.17 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^3 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:

$$T\ (°C) = 204.30\ S\left(\frac{g}{g\ sv}\right) - 64{,}07$$

Reacomodando:

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

Donde se observa que, si se extrapola a 20°C, S (kg/m^3) = 411 kg/m^3 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.