

2 Ej. No. 83



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

SELECCION Y DISEÑO PRELIMINAR  
DEL PROCESO PARA PRODUCIR  
FORMALDEHIDO A PARTIR DE METANOL

TESIS

Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO

Presenta

**FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ**

MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Índice

I) Introducción	x
II) Desarrollo Histórico de los Procesos	1
III) Características del Formaldehído	
.1) Propiedades Físicas	8
.2) Propiedades Químicas	13
.3) Soluciones Comerciales	20
.4) Usos	27
IV) Aspecto Económico	
.1) Producción y Consumo Nacional	42
.2) Precios de Formaldehído	48
.3) Consumo y Producción de Metanol	50
.4) Demanda Futura de Formaldehído	53
V) Procesos Existentes	
.1) Catalizador de Plata	60
.2) Catalizador de Fe - Mo	72
.3) A Partir de Hidrocarburos	80
.4) A Partir de DME	82
VI) Selección del Proceso	
.1) Selección de la Ruta Química	86
.2) Evaluación de Rutas Químicas Mediante Análisis Técnico	90
.3) Manejo de Productos y Reactivos	92
.4) Tecnología de Separación	95
.5) Selección del Proceso	98

VII)	Diseño de Proceso	
	.1) Bases de Diseño	103
	.2. Descripción del Proceso y Balance de Materia	110
	.3) Predimensionamiento del Equipo Mayor	112
	a) Compresor	113
	b) Vaporizador	118
	c) Cambiador Gas - Gas	127
	d) Reactor	129
	e) Generador de Vapor	136
	f) Absorbedores	137
	g) Destilación	148
	.4) Costo de Producción e Inversión	154
VIII)	Sistemas Básicos de Seguridad	159
IX)	Conclusiones	168
X)	Bibliografía	170
	Apendice	174
	Procesos Existentes (Diagramas de Flujo)	184

## INTRODUCCION

Para la instalación de una nueva planta química, es necesario conocer todas las alternativas posibles, tanto económica como técnicamente y así seleccionar la más adecuada a las necesidades requeridas. Esto se logra por medio de un estudio de los procesos existentes para la manufactura del producto y una evaluación del proyecto para tomar la mejor decisión en la elección de una alternativa.

En un país en desarrollo, se presentan las siguientes opciones para la obtención de tecnología:

- 1) Importar la tecnología y asesoramiento
- 2) Adaptar una de las tecnologías
- 3) El desarrollo de una tecnología propia

Con la situación que vive actualmente nuestro país, en la cual la obtención de divisas es difícil y la paridad del peso respecto al dólar es alta, lo más conveniente serían las opciones 2) y 3) que es el adaptar una tecnología a nuestras necesidades, a lo que necesite el país ó desarrollar una tecnología propia que nos permita cierta independencia del exterior con el objeto de evitar fuga de divisas que dañan la economía.

La desventaja que se presenta en estas opciones es que la inversión es cuantiosa y el factor tiempo es importante ya que debido a la inflación y devaluaciones de la moneda, los nuevos proyectos deberán ejecutarse a la brevedad posible para que en un determinado momento no queden detenidos. Se necesita desarrollar la infraestructura necesaria para poder tener tecnología propia en un futuro no lejano.

Podría pensarse en la segunda opción ya que se encuentran instaladas varias plantas, en el caso del formaldehído, en México.

Pero nos encontramos con el problema que las compañías son muy "celosas" de sus procesos y se niegan a dar cualquier tipo de información. La información encontrada en la literatura no entra en detalle en cuanto en condiciones de operación y de reacción por lo que se vuelve difícil adoptar una tecnología.

La tercera opción resulta la más recomendable pese a los inconvenientes que esta presenta; al aceptar esta opción, es necesario hacer un estudio previo de los procesos que cada firma ó compañía presenta para darnos una idea general de lo que existe e ir considerando cual es la tecnología adecuada a los requerimientos que se tienen.

Este trabajo no pretende ser un anteproyecto para la instalación mediata ó inmediata de una planta de formaldehído en México, sino que es un estudio sobre procesos disponibles y una secuencia de los pasos a seguir en el caso de que se quiera instalar una nueva planta productora de formaldehído.

Se presentan las características generales del producto, un estudio de mercado general, selección del proceso y diseño del mismo; no se presenta la evaluación económica del proyecto, sin embargo se tocarán algunos puntos tales como el costo de insumos, que de alguna manera fueron herramientas para tomar la decisión final, y el estudio de mercado que se consideró importante para el progreso en la secuencia de desarrollo del proyecto, pues si esta etapa no resulta satisfactoria, la idea se desecha ó se dan mejores alternativas.

Como complemento a lo anterior, se presentan las medidas básicas de seguridad que se deben seguir en cualquier planta productora de formaldehído, tratando de crear en el lector una conciencia respecto a los accidentes laborales que producen pérdidas materiales y humanas.

Toda la información presentada en este trabajo, se trató de que fuera verídica y actualizada con el objeto de hacer lo más real posible este estudio.

## OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

- 1) Dar la secuencia de pasos en el caso de una nueva planta industrial hasta llegar a un diseño preliminar del proceso.
- 2) En base al estudio del material, dar las bases para un criterio de selección.
- 3) Describir y analizar los procesos existentes en la producción de formaldehído.
- 4) Determinar los factores limitantes en cada uno de ellos.
- 5) Por medio de Técnicas de síntesis de procesos, elegir la opción más adecuada.

**CAPITULO II**  
**DESARROLLO HISTORICO**  
**DE LOS**  
**PROCESOS**

## II.1) A partir de Metanol.

En 1889 se patentó en Francia el primer proceso para la manufactura de formaldehído a partir de metanol. El método consistió en la descarga de vapores de metanol en forma de rocío en la boca de un tubo de cobre calentado exteriormente y empacado con coke 6 pedazos de mosaico; tanto el coke como el cobre servían como catalizadores. Este proceso no llegó a su aplicación industrial.

La firma de Mercklin & Lösekan comenzó en Alemania la manufactura comercial de formaldehído en 1889. Las dos terceras partes del tanque de reacción estaban provistas de varillas de cobre que se extendían hasta el metanol; entre las extremidades superiores de las varillas, se colocaba el catalizador que consistía de espirales de gasa de cobre. Se alimentaba aire dentro del aparato arrastrando vapores de metanol sobre el catalizador y los productos de reacción pasaban a un sistema de condensación y a varias torres lavadoras construidas de madera. Se producía formaldehído al 30%.

En 1910 se patenta en Alemania el uso de un catalizador de plata y se demuestra que los rendimientos obtenidos con catalizadores de plata son mucho mejores que los obtenidos catalizando con cobre.

Con el desarrollo de equipos de manufactura más grandes se hicieron grandes mejoras en los sistemas de vaporización del alcohol y en el sistema de absorción-lavado. Aparato de aluminio y otros materiales más durables reemplazaron los vidrios que se usaron inicialmente. También se hicieron mejoras en el control del calor desprendido por la reacción; las gasas de cobre empleadas se fundían y esto era un problema cuando se usaba grandes relaciones de aire-metanol por lo que se

usaron relaciones más bajas para lograr mantener al catalizador activo durante un mayor tiempo; el exceso de metanol tuvo que ser destilado del formaldehído.

La eficiencia del proceso dependía en gran parte, en mantener una relación óptima entre metanol y aire.

En los años subsecuentes se logró un progreso considerable debido al desarrollo de catalizadores más eficientes y se registraron numerosas patentes para catalizadores de plata con mejoras a los sistemas de recuperación de calor y destilación.

El proceso con catalizadores de óxido metálicos para la producción de formaldehído ha tenido en los últimos 25 años un gran desarrollo, habiéndose publicado numerosas investigaciones y registrado una gran cantidad de patentes.

El proceso de este tipo difiere del procedimiento clásico, en que se emplea un óxido de metal ó una mezcla de ellos; operan con una alimentación gaseosa de metanol con un gran exceso de aire y dan una solución con contenido muy bajo en metanol. Los catalizadores patentados para este tipo de proceso comienza desde 1921 con óxido de vanadio, sales u óxidos de vanadio mezclados con otros óxidos metálicos en 1932 mezclas de óxido de fierro y molibdeno en 1933 y mezclas de óxido de molibdeno y tungsteno en 1948.

Las patentes registradas desde 1955 hasta la fecha han sido principalmente en mejoras de la preparación, usos y recuperación de catalizadores basados en las mezclas de óxido de fierro y molibdeno.

Los rendimientos en la fabricación con catalizadores de óxido son mejores que con los catalizadores de plata y el mejor aprovechamiento

del metanol alimentado es una ventaja definitiva sobre todo en la obtención de soluciones con bajo contenido en metanol. Sin embargo, la inversión en grandes absorbedores, lavadoras y capacidad de condensación requerida así como el costo de bombeo en grandes cantidades de aire con una alimentación pobre en metanol contrabalancean los costos de ambos tipos de proceso.

## II.2) A partir de Hidrocarburos.

Un proceso comercial basado en la oxidación de metano puro fué desarrollado en Alemania y estaba en operación en 1947 y consistía en la oxidación en fase gaseosa del gas natural conteniendo 98% de metano con aire en presencia de 0.08% en volumen de ácido nítrico y tenía un rendimiento de 10%.

Los procesos industriales para la producción de formaldehído a partir de hidrocarburos que se han desarrollado en E.U.A. se han basado en la oxidación directa de hidrocarburos gaseosos con más de un átomo de carbono.

A fines de 1929, la Hanlon-Buchanan Co. se interesó en el desarrollo de un proceso para la utilización del propano y del butano que en aquel tiempo era producto de desperdicio en la industria de la gasolina natural. Esta industria no tenía equipos para estabilizar la gasolina, y los vapores del proceso conteniendo propano y butano eran venteados a la atmósfera. Para utilizar esta gran cantidad de desperdicios se instaló una planta piloto con el fin de desarrollar un proceso para la oxidación de estos hidrocarburos en productos oxigenados por medio de la oxidación con aire.

La Cia. Celanese Corp. se interesó en la oxidación de hidrocarburos y en 1941 instaló una planta piloto logrando construir su primera planta en 1943. La producción fué iniciando con la manufactura de acetaldehído, formaldehído y metanol.

El butano y el propano llegaban en forma líquida y eran almacenados en tanques a presión.

Podían procesarse cualquiera de los dos gases ó una mezcla de ambos.

Una mezcla de aire e hidrocarburos gaseoso era parcialmente oxidada, usando un exceso de hidrocarburo para facilitar el control de la reacción exotérmica. Los gases del reactor se enfriaban y se absorbían con agua, después de lo cual se llegaba a un separador, en donde el formaldehído diluído y una mezcla de alcoholes y cetonas salían como distintas fracciones.

El formaldehído era concentrado y purificado para lograr la solución con un grado de pureza requerida.

Celanese también patentó la oxidación de gasolina de 5 - 7 átomos de carbón pero nunca se aplicó al proceso; pero en 1950, propuso otro método de oxidación en el cual el propano y el butano experimentaban una reacción inicial con oxígeno en presencia de un diluyente inerte a 315 - 482°C seguido de una oxidación final con oxígeno puro a 482 - 676°C.

### II.3) A partir de Eter Metílico.

La Cía. Akita Petrochemical fué la que desarrolló industrialmente este proceso y construyó la primera en 1966 en Japón. Durante la producción de metanol se coproduce aproximadamente un 2% en peso (depende del proceso empleado) de éter metílico, el cual es separado por destilación; como plantas productoras de metanol son por lo general de gran tamaño, esta cantidad llega a ser muy grande, aunque parte su usa como materia prima para productos tales como sulfuro de dimetilo, aerosoles, etc. ; en algunas plantas se usa como combustible ó se ventea a la atmósfera.

Se habían publicado estudios acerca de la oxidación del éter dimetílico en los cuales una mezcla aire-éter conteniendo una concentración de éter metílico mayor a la del límite superior de explosión (18%) se oxidaban catalíticamente sobre cobre y plata; pero cuando Akita usó las condiciones anteriores, encontraron que los rendimientos del formaldehído eran bajos, aún usando otros catalizadores (pentóxido de Vanadio por ejemplo) pero los rendimientos siguieron siendo bajos por lo que se dedicaron a buscar un nuevo catalizador que diera un rendimiento alto, encontrandose que el trióxido de Tungstano ( $WO_3$ ) es un excelente catalizador para la reacción.

Quando una mezcla aire-éter, conteniendo una concentración menor que la del límite inferior de explosión (3.4%) es pasada a presión atmosférica con temperatura de 450-530°C sobre el catalizador de  $WO_3$  se llega a una conversión de 90-100% del éter con un rendimiento del formaldehído con respecto al éter alimentado entre 70 y 80%; como subproductos se obtienen CO,  $CO_2$  y algo de ácido fórmico.

Al estudiar varios metodos de preparaci3n de catalizadores se observ3 que el obtenido al mezclar  $WO_3$  con 10% de 3cido fosf3rico sobre un soporte de carburo de silicio 3 alfa alumina era lo suficientemente s3lida y con una actividad y selectividad adecuadas para un catalizador industrial. Este catalizador es envenenado por los metales alcalinos y compuestos de azufre y carbono.

CAPITULO III  
CARACTERISTICAS  
DEL  
FORMALDEHIDO

### III.1) Propiedades Físicas.

El formaldehído puro seco, es un gas incoloro de fuerte olor picante y extremadamente irritante a las mucosas de los ojos, nariz y garganta, aún en cantidades tan pequeñas como 20 p.p.m. Su fórmula química es  $\text{CH}_2 = \text{O}$  y su peso molecular es 30.02 cuyo porcentaje de elementos que lo componen es:

Carbón 39.99%, Hidrogeno 6.73% y Oxigeno 53.28%

El grupo carbonílico polarizado convierte a los aldehídos en sustancias polares, por lo que tienen puntos de ebullición más elevadas que los compuestos no polares de peso molecular comparable.

No son capaces, por sí mismos, de unirse intermolecularmente por medio de puentes de hidrogeno, puesto que solamente contienen hidrogeno unido al carbono; como consecuencia, sus puntos de ebullición son inferiores al de los alcoholes ó los ácidos carboxílicos comparables.

Los aldehídos inferiores son apreciablemente solubles en agua, probablemente por los puentes de hidrogeno que pueden establecerse entre moléculas de solvente y soluto; se alcanza la solubilidad límite para unos cinco carbonos. Los aldehídos son solubles en los solventes orgánicos corrientes.

El formaldehído tiende a polimerizarse, razón por la cual es únicamente transportado y vendido en forma de solución, con una concentración promedio de 37% en peso de formaldehído con un contenido de metanol suficiente para prevenir la precipitación del polímero durante el manejo y almacenamiento. El metanol actúa como estabilizador de la solución.

### III.1.a Acidez

Las soluciones de formaldehído puro son ligeramente acidas.

En general, el pH del formaldehído acuoso varía de 2.5 a 3.5 .

Se ha demostrado que esta acidez es debido a la presencia de trazas de ácido fórmico.

### III.1.b Apariencia

Las soluciones de formaldehído son claras e incoloras.

La opalescencia ó turbiedad en la solución es causada por la precipitación del polímero.

### III.1.c Puntos de Ebullición.

El punto de ebullición del agua tiene ligera variación por la disolución de formaldehído a concentraciones menores del 50% en peso.

El punto de ebullición es aproximadamente 100°C para una solución al 3% y comienza a bajar gradualmente a medida que se incrementa la concentración de formaldehído. Se registra un mínimo en el rango de concentraciones de 20 - 30%.

Después hay un incremento constante hasta llegar a una concentración de 80% para la cual la temperatura de ebullición es de 112.5°C. Estas variaciones pueden ser debidas al constante grado de sobrecalentamiento que se produce cuando el formaldehído se disuelve en agua.

Puntos de ebullición de formaldehído acuoso indicados por las temperaturas de equilibrio líquido-vapor.

Concentración (G. CH <sub>2</sub> O/ 100 g)	Temperaturas °C a 760 mm Hg.
0.0	100.0
5.0	99.70
10.0	99.41
15.0	99.40
20.0	99.10
25.0	99.10
30.0	99.10
35.0	99.11
40.0	99.13
45.0	99.18
50.0	99.42

El punto de congelación del agua es disminuido por el formaldehído. En el caso de soluciones diluidas, este descenso es causado por la disolución de hidratos y metilén glicol; a mayores concentraciones, el decremento es debido a la formación de polimeros hidratados.

#### III.1.d. Densidad

La densidad de soluciones de formaldehído puro es una simple relación lineal de la concentración de formaldehído.

La relación de densidad a contenido de formaldehído fué determinada por Auerbach y Barschall para soluciones preparadas por disolución de formaldehído gaseoso en agua destilada.

Los resultados del estudio se presenta en la siguiente tabla:

Densidad de Formaldehído Acuoso

Concentración de Formaldehído

Por ciento en peso gr CH <sub>2</sub> O/100 gr soln.	Por ciento en volumen g CH <sub>2</sub> O/100 ml soln.	Densidad a 18°C
2.23	2.24	1.0054
4.60	4.66	1.0126
10.74	11.08	1.0311
13.59	14.15	1.0410
18.82	19.89	1.0568
23.73	25.44	1.0719
27.80	30.17	1.0853
34.11	37.72	1.1057
37.53	41.87	1.1158

La densidad de soluciones de formaldehído en el rango de 18°C puede ser calculado con la siguiente formula:

$$D = 1.000 + 3 \left( \frac{W}{100} \right)$$

donde W es el equivalente a la concentración en por ciento en peso.

III.1.c Calor de Formación.

El calor de formación de la solución de formaldehído acuoso es equivalente al calor de formación del formaldehído gaseoso anhidro más su calor de solución en agua. El valor más aceptable para el calor de formación del formaldehído gaseoso es  $-28 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$  a 25°C. El calor de solución del formaldehído gas en agua es independiente de la concentración y tiene un valor de  $-15 \text{ Kcal/mol}$  a 25°C por lo que el calor de formación total es  $-43 \text{ Kcal/mol CH}_2\text{O}$ .

### III.1.f Precipitación del Polímero.

Las soluciones de formaldehído puro que contienen alrededor de 30% de formaldehído, permanecen claras e incoloras cuando se almacenan a temperatura ambiente. Los que tienen más del 30% de formaldehído, gradualmente se enturbian y el polímero precipita; para evitar que esto ocurra, se debe elevar la temperatura de almacenamiento. Por ejemplo, una solución al 37% puede ser mantenida a una temperatura de 37°C aproximadamente, para evitar que el polímero precipite, cuando la solución no contiene estabilizador.

### III.1.g Tensión Superficial.

La tensión superficial de una solución de formaldehído al 0.75% en peso (0.25 N) es aproximadamente igual a la del agua. A 20°C, el valor es de 73 dinas/cm.

### III.2) Propiedades Químicas.

Los aldehídos son sustancias de fórmula general RCHO, contienen al grupo carbonilo C=O que es el que determina la química de los aldehídos.

El formaldehído tiene la siguiente sinonimia:

Metanal, oximetileno, oximetano, aldehído fórmico ó aldehído metílico.

#### III.2.a Métodos Comerciales de Obtención de Formaldehído.

Se forma por combustión incompleta de muchas sustancias orgánicas; está presente en el humo del carbón y la madera y se encuentra en pequeñas partes en la atmósfera, sobre todo en las grandes ciudades.

En la actualidad, el formaldehído es producido principalmente a partir de metanol y solo una pequeña parte se produce por la oxidación directa de los gases de hidrocarburos.

#### Producción de Formaldehído a Partir de Metanol.

Estos procesos fueron los que se desarrollaron primero y continúan siendo la mayor fuente de formaldehído comercial.

En general se llevan a cabo pasando una mezcla de vapores de metanol y aire caliente sobre un lecho catalítico fijo caliente a presión atmosférica y posteriormente la absorción de gases con agua para obtener la solución acuosa del formaldehído.

La formación de formaldehído a partir de metanol y aire se lleva a cabo por medio de las siguientes reacciones:



El mecanismo de la reacción 1 se acepta cuando se usa catalizador de óxidos metálicos; para la reacción 2, es aceptado cuando se utiliza catalizador metálico.

También puede ocurrir la combinación de ambas reacciones.

Producción de Formaldehído por Oxidación Directa de Gases de Hidrocarburos.

La reacción del gas de hidrocarburos con aire ó bien oxígeno, seguidos por un enfriamiento repentino y condensación de los productos, generalmente por lavado con agua nos da una solución cruda, la cual deberá ser refinada para separar el formaldehído de los otros productos ya que este no es el producto principal en la mayor parte de dichos procesos petroquímicos.

Las reacciones son las siguientes:

- a)  $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- b)  $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- c)  $\text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
- d)  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- e)  $\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Las principales dificultades radican en controlar la reacción de oxidación c).

Los gases de hidrocarburos mayores pueden ser oxidados a temperaturas mucho menores que el metano y velocidades más favorables de reacción pueden ser obtenidas a temperaturas a las cuales los aldehídos pueden ser aislados sin pérdidas cuantiosas debidas a la descomposición.

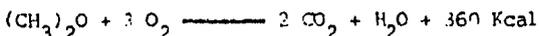
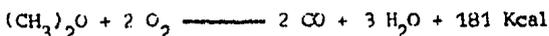
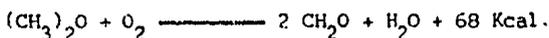
Los procesos que han tenido mayor uso comercial son los basados en LPG que básicamente es propano y butano.

Producción de Formaldehído a Partir de Eter Dimetilico.

El proceso se lleva a cabo en fase gaseosa oxidando el éter dimetilico con aire y posteriormente absorbiendo en agua el formaldehído.

Debido a lo exotérmico del proceso es posible usar este calor para generar vapor.

La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



Debido a lo exotérmico de la reacción, el diseño del reactor debe hacerse de tal manera que el calor de reacción sea fácilmente removible por lo que se recomienda un reactor multitubular. Haciendo una clasificación, los procesos industriales en orden de importancia son:

- 1) A partir de metanol
- 2) A partir de hidrocarburos
- 3) A partir de eter dimetilico.

### III.2.b Estructura Química.

Analizando la estructura de un aldehído, se puede observar que su carbono esta unido a tres atomos por medio de enlaces ; puesto que estos emplean orbitas  $\text{SP}^2$ , se hallan en un plano y separados entre sí en  $120^\circ$ . El orbital P restante del carbono traslapa uno P del oxigeno para formar un enlace  $\pi$ , por lo que el carbono y el oxigeno están unidos por medio de un doble enlace. El oxigeno, el carbonilo y los dos atomos que están directamente enlazados a este, se encuentran en un plano.

Debido a la electronegatividad del oxigeno, los electrones  $\pi$  móviles son fuertemente atraídos por lo que el carbonilo resulta más deficiente en electrones mientras que el oxigeno queda rico en ellos. Como es plano, la parte de la molecula que lo contiene queda abierta al ataque en dirección perpendicular al plano del grupo por lo que este grupo polarizado será bastante reactivo.

El grupo carbonilo es el que determina la química de los aldehídos.

Este grupo carbonilo es susceptible al ataque de reactivos nucleofílicos, ricos en electrones. La reacción típica de los aldehídos es la adición nucleofílica.



### III.2.c Estabilidad Química y Descomposición.

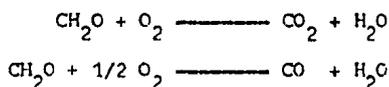
Se ha encontrado que el metanol y el monóxido de carbono son los productos de una lenta reacción de descomposición en el rango de 150 - 350°C. A altas temperaturas, el formaldehído se descompone exclusivamente a hidrógeno y monóxido de carbono:  $\text{CH}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ .

El equilibrio involucrado en esta reacción puede ser considerado casi irreversible bajo condiciones ordinarias ya que la rapidez de reacción es infinitamente baja a temperaturas menores de 300°C.

Oxidación.— Los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos ya que tienen un átomo de hidrógeno unido al carbono carbonílico que es sustraído durante la reacción, ya sea como protón ó como átomo. Bajo condiciones en estado gaseoso ó disuelto, el formaldehído puede ser convertido a ácido fórmico:



En condiciones más drásticas puede pasar a dióxido de carbono y agua:



Se ha demostrado que la rapidez de oxidación es altamente dependiente de la concentración de formaldehído pero independiente de la concentración de oxígeno.

Reducción.- Los aldehídos pueden reducirse a alcoholes primarios por hidrogenación catalítica ó bien empleando agentes reductores químicos.

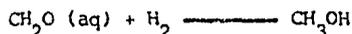
Por reducción, el formaldehído es convertido a metanol:



Las relaciones de equilibrio del formaldehído, hidrogeno y metanol deben ser estudiadas ó analizadas tomándose en cuenta la reacción inversa, la deshidrogenación del metanol.

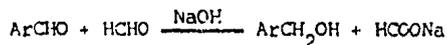
Reacción de Cannizzaro.- Al ser expuestos a la acción de álcali concentrado, los aldehídos que carecen de hidrogeno  $\alpha$  sufren una auto-oxidoreducción para dar una mezcla de un alcohol y una sal de un ácido carboxílico. El formaldehído no tiene hidrogeno  $\alpha$ .

Esta reacción se efectúa cuando se deja el aldehído a temperatura ambiente en hidroxido acuoso ó alcoholico concentrado.



El mecanismo de reacción envuelve la liberación de hidrogeno, el cual reduce el formaldehído no reaccionado a metanol.

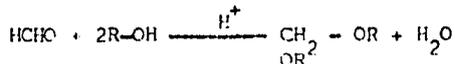
Una mezcla de dos aldehídos sometidos a la reacción de Cannizzaro generalmente da todos los productos posibles. Si uno de ellos es formaldehído, la reacción genera casi exclusivamente formiato de sodio y el alcohol correspondiente al otro aldehído:



Esta tendencia del formaldehído a la oxidación permite que la reacción de Cannizzaro cruzada sea una util herramienta de síntesis.

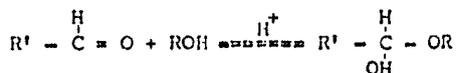
### Adición de Alcoholes. Formación de Acetales.

Los alcoholes se adicionan al grupo carbonílico de los aldehídos en presencia de ácidos anhidros para generar acetales:



La reacción se efectúa, abandonando al aldehído con un exceso del alcohol anhidro y un poco de ácido anhidro.

En solución alcohólica, el aldehído se encuentra en equilibrio con un compuesto llamado hemiacetal:

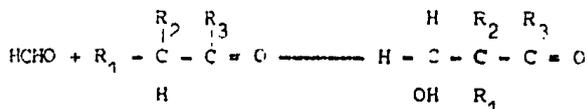


se forma un hemiacetal por adición de la molécula alcohólica nucleofílica al grupo carbonilo; es tanto un éter como un alcohol.

En presencia de ácido el hemiacetal, actuando como un alcohol, reacciona con más solvente alcohólico para formar el acetal, que es un éter.

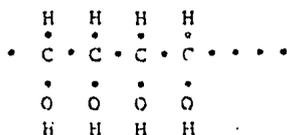
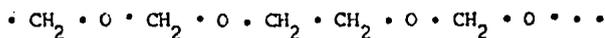
Condensación Aldol.— Bajo la influencia de una base ó un ácido diluido, dos moléculas de un aldehído pueden cambiarse para formar un  $\beta$ -hidroxialdehído.

Si el aldehído no contiene hidrógeno  $\alpha$ , una condensación aldol simple no se lleva a cabo. El formaldehído no posee hidrógeno  $\alpha$  pero la condensación aldol se puede efectuar si se hace reaccionar con un aldehído superior:



Polimerización.— La formación de polímero es una de las características de la molécula de formaldehído.

Fundamentalmente, dos tipos diferentes de polímeros son posibles:



Estos dos tipos son conocidos como "polimeros de formaldehído" pero principalmente se refiere al primer polimero que genericamente es llamado polioximetileno. Estos son polimeros reversibles y reaccionan químicamente como formas sólidas del formaldehído.

Los polimeros representativos del segundo tipo son encontrados en los polihidroxialdehídos. Son irreversibles y los hexosas son aparentemente los componentes más grandes de este grupo. Las reacciones usadas para la formación de estos polimeros son el resultado de condensaciones aldol y reacciones del formaldehído.

### III.3) Soluciones Comerciales de Formaldehído.

Respecto a soluciones comerciales de formaldehído, la más conocida y usada es la de 37% en peso de formaldehído, conteniendo metanol como estabilizador en una concentración de 1 - 7% en peso. A continuación, se presenta las características generales de soluciones de formaldehído a diferentes concentraciones incluyendo la de 37% en peso.

III.3.a Especificaciones y Pureza.- Es una solución clara, incolora y con olor característico. Impurezas organicas son inexistentes en esta solución, unicamente se tienen trazas de metales como Aluminio (3ppm. max.) y Cobre (1ppm. max.). Sin embargo, soluciones que son almacenadas por largo tiempo pueden desarrollar cantidades apreciables de metilol. Para especificaciones comerciales, la cantidad de ácido formico permitido es de un 0.2% y total de solidos de 50 ppm. como maximo.

A continuación se presentan las especificaciones más importantes para soluciones comerciales de formaldehído al 37% .

	<u>U.S.P</u>	<u>Bajo en Metanol</u>
CH <sub>2</sub> O contenido (%)	37.0 - 37.5	37.0 - 37.5
Contenido CH <sub>3</sub> OH (%)	6.0 - 15.0	0.3 - 1.5
Acidez (% HCOOH)	0.01 - 0.03	0.01 - 0.05
Fierro (ppm)	0.5 - 0.8 max.	0.5 - 0.8 max.
Calor (A.P.H.A.)	5 - 10 max.	5 - 10 max.
pH	2.8 - 4.0	2.8 - 4.0

Soluciones de formaldehído en N- propanol, N- butanol e isopropanol son usados comercialmente en casos especiales en los cuales la presencia de un alcohol es deseable y bajas concentraciones de agua son permitidos.

En general, estas soluciones contienen menos de 0.05% de ácido fórmico y 0.5 ppm. de fierro.

La concentración de metanol en soluciones de formaldehído, se varía de acuerdo a los cambios de temperatura a los que el producto estará expuesto.

Las principales propiedades físicas de las soluciones acuosas de formaldehído estabilizados con metanol se presentan en la tabla N<sup>o</sup> I.  
Apendice.

III.3.b Densidad.-- La densidad de las soluciones comerciales de formaldehído varía con el contenido de metanol y la temperatura.

La influencia del contenido de metanol sobre la densidad para una solución al 37% de formaldehído se presenta a continuación:

<u>% Metanol</u>	<u>Densidad (18°C)</u>
0	1.1128
5	1.1009
10	1.0890
15	1.0764
20	1.0639

Se puede apreciar que las variaciones para los distintos porcentajes son altos y en el apéndice A se presenta la tabla No. II en la cual se sigue la variación de los porcentajes de metanol desde 0 - 20% en metanol y de 36.8 - 37.6% de formaldehído a 25°C (la variación de los porcentajes es decimal, con mayor detalle).

### III.3.c Almacenamiento de Formaldehído Comercial.

Los principales cambios que pueden efectuarse en el almacenamiento son:

- a) Polimerización y precipitación del polímero
- b) Reacción de cannizzaro, involucrando la oxidación de una molécula de formaldehído a ácido formico y reducción de otra a metanol.
- c) Formación de metilol:  $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) Oxidación a ácido formico.
- e) Condensación a hidroxialdehído.

Los cambios mencionados son en detrimento de la calidad del producto pero pueden ser minimizados por un adecuado mantenimiento y almacenamiento.

Esta minimización se logra con la temperatura de almacenamiento adecuado a la concentración de formaldehído y metanol y con materiales de construcción prácticamente libres de corrosión, que es producida por el ácido formico. Bajas temperaturas favorecen la precipitación del polímero y altas temperaturas aceleran la pérdida química del formaldehído por medio de las reacciones anteriores. Además que el uso de materiales inadecuados para los tanques de almacenamiento tiene como consecuencia la contaminación con materiales extraños, de los cuales, algunos catalizan reacciones secundarias indeseables.

Los factores que influyen en la precipitación del polímero en soluciones de formaldehído son:

- 1) Concentración de formol.
- 2) pH
- 3) Concentración y tipo de estabilizadores.
- 4) Conjugación de los puntos anteriores a través del tiempo.

### III.3.d Estabilizadores.

Hay dos tipos de estabilizadores usados comercialmente:

- 1) Estabilizadores convencionales ó "inhibidores" como el metanol, el cual se combina con el formaldehído disuelto para formar compuestos de alta solubilidad y bajo peso molecular.
- 2) Estabilizadores, los cuales aparecen para inhibir las reacciones de condensación, "dirigen" la precipitación del polímero ó retrasan el mecanismo de cristalización ó precipitación del polímero.

El propósito de los estabilizadores es reducir la concentración de formaldehído disuelto. Estos dos tipos de estabilizadores se pueden usar juntos ó separadamente.

La precipitación del polímero puede ser prevenida manteniendo la solución arriba de la temperatura mínima a la cual la precipitación se lleva a cabo. Esta temperatura es función de la concentración de formaldehído así como el tipo y concentración de estabilizador que este presente y con esto poder predecir las condiciones de almacenamiento óptimos para la solución de formaldehído.

Las temperaturas mínimas para la prevención de la precipitación del polímero para soluciones inestabilizadas y soluciones conteniendo metanol como estabilizador para periodos de uno o tres meses son mostrados en la siguiente tabla:

<u>Concentración</u> <u>de formaldehído (%)</u>	<u>Concentración</u> <u>de metanol (%)</u>	<u>Temperatura</u>	
		<u>(°C)</u>	<u>(°F)</u>
30	-	7	45
37	1	35	95
37	7	21	70
37	10	7	45
37	12	6	43
45	1	55	131
50	1	65	149

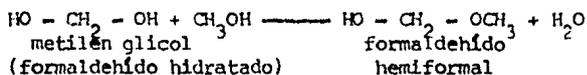
Las temperaturas aproximadas a las cuales el polímero precipita en solución después de una exposición de 24 hrs. son:

<u>Concentración</u> <u>de metanol (%)</u>	<u>Temperatura aprox. de</u> <u>precipitación de polímero</u>	
	<u>(°C)</u>	<u>(°F)</u>
0	20	68
2	18	64
4	16	61
6	13	55
7	9	48
10	5	41
12	0	32

En general, las soluciones que tienen pH = 2.8 - 4.5 son los más estables con respecto a la precipitación del polímero ya que las reacciones de polimerización proceden a una rapidez mínima en este rango de pH.

Las soluciones en las cuales el polimero ha sido precipitado, pueden ser clarificadas por calentamiento si la exposición a temperatura no favorable ha sido corta; si la exposición fué larga, la clarificación es practicamente imposible.

La acción del metanol para prevenir la precipitación del polimero en soluciones de formaldehído es probablemente debido a la formación de hemiacetales, los cuales existen en un estado de equilibrio químico con el formaldehído hidratado (metilén glicoles) en soluciones a los cuales ha sido agregado.



### III.3.e Materiales de Construcción para Almacenamiento de Formaldehído.

Los materiales recomendados para almacenamiento de formaldehído son: vidrio, "stoneware," enamel resistente al ácido, acero inoxidable, hule y aluminio.

Cuando el aluminio se expone a la solución de formaldehído, se efectua la corrosión pero después la superficie del metal queda cubierto con una película resistente a la corrosión.

El material preferido es el acero inoxidable para equipo usado en el manejo de formaldehído. Tipo 304, 316 y 347 son recomendables.

Otro tipo de materiales podría ser acero al carbón recubierto con resinas fenolicas, vinilicas ó hule aunque no se recomienda para altas temperaturas de almacenamiento.

También se pueden usar tanques de concreto reforzado con asfalto, resina fenol-formaldehído ó preparaciones de hule. El efecto de los metales sobre la estabilidad de soluciones de formaldehído se presenta en la tabla No. III Apendice.

### III.4) Usos

Las propiedades que hacen al formaldehído tan útil en múltiples usos son: Su alta reactividad química, su naturaleza incolora, su estabilidad y la pureza de sus formas comerciales.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones, ha manifestado su utilidad como agente resinificante, endurecedor, desinfectante, bactericida y preservativo.

Cuando se emplea en síntesis orgánicas, el formaldehído actúa como una especie de eslabón químico, en el que moléculas similares y radicales pueden ser enlazados por medio de uniones de metilenos.

A continuación se presentan porcentajes de las principales aplicaciones del formaldehído en la industria, aunque dichos porcentajes son susceptibles de variación.

<u>Producto</u>	%
Resinas Fenólicas	22.6 - 24.0
Resinas Urea-Formaldehído	20.8 - 24.0
Resinas Melamina-Formaldehído	7.5 - 9.0
Etilen Glicol	16.0 - 4.0
Pentaeritritol	11.0 - 7.0
Hexametilentetramina	5.0 - 11.0
Fertilizantes	4.3 - 4.0
Resinas Acetales	0.3 - 1.0
Otros	12.5 - 10.0

De la tabla anterior se puede apreciar que más del 50% de la producción de formaldehído es destinado a la fabricación de resinas sintéticas; otro de sus principales usos es como materia prima en gran cantidad de síntesis orgánicas como son la obtención de pentaeritritol y hexametilentetramina.

En el capítulo denominado "Aspecto Económico" se hace un análisis del actual consumo nacional.

A continuación se presenta breves explicaciones de los usos más importantes del formaldehído en nuestro país.

#### III.4.a Resinas Fenol-Formaldehído.

Las resinas fenolicas fueron los primeros plasticos sintéticos descubiertos en 1911 por Baekeland. Son los líderes de los plasticos Termofijos debido a sus propiedades aunque después de la segunda guerra mundial aparecieron nuevos plasticos como el polietileno, polivinilo y los poliestirenos.

Las resinas fenolicas son preparadas por reacción del fenol con formaldehído, bajo condiciones variantes en el catalizador, temperatura, concentración, proporción molar de los reactantes y tiempo de reacción y así se obtienen diferentes tipos de resinas.

Los tres principales tipos de plasticos fenolicos son:

- 1) Composición para moldeado que contienen varios ingredientes mezclados con la resina.
- 2) Adhesivos fenolicos.
- 3) Soluciones para laminado.

### 1) Resinas para moldeo.

Son composiciones plásticas en la forma sólida fusionables, líquidos polimerizables soluciones solventes, los cuales pueden ser moldeados en frío ó en caliente por simple vaciado de la resina en un molde y dejando que solidifique por enfriamiento ó polimerización adicional con calor. La mezcla puede contener pigmentos. Las resinas fenolicas son populares porque tienen muchas aplicaciones en los "fillers" ya que reducen el costo de un producto ó proveen propiedades específicas para resistencia al calor ó fuerza para resistir impactos.

Los "fillers" porosos como el algodón son impregnados con la resina que no es detectable; experimentalmente varios "fillers" han sido combinados con las resinas fenolicas para ser utilizados como abonos para la agricultura. Cascara de cacahuate, bambú, café y fibra vegetal deshidratada se han evaluado.

### 2) Adhesivos.

Todas las resinas termofijas son, por naturaleza, adhesivos; por esta razón, la resina es denominada unidora ya que su función es la de unir todos los ingredientes de una mezcla para formar uno solo.

Algunos de los factores que contribuyen son las energías de enlace momentos de dipolo y polarización.

Los adhesivos son disponibles en varias formas: a) Como polvo, que se puede fundir ó disolver en solventes, b) Como soluciones, c) Como suspensiones de sustancias polimericas y d) Barras fusionables ó películas para aplicación directa.

Las resinas fenolicas fueron las primeras como adhesivos sintéticos ya que poseen buena resistencia térmica, a la humedad y tienen gran fuerza de enlace entre sus moleculas, además son las resinas termofijas más

baratas. Existen gran número de tipos de adhesivos para diferentes propósitos; algunos producen uniones rígidas y fuertes; otras son conocidas como adhesivos flexibles para amortiguar el impacto y dar resistencia a la vibración.

### Funcionamiento de Resinas Adhesivas

R - M = Resina Melamina-Formaldehído

R - F = Resina Fenol-Formaldehído

10 = lo mejor ó más alto

1 = lo peor ó más bajo

R - M	10	10	2	2	2	7	9	5	5
R - F	9	8	2	6	7	8	10	7	8
	PAPEL	MADERA	METAL	CERAMICA	HULES	AGUA	SOLVENTE	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
	ADHERENCIA A			RESISTENCIA A					

Las resinas fenolicas son ligeramente más baratas que las de melamina. Las fenolicas y ureas son más comunes para madera y papel.

### 3) Soluciones para Laminado.

Las resinas fenolicas disueltas en alcohol ó agua son usados como barnices para impregnar tiras de papel, algodón, nylon, vidrio ó asbestos. Los productos fenolicos para laminado están disponibles como: hojas barras, tubos y varillas.

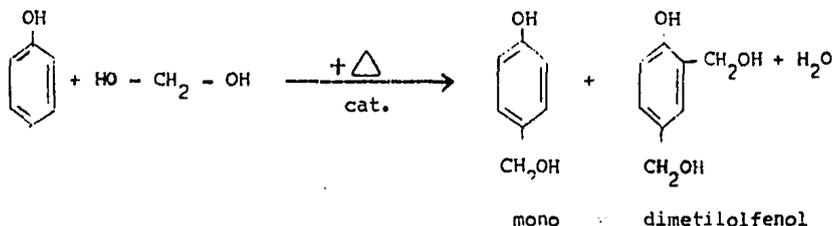
Como resumén se puede decir que las principales propiedades de las resinas fenolicas son:

- a) Fuerza, rigidez y dureza
- b) Resistencia a temperaturas de 400 - 600°F
- c) Baja absorción de humedad
- d) Buena resistencia electrica
- e) Alta resistencia a solventes y quimicos
- f) Uno de los más baratos plasticos.

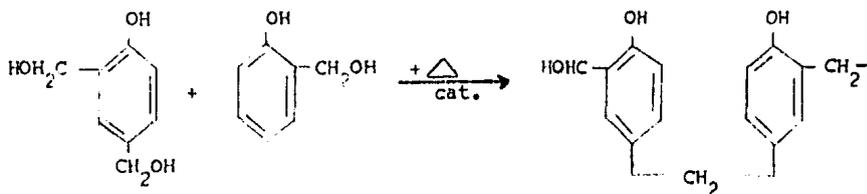
### Manufactura

Estos polimeros son formados por la reacción de fenoles con formaldehído; dichos polimeros han sido conocidos con el nombre comercial de Bachelita debido a su descubridor. Usando solo dos ingredientes pero variando las condiciones se pueden obtener 50 distintos tipos de resina.

La reacción de un fenol con un aldehído envuelve la interacción del hidrogeno orto y para del fenol con el grupo hidroxilo del aldehído hidratado, con la formación de agua como producto de eliminación.



Los productos de la condensación inicial son el mono y dimetilol fenol los cuales reaccionaran por medio del grupo hidroxilo y un hidrogeno orto ó para del metilol para formar una cadena de polimero de metilen fenol:



Cabe hacer notar que el grupo hidroxilo del fenol no es involucrado en la reacción de condensación. Sin embargo, los grupos metilol pueden reaccionar para formar un metilen eter ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) en lugar de ( $-\text{CH}_2-$ ).

La relación molar total de formaldehído a fenol varía de 1.5 - 2.5 lo cual es ligeramente arriba del valor teórico para completar la reacción.

La condensación se lleva a cabo en varias etapas:

**Etapas Resina A.-** Son conocidas como Resoles, donde la estructura del polimero contiene grupos metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) predominantemente lo cual lo hace soluble en agua. Esto representa el producto inicial de condensación y tiene un peso molecular de 1 000 a 2 000.

**Etapas Resina B.-** Son las Resolitas que son un paso más que las resoles y es la transformación de grupos metilol a metilen. Debido a la escasez de grupos metilol, no es soluble en agua pero si es soluble en hidrocarburos y otros solventes organicos.

**Etapas Resina C.-** Son las Resitas, etapa final de reacción, en la que los grupos metilol reaccionados forman una compleja cadena de metilenos. Esta resina es insoluble y tiene un peso molecular de 100 000.

### III.4.b Resinas Urea-Formaldehído.

Las resinas urea-formaldehído fueron la segunda clase de resinas termofijas desarrolladas, siguiendo la comercialización de las resinas fenolicas. Esencialmente, son los productos de la condensación de Urea con Formaldehído. Son muy diferentes de las resinas fenolicas en propiedades por lo que no son competitivos.

Se pueden moldear fácilmente y tener varios usos pero sus características lo sugieren para usos donde las resinas fenolicas no son buenas.

Son resistentes a varios químicos y solventes; no tienen sabor ni olor y no son tóxicas por lo que son muy usados en vajillas y utensilios para la cocina.

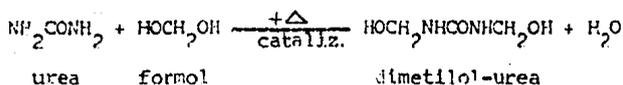
Presentan una baja absorción de humedad y excelente resistencia eléctrica por lo que han sido usados en accesorios eléctricos e instrumentos; exhiben durabilidad y resistencia al choque.

Las características de las resinas de urea se pueden sumarizar así:

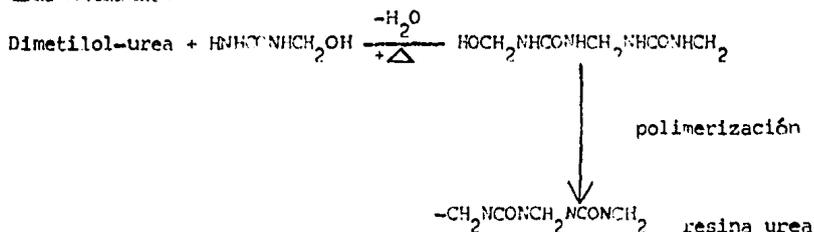
- 1) Resistencia al calor, a temperaturas de 250<sup>o</sup>F.
- 2) Buena resistencia eléctrica.
- 3) Alta resistencia a la absorción de humedad.
- 4) Buena fuerza adhesiva.
- 5) Excelente fuerza mecánica y resistencia al desgaste.
- 6) Colores atractivos.

#### Manufactura

Las resinas urea-formaldehído son formados por la reacción entre el hidrogeno del grupo amino ( $-NH_2$ ) de la urea y el grupo hidroxilo del formaldehído hidratado, similar a la reacción de condensación de las resinas fenolicas. Los productos iniciales son el metilol-urea:



Además, la reacción del grupo hidroxilo de los grupos metilol con los hidrogenos del grupo amino para formar una estructura polimerica urea-metileno:



La reacción de condensación procede de la siguiente manera:

- 1) Se forma una resina A, de bajo peso molecular, conteniendo un número considerable de grupos metilol y soluble en agua.
- 2) Una resina B de mayor peso molecular conteniendo principalmente grupos metileno con solo un poco de grupos metilol no reaccionados. Este polímero se presenta en forma de ramificaciones lineales de estructuras polimericas y son insolubles en agua pero solubles en solventes orgánicos.
- 3) La etapa final es la resina C que es completada durante la operación de moldeo por adición de calor y formaldehído. Esto causa una condensación completa de los hidrogenos del grupo amino formando una cadena tridimensional de grupos metileno enlazando las moléculas de urea.

Los factores que afectan el tipo de resina son:

- 1) El tipo de reactante de amida.
- 2) La proporción de formaldehído y amida

3) El tipo de catalizador, ácido ó alcalino.

4) Tiempo de reacción y temperatura.

El formaldehído es cargado como solución al 37% y se mezcla con urea cristalina en una relación de 1.0 - 1.5 molar.

#### III.4.c Resinas Melamina - Formaldehído.

Las resinas melamina - formaldehído se han venido estableciendo como uno de los grupos de resinas más versátiles en la industria.

Las resinas termofijas obtenidas de la melamina son usadas en aplicaciones decorativas como formas moldeadas, como laminados resistentes al choque y para artículos del hogar; también son usados en la industria del papel y en la del curtido de piel, ya que actúa como agente tanino.

Generalmente, las resinas urea - formaldehído y melamina - formaldehído son llamados aminoplásticos. Las resinas de melamina son superiores a las de urea en resistencia al calor y sustancias químicas; ocurre lo mismo en las superficies impermeabilizadas con resinas de melamina.

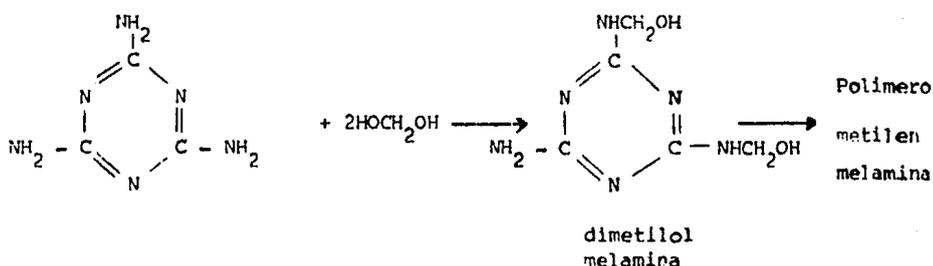
Las resinas melamina - formaldehído son libres de color y son bastante estables a altas temperaturas. Cuando la alfa celulosa purificada es usada como "filler" con pigmentos ó tintas, los productos del moldeo pueden adquirir una variedad de colores dando una mejor apariencia a la resina aun cuando se use en condiciones pesadas de trabajo.

Son muy usados en vajillas y utensilios para cocina. Otros usos importantes son: cafeteros de plástico, contenedores de aerosol, despachadores de refrescos y cuchillería de plástico.

Las resinas de melamina para laminación y adhesivos están disponibles como sólidos dispersables en agua ó en alcohol etílico diluido.

El producto básico de la reacción de melamina con formaldehído no es soluble en pinturas ó solventes. Se puede hacer reaccionar con butanol para obtener la solubilidad requerida para el uso de resina como impermeabilizadora.

La reacción de formación se efectua entre el hidrogeno de los grupos amino ( $-NH_2$ ) de la melamina y los grupos hidroxilo ( $-OH$ ) del formaldehído hidratado, similar a la reacción de condensación de las resinas fenolicas:



La proporción de formaldehído como solución al 37% y melamina cristalina usada en la reacción son 3:1 moles.

Esta reacción es muy similar a la reacción de formación de las resinas urea - formaldehído.

#### III.4.d Acetal Resinas

Una resina acetal copolimero basada sobre trioxano es evaluable en pequeñas cantidades producidas por Celanese bajo el nombre de "Celcon", acetal copolimero.

El término "resinas acetálicas ó acetales" es generalmente la nomenclatura aceptada para describir resinas de polioximetileno; el término es generico para polimeros producidos por la polimerización de aldehídos a través de un enlace acetalico del grupo carbonilo.

Las resinas acetal polioximetileno poseen propiedades mecánicas y estabilidad química; disponibles en el grado de inyección, moldeo y extrusión. Estas resinas pueden ser utilizadas en lugar de metales, madera, vidrio, hule y otros plásticos.

#### III.4.e Agricultura.

El principal valor del formaldehído en la agricultura es su utilidad en la formulación de fertilizantes de baja relación de nitrogeno y su habilidad para destruir ó controlar los microorganismos responsables de la destrucción de la planta. En algunos casos es empleada para proteger productos de agricultura en el embarque y almacenamiento.

Fertilizantes.- Incrementando las cantidades de formaldehído en la formulación de fertilizantes de urea - formaldehído, ayuda bastante al acondicionamiento del suelo.

#### III.4.f Embalsamiento y Conservación.

El uso del formaldehído en embalsamiento es una importante aplicación en la conservación y acción de endurecimiento en tejidos animales; para este propósito, el formaldehído es empleado en conjunto con varios agentes modificadores en una amplia gama de fluidos de embalsamiento.

Los agentes modificadores en esta composición sirven para facilitar la penetración, incrementando la acción de conservación y guardando humedo el contenido.

El fluido de embalsamiento contiene alcohol, glicerol y fenol con mayores ingredientes como son formaldehído acuoso, cloruro de calcio, agentes colorantes y algunas veces otro tipo de composiciones.

El formaldehído y p - formaldehído son usados para conservar un gran número de productos industriales de la acción de bacterias, de moho y hongos.

#### III.4.g Cosméticos y Deodorización.

El formaldehído encuentra aplicaciones en la industria de los cosméticos, para la prevención del sudor excesivo. Se describen composiciones antiperspirantes para los pies conteniendo 2 - 10% de formaldehído, 30% de colonia ó agua de lavanda y 68% de agua destilada.

Para el mismo propósito, pueden ser empleadas nequeñas concentraciones de p- formaldehído como agente activo.

Pequeñas cantidades de formol son usados en dentríficos, antisépticos y lavados bucales.

Las propiedades deodorizantes del formaldehído probablemente dependen en parte de su habilidad para reaccionar con amonio, aminos, sulfuro de hidrogeno, mercaptanos, etc., con la formación de productos de menor volatilidad. Su acción germicida arrastra los malos olores.

Algunas veces es usado como desodorante de aire en lugares públicos donde es empleado en la forma de solución diluída, conteniendo pequeños porcentajes de aceites esenciales.

#### III.4.h Desinfección y Fumigación.

El formaldehído destruye bacterias, moho y fermentaciones. Su importancia comercial como fungicida es mayor que como plaguicida. Tales aplicaciones también incluyen su uso para desinfección de equipo en la industria, en la manufactura de antibióticos tales como penicilina así como la preservación de productos. Su eficiencia bactericida aumenta con la temperatura y algunas veces por la presencia de jabón, alcohol ó ácidos.

Compuestos que reaccionan con el formaldehído tales como amonio y bisulfitos, reducen sus propiedades bactericidas.

**CAPITULO IV**  
**ASPECTO ECONOMICO**

El aspecto económico se refiere a una investigación de mercado del formaldehído, que tiene por objeto dar una visión clara del producto en México.

Se presentan los siguientes puntos:

- Producción y Consumo Nacional
- Demanda Esperada de Formaldehído
- Precios del Formaldehído
- Producción y Consumo de Metanol
- Demanda Esperada de Metanol
- Capacidad de la Nueva Planta

Con la información anterior, se complementa el aspecto técnico de este trabajo ya que es necesario conocer cuales son las posibilidades de que el producto pueda entrar al mercado y asegurar que esto ocurra ya que de lo contrario, no tiene caso hacer diseño o escoger tecnología pues el objetivo de cualquier proyecto es dar utilidades al inversionista y si no hay mercado, esto no es posible. Se considera que el estudio de mercado es una de las etapas más importantes en el desarrollo de un proyecto ya que muchos han fracasado debido a un mal trabajo; en esta etapa, por lo general, se decide la vida de un proyecto ya que al conocerse las capacidades, fuerza de los competidores y el mercado que se tiene para el producto, se podrá pronosticar una rentabilidad del proyecto ó el desecho de la idea original.

Es importante hacer destacar que la materia prima juega un papel determinante en el proyecto ya que la disponibilidad de materia prima debe ser constante y confiable. Habrá que conocer cual es su demanda futura y saber si en algún momento es necesario importar ó si la producción

nacional será suficiente para satisfacer las necesidades del mercado.

A continuación se presenta la mínima información necesaria para poder tomar una decisión sobre la continuidad de la vida del proyecto ó es necesario regresar a etapas anteriores a esta.

Se analizó el metanol como materia prima ya que los procesos comerciales instalados en México lo emplean para la producción del formaldehído y es necesario conocer cual es la demanda al futuro de este petroquímico además de que es la materia prima considerada para este trabajo. Una comparación técnica de los insumos se presenta en el capítulo VI.

#### IV.1) Producción y Consumo Nacional

##### Producción

La producción de formaldehído en México hasta ahora ha sido suficiente para cubrir la demanda Nacional del producto aunque se han importado pequeñas cantidades en años anteriores.

La demanda de un bien intermedio está en función del consumo de un bien de capital ó producto final que en este caso son las resinas sintéticas y su consumo cada día es mayor para la elaboración de plásticos que son tan útiles en la actualidad.

En la tabla I se muestran los principales productores de formaldehído en el país, además de los proyectos al futuro.

Haciendo un análisis de la tabla mencionada se obtienen las siguientes conclusiones:

- a) ANIO reporta en su anuario 1982 como productores de formaldehído a las compañías marcadas con un asterisco cuya capacidad instalada a la fecha es de 105 400 ton. y su capacidad total es de 115 540 ton. Se reporta una producción para 1981 de 75 222 ton. por lo que se está trabajando a un 71.4% de la capacidad instalada a la fecha. Se tienen proyectos de ampliación por 10 000 ton/año para estas compañías.
- b) Se encuentran cuatro proyectos en distintas etapas de avance con los cuales se alcanzará una capacidad total instalada de 153 710 ton. Con una producción de 109 750 ton. (suponiendo 71.4% de producción) Para 1984, suponiendo que entrará en operación la planta de Alfa, se tendrá una capacidad de 122 440 ton. con una producción de 88 136 ton. No se tienen datos precisos sobre el avance de los otros proyectos por lo que no se puede asegurar en que momento podrán entrar en operación.

Tabla I

Producción de Formaldehído (37%)

<u>Productor</u>	<u>Capacidad</u>		<u>Localización</u>	<u>Observaciones</u>
	Total	Fecha		
Adhesivos Resistol S.A. +	4000	1840	Toluca, Edo. Méx.	en operación
(Ind. Resistol)	8000	4400	Toluca, Edo. Méx.	en operación
Adhesivos S.A. +	3300	3300	Parral, Chih.	en operación
	3300	3300	Tlaxcala, Tlax.	en operación
	19400	16100	Tlaxcala, Tlax.	en operación
Adhesivos S.A.	4900	4900	Sta. Clara, Edo. Méx.	-
Alfa Industrias	7900	7900	Altamira, Tamps.	en operación 84'
Becco Industrial +	4500	4500	Sta. Clara, Edo. Méx.	en operación
Catalisis S.A. +	16900	16900	Sn. Cristobal, Edo. Méx.	en operación
Formopenta y Derivados	20000	20000	Puebla, Pue.	planeación 82'
Formoquimia +	9900	9900	Parral, Chih.	en operación
Henkel Mexicana +	1200	1200	Tlalnepantla, Edo. Méx.	en operación
Ind. Resistol +	20000	12000	Lerma, Edo. Méx.	en operación
Ingsam +	600	600	Naucalpan, Edo. Méx.	en operación
Hexalisis	1650	1650	Xalostoc, Edo. Méx.	-
Nemesis +	6600	6600	Zumpango, Edo. Méx.	en operación
Petroderivados +	5280	5280	Edo. de México	-
Prod. Quim. del Norte	10000	10000	Coahuila, Coah.	en construcción
Química Borden +	33000	33000	Xalostoc, Edo. Méx.	-
Salco Química	2700	2700	Xalostoc, Edo. Méx.	en proyecto
Soquímex	15000	15000	Parral, Chih.	-
Ind. Químicas Delgar +	12600	12600	S.L.P., S.L.P.	en operación

+ Actualmente en operación.

c) Eliminando las compañías que se encuentran en proyecto, para 1984 se tendrá 19 compañías en supuesta operación que estarán distribuidas geográficamente de la siguiente manera:

- 3 Parral, Chihuahua
- 2 Tlaxcala, Tlaxcala
- 1 Altamira, Tamaulipas
- 1 S. L. P. , S.L.P.

En el Estado de México:

- 2 Toluca
- 1 Lerma
- 3 Ecatepec
- 1 Tlalnepantla
- 2 Xalostoc
- 1 Naucalpan
- 1 Zumpango
- 1 San Juan Ixhuatepec

La producción de las plantas de formaldehído ubicados en el norte del país, está destinada a la producción de resinas urea-formaldehído cuyo uso principal está en la industria de tableros, aglomerados de madera y madera terciada (plywood) por lo que el formaldehído producido es de autoconsumo.

Se puede ver que la mayor parte de las compañías productoras se encuentran en el estado de México, y en el estado de Tlaxcala. Esto nos hace suponer que los principales consumidores se encuentran en el área metropolitana ya que la tendencia histórica del pueblo mexicano ha sido concentrarse en unos cuantos puntos del territorio nacional y esto ha determinado un crecimiento industrial más apegado a los

núcleos de consumidores que a las fuentes de materia prima.

En México, todos los procesos de producción de formaldehído usan como materia prima el metanol, que es producido por PEMEX en Sn. Martín Texmelucan, Puebla y no se tiene conocimiento de procesos que usen otras materias primas.

En el anuario de ANIC se reportan 19 compañías productoras de formaldehído, de las cuales algunas no presentan información respecto a su operación o si se encuentran como proyecto.

Para efectos de este trabajo, se toman las cuatro compañías en proyecto y las doce adicionales registradas como productoras al año de 1981.

#### Consumo Nacional

El consumo de formaldehído en México ha sido cubierto por la producción nacional, aunque en contadas ocasiones se ha tenido necesidad de importar formaldehído del extranjero.

En nuestro país, aproximadamente un 90.0% del formaldehído producido es destinado a la producción de resinas sintéticas como son resinas urea-, fenol- y melamina - formaldehído que son empleadas en distintas formas, siendo una de las más importantes, como adhesivo en la industria de la madera.

El porcentaje restante de la producción de formaldehído es empleado para varios productos entre los cuales se pueden mencionar los taninos sintéticos y hexametilentetramina que encuentran aplicación en la industria del curtido de pieles, la cual es importante en nuestro país.

En la tabla II se presentan algunos de los principales consumidores de formaldehído en México (reportados por ANIC) pero realmente hay mucho más, ya sea como autoconsumo ó por consumo de filiales a las productoras

de formaldehído que absorben toda la producción para emplear el producto como materia prima de otros procesos (caso de las resinas sintéticas).

Como se puede apreciar, la mayor parte de los consumidores se encuentran en las cercanías de la ciudad de México, que es el centro de consumo más grande en la república mexicana de cualquier producto; esto nos podría dar una base ó criterio para pensar en la instalación de una planta productora de formaldehído en este lugar.

Se han creado procesos para fabricar, a partir de formaldehído, nuevos productos usados como aditivos de poliuretano, de resinas epoxi y MDI (metilen difenil isocianato) como es el caso de la planta de CYNSA - BAYER que se encuentra en la fase de construcción en Coatzacoalcos, Veracruz.

En el norte del país se encuentran algunos consumidores por lo que el mercado se ve atractivo en esta región ya que las plantas de Chihuahua se puede decir que tienen autoconsumo del formaldehído y debe tomarse en cuenta la presencia de estas empresas.

Otros usos importantes en nuestro país son los taninos sintéticos empleados en la industria de la piel y la hexametilentetramina.

Consumo de Formaldehído

<u>Consumidor</u>	<u>Localización</u>	<u>Producto Elaborado</u>
Adhesivos Resistol	Vallejo, D.F.	Taninos Sintéticos
Atoquim	Puebla, Puebla	Taninos Sintéticos
Catalisis	Ecatepec, Edo. Méx.	Pentaeritritol
Química Ameyal	Tultitlan, Edo. Méx.	Antidegradante
Especialidades Ind.	Monterrey, N.L.	Resinas Fenol - Formol
Henkel Mexicana	Ecatepec, Edo. Méx.	Taninos Sintéticos
Cydsa Bayer	Coatzacoalcos, Ver.	Disocianatos
Lubrizol	Monterrey, N.L.	Lubricantes
Nemesis	Zumpango, Edo. Méx.	Hexametilentetramina
Petroderivados	Edo. de México	Resinas Urea - Formol
Pionner	Tlalnepantla, Edo. Méx.	Resinas Fenol - Formol
Poliresinas	Xalostoc, Edo. Méx.	Resinas Formalicas
Soquimex	Chihuahua, Chihuahua	Resinas Urea - Formol
Quimidel	Xalostoc, Edo. Méx.	Hexametilentetramina
Organo Sintesis	Naucalpan, Edo. Méx.	Hexaclorofeno
Salco	Xalostoc, Edo. Méx.	Hexametilentetramina
Formoquimia	Parral, Chihuahua	Resinas Formalicas

#### IV.2) Precios del Formaldehído.

Se tomó como precio internacional el precio vigente en los Estados Unidos ya que es un standar a nivel mundial.

Los datos fueron consultados en el Chemical Marketing.

Si se comparan los precios internacionales con las nacionales, se puede apreciar que se tiene un precio competitivo con el extranjero por lo que pudiera pensarse en mercados fuera del país ya que actualmente no hay comercio exterior de formaldehído; además habrá que agregar el flete y gastos adicionales que implicaría la importación del formaldehído.

El precio fué evaluado a las dos paridades vigentes en junio de 1983; se toma paridad controlada cuando el producto es de importación temporal que es el caso de varias materias primas utilizadas en México que después como producto terminado, será exportada al extranjero; la paridad libre es para productos importados que serán exportados como productos terminados.

Respecto a los precios nacionales, las compañías productoras de formaldehído mantienen el mismo precio del producto con el objeto de que no haya competencia desleal. Las presentaciones comerciales del formaldehído en México son dos: Inhibido con 7% de metanol y sin contenido de metanol; el proceso es el mismo, lo que hace diferente la presentación, es la purificación del producto y también va de acuerdo a las necesidades del consumidor; el contenido de ácido fórmico se puede considerar despreciable.

Respecto al metanol, se aprecia que el nacional es más barato que el importado lo cual es una razón más para pensar en el comercio exterior del formaldehído pues el costo de producción será más bajo que en los E.U.A.

Tabla III

Precios del FormaldehídoPrecio Internacional

	<u>DLLS/Lb</u>	<u>Paridad Controlada \$/Kg.</u>	<u>Paridad Libre \$/kg.</u>
Solución al 37% libre de metanol (FOB)	0.0905 0.0930	23.93 24.59	29.91 30.74
Solución al 44 - 45% con 1% de metanol (FOB)	0.107	28.30	35.37
Solución al 37% con 1 - 7% de metanol (FOB)	0.0975 0.1025	25.79 27.11	32.23 33.89
Solución al 37% con 11 - 15% de metanol (FOB)	0.1005 0.1115	26.58 29.70	33.23 37.13
Metanol	0.1061	28.60	35.75

Paridad Controlada: 120 p\$/DLL

Paridad Libre: 150 p\$/DLL

Precio Nacional

	<u>\$/Kg.</u>
Metanol	14.95
Formaldehído al 37% inhibido con metanol (Adhesivos S.A.)	18.80 (0% Met OH) 19.40 (7% Met OH)
Formaldehído al 37% inhibido con metanol (Becco Industrial)	18.80 (0% Met OH) 19.40 (7% Met OH)
Formaldehído al 37% inhibido con metanol (Catalisis S.A.)	18.80 (0% Met OH) 19.40 (7% Met OH)

#### IV.3) Consumo y Producción del Metanol.

El metanol ó alcohol metílico esta considerado como petroquímico básico por lo que su producción corresponde a PEMEX, que tiene dos plantas con capacidad de 171 500 ton/año ubicados en Sn Martín Texmelucan, Puebla. Otras compañías también producen metanol que es obtenido como subproducto de otras reacciones ó procesos, pero realmente el productor fuerte es PEMEX.

El método de fabricación en México es por la reacción de hidrogeno con monóxido de carbono que son componentes que constituyen el gas de síntesis que se obtiene por la reformación del gas natural.

Se encuentran como proyectos de petroquímica básica, dos plantas nuevas con capacidad de 825 000 ton/año cada una, que se localizaran en Laguna del Ostión, Veracruz.

Una se encuentra en fase de ingeniería (IHP) y la otra se encuentra en fase de planeación (1981).

El metanol tiene como usos principales la producción de formaldehído, dimetiltereftalato, metacrilato de metilo, ácido acético, solvente y metilamina. Cabe hacer notar que el formaldehído absorbe aproximadamente un 40 - 50% del mercado nacional de metanol.

Actualmente se tienen excedentes de metanol que son exportados al extranjero y lo que se busca con las nuevas plantas en proyecto, es tener mayor exportación del petroquímico y usarlo en la gasolina para disminuir la contaminación, además de cubrir totalmente el mercado nacional.

A continuación se presenta una tabla con los datos históricos respecto a consumo aparente y producción.

Tabla IV

Producción y Consumo Aparente de Metanol

	Producción + Importación - Exportación = Consumo Aparente				(% Crec. C.A.)
1972	22 457	2	-	22 459	28.2
1973	26 475	48	89	26 434	17.7
1974	30 026	80	-	30 106	13.8
1975	31 591	5 935	-	37 596	24.7
1976	32 225	38 574	-	70 799	88.6
1977	33 098	36 367	-	69 465	(2.0)
1978	102 750	15 651	30 773	87 638	26.2
1979	174 021	-	77 496	96 525	10.1
1980	173 561	-	45 100	128 461	33.1
1981	179 667	-	30 380	149 287	16.2

Hasta 1977 solo estaba en operación la planta metanol I con capacidad de 21 500 ton/año pero en 1978 entró en operación la planta metanol II con una capacidad de 150 000 ton/año que vino a dar un nuevo impulso a las empresas que importaban el metanol pues se logró sustituir el metanol importado por nacional, de buena calidad y a un precio adecuado.

Se consideró que no era necesario hacer una proyección de la demanda de metanol ya que al empezar a operar una de las plantas que esta en proyecto, con la capacidad que tendrá, será más que suficiente para satisfacer todas las necesidades nacionales; cuando operen las dos plantas proyectadas, se tendrán demasiados excedentes del producto lo cual es bueno para el país ya que entrarán divisas. El precio del metanol es competitivo con el extranjero por lo que no será difícil colocarlo en mercados internacionales.

En 1980 se encontraba en ingeniería una de las plantas en proyecto, pero con las devaluaciones se ha retrasado todo el complejo industrial de Laguna del Ostión, Veracruz. No se tiene algún reporte del avance del proyecto de metanol pero lo más conveniente para la planta de formaldehído en cuestión es que pronto comience a operar ya que si analizamos la tendencia de las líneas de producción y consumo aparente, se ve que posiblemente en el año de 1985 se tendrán que juntar dichas líneas y después de este año, será necesario importar metanol por lo que es indispensable que las nuevas plantas comiencen a trabajar para no tener problemas con las importaciones ya que salen divisas del país y es perjudicial para la economía nacional; además es necesario tener seguridad sobre el abastecimiento de materia prima a la planta de formaldehído.

#### IV.4) Demanda Futura de Formaldehído.

El estudio de la demanda en cualquier proyecto deberá cubrir los siguientes puntos:

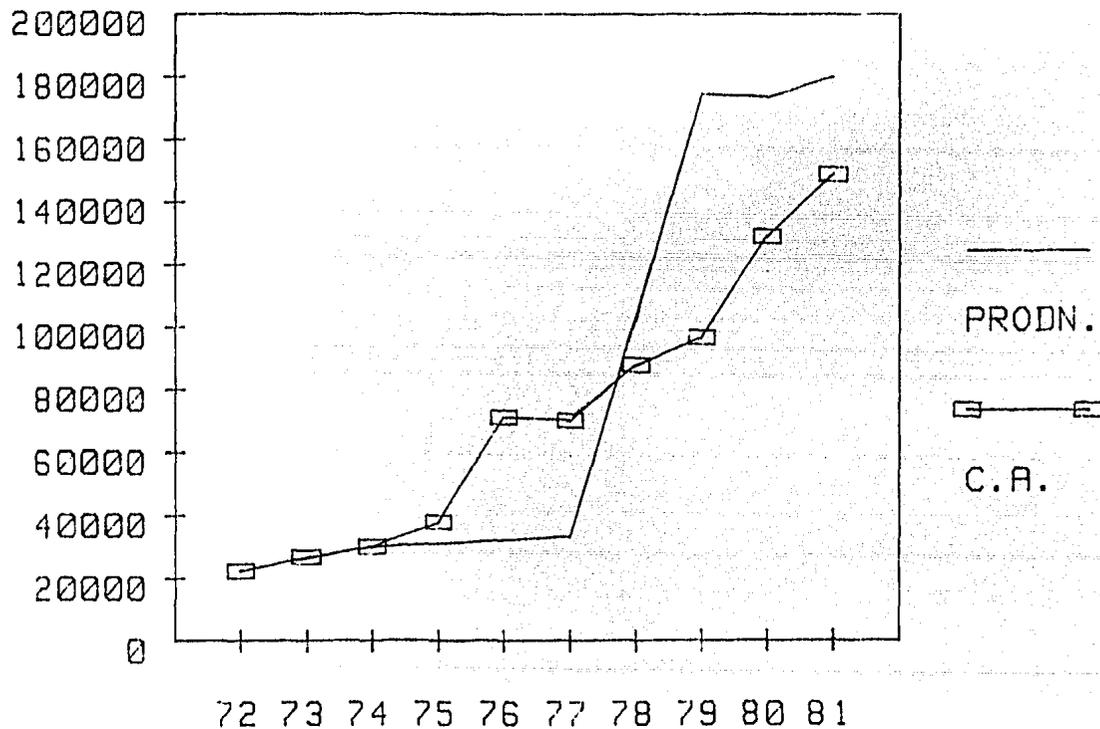
- a) El volumen de la demanda prevista para el período de vida útil del proyecto y b) La parte de esa demanda que se espera sea atendida por el proyecto, teniendo en cuenta la oferta de otros proveedores.

Para hacer una proyección al futuro de la demanda esperada de un producto es necesario recurrir a una análisis histórico del comportamiento de la demanda del producto y así darnos una idea de la evolución pasada de esa demanda a fin de poder pronosticar su comportamiento futuro con un margen razonable de seguridad.

Si se hiciera una extrapolación simple de la tendencia histórica, implicaría suponer que en el futuro los elementos y circunstancias que han modelado la forma de la demanda continuaría comportandose de la misma manera. Sin embargo, el mismo marco permite realizar proyecciones más afinadas de la demanda, considerando que las empresas que consumen el bien o servicio seguirán creciendo al mismo ritmo y consumiendo cantidades proporcionales a su crecimiento, de tal manera que no hay variaciones futuras de acuerdo a su comportamiento actual.

A continuación se presenta la tabla V que muestra el comportamiento histórico del formaldehído a partir de 1970.

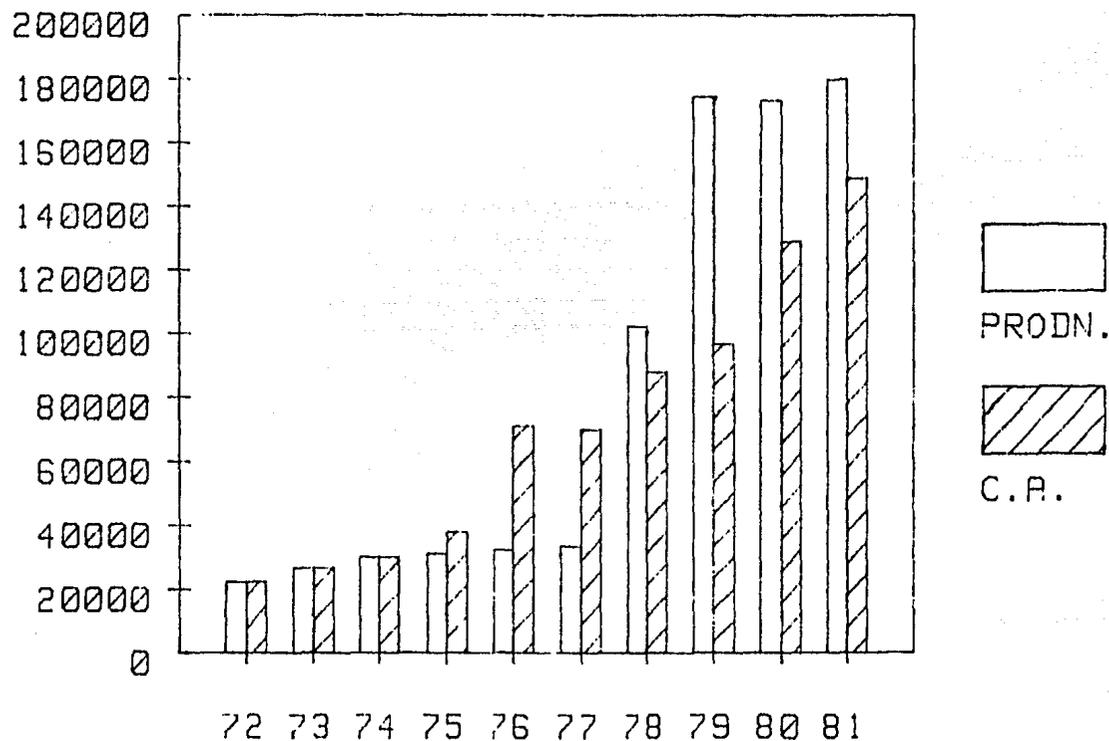
# PRODN. Y CONSUMO APARENTE DE METANOL



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ

# PRODN. Y CONSUMO APARENTE DE METANOL.



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ

Tabla VDatos Historicos del Formaldehído 37% (tons)

	<u>Producción</u>	+ <u>Importación</u>	= <u>Consumo Aparente</u>	<u>% de Crecimiento C.A.</u>
1970	19 000	-	19 000	-
1971	21 513	-	21 513	13.2
1972	29 500	16	29 516	37.2
1973	27 434	7	27 441	(7.0)
1974	30 414	1 686	32 100	17.0
1975	32 580	-	32 580	1.4
1976	39 600	-	39 600	21.5
1977	42 400	-	42 400	7.0
1978	43 868	-	43 868	3.5
1979	56 324	-	56 324	28.4
1980	74 260	156	74 416	32.1
1981	75 222	21	75 243	1.1

Haciendo un análisis de la tabla V, se puede apreciar que no hay exportaciones de formaldehído al extranjero y es debido a que el precio del formol nacional no era competitivo con el precio internacional por lo que no se había intentado penetrar en el mercado exterior. Ahora, con las devaluaciones de nuestra moneda es más atractivo pensar en posibles exportaciones ya que como se vió en el análisis de precios, el formaldehído nacional es más barato que el formaldehído importado.

El mercado nacional ha sido cubierto con la producción nacional en la mayoría de los casos; tampoco se han tenido excedentes por lo que no se ha exportado, además de la razón del precio, pero se tiene capacidad para buscar la penetración al mercado internacional.

Se han importado pequeñas cantidades de formaldehído siendo la más cuantiosa en 1974. Esto se debió a que los consumidores que están lejos de los productores, que se encuentran concentrados en el valle de México, se vieron obligados a importar el producto ya que era más barato importado que transportarlo desde los centros de producción.

Se observa un decremento en 1973 en el consumo aparente del formaldehído que pudo deberse a un descenso en la producción de algún bien que usa como insumo formaldehído por ejemplo el pentaeritritol ó la hexametilentetramina ya que la producción de resinas tuvo un incremento en el consumo aparente de estas y son las que absorben más de la mitad del mercado del formaldehído.

Los datos de producción presentados corresponden a doce compañías productoras de formaldehído en el país, registradas por ANIQ.

La proyección de la demanda futura se basa en que dichas compañías seguirán trabajando y además se toman en cuenta los cuatro proyectos que se encuentran en distintas etapas de avance.

El formaldehído es considerado como un bien intermedio ya que es usado como insumo en la elaboración de un producto final.

En el caso de bienes intermedios, la proyección estará basada principalmente en el análisis de la evolución prevista de las actividades que los emplean como insumos.

En el caso de bienes de capital ó final, las variables a base de las cuales se proyectará la demanda son las necesidades de expansión, de sustitución de aparatos y otros bienes de producción.

De acuerdo a lo anterior, primero se hizo la proyección del consumo aparente de resinas sintéticas, por medio de una regresión lineal (técnicas de pronósticos); la proyección fué basada en el consumo de resinas ya que son los principales consumidores de formaldehído y son los que dan la pauta en la producción del bien.

Obteniendo el valor del consumo de formaldehído para las resinas y considerando un 90% del mercado destinado a la producción de resinas, es posible conocer la demanda de formaldehído; cabe hacer notar que fue necesario recurrir a reacciones químicas para saber cuanto formaldehído es necesario estequiometricamente para producir las resinas sintéticas.

También se hicieron las proyecciones considerando una tasa de crecimiento histórico promedio de 12.1% y una regresión lineal para dar una idea de cuanto formaldehído es requerido estimandolo por varios métodos.

En la tabla VI se presenta la proyección de las resinas sintéticas y sus datos históricos.

El formaldehído es considerado como un bien intermedio ya que es usado como insumo en la elaboración de un producto final.

En el caso de bienes intermedios, la proyección estará basada principalmente en el análisis de la evolución prevista de las actividades que los emplean como insumos.

En el caso de bienes de capital ó final, las variables a base de las cuales se proyectará la demanda son las necesidades de expansión, de sustitución de aparatos y otros bienes de producción.

De acuerdo a lo anterior, primero se hizo la proyección del consumo aparente de resinas sintéticas, por medio de una regresión lineal (técnicas de pronósticos); la proyección fué basada en el consumo de resinas ya que son los principales consumidores de formaldehído y son los que dan la pauta en la producción del bien.

Obteniendo el valor del consumo de formaldehído para las resinas y considerando un 90% del mercado destinado a la producción de resinas, es posible conocer la demanda de formaldehído; cabe hacer notar que fue necesario recurrir a reacciones químicas para saber cuanto formaldehído es necesario estequiométricamente para producir las resinas sintéticas.

También se hicieron las proyecciones considerando una tasa de crecimiento histórico promedio de 12.1% y una regresión lineal para dar una idea de cuanto formaldehído es requerido estimándolo por varios métodos.

En la tabla VI se presenta la proyección de las resinas sintéticas y sus datos históricos.

Tabla VI

Datos Historicos y Demanda Futura de Resinas Sintéticas (tons)

	<u>Resinas</u>				<u>Resinas</u>				<u>Resinas</u>			
	<u>Fenol-Formaldehído</u>				<u>Urea-Formaldehído</u>				<u>Melamina-Formaldehído</u>			
	<u>P</u>	<u>I</u>	<u>E</u>	<u>C.A.</u>	<u>P</u>	<u>I</u>	<u>E</u>	<u>C.A.</u>	<u>P</u>	<u>I</u>	<u>E</u>	<u>C.A.</u>
1972	6430	326	7	6749	142000	7	-	14207	1670	5	-	1675
1973	7534	236	29	7741	15407	15	19	15403	2382	17	-	2399
1974	8000	319	28	8291	16229	7	44	16192	2628	39	-	2667
1975	7000	432	34	7398	17299	4	4	17299	3000	30	-	3030
1976	7500	130	-	7630	18900	129	1	19028	3850	91	1	3940
1977	8000	116	36	8080	17000	2	18	16984	3086	1	1	3086
1978	10825	165	44	10406	19315	2	13	19304	3790	15	2	3803
1979	11700	247	82	11865	26300	32	27	26306	4742	28	1	4769
1980	13300	327	41	13586	34000	10	-	34010	5801	273	-	6074
1981	14098	332	40	14390	37143	40	-	37183	6452	156	2	6605
1985	16677	-	-	16677	41763	-	-	41763	8032	-	-	8032
1990	20825	-	-	20825	53629	-	-	53269	10519	-	-	10519
1995	24977	-	-	24977	65495	-	-	65495	13006	-	-	13006
2000	29130	-	-	29130	77360	-	-	77360	15493	-	-	15493

P = Producción

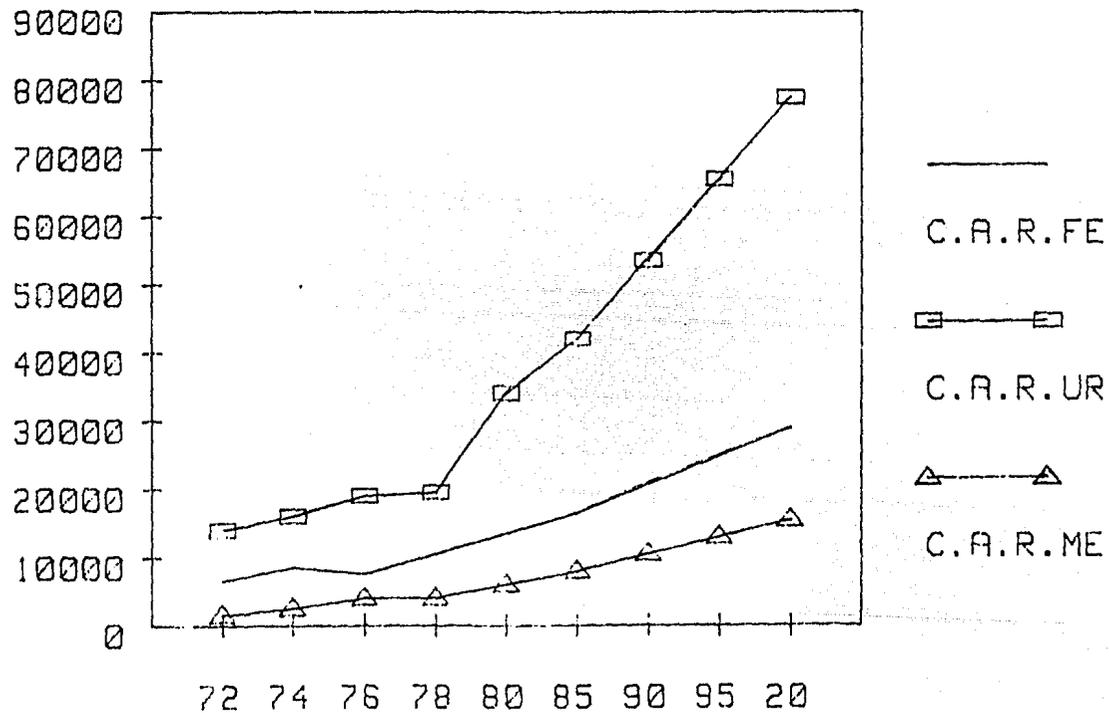
I = Importación

E = Exportación

C.A. = Consumo Aparente

Fuente: ANIQ 1982

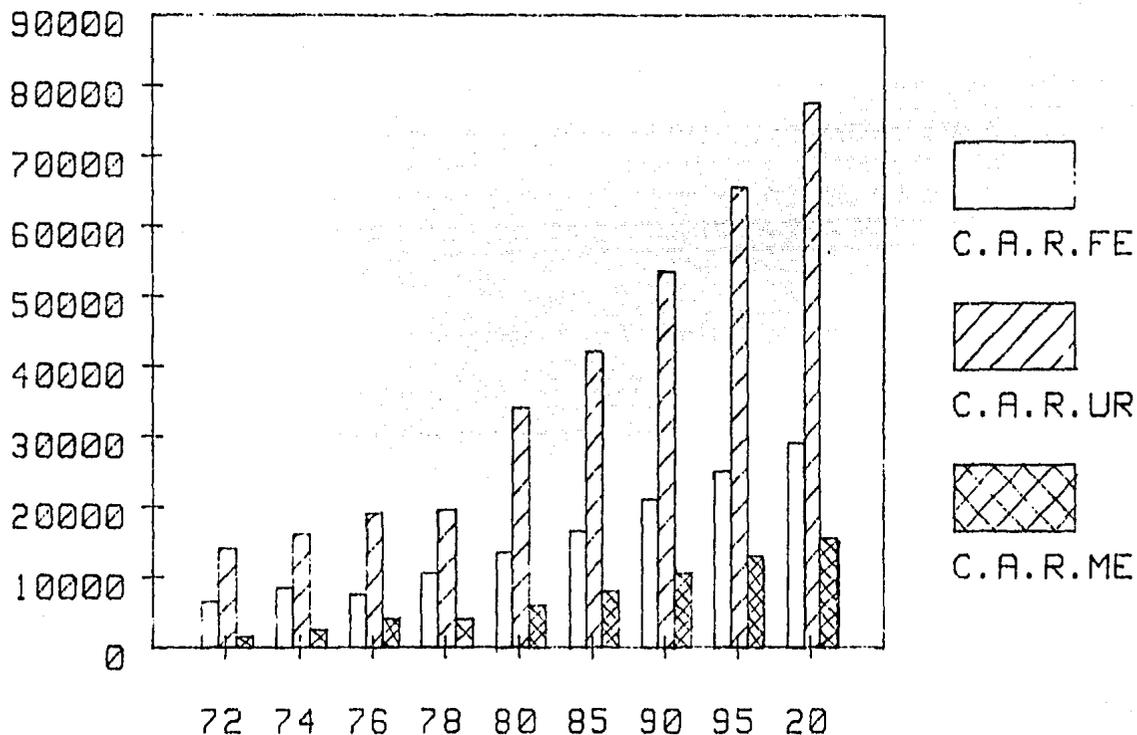
# CONSUMO APARENTE DE RESINA SINTETICA



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ

# CONSUMO APARENTE DE RESINA SINTETICA



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

De acuerdo a las reacciones presentadas en el capítulo III y tomando en cuenta las relaciones molares típicas para las reacciones, se obtuvieron los valores presentados en la tabla VII.

Se considero también la distribución de mercado de formaldehído en México para el año de 1980 que es el siguiente:

Resinas Urea-Formaldehído	65%
Resinas Fenolicas	24%
Resinas Melamina-Formaldehído	6%
Hexametilentetramina	<u>5%</u>
	100%

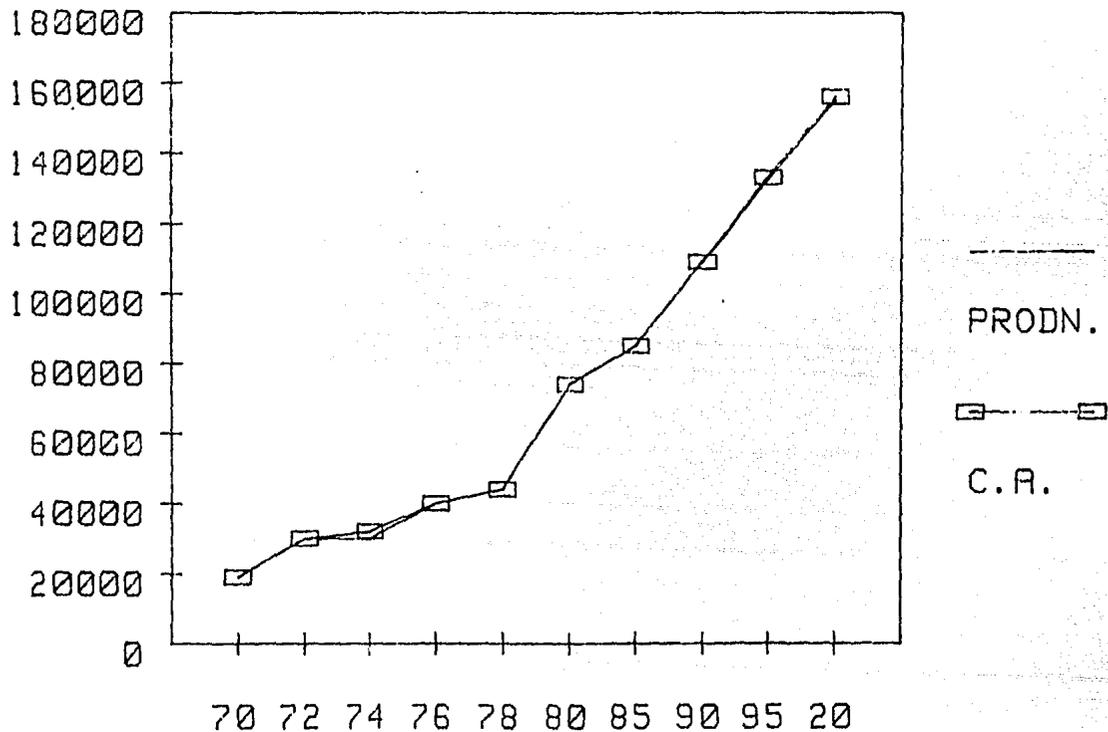
Como se puede apreciar en la Tabla VII, la proyección de la demanda de formaldehído tomando la tasa historica de crecimiento, se aleja bastante de las proyecciones por regresión lineal y producto final. Estas, tienen un comportamiento muy similar y la diferencia es mínima entre ellos por lo que se elige la proyección basada en la demanda de producto final, debido a que un producto intermedio esta en función de su uso final.

De acuerdo a los datos de producción esperados, aún con los proyectos que tienen registradas y suponiendo que en el período 1985-1990 entran en operación, la capacidad total instalada será de 153 710 ton (37%) con una producción de 110 000 ton (considerando 71.4% de producción) por lo que se necesita una capacidad de 45 000 ton para nuestra planta ya que con esto cubriremos la demanda Nacional durante la vida del proyecto y se asegura el abastecimiento del mercado doméstico.

Tabla VIIDemanda Futura de Formaldehído (M tons)

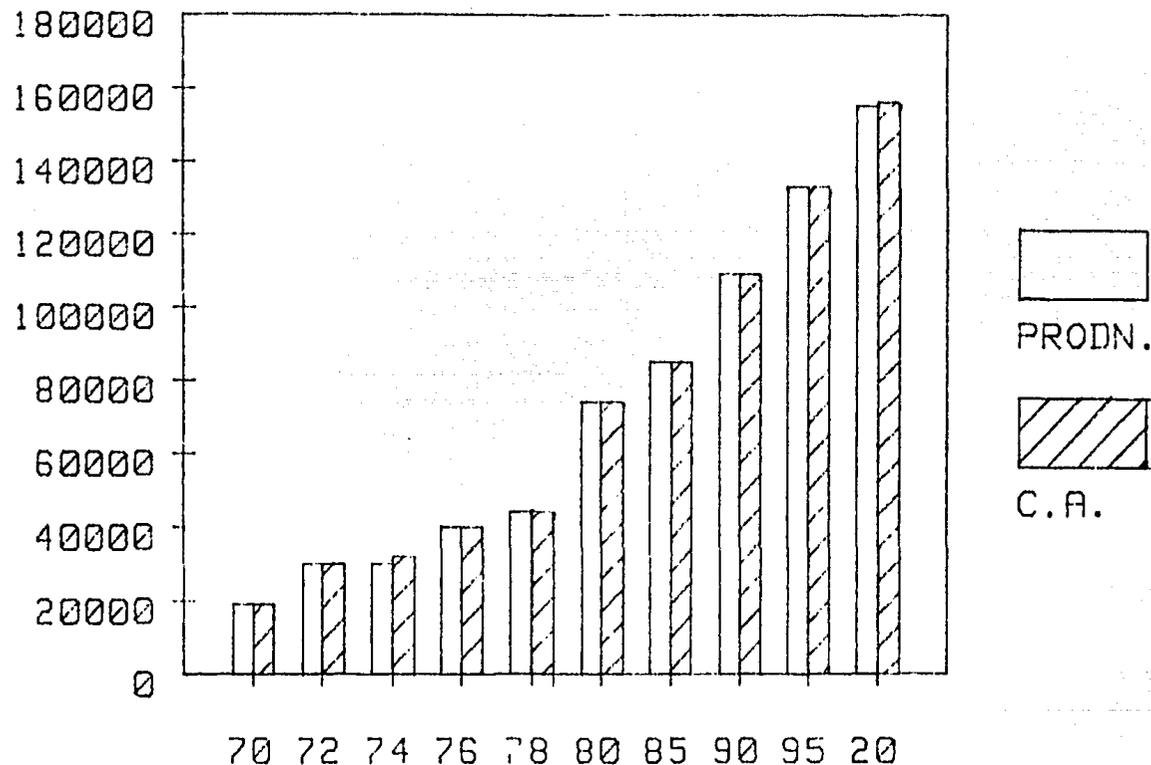
	<u>Tasa Promedio Historica (12.1%)</u>	<u>Regresión Lineal</u>	<u>Producto Final</u>
1980	59.5	62.2	-
1985	105.4	87.8	85.2
1990	186.6	112.3	108.5
1995	330.0	136.8	132.6
2000	584.7	161.3	156.2

# PRODN. Y CONSUMO APARENTE DE FORMOL



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

# PRODN. Y CONSUMO APARENTE DE FORMOL



TESIS PROFESIONAL, FAC. DE QUIMICA, UNAM

CAPITULO V  
PROCESOS EXISTENTES

## V.I PROCESOS A PARTIR DE METANOL

### V.I.a CATALIZADOR DE PLATA

- 1) Imperial Chemical Industries
- 2) Monsanto Company
- 3) Spencer Chemical
- 4) Karl Fischer Borden
- 5) Degussa
- 6) BASF
- 7) Josef Meissner

### V.I.b CATALIZADOR Fe - Mo

- 8) C d F Chimie-IFP Process
- 9) Lumus Company
- 10) Nissui Topsoc
- 11) Formox Reichhold
- 12) Montecatini

## V.II PROCESOS A PARTIR DE HIDROCARBUROS

- 13) Celanese Corporation

## V.III PROCESOS A PARTIR DE DME

- 14) Akita Petrochemicals

Nota: Los diagramas de flujo de cada uno de los procesos, se encuentran en la parte final del texto.

#### V.I) Imperial Chemical Industries.

El metanol refinado se bombea a un vaporizador el cual es un tanque cilíndrico horizontal que se mantiene arriba de la mitad del nivel.

Simultáneamente, aire limpio entra a un conjunto de ductos perforados abajo de la superficie de metanol y se suministra vapor de 45 psia a unos serpentines que están arriba y abajo de los ductos de aire.

La mezcla de aire y metanol formada en el vaporizador pasa a un calentador, el cual es un cambiador de calor vertical y se calienta hasta  $140^{\circ}\text{C}$ . En el cabezal del calentador se introduce (bajo control de flujo), una corriente de vapor como diluyente.

La mezcla de vapor y de metanol-aire pasa al reactor a través de una trampa de flamazos hecha de cobre y bronce, diseñada para prevenir cualquier paso de un flamazo del reactor al vaporizador. El reactor está montado directamente sobre la caldera de calor residual. Dentro del reactor, el lecho catalítico mide 5 ft. 6 in. de diámetro y consiste de cristales de plata colocados con una profundidad de 0.4 in. La canasta del catalizador en donde se coloca el lecho, es una unidad de acero inoxidable que puede ser removida desde la parte superior del reactor para facilitar el reemplazo rápido del catalizador. La recuperación de calor de reacción se lleva a cabo en una caldera contigua. Los gases de reacción salen de la caldera a  $150^{\circ}\text{C}$  y entran a un condensador, que opera con agua fría; este condensador está empacado con anillo Raschig para promover el flujo turbulento. Los gases de reacción que no condensaron y el condensado son enviados a la base del absorbedor en cuyo fondo se colecta el flujo líquido que viene de la torre con el condensado, y esta mezcla representa el producto de la

reacción de síntesis que contiene 42% de formaldehído, 15% metanol y el resto de agua. El absorbedor y la torre lavadora (platos burbujeadores) del gas de salida están combinados en una sola unidad; el gas que sale del absorbedor es lavado en una pequeña torre de aluminio. El agua fría del proceso se bombea al plato superior del lavado y el líquido de fondo retorna al absorbedor.

## V.2) Monsanto

El Formalin es producido por deshidrogenación de metanol sobre un catalizador de plata a elevadas temperaturas y presión atmosférica. Una mezcla controlada de vapor de metanol purificado, vapor y aire es pasado sobre una cama granular de catalizador de plata. La mayor parte del metanol es deshidrogenado debido al contacto con la cama del catalizador a alta temperatura produciendo una mol de Formaldehído y una mol de hidrogeno; la reacción es endotérmica y un sistema de balance de calor es mantenido por una combustión del hidrogeno liberado con el aire que se provee.

Los productos de la reacción son rapidamente enfriados en la sección del "waste heat boiler" del convertidor localizado bajo la cama del catalizador. El calor de reacción es recuperado y una porción del vapor producido es aprovechado como vapor de proceso en combinación con la alimentación de gas cargada al convertidor.

El efluente del convertidor pasa directamente a un tren de absorción donde el formol y otros condensables son recuperados por condensación directa a contracorriente y absorción en corrientes de formalin recirculantes. El calor de absorción es removido por cambiadores de calor ubicados en la corriente de recirculación y reflujo; los gases no condensables salen del tren de absorción. El formalin es colectado en el fondo del absorbedor y después pasado a una columna de destilación donde es purificado del metanol no convertido. El metanol recuperado es reciclado al proceso. El producto purificado es recolectado y mandado a tanques de almacenamiento.

El control apropiado de la temperatura en el sistema total en los

tanques de almacenamiento mantiene al mínimo la formación de p-formaldehído, reduce el contenido de ácido fórmico. Un inhibidor Monsanto es adicionado para retardar la formación de p-formaldehído en almacenamiento.

Lo que distingue al proceso de Monsanto de otros procesos es el uso de un convertidor de un solo paso y una cama de catalizador para manufacturar 300 millones de libras (136 000 ton/año) como solución al 37%, mínimo número y tamaño de algunos equipos de proceso y larga vida del catalizador.

En aspecto económico, el proceso Monsanto favorece las plantas mayores a los 50 millones de libras (22 680 ton) de capacidad anual. Actualmente se tienen diseñados siete plantas que usan el proceso Monsanto en U.S.A.

### V.3) Spencer Chemical

El metanol se bombea del almacenamiento al evaporador que funciona con un serpentín de vapor, el cual mantiene al evaporador con una presión de vapor de metanol entre 25 - 40 psi. Del evaporador, los vapores de metanol pasan a través del sobrecalentador en donde, por intercambio con vapor es elevada la temperatura del metanol hasta 108°C.

El aire es pasado a través de un filtro de lana y mandado a una torre empacada con anillos de cerámica, en donde es lavado con una solución de sosa al 5%. Esta operación remueve el SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, además de material extraño, los cuales tendrían un efecto perjudicial sobre el catalizador.

De la torre lavadora, el aire pasa por un eliminador de rocío y después a un soplador centrifugado, el cual lo envía a un recalentador de vapor en donde su temperatura aumenta hasta 54°C.

Este aire se alimenta al mezclador a donde llegan los vapores de metanol provenientes del sobrecalentador.

La mezcla obtenida tiene una temperatura de 74°C y se filtra con el objeto de checar la pureza de la corriente gaseosa, puesto que aún contiene muy pequeñas cantidades de material extraño que envenenaría al catalizador.

Del filtro, pasa la mezcla por una trampa de flamas y de ahí a un distribuidor múltiple que alimenta a varios bancos de convertidores. Un interruptor de flamas está en cada banco de convertidores, los cuales están a su vez con su propio interruptor.

Con un solo paso por el convertidor es suficiente; la temperatura promedio es de 600°C.

Los gases de salida de los convertidores pasan a unos absorbedores primarios de columna empacada y usando agua a contracorriente, formándose una solución metanol-formaldehído-agua; con la formación de esta solución, es posible remover la mayor parte de los vapores condensables de la corriente gaseosa. La solución del fondo es recirculada a la parte superior de la torre.

Los vapores no condensados pasan al fondo de la torre absorbidora final que es una columna de platos en cascada, la cual es alimentada en la parte superior con vapor condensado; los gases de salida son venteados a la atmósfera. La solución recirculada del fondo del absorbedor final es pasada a un enfriador y después a la torre; el fondo de este absorbedor es regresado al absorbedor primario.

El producto del fondo absorbedor primario se manda a la destilación.

La destilación consiste en una columna de rectificación de la que se obtiene metanol como producto en el domo; la mayor parte de esta corriente recircula al vaporizador.

La solución de formaldehído que sale del fondo del hervidor de la torre, es enfriada en un cambiador y mandada a las torres de resina de intercambio iónico para eliminarle la acidez.

Antes de almacenarla es posible que se requiera algo de calentamiento para evitar la precipitación del p-formaldehído.

#### V.4) Karl Fischer Borden

El aire atmosférico es filtrado para poder eliminar partículas sólidas, y por medio de un ventilador se envía a un precalentador. El metanol entra al vaporizador y la corriente de vapor metanol se une a la del aire precalentado.

Esta mezcla se alimenta a bancos de reactores dentro de los cuales se haya el lecho catalítico empacado; dentro del reactor se alcanzan temperaturas de  $600^{\circ}\text{C}$  y solo se requiere de un paso de la mezcla de reacción sobre el lecho.

Los gases reaccionados que vienen del reactor pasan inmediatamente a través de una caldera que aprovecha el calor de la corriente gaseosa, recuperando el calor de reacción; después de generar vapor, pasa a un segundo cambiador en donde se recupera más calor usando éste para evaporar más metanol. Los vapores de formaldehído y metanol sin reaccionar pasan a dos torres de absorción empacadas con anillos Raschig de carbón con cambiadores de calor interconectados.

De la segunda de estas torres, se ventean los incondensables. La solución cruda de formaldehído se junta con el condensado de la mezcla de reacción (que se condensó en el vaporizador) y se mandan a la destilación.

Antes de entrar a la columna de destilación, se precalienta con el producto del fondo de la torre, la cual es de platos. El producto del domo es básicamente metanol del cual una parte se usa como reflujo y la otra parte se recircula al vaporizador.

El producto del fondo de la torre (que precalentó a la alimentación) pasa por una torre de resina de intercambio iónico para poder ajustar la acidez al valor deseado.

#### V.5) Degussa Company.

El proceso de esta compañía no requiere la adición de agua al metanol; es capaz de producir formol a cualquier calidad comercial y concentración lo cual se logra con un simple cambio que no requiere del paro de la planta. Otras ventajas son: Larga vida del catalizador y costo reducido para su regeneración.

La oxidación genera calor, la deshidrogenación es endotérmica y en este proceso las dos reacciones se llevan a cabo; en global, la reacción es exotérmica.

Para remover este calor producido se puede adicionar a la alimentación un exceso de metanol ó agua. Degussa escogió el exceso de metanol.

Cuando el agua es usada como medio de enfriamiento, la temperatura de catálisis es relativamente alta, 1 100°F para catalizador nuevo y arriba de 1 200°F para catalizador usado.

La cantidad de agua que debe ser adicionada, es fijada por la necesidad de mantener el formol a una concentración no menor que la del producto deseado. La reacción es completada en un simple paso a través del reactor. El metanol no reaccionado es recirculado; el producto de 40% en peso de formaldehído contiene cerca de 1.5% de metanol.

En la ruta Degussa usando metanol en lugar de agua, las reacciones proceden a temperaturas de 960 - 1 020°F con un alto grado de deshidrogenación. En este rango de temperatura se obtienen buenos productos con bajo nivel de reacción no deseada (formación de CO<sub>2</sub>, CO, ácido fórmico). El catalizador tarda de 6 - 8 meses para su regeneración en lugar de 2 - 3 meses que es típico del proceso con agua. Un alto nivel

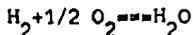
de metanol sale en el efluente del reactor el cual pasará a una columna de destilación para dar la especificación al formol.

El producto final puede tener desde 0.2-10% ó más de metanol si se desea. La contaminación con ácido fórmico se elimina haciendo la desacidificación necesaria con una resina de intercambio iónico regenerable.

El aire es alimentado por un soplador hacia el vaporizador que está alimentado con metanol; de aquí la mezcla pasará a través de un sobrecalentador y después al reactor tubular con una simple cama de catalizador hecho de capas de cristales de plata soportado entre gasas de plata. El tamaño del cristal, es de 0.02 - 0.08 in. de diámetro; después de la formación del formol en el reactor, el gas es rápidamente enfriado abajo de la temperatura de reacción por un arreglo especial de la cama del catalizador con un cambiador de calor puesto abajo del reactor. El gas es enfriado a 140°F y alimentado a una columna de absorción y lavado combinado. Los platos son empleados en la sección de lavado donde las trazas de metanol son removidas, ya que el empaque se usa en la parte baja de la columna. El gas de "desperdicio" de metanol y formol puede ser venteado al hogar del rehervidor para usarlo como combustible. El formol junto con el metanol son transportados a la columna de destilación donde el metanol es separado completo ó parcialmente según las necesidades y se recircula al vaporizador. La solución de formol es obtenida en el fondo de la columna, pasa por un enfriador y es enviado al almacenamiento.

#### V. 6) Producción de Formaldehído (Basf)

El proceso maneja deshidrogenación y oxidación de metanol en contacto con catalizador de plata. La reacción total es exotérmica y procede adiabáticamente así:



Una mezcla de metanol y agua es vaporizada junto con aire. El vaporizador tiene también un efecto rectificante. Para prevenir impurezas en los fondos del vaporizador, una corriente es retirada. La reacción de la mezcla, cuya composición esta arriba del límite superior de ignición, fluye a través de una delgada capa de cristales de plata donde la reacción ocurre.

Para obtener un buen producto, la temperatura del catalizador debe variar  $\pm 5^\circ\text{C}$  por control automatico del aire de entrada. Los gases calientes de reacción son enfriados rapidamente en el "waste heat boiler" para prevenir la formación de CO debido a la descompisición térmica del formaldehído. Vapor generado es suficiente para vaporizar la mezcla metanol/agua. El gas de reacción es separado a contracorriente con vapor condensado en un absorbedor de multi-etapas; mas del 90% del formaldehído es absorbido en la primera etapa. El calor liberado en la absorción y condensación son removidos por condensadores ó cambiadores de calor en un sistema de circulación del producto.

Eficiencia: El producto es 85% teórico basado en el metanol usado y 91% basado en el metanol convertido. Electricidad y agua de río son los servicios requeridos.

Catalizador.- Purificado electrolíticamente; los cristales de plata tienen un tamaño específico de partículas el cual es usado como -----

catalizador. La vida del catalizador es por varios meses y depende de la pureza de los materiales.

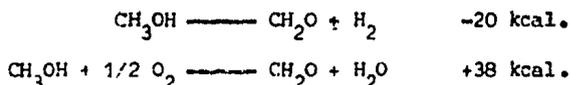
La producción total es de 12-15 ton. de formol por libra de catalizador. El catalizador es muy selectivo, un paso es suficiente para obtener conversión completa. La recuperación de metanol no reaccionado por destilación, no es necesaria.

El contenido de ácido fórmico es bajo por lo que la desacidificación con resinas de intercambio iónico es inútil.

Existen varias unidades operando con la tecnología BASF, con una capacidad total anual de 250 000 ton. de formaldehído (calculado como 100% en peso).

## V.7) Josef Meissner GMBH

La producción de formaldehído procede de la siguiente manera:



Dos procesos son usados para producir formaldehído, con catalizadores de plata u óxidos metálicos. El proceso con plata procede en reacción exotérmica por deshidratación y oxidación de acuerdo a las reacciones anteriores. El proceso con óxido metálico procede en reacción exotérmica por oxidación, donde debido al gran efecto del calor, se produce un exceso de vapor.

Catalizador de plata: Aire es mezclado con metanol a 50°C para producir una mezcla al 40%. Esta mezcla pasa sobre granulos de plata a 500°C, convirtiendo la mezcla a formaldehído gaseoso. Los gases calentados de formol son enfriados a una temperatura tal que hay producción de vapor y enviados a una columna de absorción y lavado donde, con enfriamiento y agua de lavado adicional, el formol es condensado a una solución acuosa. Para altos productos y bajos subproductos, la reacción es controlada y cerca del 60% del metanol es convertido a formol.

El exceso de metanol es separado por destilación y recirculado. Los fondos de la torre contienen solución libre de metanol. Un método alternativo es adicionar vapor a la mezcla de metanol-aire y el catalizador de plata puede ser operado a 700°C y obtener una solución de formaldehído con 2-4% de metanol sin usar la destilación.

Existen más de 10 plantas de formaldehído en el mundo, construidas con tecnología de J.M.GMBH.

V.8) C d F Chimie - IFP.

Un gran exceso de aire es mezclado con parte de metanol intercambiando calor con el efluente del reactor y el metanol adicionado también cambia calor antes de ir al reactor.

Esta mezcla de metanol-aire es calentada a la temperatura de reacción en la parte superior del reactor por un líquido de transferencia de calor. El exceso de calor en el fluido de transferencia es usado para generar vapor.

El efluente del reactor es enfriado y enviado a la tercera sección de la torre de absorción. Agua de reposición es añadida en la parte superior, para controlar la concentración del formaldehído en el fondo de la torre.

El nuevo tipo de catalizador tiene una vida de más de un año. Este catalizador es de óxidos de fierro-molibdeno.

V.9) The Lummus Company.

El metanol es vaporizado cuando el efluente del reactor como medio de calentamiento, es mezclado con aire y la corriente total es calentada por el efluente inicial del reactor; la alimentación entra a la cama fija del reactor catalítico de tubo y coraza en el cual el metanol y el oxígeno del aire reacciona para dar formaldehído, algo de CO y vapor de agua. El catalizador contiene óxidos de fierro-molibdeno.

El formaldehído es recuperado con agua desmineralizada, por absorción; el calor es removido del absorbedor por circulación de las corrientes de fondos y a través de enfriadores intermedios.

Los fondos del absorbedor consisten de 37 - 50% en peso de formalin (formaldehído-agua). El contenido de metanol en el producto final es menor del 1% en peso; el gas separado en la absorción es venteado.

El producto contiene 0.04% en peso de acidez como ácido fórmico que puede ser pasado por resinas de intercambiado iónico donde la acidez puede ser reducida, para obtener cualquier especificación del producto.

Dowtherm A circula por acción de termosifón a través de la coraza del reactor; el calor absorbido es usado para generar vapor de alta presión 450 psig y puede ser usado como accionador del compresor de aire.

El catalizador tiene larga vida que permite la formación de formaldehído a baja temperatura, eliminando la necesidad de un rápido "quenched" encontrado en otros procesos y esto hace que se tenga un control adecuado de la temperatura.

El producto puede ser hecho en un amplio rango de concentraciones y contenido de metanol abajo del 1%.

El catalizador es físicamente fuerte así como químicamente selectivo, generalmente da un servicio de 12 meses como mínimo.

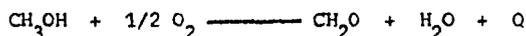
Gracias a este catalizador, la temperatura de proceso es alrededor de 550°F. Esto permite el uso de acero al carbón en la construcción de la planta.

Se tienen operando dos plantas con capacidades de 18 000 y 45 500 ton/año y una en construcción de 28 800 ton/año en Japón.

V.10) Nissui Topsoc Process - Haldor Topsoc.

Metanol líquido es bombeado al vaporizador donde es vaporizado y sobrecalentado por vapor condensante. El metanol después es mezclado con aire y la mezcla es precalentada en un intercambiador alimentación-efluente y es pasado a un convertidor tubular. La reacción se lleva a cabo a 480 - 750°F, sobre catalizador de fierro-molibdeno.

La reacción principal, es la oxidación de metanol para dar formaldehído, es fuertemente exotérmica y ocurre así:



El calor de reacción es removido por un baño de líquido orgánico circulante para mantener la temperatura óptima y evitar la formación de subproductos; el baño circula por fuera de los tubos del catalizador y es parcialmente vaporizado.

Los vapores pasan a un recipiente y después a un condensador hervidor con generación simultánea de vapor. El vapor puede ser generado en el rango de presión de 40 - 425 psig. El vapor es usado parcialmente para vaporización del metanol y el resto es usado para servicios de la planta.

El efluente del convertidor es enfriado en el cambiador alimentación-efluente. El gas de proceso es pasado a un absorbedor donde el formaldehído es absorbido en agua y obtenido en los fondos de la columna.

Una solución de formaldehído puede estar hecha con un contenido arriba de 50% puro y menos del 1% de metanol como impureza.

Este proceso ha encontrado aplicación comercial en Europa. Se está construyendo una planta con una capacidad de 20 millones de libras por año de solución al 37% de formaldehído.

#### V.11) Formox Reichhold

Este proceso envuelve la oxidación directa de metanol por catalizador "Formox", un catalizador de óxidos metálicos usando una cama fija, multitubo, reactor de oxidación en fase vapor. El metanol es vaporizado y se mezcla con el oxígeno pasando después al reactor. El catalizador especial es usado por su alta selectividad y larga vida, debido a esto y a su reactividad; solo se requiere un reactor de paso simple.

Como hay alta conversión, la recuperación de metanol del producto final es innecesario. En la operación comercial de este proceso el producto contiene menos del 1% de metanol. La larga vida del catalizador es demostrada por el hecho de que puede ser usado por un año continuo de operación. El calor de oxidación en el reactor es removido por un cambiador de calor.

Después de la reacción de oxidación, los gases producidos son enfriados y pasan a través de un enfriador de gas el cual opera como un "waste-heat boiler". Los gases son enfriados por arriba del punto de rocío del formaldehído en este hervidor y después pasado a la columna de absorción; el gas de salida puede ser reciclado; con el calor ganado en la transferencia se puede obtener vapor que sería un beneficio del proceso. Controlando la adición de agua de proceso a la torre de absorción, permite obtener concentraciones arriba del 60% de formaldehído.

El proceso puede ser operado para dar productos del 90%.

Las ventajas de este proceso son:

Productos de alta calidad usando un simple convertidor; la formación de para-formaldehído es eliminado.

No requiere equipo de destilación para la recuperación de metanol.

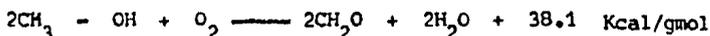
No necesita purificación de aire. El acero templado es bueno en la mayoría de partes del sistema en lugar de acero inoxidable.

Actualmente hay 39 plantas, por todo el mundo, en operación, bajo licencia 6 en construcción, teniendo una capacidad anual de dos billones de libras de formaldehído.

## V.12) Montecatini

Aire atmosférico es purificado, se comprime y es precalentado en un primer cambiador de tubo y coraza en el cual se recupera calor de los gases de reacción y de ahí es mandado al evaporador de metanol.

La alimentación de metanol es controlada para no exceder del 8% en la mezcla metanol-aire. La mezcla deja el evaporador y entra a un segundo cambiador de tubo y coraza en donde también es calentado por la corriente de gases calientes de reacción. La mezcla es calentada hasta la temperatura de alimentación deseada. La mezcla gaseosa fluye dentro del reactor en donde la presencia de catalizador, compuesto de óxidos metálicos, hace que se efectuó la reacción:



La temperatura de reacción es controlada por un sistema termostático de oxidación de aceite. El aceite absorbe calor del reactor y después es enfriado en una caldera donde el calor de reacción se recupera en la forma de vapor de alta presión; después de ser enfriado, el aceite es recirculado al reactor.

Los gases de reacción, conteniendo vapores de formaldehído, nitrógeno y vapor de agua fluyen a través de los cambiadores ya mencionados y llegan a la parte interior de la columna de absorción de platos la cual es alimentada por agua en la parte superior. El calor de absorción es removido de la solución acuosa de formaldehído circulando en un circuito cerrado (entre las dos primeras etapas de la torre) y enfriandola en un cambiador de calor situado fuera de la torre.

La solución de formaldehído es directamente mandada a los tanques de almacenamiento y no necesita de una destilación final del exceso de

metanol, ni la reducción del contenido de ácido fórmico puesto que el proceso está ajustado para darle mayor calidad al producto.

Este producto contiene menos del 1% de metanol y 0.01% (en peso) de ácido fórmico como impurezas, que están dentro de las especificaciones comerciales más comunes.

### V.13) Celanese Corporation

Este proceso es para la producción de varios productos químicos oxigenados orgánicos alifáticos y algunos derivados de ellos. La carga consiste principalmente de propano y butano sin embargo algunos otros hidrocarburos se pueden permitir. Los productos son: Acido acético, acetaldehído, formaldehído en varias formas y mezclas con otros materiales, acetona, alcoholes, éteres, algunos glicoles y mezclas de alcoholes ó cetonas llamadas solventes.

La operación de la planta Chemcel, la cual es continua comienza con la compresión del aire para suministrar tanto el oxígeno necesario a la planta de oxígeno como directamente al reactor de oxidación. La planta de oxígeno emplea la refrigeración para separar el oxígeno del nitrógeno y las trazas de otros compuestos en el aire. Los gases específicos de hidrocarburos se comprimen separadamente y un exceso de hidrocarburos se usan para controlar la reacción subsecuente. Las corrientes separadas de gas se unen y se alimentan al horno de oxidación en donde la oxidación de los hidrocarburos se lleva a cabo en la corriente gaseosa. Esta oxidación primaria es efectuada en un grupo de hornos idénticos operados en paralelo los cuales sirven para precalentar la mezcla así como para dar las condiciones adecuadas para la reacción. Después de una breve residencia en los hornos la corriente de gas, la cual se ha enriquecido con los productos primarios formados en las cámaras de reacción calientes, es enfriado y absorbido en torres que contienen agua. El venteo de estos absorbedores se compone de hidrocarburos sin reaccionar, los cuales son recirculados a las compresoras para volverlo a usar y de nitrógeno bajo una presión con la que puede ser usados para mover —

turbinas. En esta etapa, una separación de la mezcla productos-agua es efectuada. Formaldehído diluído se separa primero y después se concentra en las soluciones acuosas conocidas como formalina.

Algo de esta formalina es procesada, esencialmente por deshidratación, para producir p-formaldehído y trioxano.

La porción de la mezcla productos químicos-agua, sobrante de la remoción del formaldehído, se somete a procedimientos adecuados para la separación y purificación de componentes químicos, consistentes de alcoholes, cetonas y tóxicos. Los productos provenientes de esta separación son destinados a la venta o bien para procesos adicionales.

Las condiciones de operación adecuadas se basan en el buen control de las presiones, temperaturas, velocidad de alimentación, catalizador y la relaciones aire-hidrocarburos.

La operación es en sí muy flexible y el equilibrio del proceso puede ser controlado de tal manera que permitan cambios significativos en las salidas de todos los productos.

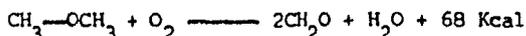
#### V.14) Akita Petrochemicals

Este es un proceso para la manufactura de formaldehído a partir de Eter Dimetilico, el cual es un sub-producto en la fabricación de Metanol.

La carga para este proceso consiste de Eter dimetilico impuro y aire atmosférico.

El proceso usa un catalizador especial compuesto de óxidos metálicos y un reactor de lecho fijo de tubos múltiples en el cual se lleva a cabo la oxidación.

La siguiente reacción se lleva a cabo:



Como lo indica el diagrama de flujo, el Eter dimetilico proveniente del domo de la torre de destilación del metanol, es pasado al reactor con aire atmosférico.

El catalizador tiene una alta reactividad y también buena selectividad, así que unicamente se requiere un paso por el reactor. El calor de oxidación del reactor es absorbido por una sal para la transferencia de calor. Los gases producidos por el reactor se pasan a través de un cambiador de calor y después a una torre de absorción. El calor de absorción se remueve por una solución acuosa de formaldehído que circula en la torre y después se enfría en un cambiador de calor localizado fuera de la torre.

La solución de formaldehído producida es purificada removiendo el ácido fórmico (que se forma como subproducto), por medio de un intercambio iónico, obteniéndose una solución acuosa de formaldehído de grado comercial. La conversión en un solo paso del eter dimetilico alcanza entre 90 y 100%.

**CAPITULO VI**  
**SELECCION DEL PROCESO**

### Selección del Proceso.

En el diseño de un nuevo proyecto del cual no se tiene más que la materia prima de la que se piensa partir, ó bien el producto que se desea obtener, se presenta un campo relativamente nuevo y diferente que es la síntesis de procesos.

Para llevar a cabo un buen procedimiento de diseño, ó en general, de resolución de un problema, se debe manejar tres etapas: Inventiva, análisis y toma de decisiones, interrelacionadas entre sí y a su vez completamente diferentes.

Inventiva, que es generación ó creación de alternativas; análisis, considerado como el estudio detallado de una alternativa; y toma de decisiones, que consiste en encontrar de entre varios la mejor alternativa.

Tanto el análisis como la optimización, han sido relativamente bien estudiadas, por lo que se utilizan como herramientas para efectuar evoluciones técnicas y económicas con vías a que los procesos logren sus objetivos en forma óptima.

La aplicación de los conceptos y técnicas comprendidas en la síntesis de procesos se realiza principalmente en los siguientes casos:

- 1) Cuando el producto que se desea elaborar es nuevo en el mercado.
- 2) Cuando se tiene producto en mercado pero se desea producirlo a partir de materia prima no empleada anteriormente.
- 3) Cuando al adquirir una tecnología ó estar operando un proceso, se requiere de ciertas innovaciones con vías a su adaptación y optimización económica.

Los sistemas de proceso se caracteriza por dos factores: a) la naturaleza de los componentes del proceso incluyendo la interconexión que existe entre ellos y b) es la capacidad y condiciones de operación de los componentes. La síntesis de procesos, requiere la búsqueda sobre las diferentes alternativas de configuración; sin embargo, mientras la optimización de procesos usando técnicas matemáticas de programación establecidos, está convirtiéndose en una herramienta básica para el diseñador, la falta de orientación teórica ha entorpecido la síntesis de la estructura de procesos. En consecuencia, el diseño de procesos, se efectúa en forma bastante empírica de experiencia previa y analogía con otros procesos.

Se presenta la siguiente clasificación de técnicas de síntesis de procesos:

- A) Descomposición.- Esta técnica se basa en que teniendo un problema de diseño, para el cual no existe tecnología previa, se descompone en una secuencia de sub-problemas de diseño hasta llegar al nivel de tecnología existente.
- B) Heurística.- Busca la solución de un problema por medio de suposiciones posibles pero falibles, basados en la experiencia.
- C) Optimización directa.- Agrupa todas las posibles alternativas de proceso en un solo diagrama, definiendo todas las interconexiones posibles entre los diferentes equipos ó grupos de ellos. Se efectúa una búsqueda directa mediante una secuencia de cálculo previamente establecida.

En todas las técnicas de síntesis, las decisiones se toman sobre una base algorítmica y/o heurística.

Las decisiones basadas en heurística no garantizan que la decisión sea óptima, pero son rápidas y en general dan soluciones adecuadas; las decisiones basadas en algún algoritmo, por el rigor matemático que las caracteriza, garantizan una solución óptima, pero consumen mucho tiempo y son a menudo tediosas, así mismo, son rigurosas únicamente para el problema establecido, el cual es en sí generalmente, un problema simplificado heurísticamente.

Para efectos de este trabajo, solo se tomó la síntesis heurística que fue considerada como la más adecuada para cumplir con los objetivos propuestos.

Los pasos a seguir son los que a continuación se describen:

- I) Selección de Ruta química: Se define el problema a resolver (obtención industrial de un producto) y se detectan las posibles alternativas de reacciones que puedan llevar a su producción. Seleccionar la ruta química implica el hecho de eliminar alternativas no prometedoras.
- II) Manejo de productos y reactivos.- Después de determinar la ó las rutas químicas más adecuadas, se requiere seleccionar de entre varias alternativas previamente generadas el esquema del manejo de productos y reactivos que provienen del reactor.
- III) Tecnología de separación.- Ya determinado el manejo de materiales del reactor se define de hecho un problema de separación, el que se resuelve mediante la generación y selección de operaciones de separación, obtenidas a través de la explotación de las diferentes propiedades de los compuestos que salen del reactor y se deben separar.

IV) Selección del proceso.- En el paso anterior, se generan diferentes esquemas de separación los cuales se analizan con el fin de seleccionar los más viables y eliminar los menos adecuados con base en la experiencia.

#### VI.1) Selección de Rutas Químicas.

En este punto se podrá conocer el tipo, cantidad de materiales necesarios y problemas de procesamiento industrial con el fin de obtener el producto deseado.

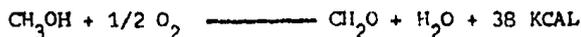
Se analizará como eliminar algunas rutas químicas no convenientes por medio de un análisis económico y técnico.

Se desean producir 45 M ton/año de formaldehído al 37%.

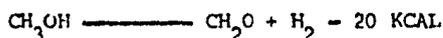
(16 650 ton 100% F)

#### A. Rutas Químicas Posibles

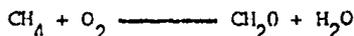
##### a) Oxidación de Metanol



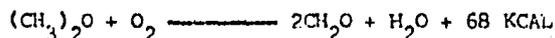
##### b) Deshidrogenación de Metanol



##### c) Oxidación parcial de Metano



##### d) Oxidación del dimetil Eter



##### e) Oxidación de Butano

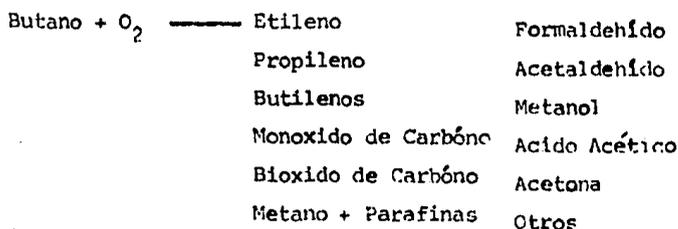


Tabla I

Condiciones de ReacciónRutas Químicas

	a	b	c	d	e
Conversión	97.7	80.0	69.0	90.0	-
Selectividad	94.5	-	85.0	-	-
Catalizador	Fe- Mo	Ag	HNO <sub>3</sub>	Oxido de Tungsteno	sales metálicas
Fase	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas
Temperatura (°C)	290-340	500-600	500-600	450-530	390-420
Presión (ATM)	1	1	Alta Presión	1	8
Rendimiento	93.0	80.0	55.0	80.0	12.2

### B. Análisis Económico

#### a) Costo de Materias primas y productos.

	<u>\$/kg</u>
Oxígeno	Gratis (aire)
Metanol	14.95
Metano	6.25
Eter dimetilico	151.98 (importación)
Formaldehído	18.80 (7% MetOH)
	19.40 (7% MetOH)
Propano - Butano	9.00

#### b) Estequiometría

Suponiendo 100% de eficiencia en rendimiento tenemos que:

	<u>P.M</u>	<u>Kg mol</u> <u>Kg mol F</u>	<u>Kg</u> <u>Kg mol F</u>	<u>Kg</u> <u>Kg F</u>	<u>\$</u> <u>Kg F</u>
Alcohol Metilico	32	1.0	32	1.07	16.00
Metano	16	1.0	16	0.53	2.31
Dimetil Eter	46	0.5	23	0.77	117.03
n - Butano	58	1.0	58	1.93	17.37
Formaldehído	30	1.0	30	1.00	18.80
					19.40

Se puede tomar como criterio de evaluación, la diferencia entre precio de venta del producto y costo de los reactivos para obtener una utilidad.

También se analiza el porcentaje que representa el costo de reactivos respecto al precio del producto y así tener una idea de lo que representaría aumentos en precio de materia prima.

De acuerdo a la estequiometría se tiene:

<u>Ruta</u>	a y b		c		d		e	
Costo producto \$/Kg. F	18.8	19.4	18.8	19.4	18.8	19.4	18.8	19.4
Costo reactivos \$/Kg. F	16.0	16.0	3.3	3.3	117.0	117.0	17.4	17.4
Utilidad	2.8	3.4	15.5	16.1	(98.2)	(97.6)	1.4	2.0
Utilidad (MMP\$/año)	46.6	56.6	258.1	268.1	(1635.0)	(1625.0)	23.3	33.3
R (%)	85.0	82.0	18.0	17.0	622.0	603.0	92.0	90.0

Se puede apreciar que la ruta d no es factible ya que no redita ninguna utilidad por lo que se elimina para análisis posteriores. No se puede seleccionar una ruta química como la mejor con este simple análisis económico, ya que intervienen otros factores que influyen en la selección de un proceso.

## VI.2) Evaluación y Selección de Rutas Químicas Rentables Mediante un Análisis Técnico.

Es conveniente hacer un esfuerzo para eliminar el mayor número de rutas químicas, ya que se reduce considerablemente la dimensión del problema a medida que se logra este objetivo.

El análisis técnico de rutas químicas es un buen medio para la eliminación, sin embargo, hay que tener mucho cuidado al efectuarlo, ya que si se procede en forma errónea, se puede eliminar la ruta que llevaría al diagrama óptimo.

<u>Factores Disponibles</u>	<u>Ruta Quimica</u>				<u>Importancia</u>	<u>Criterio</u>
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>e</u>		
Rendimiento	10	8	5	0	0-10	Mayor rendimiento, mejor
Número de reacciones	6	6	0	0	0-6	A mayor No. de reacciones es peor.
Seguridad y contam.	0	0	2	4	0-4	A mayor contaminación es peor.
Presión	10	10	0	5	0-10	A mayor presión es peor.
Temperatura	3	0	0	1	0-3	A mayor temperatura es peor
Fase	1	1	1	1	0-2	Líquida es mejor
Tiempo de reacción	4	4	0	2	0-4	A menor tiempo, mejor
Catalizador	0	0	0	5	0-5	Si no hay, mejor
Disponibilidad catalizador	0	9	5	10	0-10	Nacional, mejor
Regeneración de catalizador	0	4	2	4	0-4	Nacional, mejor
Conversión	10	8	4	0	0-10	A mayor conversión, mejor
Cantidad de aire manejado	2	10	0	0	0-10	A menor cantidad de aire, mejor
	46	60	19	32		

Conjuntando estos datos con los del análisis económico:

<u>Ruta</u>	<u>Util. Bruta</u>	<u>R</u>	<u>Análisis Técnico</u>
a	56.6	0.82	46
b	56.6	0.82	61
c	268.1	0.11	19
e	33.3	0.90	32

De estos resultados se concluye que pueden eliminarse "c" y "e". La más adecuada es la "b" por lo que se tomará como la ruta química más viable. La ruta "a" no se descarta por completo ya que tiene números parecidos a la ruta "b" por lo que se deberá dar un tratamiento análogo al de "b".

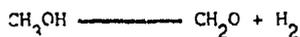
### VI.3) Manejo de Productos y Reactivos.

Ahora se va a analizar la trayectoria posible de productos y reactivos en el reactor.

Las diversas trayectorias generan diferentes diagramas de manejo de productos y reactivos los cuales alteran la naturaleza de los problemas de separación para purificar el producto.

Debido a lo anterior, se debe seleccionar con base en ciertas políticas de separación, el diagrama óptimo de manejo de productos y reactivos, ya que al estar afectando la parte de separación de un diagrama de proceso, se está interviniendo en el mayor elemento de costo que afecta el precio de un producto.

#### 1) Balance estequiométrico del proceso.



Base: 555 ton mol de  $\text{CH}_2\text{O}$

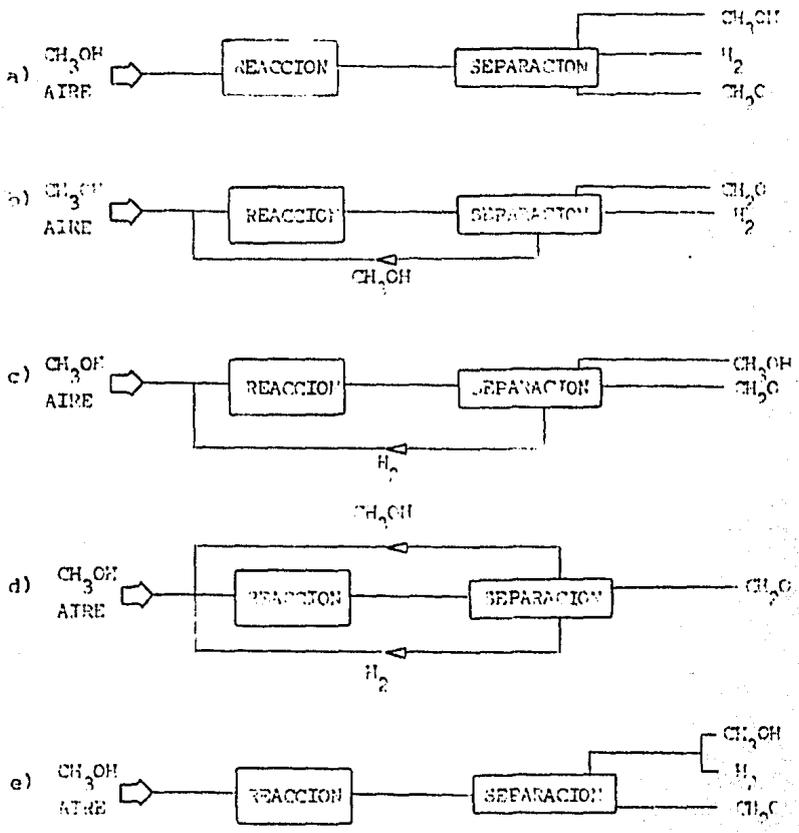
Se aprecia que la reacción es 1:1, lo cual significa que por cada 555 ton mol de  $\text{CH}_2\text{O}$ , se requieren 555 ton mol de  $\text{CH}_3\text{OH}$  que multiplicados por su peso molecular, dan las toneladas requeridas:

	ton mol	PM	Tons.
$\text{CH}_3\text{OH}$	555	32	17 760
$\text{CH}_2\text{O}$	555	30	16 650
$\text{H}_2$	555	2	1 110

Tomando en cuenta los datos anteriores y el hecho de que el rendimiento es de 80% en masa con respecto al reactivo, se obtiene el siguiente balance para el proceso:

	Entrada	Salida
$\text{CH}_3\text{OH}$	21 312	3 552
$\text{CH}_2\text{O}$	-	16 650
$\text{H}_2$	-	1 110

2) Generación de alternativas de manejo de productos y reactivos. Consiste en la elaboración de diagramas en los que se muestran las posibles formas de manejar los productos y reactivos no reaccionados, cuales obtener juntos, cuales separados ó recirculados etc.



3) Evaluación y selección de alternativas de diagramas de manejo de productos y reactivos.

Se realiza con base en ciertas políticas de separación que se determinan de acuerdo a la naturaleza del proceso, al mercado, etc. de los materiales manejados en el proceso.

Para el caso de formaldehído, se conviene en lo siguiente:

- a) La tolerancia límite, admisible en  $\text{mg}/\text{m}^3$  recomendadas para el humano sin que sufra efectos nocivos que causen incapacidad parcial ó permanente son:

	<u>Máxima de un momento</u>	<u>Media de 24 hrs.</u>
Metanol	1.0	0.5
Formaldehído	0.05	0.015

- b) El porcentaje de metanol para soluciones de formaldehído comercial en México es de 0 - 7% de metanol.
- c) Solo soluciones de formaldehído con 12% ó más de metanol, pueden eliminar la destilación de metanol para su recirculación.
- d) El hidrógeno no es necesario recuperarlo aunque puede usarse como combustible en servicios para la planta.

Con estas consideraciones, es evidente la selección del diagrama de distribución de productos y reactivos b). Se recircula el metanol, total ó parcialmente; el hidrógeno se manda a la atmósfera y se obtiene como producto el formaldehído.

Al recircular el metanol, la utilidad mejora ya que considerando un 99% de recuperación, serían 2 516 ton/año de metanol lo que implica un ahorro de 52.7 MDP\$ anuales.

#### VI.4) Tecnología de Separación.

Ya determinado el manejo de materiales del reactor, se define el problema de separación que se puede resolver mediante la generación y selección de operaciones obtenidas del estudio de las diferentes propiedades de los compuestos que salen del reactor.

Los productos provenientes del reactor son metanol, formaldehído e hidrógeno principalmente (además, subproductos de reacciones secundarias) que requieren dos separaciones: Absorción y Destilación.

**Absorción.**— Es una separación gas - gas en la cual el agente de separación es un líquido no volátil y las variables que la afectan son: Solvente, tiempo de contacto, concentración de soluto en gases y rendimiento. Los equipos que se usan son torres empacadas ó de platos presentando las siguientes características:

Empacada	Platos
Amplio rango de operación	Bajo gasto de líquido
Baja inversión	Cuando se requiere enfriar
Versatilidad	Lo contrario de la empacada
Baja $\Delta P$	
Maneja corrosivos	
Maneja espumantes	
Operación a baja escala	

Se requiere de esta separación en dos casos:

- Aprovechando la solubilidad en agua del formaldehído y metanol, se podrán separar de los subproductos de reacción como son nitrógeno, monóxido de carbón, etc. en una torre de absorción. Debido al alto calor de solución del formaldehído en agua, es necesario tener corrientes intermedias de enfriamiento con el objeto de tener

una temperatura de operación adecuada. Por los fondos de la torre se recuperará el metanol y formaldehído como solución para después ser separadas; en el domo, en forma de gas, se tendrá los subproductos y trazas de formaldehído y metanol.

- b) De acuerdo a los estandares de contaminación, la emisión de metanol y formaldehído a la atmósfera deberá ser casi nula ya que son productos tóxicos por lo que es necesario recuperar las trazas de dichos compuestos; aprovechando la solubilidad en agua, se podrán separar en forma de solución, fondos de la torre, y ventear los subproductos por el domo.

Es factible que esta solución diluida pudiera ser empleada como solvente en la primera absorción, eliminando la alimentación de agua propuesta, ya que con esto se lograría la recuperación de producto que pudo haberse venteadado a la atmósfera y se aprovecharía el agua empleada en la segunda absorción como solvente para la primera.

Destilación.- Es una separación líquido - líquido en la cual se aprovecha la diferencia de volatilidades y usa como agente de separación el calor. Las variables que afectan la operación son: Volatilidad, impureza, calores latentes, viscosidad, descomposición del producto por efecto de la temperatura y corrosividad. Las torres de platos son las más usadas.

En esta operación, se separarán el formaldehído del metanol aprovechando la diferencia de volatilidades, obteniendo por el domo el metanol que será recirculado a la alimentación y -----

formaldehído en agua como solución por los fondos de la torre que después será mandado al almacenamiento. Esta solución de formaldehído podrá ó no contener metanol aunque para efectos de este trabajo se considerará un contenido de 0 - 1% de metanol en el producto. La torre de destilación debe tener la flexibilidad como para dar productos con 0 - 7% de metanol ya que son las presentaciones comerciales en México.

La elección del equipo para las absorciones y destilación se presenta en las siguientes tablas en las cuales se analizan factores importantes en la operación de una columna y con esto podremos saber que tipo de equipo es más conveniente para el proceso.

GUIA PARA LA SELECCION DE COLUMNAS DE  
DESTILACION O ABSORCION

PRIMERA ABSORCION

EMPACADA PLATOS

FACTORES QUE DEPENDEN DEL SISTEMA

-SI SE TIENE TENDENCIA ESPUMANTE, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___Y___
-SI HAY SOLIDOS DISUELTOS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI MANEJA FLUIDOS CORROSIVOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___Y___	___X___
-SI SE REMUEVE CALOR DE SOLUCION, PLATOS; SI NO AMBAS.	_____	___Y___
-SI LA CAPACIDAD ES PEQUENA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___Y___	___X___
-SI ES SENSIBLE A LA TEMPERATURA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___X___	___Y___
-SI LOS COMPONENTES TIENEN PUNTOS DE EBULLICION CERCANOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___X___	___X___
-SI ES VISCOOSO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___

FACTORES QUE DEPENDEN DEL MODO DE OPERACION

-SI LA OPERACION ES INTERMITENTE, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA ES CONTROLADA POR LA FASE GASEOSA, EMPACADA; SI ES CONTROLADA POR LA FASE LIQUIDA, PLATOS; SI NO ES CONTROLADA POR NINGUNA, MARQUE AMBAS.	_____	_____
-SI SE REQUIERE DE AMPLIAS VARIACIONES EN FLUJOS DE LIQ. Y/O GAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	_____
-SI LA EXACTITUD EN EL DISEÑO ES CRITICA, PLATOS; SI NO AMBAS	_____	_____
-SI NO SE DESEA UNA RETENCION DE LIQUIDO EN LA COLUMNA, MARQUE EMPACADA; SI NO, AMBAS.	_____	_____
-SI SE TIENE QUE MANTENER BAJA LA CAIDA DE PRESION EN LA COLUMNA, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___

FACTORES DEPENDIENTES DE LA NATURALEZA FISICA DE LA COLUMNA.

-SI SE ESPERA LIMPIEZA FRECUENTE, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI EL PESO DE LA COLUMNA ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI SALIDAS LATERALES SON EMPLEADAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	_____	___X___
-SI EL DIAMETRO DE LA COLUMNA ES MENOR DE 3 FT. (1 M ), EMPACADA; SI ES MAYOR, PLATOS.	_____	_____
-SI EL ESPACIO EN EL DOMO ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI EL ESPACIO ES CRITICO, MARQUE PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	_____

TOTAL 14 20

GUIA PARA LA SELECCION DE COLUMNAS DE  
DESTILACION O ABSORCION

SEGUNDA ABSORCION

EMPACADA PLATOS

FACTORES QUE DEPENDEN DEL SISTEMA

-SI SE TIENE TENDENCIA ESPUMANTE,EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---
-SI HAY SOLIDOS DISUELTOS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---Y---	---X---
-SI MANEJA FLUIDOS CORROSIVOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---
-SI SE REMUEVE CALOR DE SOLUCION, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---	---X---
-SI LA CAPACIDAD ES PEQUENA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	---X---	---Y---
-SI ES SENSIBLE A LA TEMPERATURA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	---X---	---X---
-SI LOS COMPONENTES TIENEN PUNTOS DE EBULLICION CERCANOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS	---X---	---X---
-SI ES VISCOSO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---

FACTORES QUE DEPENDEN DEL MODO DE OPERACION

-SI LA OPERACION ES INTERMITENTE, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---Y---	---X---
-SI LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA ES CONTROLADA POR LA FASE GASEOSA, EMPACADA; SI ES CONTROLADA POR LA FASE LIQUIDA, PLATOS; SI NO ES CONTROLADA POR NINGUNA, MARQUE AMBAS.	---	---X---
-SI SE REQUIERE DE AMPLIAS VARIACIONES EN FLUJOS DE LIQ. Y/O GAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---	---X---
-SI LA EXACTITUD EN EL DISEÑO ES CRITICA, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---	---
-SI NO SE DESEA UNA RETENCION DE LIQUIDO EN LA COLUMNA, MARQUE EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---
-SI SE TIENE QUE MANTENER BAJA LA CAIDA DE PRESION EN LA COLUMNA, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---

FACTORES DEPENDIENTES DE LA NATURALEZA FISICA DE LA COLUMNA.

-SI SE ESPERA LIMPIEZA FRECUENTE, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---
-SI EL PESO DE LA COLUMNA ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---
-SI SALIDAS LATERALES SON EMPLEADAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---
-SI EL DIAMETRO DE LA COLUMNA ES MENOR DE 3 FT. (1 M ), EMPACADA; SI ES MAYOR, PLATOS.	---	---
-SI EL ESPACIO EN EL DOMO ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	---Y---	---
-SI EL ESPACIO ES CRITICO, MARQUE PLATOS; SI NO, AMBAS.	---X---	---X---

TOTAL 15 30

GUIA PARA LA SELECCION DE COLUMNAS DE  
DESTILACION O ABSORCION

DESTILACION

EMPACADA

PLATOS

FACTORES QUE DEPENDEN DEL SISTEMA

-SI SE TIENE TENDENCIA ESPUMANTE, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI HAY SOLIDOS DISUELTOS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI MANEJA FLUIDOS CORROSIVOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI SE REMUEVE CALOR DE SOLUCION, PLATOS; SI NO AMBAS.	___X___	___X___
-SI LA CAPACIDAD ES PEQUENA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___X___	___X___
-SI ES SENSIBLE A LA TEMPERATURA, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___X___	___X___
-SI LOS COMPONENTES TIENEN PUNTOS DE EBULLICION CERCANOS, EMPACADA; SI NO, AMBAS	___X___	___X___
-SI ES VISCOSO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___

FACTORES QUE DEPENDEN DEL MODO DE OPERACION

-SI LA OPERACION ES INTERMITENTE, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA ES CONTROLADA POR LA FASE GASEOSA, EMPACADA; SI ES CONTROLADA POR LA FASE LIQUIDA, PLATOS; SI NO ES CONTROLADA POR NINGUNA, MARQUE AMBAS.	-----	___X___
-SI SE REQUIERE DE AMPLIAS VARIACIONES EN FLUJOS DE LIQ. Y/O GAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	-----	___X___
-SI LA EXACTITUD EN EL DISENO ES CRITICA, PLATOS; SI NO AMBAS	___X___	___X___
-SI NO SE DESEA UNA RETENCION DE LIQUIDO EN LA COLUMNA, MARQUE EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI SE TIENE QUE MANTENER BAJA LA CAIDA DE PRESION EN LA COLUMNA, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___

FACTORES DEPENDIENTES DE LA NATURALEZA FISICA DE LA COLUMNA.

-SI SE ESPERA LIMPIEZA FRECUENTE, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI EL PESO DE LA COLUMNA ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI SALIDAS LATERALES SON EMPLEADAS, PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI EL DIAMETRO DE LA COLUMNA ES MENOR DE 3 FT. (1 M ), EMPACADA; SI ES MAYOR, PLATOS.	-----	___X___
-SI EL ESPACIO EN EL DOMO ES CRITICO, EMPACADA; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___
-SI EL ESPACIO ES CRITICO, MARQUE PLATOS; SI NO, AMBAS.	___X___	___X___

TOTAL

17

20

#### VI.5) Selección del Proceso.

Habiendo generado diagramas para separar los componentes que salen del reactor de acuerdo con ciertas políticas, se procede a la selección del proceso.

Para esto, se usará las llamadas Reglas Heurísticas ó basadas en la experiencia por medio de los cuales, se eliminan algunas alternativas de proceso. Cabe hacer notar que dado que estas reglas estan basadas en la experiencia, son función del tiempo, subjetivas en su aplicación y originadas teniendo en cuenta la reducción de costos de operación e inversión por lo que se consideró que eran adecuadas para este diseño preliminar.

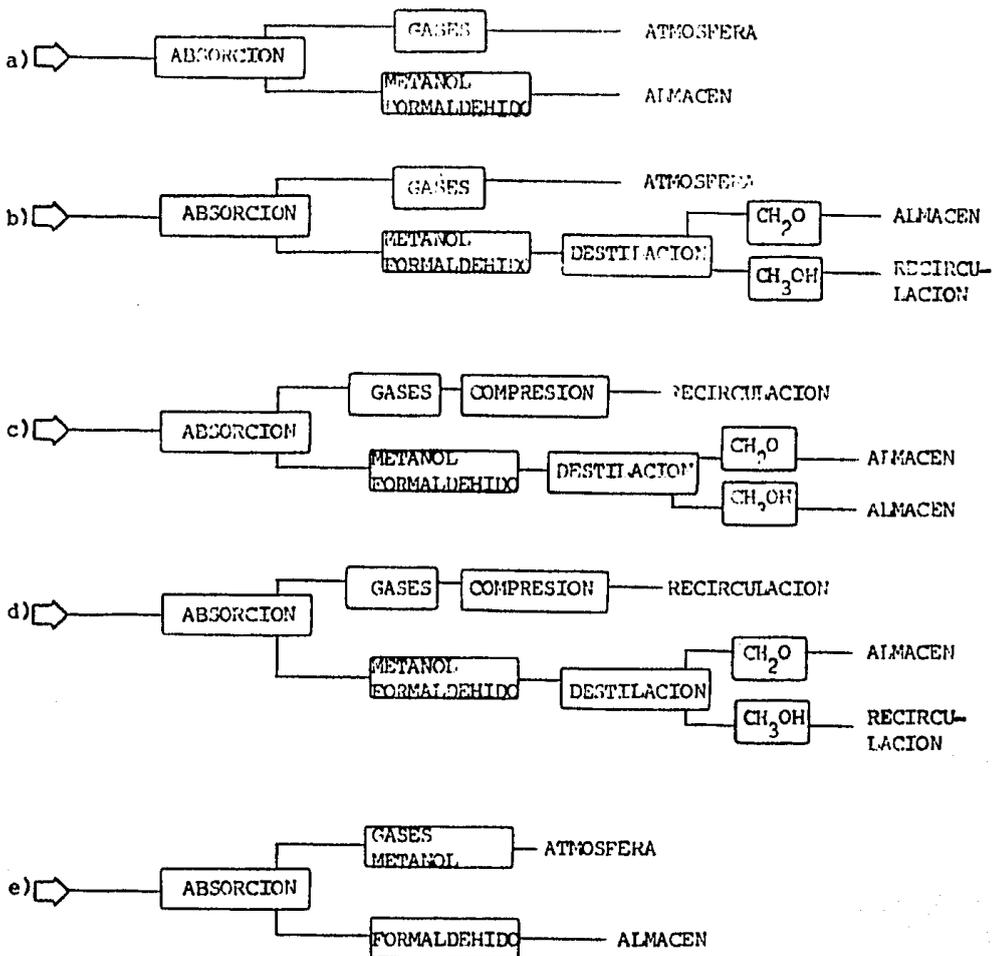
Se podrá apreciar que en la aplicación de las reglas heurísticas, unos diagramas cumplen con determinadas reglas pero no con otras. Primeramente se darán las reglas heurísticas empleadas y después se aplicarán al proceso de formaldehído.

Al analizar los diagramas de los procesos con catalizador de plata, se puede notar que son parecidos ya que difieren en como manejar los productos, pero se tiene el mismo objetivo y se elegirá el más adecuado a las necesidades.

### Reglas Heurísticas para Ingeniería de Procesos.

- 1.- Favorezca diagramas que manejan menos carga a separación. Esto consiste en separar los componentes más abundantes primero.
- 2.- Favorezca diagramas que efectúen separaciones directas.  
En caso de tener que hacerse una separación indirecta, separe el agente "extraño" al principio.
- 3.- Favorezca diagramas con menor número de etapas de separación.
- 4.- Cuando sea posible, reduzca la carga de separación mediante la división y/o mezclado de corrientes.
- 5.- Efectúe separaciones difíciles al final. Es decir aquellas que separan componentes con propiedades muy semejantes.
- 6.- Separe los materiales corrosivos y peligrosos primero.
- 7.- Evite excursiones en temperatura y presión. Favorezca altas en lugar de bajas.
- 8.- Dé preferencia a destilación sobre otras operaciones de separación.
- 9.- Favorezca operaciones que separen mayor número de fases.
- 10.- Favorezca diagramas que maximicen el flujo de los corrientes de recirculación.
- 11.- Favorezca diagramas que manejen equipos balanceados.
- 12.- Seleccione secuencias donde se separen los componentes uno por uno en los domos de las columnas.
- 13.- Obtenga el producto deseado como destilado. Es más fácil obtenerlo puro.
- 14.- En caso de tener productos "sensibles" sepárelos uno a uno y por el domo. Producto "sensible" es el que se descompone, polimeriza, cambia de color, etc.

De acuerdo a las siguientes diagramas, se aplicarán a continuación las reglas heurísticas:



- 1.- Los componentes más abundantes son separados al principio.  
Es irrelevante.
- 2.- No hay presencia de agentes extraños.
- 3.- El diagrama a) tiene una sola etapa de separación, pero contaminaría bastante el ambiente; además, la solución de formol tendría gran contenido de metanol.
- 4.- No se presenta el caso de una división ó mezcla.
- 5.- La separación más difícil es metanol - formaldehído que se efectúa al final exceptuando el diagrama a).
- 6.- El ácido fórmico es corrosivo pero se considera nula su presencia en la corriente metanol - formaldehído.
- 7.- No se tienen problemas con temperatura y presión.
- 8.- En los diagramas b) y d) el metanol se recircula por lo que se prefiere la destilación para su separación del formol; las absorciones son necesarias ya que se aprovecha la propiedad de solubilidad en agua del formaldehído y metanol.
- 9.- Todas las operaciones separan dos fases.
- 10.- Cumple para todos los casos.
- 11.- Se maximiza el flujo de recirculación en los casos en que se emplea.
- 12.- El diagrama a) no cumple con esta regla ya que no separa uno a uno los componentes.
- 13.- No se requiere que el formaldehído se obtenga puro ya que comercialmente se vende como solución; esta regla para el metanol que al ser recuperado, se obtiene como producto destilado y es más puro.
- 14.- Es irrelevante, puesto que no hay productos sensibles.

De acuerdo a lo anterior, el diagrama a) queda descartado ya que presenta contaminación y alto contenido de metanol en el producto lo cual no es comercial en México.

El diagrama c), en el cual se recirculan los productos, presenta la ventaja de mejorar los rendimientos pero resulta caro el equipo necesario para dicha operación; como consecuencia el diagrama d), tendría el mismo problema aunado a la recirculación de metanol que implica más gastos.

El proceso de separación seleccionado es el b), ya que recupera el metanol después de la absorción y la destilación y lo recircula, aprovechando el reactivo no reaccionado sin necesidad de mandarlo a la atmósfera ó al drenaje. Económicamente se justifica la recirculación de metanol en puntos anteriores.

Revisando los procesos comerciales, se aprecia que el proceso de Karl - Fischer - Borden es el que más se apega al diagrama propuesto por lo que será considerado como el más adecuado para el proyecto.

## CAPITULO VII

### DISEÑO DE PROCESO

## VII.1) Bases de Diseño.

Nombre de la planta: Formaldehído FO

Localización: Edo. de México

## 1.- Generalidades

1.1 Funciones de la planta.- Producción de solución de formaldehído comercial al 37% en peso y un porcentaje de 0 - 7% de metanol que actuará como estabilizador de la solución.

## 2.- Capacidad, Rendimiento y Flexibilidad

2.1 Factor de Servicio 0.9

2.2 Capacidad y Rendimiento

- a) Diseño 49 500 tons de solución al 37%
- b) Normal 45 000 ton de solución al 37%
- c) Mínimo 30 000 ton de solución al 37%

## 2.3 Flexibilidad.

La planta deberá seguir operando bajo las siguientes condiciones anormales:

a) Falta de electricidad. Sí  No

Se suspende el suministro de aire de proceso

b) Falta de vapor Sí  No

El vaporizador de aire metanol suspende su operación.

c) Falta de aire Sí  No

El sistema de instrumentación quedaría suspendido

d) Mala calidad de metanol Sí  No

No se operará si esta fuera de especificaciones

2.4 A corto plazo, no se prevén aumentos de capacidad.

### 3.- Especificaciones de las alimentaciones al proceso.

#### Metanol.

El metanol grado comercial no debe exceder de 0.7962 de gravedad específica. El mínimo contenido de metanol deberá ser 99.80 — 99.85% en peso, y el rango de destilación podrá especificarse y no mayor de 1°C. El producto no debe ser ácido al naranja de metilo y su color será blanco-agua.

El contenido mínimo de acetona varía de 0.3 - 0.003% en peso. El contenido de formaldehído, medido por el tiempo de retención bajo tratamiento con permanganato de potasio, no deberá exceder ciertos límites de acuerdo a los requerimientos del cliente.

Otras especificaciones adicionales son cantidades de ácido sulfúrico, sustancias carbonizables presentes, contenido de hidrocarburos, contenido de agua, contenido de no volátiles y otros.

Flujo requerido: 2 540 Kg/hr.

#### Aire

El aire usado para el proceso como materia prima, provendrá de la atmósfera con la siguiente composición:

Nitrogeno 76.3% y oxígeno 23.7% en peso, además de un pequeño porcentaje de impurezas tales como dióxido de azufre, humos, partículas industriales, dióxido y monóxido de carbón y dióxido de nitrógeno.

	Kg/hr
Alimentación: Nitrogeno	8 260
Oxígeno	<u>2 560</u>

10 820

## 4.- Especificaciones del producto.

CH <sub>2</sub> O	contenido (%)	37.0	-	37.5
CH <sub>3</sub> OH	contenido (%)	0.0	-	7.0
Acidez	(% HCOOH)	0.01	-	0.05
Fierro	(ppm)	0.5	-	0.8 max.
Color	(A.P.H.A.)	5	-	10 max.
pH		2.8	-	4.0
Solidos disueltos	(ppm)			50 max.
Aluminio	(ppm)			3 max.
Cobre	(ppm)			1 max.
Pto. de ebullición	(°C)			97.5
Densidad	(G/ml.)			1.101
Calor específico	( $\frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}}$ )			0.8

## 5.- Condiciones de las alimentaciones en Límite de Batería:

	<u>Kg/hr</u>	<u>Edo. Físico</u>	<u>Presión ABS. (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Forma de Recibo</u>
Metanol	2 540	liquido	0.7	20	carro-tanque
Aire	10 820	gas	0.7	20	tubería
Agua	2 610	liquido	0.7	20	tubería

## 6.- Condiciones del producto en Límite de Batería:

<u>Solución al</u>			<u>Presión ABS. (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Forma de Entrega</u>
<u>37% de</u>	<u>Kg/hr</u>	<u>Edo. Físico</u>			
Formaldehído	4 734	liquido	0.7	35	carro-tanque

7.- Eliminación de desechos.- Las normas y requerimientos respecto a la pureza de agua, aire y otros desechos estarán determinados por las que la subsecretaría de mejoramiento del ambiente -----

establezca para la región donde sea ubicada la planta industrial.

8.- Instalaciones requeridas de almacenamiento.

8.1 Alimentación.- Se requerirán dos tanques para almacenamiento del metanol de  $190 \text{ m}^3$  cada uno.

8.2 Producto.- Se necesitan cuatro tanques para almacenamiento de solución al 37% de formaldehído con volumen de  $190 \text{ m}^3$  cada uno.

9.- Servicios Auxiliares.

9.1 Vapor.- Para cubrir la demanda total de vapor, se contará con la generación de vapor fuera de L.B. ya que el generado en el proceso no es suficiente.

9.2 Agua de enfriamiento.- La fuente de suministro será agua del río más cercano a la planta; se usará una torre de enfriamiento que suministrará agua con las siguientes condiciones:

	Entrada L.B.	Salida L.B.
Presión (atm)	0.7	0.7
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>OP</sup>	(32)90	(46)115

Se deberá tener buena disponibilidad de agua.

9.3 Agua para servicios.- Se tomará de un pozo a presión y temperatura atmosférica para darle tratamiento.

9.4 Agua contra incendio.- Disponibilidad ilimitada y su presión en L.B sera de  $10 \text{ Kg/cm}^2$ .

9.5 Agua para Caldera.- Dependiendo de la presión a la que vaya a trabajar la caldera, se permitirán las siguientes concentraciones:

Presión (psig)	0 - 300	301 - 450	451 - 600	601 - 750
Sólidos totales (ppm)	3 500	3 000	2 500	2 000



## 11.- Condiciones Climatológicas:

Considerando que la mejor localización para la planta productiva es en el Distrito Federal ó en el Estado de México, se hizo un análisis de las dos regiones:

	Distrito Federal	Edo. de México
Presión atm. media (mbares)	773.4	738.0
Temperatura (°C) max./min./media	28/7/16	23/1/12
Humedad Relativa (%)	67	72
Número de Días: con lluvia	154	107
con heladas	3	49
con nublados	176	68
Precipitación total (mm)	580.5	586.5
Vientos Dominantes	NNW	SSW
Oficinas de Correos: Admon.	105	61
Agencia	151	230
Telégrafos	98	50
Teléfonos	1 472 870	265 137
Carreteras Principales: Longitud (Km)	151	1 216
Pavimentada	142	1 174
Revestida	9	42
Terracería	-	-
Longitud de Vías Férreas (Km)	383	1 063
Aeropuerto Nacional e Internacional	1	-

Energía Eléctrica:	Distrito Federal	Edo. de México
Plantas en Servicio	677	265
Capacidad Elect. Inst. (KWS)	330 303	1 553 788
Servicios Públicos	165 300	1 419 279
Servicios Privados	165 003	1 345 509
Tipo de Planta:		
Hidráulica	300	408 081
Térmica	330 003	1 145 737
Generación (KwH)	483 906	5 392 842
Público	186 995	5 190 549
Privado	296 911	202 263

Riesgos de Trabajo Registrados en el IMSS

	<u>Incapacidad Temporal</u>	<u>Indemniza- ción</u>	<u>Pensión</u>	<u>Muerte</u>
D.F. Transformación	96 574	1 303	1 488	138
D.F. Generación Eléctrica	2 263	20	38	11
E.M. Transformación	2 661	40	43	8
E.M. Generación Eléctrica	-	-	-	-

Conflictos de Trabajo Registrados en las Juntas Locales de

Conciliación y Arbitraje

	Distrito Federal	Edo. de México
Transformación	5 672	1 768
Energía Eléctrica	20	21
Emplazamientos a Huelga:		
Transformación	4 419	779
Energía Eléctrica	-	-

## VII.2) Descripción del Proceso.

El aire proveniente de la atmósfera es lavado con hidroxido de sodio al 5% para remover los gases de impureza, los cuales envenenan el catalizador.

Para compensar la evaporación,  $925 \frac{\text{lt}}{\text{día}}$  ( $250 \frac{\text{gal}}{\text{día}}$ ) son adicionados y 1850 lt. más, son agregados una vez a la semana. El aire a 6.5 psig y pasado a través de un vaporizador donde es saturado con vapor de metanol a  $50^{\circ}\text{C}$  ( $120^{\circ}\text{F}$ ) y 6 psig; en este punto, los porcentajes de composición por volumen son: 36% metanol, 3% agua y 61% de aire que estan por arriba del limite superior de inflamabilidad del metanol.

Los vapores de aire - metanol después son calentados a  $150^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F}$ ) por intercambio de calor con la corriente gaseosa de los productos de reacción y pasados al convertidor. El tiempo de contacto es de 0.01 segundos.

Pueden usarse seis convertidores colocados en paralelo con el objeto de incrementar la uniformidad en el tiempo de residencia y simplificar la regeneración del catalizador. Los productos salen del reactor a  $620^{\circ}\text{C}$  ( $1150^{\circ}\text{F}$ ) y son enfriados tan pronto como sea posible, para evitar la descomposición térmica del formaldehído, a  $190^{\circ}\text{C}$  ( $375^{\circ}\text{F}$ ) en un generador de vapor y después a  $80^{\circ}\text{C}$  ( $175^{\circ}\text{F}$ ) por intercambio de calor con los gases de pre-reacción.

El formaldehído y metanol son absorbidos en dos torres de absorción; la primera opera entre  $60 - 40^{\circ}\text{C}$  ( $145 - 105^{\circ}\text{F}$ ) y circulando 296 lt/min (80 gal/min) de solución de formaldehído al 50%; la segunda torre opera entre  $50 - 40^{\circ}\text{C}$  ( $125 - 105^{\circ}\text{F}$ ) con una circulación de

formaldehído al 30% de 148 lt/min (40 gal/min). Los fondos de la absorción primaria son destilados para reducir el contenido de metanol a 0 - 1% en peso. El metanol recuperado en la destilación es recirculado al vaporizador.

Si una solución al 37% de formaldehído contiene 12% de metanol, ó más la destilación no sería necesaria.

El formaldehído procedente de la destilación es enfriado y diluido con agua adicional a una concentración del 37% en peso para ser almacenado.

Antes de ir al almacenamiento, el formol puede ser pasado por un intercambiador iónico para remover el ácido formico; esto dependerá de las condiciones que el cliente requiera.

Los gases separados en la segunda absorción, consistentes en nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, metano y oxígeno son venteados a la atmósfera.

El rendimiento global de formaldehído a partir de metanol se ha calculado en un 80% y una conversión del 80% por paso.

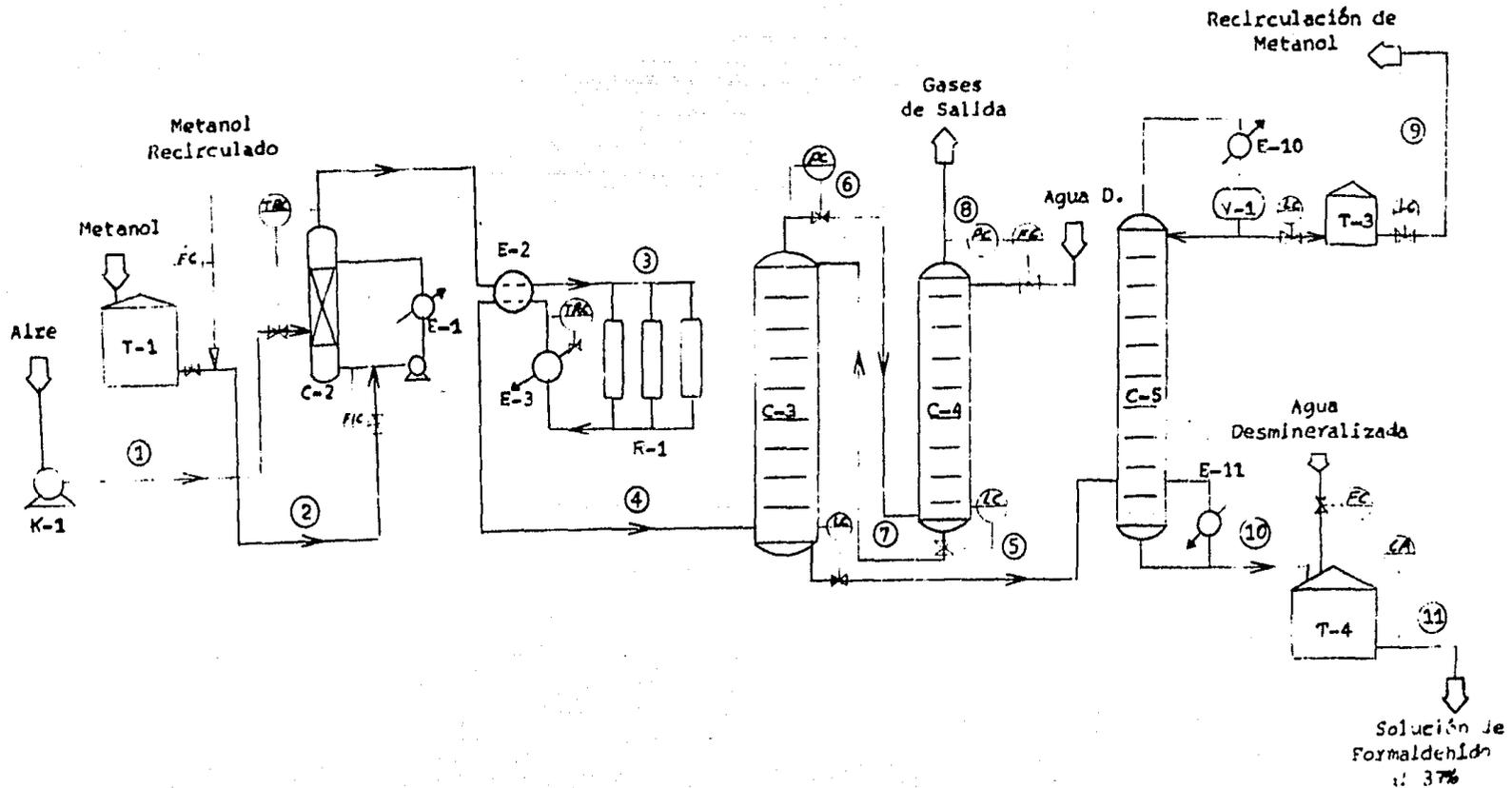
Balance de Materia

Planta: Formaldehido FV

(Kg./Hr.)

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Componente											
Nitrogeno	3746.5		3746.5	3746.5		3746.5		3746.5			
Oxigeno	1139.0		1139.0	14.5		14.5		14.5			
Agua	146.9	12.2	95.1	1249.8	2016.8	244.8	1142.4	179.5	12.2	2004.6	3649.7
Monóxido de Carbón				184.2		184.2		184.2			
Dióxido de Carbón				20.0		20.0		20.0			
Hidrogeno				44.1		44.1		44.1			
Metano				7.3		7.3		7.3			
Formaldehido		2.7	2.7	2150.1	2150.1	612.4	612.4	Trazas	2.7	2147.3	2147.3
Acido Formico				10.4	10.4					10.4	1.0
Metanol		3193.3	3193.3	653.2	653.2	203.2	203.2	Trazas	595.1	58.1	58.1
Total	5032.4	3208.2	3194.6	8080.1	4830.5	5077.0	1958.0	4196.1	610.0	4224.4	5056.1
Peso Molecular Medio	28.3	31.9	29.8	24.8	23.2	24.8	21.6	23.5	31.5	22.9	21.2
Gasto Molar (Kg mol/Hr.)	177.6	100.6	274.6	325.3	208.0	205.1	90.7	178.3	19.4	184.8	276.2
Presión ABS (LB/IN <sup>2</sup> )	21.2	18.7	19.7	17.7	14.7	14.7	15.7	14.7	17.7	14.7	17.7
Temperatura (°C)	71	38	149	79	63	41	52	32	67	99	7
(°F)	160	100	300	175	145	105	125	90	153	210	45
Densidad ABS (G/cm <sup>3</sup> )	0.0014	0.7920	0.0011	0.0010	0.0810	0.0014	0.0860	.0010	0.7920	1.1216	1.1129
(lb/pt <sup>3</sup> )	0.0874	49.4208	0.0686	0.0624	5.0544	0.0074	5.3664	0.0624	49.4208	69.9304	69.4450

ESQUEMA DE FLUJO: PROCESO KARI FISCHER  
PROCESO ELEGIDO



LISTA DEL EQUIPO MAYOR

<u>Núm. de Equipo</u>	<u>Nombre</u>	<u>Material de Construcción</u>
E - 1	VAPORIZADOR	ACERO INOXIDABLE 304
E - 2	CAMBIADOR GAS - GAS	ACERO
E - 3	GENERADOR DE VAPOR	ACERO
E - 10	CONDENSADOR	ACERO INOXIDABLE 304
E - 11	REHERVIDOR	ACERO INOXIDABLE 304
T - 1	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE MET OH	ACERO
T - 3	TANQUE DE RECIRCULACION DE MET OH	ACERO INOXIDABLE 304
T - 4	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE FORMOL	ACERO INOXIDABLE 304
V - 1	TANQUE ACUMULADOR	ACERO INOXIDABLE 304
R - 1	CONVERTIDORES DE METANOL	ACERO INOXIDABLE 304
C - 2	COLUMNA VAPORIZADORA	ACERO INOXIDABLE 304
C - 3	COLUMNA DE ABSORCION PRIMARIA	ACERO INOXIDABLE 304
C - 4	COLUMNA DE ABSORCION SECUNDARIA	ACERO INOXIDABLE 304
C - 5	COLUMNA DE DESTILACION	ACERO INOXIDABLE 304
A - 1	COMPRESOR DE AIRE	ACERO

### VII.3) Predimensionamiento del Equipo Mayor.

Se elaboró el predimensionamiento de los equipos con mayor importancia en el proceso elegido.

Las secuencias de cálculo son explicadas brevemente en cada inciso (equipo) y todas están basadas en la literatura correspondiente.

No se recurrió a métodos muy detallados ya que se consideró que el empleo de métodos cortos daría buenos resultados, aunque no gran exactitud. En general, se puede considerar un enfoque práctico en el predimensionamiento del equipo lo cual es satisfactorio para fines de este trabajo.

Se tomó como base la producción de 45 000 toneladas/año de solución de formaldehído al 37% y 8 000 horas (330 días) de operación.

En algunos casos, en los cuales el método de cálculo era iterativo, fué necesario elaborar programas de computadora con el objeto de eliminar errores y sistematizar dicho diseño.

a) Compresor de Aire

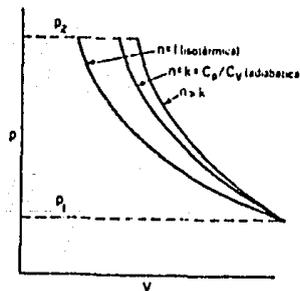
En cualquier proceso continuo de compresión, la relación de la presión absoluta  $p$  al volumen  $V$  se expresa como  $pV^n = K$ .

La gráfica de la presión en función del volumen para cada valor del exponente,  $n$ , se conoce como curva politrópica. Puesto que el trabajo  $W$  que se realiza al pasar de  $P_1$  a  $P_2$ , a lo largo de cualquier curva politrópica es:

$$W = \int_1^2 p dV$$

de la cual se ve que la cantidad de trabajo necesario depende de la curva politrópica de que se trate y aumenta al incrementarse los valores de  $n$ . La trayectoria que requiere la menor cantidad de trabajo es  $n = 1$  que equivale a la compresión isotérmica.

Para compresión adiabática,  $n = k =$  a la razón de calores específicos a presión y volumen constante.



Curva de compresión politrópica

Por lo general, no resulta práctico incluir una cantidad suficiente de equipo de transferencia de calor en el diseño de los compresores para eliminar la mayor parte del calor de compresión, ya que la mayoría de las máquinas tienden a funcionar a lo largo de una trayectoria politrópica que se acerca a la adiabática, por lo que la mayoría de los cálculos se basan en la curva adiabática.

Para el diseño del compresor se usarán las siguientes fórmulas, que están basadas en la ecuación adiabática y resultan útiles en trabajos con compresores:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{n/(n-1)} \quad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$$

de donde la temperatura de descarga es:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(n-1)/n}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/n}$$

La carga adiabática para el compresor es:

$$\text{Had} = (1.545/\text{PM}) T_1 (n/n-1) \left[ (\text{Rc})^{n-1/n} - 1 \right] Z_a$$

R = constante de gas

$T_1$  = temperatura absoluta de entrada ( $^{\circ}\text{R}$ )

n = exponente politrópico

Rc = relación de compresión =  $P_2/P_1$

$P_1$  = presión absoluta a la entrada = 10.3 psia

$P_2$  = presión absoluta a la salida = 21.2 psia

Se hace una corrección de n = k por eficiencia quedando que:

$$\frac{\eta}{\eta-1} = E_p \left( \frac{k}{k-1} \right)$$

donde  $E_p$  = eficiencia politrónica

$k$  = relación de calores específicos =  $C_p/C_v = 1.403$

$Z_a$  = factor de compresibilidad promedio = 1

Puesto que el trabajo realizado en el gas es igual al producto de la carga y el peso del gas manejado, el caballaje de potencia adiabático es:

$$H_p = W \times H_{ad} / 33\,000 \text{ (Ep)}$$

donde  $W$  = gasto másico en lb/min.

$H_{ad}$  = carga adiabática en ft.

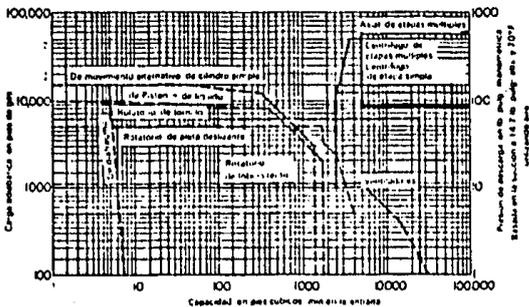
Para el caso en que se maneje aire, al tomar la succión a temperatura ambiente, las relaciones de compresión se limitan convenientemente a 1.4 - 1.5 por lo que se sugiere que la compresión se haga en dos pasos. En el primer paso se tomará la relación de compresión de 1.4 y en el segundo se llegará a la presión requerida. Se considera también la existencia de un interenfriador que enfriará la corriente de aire a la temperatura ambiente después del primer paso con el objeto de obtener una temperatura de 70°C a la salida del segundo paso.

Sustituyendo en las ecuaciones dadas anteriormente, se tiene que:

Primer Paso

$P_1 = 10.2 \text{ psia}$	$P_1 = 14.4 \text{ psia}$
$P_2 = 14.4 \text{ psia}$	$P_2 = 21.2 \text{ psia}$
$T_1 = 528^\circ\text{R} = 20^\circ\text{C}$	$T_1 = 528^\circ\text{R} = 20^\circ\text{C}$
$T_2 = 603^\circ\text{R} = 62^\circ\text{C}$	$T_2 = 618^\circ\text{R} = 70^\circ\text{C}$
$V_1 = 3504 \text{ CFM}$	$V_1 = 2862 \text{ CFM}$
$V_2 = 2862 \text{ CFM}$	$V_2 = 2266 \text{ CFM}$
$R_c = 1.4$	$R_c = 1.47$
$Had = 10110 \text{ ft.}$	$Had = 13364 \text{ ft.}$
$Hp = 78 \text{ HP}$	$Hp = 103 \text{ HP.}$
Compresor centrífugo de etapa simple	Compresor centrífugo de etapa simple

De acuerdo con la siguiente figura, se eligió el compresor para cada una de las etapas.



Gráfica de alcances de compresor, basada en la gama operacional normal de los tipos comerciales que se indican.

Calor que debe eliminarse en el inter-enfriador del primer paso:

Calor sensible

$$Q_{\text{aire}} = 10771 \text{ lb/hr} \times .25(144 - 68) = 204\ 640 \text{ BTU/hr}$$

$$Q_{\text{agua}} = 324 \text{ lb/hr} \times .45(144 - 68) = 11\ 981 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Volumen específico del agua a } 20^{\circ}\text{C} : 935.6 \text{ ft}^3/\text{lb}$$

$$\text{Agua Remanente en el aire: } 171\ 720 \text{ ft}^3/\text{hr} / 935.6 \text{ ft}^3/\text{lb} = 183 \text{ lb/hr}$$

$$\text{Condensación en el inter-enfriador: } 324 - 183 = 141 \text{ lb/hr}$$

Calor latente

$$Q_{\text{agua}} = 141 \times 1\ 040 = 146\ 640 \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Calor total: } 362\ 370 \text{ BTU/hr}$$

Se puede apreciar que un 44% del agua contenida en el aire, se condensa en el inter-enfriador y se considera que el agua remanente en el aire pueda servir como lastre térmico y arrastre el carbón depositado en el catalizador.

b) Vaporizador.

Un vaporizador es cualquier intercambiador que es calentado indirectamente, en el que un fluido está sujeta a vaporización y que no forma parte de un proceso de evaporación ó destilación.

La vaporización puede ocurrir en la coraza ó en los tubos. Si el medio calefactor es vapor de agua, la acción corrosiva del aire en el condensado caliente hace ventajoso que la vaporización se efectúe en la coraza.

El tipo más comun de vaporizador es el intercambiador horizontal 1 - 2. Si el intercambiador estuviera sobrediseñado, ocurriría una liberación del liquido arrastrado por el vapor en el espacio de tubos y debido al exceso de superficie, el vapor se sobrecalentaría arriba de su temperatura de saturación, lo cual es indeseable porque los vapores sobrecalentados requieren bastante área para enfriarse. Si se vaporiza menos del 100% de alimentación, el liquido residual puede emplearse para prevenir la acumulación directamente en los elementos calefactores de sustancias que lo ensucian. Un 80% de vaporización favorece la buena operación. Los vaporizadores utilizados son los siguientes:

a) Vaporizadores de circulación forzada.

b) Vaporizadores de circulación natural.

a) Vaporizadores de circulación forzada.- Cuando la alimentación de liquido al vaporizador se hace por medio de una bomba, el vaporizador es alimentado por circulación forzada.

Este tipo de vaporizador consiste de un intercambiador (1-2) y un tambor para separar líquidos arrastrados, en el que los líquidos que no se vaporizan, se separan y se recombinan con el alimento fresco.

El vapor generado se obtiene de la parte superior de este tambor. Puesto que es deseable vaporizar únicamente el 20% del líquido que entra al vaporizador, el total del líquido que entra será de 120% de la cantidad de vapor requerido.

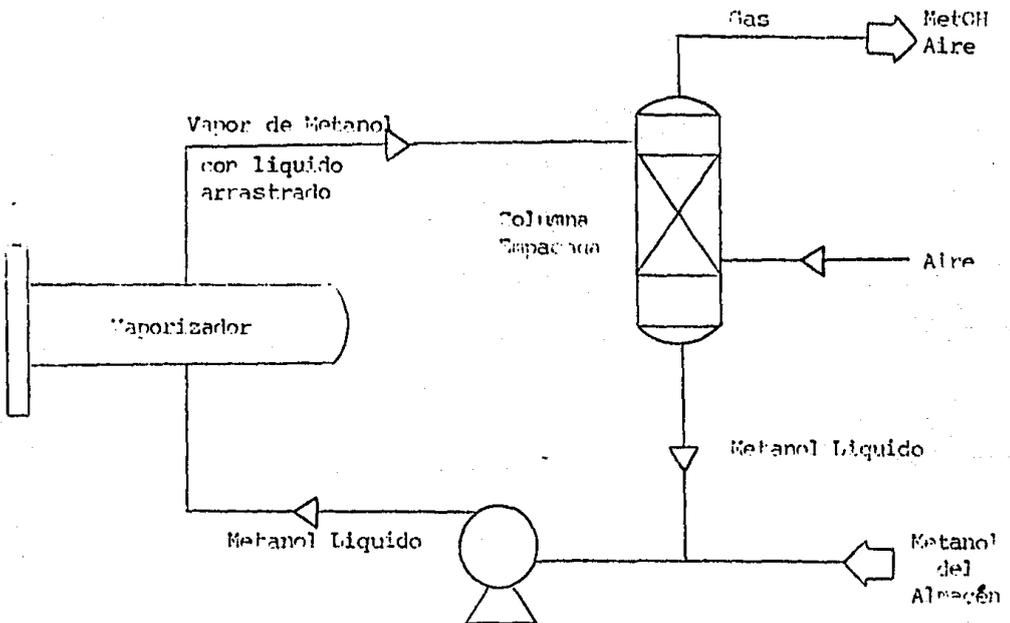
En vaporizadores de circulación natural, el líquido se alimenta por gravedad desde su almacenamiento; el vaporizador puede conectarse a un tambor separador sin usar bomba de recirculación. La circulación se efectúa gracias a la diferencia de carga hidrostática entre la altura del líquido y la columna de la mezcla de vapor-líquido. La recirculación no se puede controlar fácilmente y usan más espacio. Las ventajas de la circulación forzada ó natural son económicos y de espacio.

El arreglo de circulación forzada requiere el uso de bomba con un costo continuo de operación y cargas fijas; la tasa de recirculación del alimento puede controlarse con buena precisión. Si la instalación es pequeña, se prefiere la bomba. Si se usa un sistema de circulación natural, los problemas de la bomba se eliminan pero deberá usarse más espacio y la tasa de recirculación no se controla tan fácilmente; es común la vaporización en los tubos. Se eligió el vaporizador de circulación forzada ya que presenta mayores ventajas para el proceso estudiado.

La cantidad de metanol que deberá vaporizarse son: 2120.7 kg/hr; considerando que se debe vaporizar sólo el 80% del líquido que entra al vaporizador, el total del líquido será 2650.9 kg/hr. Los 490.2 kg/hr; del líquido que no se vaporizaron, se recombinarán con 2120.7 kg/hr de líquido fresco procedente del tanque de almacenamiento.

Antes de que el metanol llegue al vaporizador, es necesario que el alcohol pase por un filtro con el objeto de eliminar impurezas y materia orgánica que se hubiera arrastrado.

Se presenta el siguiente esquema para ilustrar el vaporizador:



Balance de Calor

Calor suministrado al metanol para poder vaporizar 405 lb/hr de la

alimentación líquida:

Calor sensible:  $Q_s = m C_p (T_c - T_f)$   
 $Q_s = 22,200 \text{ BTU/hr.}$

Calor latente:

Calor latente de vaporización de metanol: 450 BTU/lb.

$Q_l = F \lambda$   
 $Q_l = 3167910 \text{ BTU/hr.}$

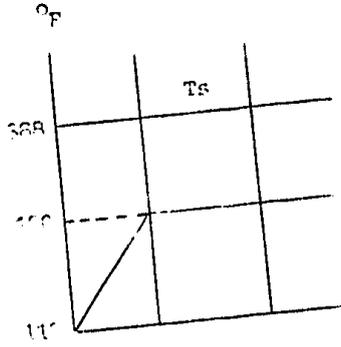
Calor total: 3190110 BTU/hr.

Este calor será suministrado por vapor de media (200psig) que será generado en el cambiador de calor que enfriará la corriente de salida del reactor y mandado hacia el vaporizador.

Características de Vapor.- Presión absoluta = 214.7 lb/in<sup>2</sup>; Temperatura: 100.0°C (212.0°F)

Calor latente de vaporización: 450 BTU/lb

Flujo masico: 405 lb/hr



Pre calentamiento:

$$\Delta T_o = \text{LMTD} = \frac{T_s - T_2}{\ln \frac{T_s - T_1}{T_2 - T_1}} = 250 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Vaporización:

$$\Delta T_v = \text{LMTD} = T_s - T_2 = 228 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\frac{Q_p}{\Delta T_v} = \frac{225280 \text{ BTU/hr}}{250 \text{ } ^\circ\text{F}} = 901 \text{ BTU/hr } ^\circ\text{F}$$

$$\frac{Q_v}{\Delta T_v} = \frac{3167910 \text{ BTU/hr}}{238 \text{ } ^\circ\text{F}} = 13311 \text{ BTU/hr } ^\circ\text{F}$$

$$\text{Total } Q/\Delta T = 14212 \text{ BTU/hr } ^\circ\text{F}$$

$$\Delta T \text{ balanceado} = \frac{Q_T}{Q/\Delta T} = 238.8 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Se considera un cambiador de calor (1 - 2) de 12 plg. DE con 45 tubos de 1 plg. DE, 16 B/G y 22 pies de largo, arrollados en cuadrado con paso de 1 1/4 plg. y los pasos en los tubos. Los deflectores espaciados 3 in.

-Fluido caliente, vapor; tubos.

$$\text{Area de flujo por tubo: } A_{1t} = 0.0094 \text{ m}^2$$

$$\text{Area de flujo por paso: } A_t = k_t A_{1t} / 144n = 0.093 \text{ ft}^2$$

$$\text{masa - Velocidad de fluido: } G_t = 43669 \text{ lb/hr ft}^2 = \frac{W}{A_t}$$

a  $T_s = 388 \text{ } ^\circ\text{F}$ , la viscosidad del vapor es: 0.0387 lb/ft hr

Diámetro interno del tubo: 0.0725 ft.

$$\text{Número de Reynolds: } \text{Ret} = D G_t / \mu = 31808$$

y usando la aproximación de Sieder - Tate:  $J_b = 210$

-Fluido frío, metanol; coraza.

-Pre calentamiento:

$$\text{Area de flujo: } A_s = 0.00307 \text{ ft}^2$$

$$\text{Masa - Velocidad: } G_s = W_s/A_s = 20700 \text{ lb/hr ft}^2$$

a  $T = 120 \text{ } ^\circ\text{F}$ , la viscosidad del metanol es: 0.92 lb/ft hr.

Diámetro equivalente: 0.0825 ft.

Número de Reynolds:  $Re_s = D_e G_s / \mu = 23674$

Aproximación de Sieder = tate:  $J_h = 88$

Cálculo de los coeficientes de película:

$$\text{Tubos: } h_{io} = J_h \left( \frac{k}{D_i} \right) \left( \frac{c u}{k} \right)^{1/3} \frac{D_i}{d_e} \phi_t$$

Considerando que  $\phi_t = 1$ ,  $h_{io} = 85.2 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$

$$\text{Coraza: } h_o = J_h \left( \frac{k}{D_e} \right) \left( \frac{c u}{k} \right)^{1/3} \phi_o$$

Considerando que  $\phi_o = 1$ ,  $h_o = 209.2 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$

Coefficiente total limpio para precalentamiento:

$$U_p = \frac{h_{io} h_o}{h_{io} + h_o} = 60.5 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Superficie limpia requerida para precalentamiento:

$$A_p = \frac{Q_p}{U_p \Delta T_p} = 34 \text{ ft}^2$$

-Vaporización:

$T = 150^\circ\text{C}$ , la viscosidad del agua es  $\mu = 0.88 \text{ lb/hr ft}$

Número de Reynolds:  $Re = \frac{D_e G_s}{\mu} = 27225$  y  $J_h = 92$

Coefficiente de película:  $h_o = 223 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$

Coefficiente total limpio requerido para vaporización:

$$U = \frac{h_{io} h_o}{h_{io} + h_o} = 61.7 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Superficie limpia requerida para vaporización:

$$A_v = \frac{Q_v}{U_v \Delta T_v} = 240 \text{ ft}^2$$

Superficie total limpia:  $A = A_p + A_v = 240 \text{ ft}^2$

Coefficiente total limpio:  $U_c = Q / AT / A_c = 61.5$

Coefficiente total de diseño:

Superficie total:  $A = \frac{Q}{U_d \Delta T} = \frac{\text{Superficie}}{\text{pie lin de tubo}} = 260 \text{ ft}^2$

$$U_d = \frac{Q}{A \Delta T} = \frac{3392190 \text{ BTU/hr}}{260 \text{ ft}^2 (2380^\circ\text{F})} = 54.8 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Se requiere un total de  $260 \text{ ft}^2$  de los cuales  $216 \text{ ft}^2$  se usará para vaporización. La superficie para vaporización será:

$$\frac{216}{238} (200) = 241.6 \text{ ft}^2 = A'$$

de donde  $Q/A' = 13630.6 \text{ BTU/hr ft}^2$  que es satisfactorio ya que para vaporizadores el flujo máximo permitido es  $20000 \text{ BTU/hr ft}^2$ .

$$\text{Factor de Obstrucción: } R_d = \frac{U_c - U_D}{U_c - U_0} = 0.002$$

#### Caída de Presión

-Lado tubos

Para  $Re = 81808$ , factor de fricción:  $f = 0.00015$

El volumen específico del vapor de agua a  $216 \text{ lb/in}^2$  es:  $2.155 \text{ ft}^3/\text{lb}$

$$s = \frac{1}{2.155 \times 62.5} = .007$$

$$\Delta P' = \frac{1}{2} \frac{f G^2 L n}{0.22 \times 10^{10} \text{ lb ft}} = \dots$$

-Lado Coraza

Precaalentamiento

Para  $Re = 23674$ , factor de fricción:  $f = 0.0015$

Longitud de la zona de precalentamiento:  $L_p = A_p/A_c = 1.4 \text{ pies}$

Número de cruces:  $N + 1 = 12 L_p/B = 2$

Diámetro de la coraza:  $D_s = 1 \text{ pie}$

Gravedad específica:  $0.70$

$$\Delta P_{pp} = \frac{f G_s^2 D_s (N + 1)}{0.22 \times 10^{10} \text{ lb ft s}} = 0.25 \text{ lb/in}^2$$

## -Vaporización:

Para  $Re_s = 27,225$ , factor de fricción:  $f = 0.0011$

Longitud de la zona de vaporización:  $L_v = 22 - 1.4 = 20.6 \text{ ft}$

Número de cruces:  $n + 1 = 10 \text{ ft} / 0.25 = 40$

Gravedad específica:  $s = 1.4$

$$\Delta P_{sv} = 3.40 \text{ lb/in}^2$$

$$\Delta P_s (\text{total}) = 3.65 \text{ lb/in}^2$$

### Columna Vaporizadora.

El aire comprimido pasará por una columna empacada, con el objeto de saturar el aire con vapor de metanol y obtener una mezcla que esté por arriba del límite de inflamabilidad del metanol. Esta mezcla irá luego al reactor, donde ocurrirá la reacción.

El aire procedente del compresor, viene a una presión de 6.5 psig. a 165°F; al ocurrir la saturación, habrá un descenso en la temperatura de la corriente ya que la humedad del aire, referida al metanol, aumentará.

Se considera una caída de presión de 0.5 psig. debida al paso del aire al través de la columna. Todo el metanol que no sea arrastrado por el aire, se condensa y sale por los fondos de la torre para mezclarse con metanol fresco que viene del almacén, para así fluir hacia el vaporizador y de ahí a la columna empacada. Se recomiendan anillos Raschig de 2 - 3 plg. de diámetro, como empaque.

Empacando anillos Raschig de 2 plg. de diámetro, se obtuvo una altura de columna de 12 pies (4 m.) y un diámetro de 5 pies (2.6 m.), que al ser comparados con los recomendados en la literatura para plantas con capacidad similar, altura de 14-16 pies y diámetro de 4-6 pies, se pueden considerar como una buena aproximación.

c) Cambiador de calor gas - gas.

El cálculo del calentamiento y enfriamiento de gases difiere únicamente en aspectos menores de los procedimientos empleados en sistema líquido - líquido.

Las relaciones entre coeficientes de película para gases y las caídas de presión permitidas, dependen de las presiones de operación del sistema mientras que para fluidos incompresibles la presión de operación no es importante. Los valores de los coeficientes de película para los gases son menores que aquellos que se obtienen para líquidos a iguales valores de masa - velocidad, las diferencias son inherentes a las propiedades de los gases.

Respecto a propiedades de los gases, se comparan con las de líquidos para marcar las mayores diferencias entre ellas.

Las viscosidades de los gases aumenta con la temperatura en contraste con los líquidos y el número de Reynolds es mayor aun cuando la masa velocidad sea menor.

Los calores específicos para gases orgánicos y vapores son ligeramente menores que aquellos de los líquidos orgánicos.

Las conductividades térmicas de los gases son un quinto de los valores obtenidos para los líquidos orgánicos.

Aun cuando el calor específico, viscosidad y conductividad térmica de un gas aumentan con la temperatura, el número de PRANDTL tiene poca dependencia de la temperatura, excepto cuando esta es cercana a la crítica. El valor de  $cu^2/k$  calculado a cualquier temperatura particular sirve suficientemente bien para soluciones de problemas

que envuelvan el mismo gas a otra temperatura dentro de proximidad razonable.

El cálculo de la densidad ó volumen específico de un gas mediante el uso de la ley de los gases perfectos es permisible para presiones moderadas pero puede haber error a presiones altas.

Respecto a coeficientes de película, pueden ser evaluados por el uso de las ecuaciones para coraza y tubo. No se necesita hacer corrección para el cociente de viscosidad  $\mu$  a menos que el rango de temperaturas sea excesivamente grande. La baja viscosidad de los gases a altos números de Reynolds aún cuando se usen bajas masas - velocidad.

La caída de presión puede ser calculada por medio de las ecuaciones para coraza y tubo. Es importante este punto ya que los gases dependen de las presiones a los que son manejados.

Los gases son malos conductores del calor por lo que son necesarios grandes áreas de transferencia para que ocurra el intercambio; como consecuencia, se necesitan altas velocidades del fluido.

El método empleado fue el de Kern y los cálculos se presentan a continuación.

Este cambiador de calor gas - gas es con el objeto de calentar la corriente de reactantes y enfriar la de productos de reacción para mandarla a la temperatura adecuada a la primera torre de absorción.

Para encontrar el equipo apropiado en este servicio, se hicieron iteraciones, tomando como variables el flujo másico y el tipo de cambiador de calor.

CAMBIADOR DE CALOR GAS-GAS  
 (a) MEZCLA METANO-AIRE  
 temperatura 1 °F  
 temperatura 2 °F  
 (b) MEZCLA DE REACCION  
 temperatura 1 °F  
 temperatura 2 °F  
 SELECCION DE TEMPERATURAS PROMEDIO  
 $T_m$   
 CALCULO DE LA CANTIDAD DE CALOR  
 $Q = W C_p m (T_1 - T_2)$   
 FLUJO MASICO (lb/hr) (a)  
 FLUJO MASICO (lb/hr) (b)  
 CALOR ESPECIFICO (a) (BTU/LB F)  
 CALOR ESPECIFICO (b) (BTU/LB F)  
 CALOR TRANSFERIDO  
 LADO TUBOS:  
 LADO CORAZA:  
 CALCULO DE LMTD:  
 CALCULO DE FC  
 $R$   
 $S$   
 CAMBIADOR  
 1-N  
 2-N  
 3-N  
 4-N  
 5-N  
 6-N  
 CAMBIADOR ELEGIDO  
 MASA-VELOCIDAD TUBOS O L  
 TUBERIA DIAMETRO (in) EXT.  
 DIAMETRO INT. (in) LG BNC  
 VELOCIDAD PROMEDIO  
 NUMERO DE REYNOLDS  
 REYNOLDS  
 CONDUCTIVIDAD TERMICA  
 NUMERO DE PRANDTL  $\Delta 0.37$   
 COEFICIENTE DE PELICULA  $H_{10}/0.1$   
 MASA VELOCIDAD CORAZA  $G_c$   
 PITCH CUADRADO  
 DIAMETRO EQUIVALENTE  
 NUMERO DE REYNOLDS  
 VISCOSIDAD (poises)  
 REYNOLDS  $\Delta 0.55$   
 CONDUCTIVIDAD TERMICA  
 NUMERO DE PRANDTL  $\Delta 0.33$   
 COEFICIENTE DE PELICULA  $H_{10}/0.5$   
 TEMPERATURA DE LA PARED  
 CORRECCION LADO TUBOS  $0.16$   
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED  
 CORRECCION LADO CORAZA  $0.16$   
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED  
 $H_{10}$   
 $H_c$   
 CALCULO DE LA "U" DE DISEÑO  
 FACTOR DE OBSTRUCCION  
 AREA TOTAL (ft<sup>2</sup>)  
 AREA DE FLUJO POR PASO  
 NUMERO DE PASOS POR TUBO  
 AREA DE FLUJO POR TUBO (in<sup>2</sup>)  
 DIAMETRO DEL ENVOLVENTE (in)  
 LONGITUD DE TUBOS  
 AREA REAL (ft<sup>2</sup>)  
 AREA DE FLUJO POR ENVOLVENTE:  
 SEPARACION DE MANIFESTACIONES  
 NUMERO DE PASOS POR TUBO  
 CAIDA DE PRESION POR TUBO (psi)  
 CAIDA DE PRESION POR TUBO (psi)  
 CAIDA DE PRESION TOTAL POR TUBO  
 NUMERO DE DEFLECTORES  
 CAIDA DE PRESION POR CORAZA

150 1/2 PARALELO  
 170  
 300  
 175  
 175  
 275  
 10  
 3011  
 2969  
 0.422  
 0.385  
 585801  
 MEZCLA DE REACCION  
 METANOL-AIRE  
 64.48  
 1.11  
 0.71  
 Ft  
 0  
 0.55  
 0.825  
 0.9  
 0.93  
 0.96  
 6-N  
 708  
 1  
 0.87  
 0.00017  
 13159.57  
 14764  
 0.0635  
 0.124  
 37.83  
 3500  
 1.25  
 0.99  
 7231.40  
 0.0135  
 132.609  
 0.0156  
 1.02577  
 0.26  
 197.22  
 1.01335  
 0.00018  
 1.00076  
 0.0155  
 38.74  
 0.002  
 1497.07  
 4.19  
 101  
 0.794  
 46  
 5.92  
 1477.06  
 0.8403  
 14  
 12  
 0.0013  
 1.25  
 1.35  
 4.92  
 1.17

TUBOS  
 A TEMP. PROM.  
 ENVOLVENTE  
 A TEMP. PROM.  
 A TEMP. DE PARED  
 A TEMP. DE PARED

10  
 36



d) Diseño del Reactor Metanol - Formaldehído.

Con este diseño, se pretende dar una idea de los pasos a seguir para conocer la cantidad de catalizador requerido, caída de presión y las dimensiones del reactor. Se diseñó para la reacción de oxidación del metanol para producir formaldehído; esta reacción es altamente controlada por la transferencia de masa (1) y se efectúa a una temperatura de  $650^{\circ}\text{C}$ .

Se ha encontrado que a temperaturas menores de  $300^{\circ}\text{C}$ , la reacción es controlada por el equilibrio de la reacción; en el rango de  $300 - 400^{\circ}\text{C}$ , el fenómeno es controlado por la transferencia de masa y el equilibrio, como paso intermedio ya que a temperaturas mayores de  $400^{\circ}\text{C}$  la reacción es totalmente controlada por la transferencia de masa.

Respecto al catalizador, se recomienda que el soporte sea de cobre porque actúa como catalizador y en la regeneración de catalizador es más fácil separar las aleaciones de cobre - plata que ac. inox.-plata u otro material usado.

La regeneración de plata puede ser mediante una cianuración.

Se consideró catalizador másico ya que la plata se usará en forma metálica y no soportada por materiales porosos; podrá ser guardada en un lugar limpio y seguro teniendo cuidado de no contaminarla con compuestos de azufre que disminuyan su actividad.

(1) J. Robb y P. Harriott: "The Kinetics of Methanol Oxidation on a Supported Silver Catalyst"; Journal of Catalysis 35, 176-183 (1974)

Supongase que una reacción gaseosa irreversible sobre un catalizador sólido es de orden  $n$ . En estado estacionario, la velocidad expresada por unidad de masa de catalizador, puede describirse en términos de la velocidad de difusión del gas global a la superficie ó en términos de la velocidad de superficie.

$$r_p = k_m a_m (c_b - c_s) \quad \text{--- (1)}$$

$$r_p = k a_m c_s^n \quad \text{--- (2)}$$

donde:  $c_b$  = concentración en el gas global

$c_s$  = concentración en la superficie

$k_m$  = coeficiente de transferencia de masa entre el gas global y la superficie sólida.

$a_m$  = área de la superficie externa por unidad de masa del granulo.

Supongamos que la constante de velocidad de reacción  $k$  es mucho mayor que  $k_m$ ; bajo estas condiciones  $c_s$  tiende a cero. La ecuación

$$(1) \text{ muestra que la velocidad por granulo es } r_p = k_m a_m c_b \quad \text{--- (3)}$$

La ecuación (3) representa el caso en que la difusión controla el proceso total. La velocidad está determinada por  $k_m$ ; la cinética de la etapa química en la superficie catalítica no es importante.

Correlación de transferencia de masa.- Los coeficientes promedio del transporte entre el coeficiente de la corriente global y la superficie de la partícula en un reactor de lecho fijo pueden correlacionarse en términos de grupos adimensionales que describen las condiciones de flujo.

Para la transferencia de masa, el grupo de  $Pe$   $PM$  es una función del número de Reynolds y del número de Schmidt.

Chilton sugiere graficar  $J_d$  en función del número de Reynolds de donde:

$$J_d = \frac{km P}{G} \left( \frac{\mu}{P D} \right)^{2/3} = \left( \frac{Dp^2}{\mu} \right) \text{-----} (4)$$

$G$  = masa velocidad basada en el área de la sección transversal total del reactor.

$\mu$  = viscosidad;  $P$  = densidad del fluido

$D$  = difusividad global molecular del componente que se transfiere.

De Acetis resumió los datos disponibles hasta 1960 en una sola curva de  $J_d$ , en función del número de Reynolds tal como se muestra en la figura 6; apéndice

Para granulos específicos esfericos,  $d_p$  es el diámetro; para otras formas,  $D_p$  puede tomarse como el diámetro de una esfera con la misma área externa.

Cálculo de la difusividad molecular.- Para cálculos precisos, se ha encontrado que la fórmula de Chapman-Enskog es adecuada para evaluar la difusividad global a temperatura y presión moleculada. La ecuación es:

$$D_{ab} = \frac{.0018583 T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P t \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \text{-----} (5)$$

$D_{ab}$  = difusividad global, cm<sup>2</sup>/seg.

$T$  = temperatura, °K

$M_A, M_B$  = pesos moleculares de los gases A y B

$P_t$  = presión total de la mezcla gaseosa en atmósferas

$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$  = constantes de la función de Lennard-Jones de energía potencial para el par molecular AB:

$\Omega$  = Integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas y que es en función de  $k_B T/\epsilon_{AB}$  para gases reales.

( $k_B$  = constante de Boltzman)

Puesto que se usa la función de Lennard - Jones de energía potencial, la ecuación sólo es válida para gases no polares. Las constantes para el par molecular desigual AB pueden estimarse a partir de los valores para los pares iguales AA y BB:

$$\sigma_{AB} = 1/2(\sigma_A + \sigma_B) \quad \text{-----} \quad (6)$$

$$E_{AB} = (E_A E_B)^{1/2} \quad \text{-----} \quad (7)$$

Tabla V; apendice

Los efectos de la composición sobre D son pequeños para los gases en condiciones moderadas, por lo que se puede emplear el mismo procedimiento con una aproximación para las mezclas de varios componentes.

Con el uso de las ecuaciones (1 - 7) se calcula hasta rapidez de reacción.

Para un reactor de flujo tubular con granulos cataliticos, el balance de materia del reactante es, suponiendo un flujo ideal:

$$R_p dV = FdX \quad \text{-----} \quad (8)$$

donde:

$R_p$  = velocidad total de reacción por unidad de catalizador

$W$  = masa de catalizador

$F$  = velocidad de alimentación del reactante

$X$  = conversión del reactante

La ecuación (8) es la misma que se desarrolló para reactores homogéneos excepto que  $W$  reemplaza al volumen del reactor.

Se tiene que:  $\frac{W}{F} = \int \frac{dX}{R_p}$  pero como  $R_p$  = constante

entonces  $W = \frac{F}{R_p} \int dx$  y si la conversión es 80%

tenemos que:  $W = \frac{F(0.8)}{R_p} \quad \text{-----} \quad (9)$

Con la cual se calcula la cantidad de catalizador necesaria para efectuar la reacción.

Caída de presión en lechos fijos ó empacados.

En un lecho empacado, el flujo tiene lugar a través de muchos canales paralelos, conectados entre sí. Estos canales no tienen un diámetro fijo, sino que varía su espesor repetidamente e inclusive se tuercen y giran en varias direcciones, conforme las partículas obstruyen el paso original. Los canales no tienen la misma sección transversal promedio o la misma longitud total. Al fluir a través de estos pasajes, la fase que fluye experimenta pérdidas repetidas de energía cinética. Además, las superficies rugosas de las partículas producen las pérdidas usuales por fricción de la forma y de la superficie. El flujo a través de los canales con abertura amplia será a mayor velocidad que el flujo a través de los canales estrechos paralelos, debido a que la pérdida de presión por pie de longitud del lecho debe ser constante, independientemente del canal bajo consideración. Por esta razón, la transición de flujo laminar a flujo turbulento, ocurrirá a una proporción de flujo a granel mucho menor en los pasajes abiertos que en los canales estrechos. Por otra parte, en la convergencia de dos canales, se formarán corrientes de remolino y turbulencias motivadas por la diferencia de velocidad en los dos canales.

El comportamiento del flujo en lechos expandidos o fluidizados, será muy similar al de lechos empacados, con excepción de que los pasajes para el flujo estarán más abiertos y también continuamente interconectados.

Quando hay un flujo lento a través de pasajes muy pequeños, las pérdidas de energía cinética son pequeñas comparadas con las pérdidas por resistencia de la forma; para altas proporciones de flujo a través de pasajes grandes o lechos fluidizados, las pérdidas de energía cinética pueden eclipsar completamente las pérdidas por fricción de la forma.

Para conocer la caída de presión se emplea la figura 7

(anendico) en la cual se grafica  $NRe/1 - E$  contra:

$$\frac{(-\Delta P) G_c D_p}{\rho_m V_{sm}^2} \quad \frac{E}{1 - E}$$

de donde se tiene que:

$NRe$  = número de Reynolds =  $D_p G/\mu_m$

$D_p$  = diámetro de partícula

$E$  = porosidad = 0.43 (empaquete flojo)

$-\Delta P$  = caída de presión a través del lecho empacado ( $lb/pie^2$ )

$G_c$  = factor de conversión

$L$  = longitud del reactor (pies)

$\rho_m$  = densidad del fluido ( $lb/pie^3$ )

$V_{sm}$  = velocidad superficial al promedio de las presiones de entrada y salida.

Con esto se podrá conocer cual es la caída de presión al pasar el fluido através del lecho empacado.

A continuación se presentan los cálculos del diseño del reactor de los cuales se observa lo siguiente:

- a) La difusividad del metanol-aire es la que controla la transferencia de masa.
- b) Se consideró una relación recomendada diámetro-longitud de 1:3 para reactores de este tipo.
- c) Se considera un catalizador másico por lo que se usó directamente la densidad de la plata ya que si fuera catalizador soportado, debería usarse una densidad aparente.
- d) El cálculo de la rapidez de reacción se hizo en base a la ecuación 3).
- e) Se varió el diámetro del cristal de plata con el objeto de dar varias alternativas a elegir en cuanto a cantidad de catalizador y caída de presión. Cabe hacer notar que al aumentar el diámetro del cristal, aumenta la cantidad de catalizador y disminuye la caída de presión a través del lecho empacado. Esto se debe a que el fluido pasa a mayores velocidades por lo que la rapidez de reacción disminuye y la cantidad de catalizador aumenta.

REACTOR DE TIPO...  
 CALCULO DE...  
 DIFUSIVIDAD DEL AIRE...  
 E (K/L) Corados Kelvin...  
 SIGMA (ANGSTROMS) -METANOL...  
 E (K/L) Corados Kelvin...  
 SIGMA (ANGSTROMS) AIRE-METANOL...  
 E (AIRE-METANOL)...  
 LA TEMPERATURA DE REACCION...  
 INTEGRAL PARA CALCULAR EL COEFICIENTE...  
 P. TRANSPORTE PARA LENNARD-JONES...  
 PESO MOLECULAR AIRE...  
 PESO MOLECULAR METANOL...  
 DIFUSIVIDAD METANOL-AIRE...  
 DIFUSIVIDAD OXIGENO-AIRE...  
 --OXIGENO--  
 E (K/L) Corados Kelvin...  
 SIGMA (ANGSTROMS)...  
 SIGMA AIRE-OXIGENO...  
 E (AIRE-OXIGENO)...  
 A LA TEMPERATURA DE REACCION...  
 INTEGRAL PARA EL COEFICIENTE...  
 PESO MOLECULAR OXIGENO...  
 DIFUSIVIDAD OXIGENO-AIRE...  
 LA RESISTENCIA QUE CONTROLA LA DIFUSION...  
 ES LA DE METANOL-AIRE...  
 CALCULO DE Jd...  
 DIAMETRO PROPUESTO DE CRISTAL...  
 AREA DEL CRISTAL (PIES CUAD.)...  
 CONSIDERANDO QUE UN CRISTAL TIENE UN...  
 50% DEL AREA DE LA ESFERA...  
 DIAMETRO DE PARTICULA (PIES)...  
 DIAMETRO DEL REACTOR (PIES)...  
 AREA DEL REACTOR (pies cuadr.)...  
 FLUJO MASICO...  
 DENSIDAD DEL AIRE...  
 NUMERO DE REYNOLDS...  
 CALCULO DE Jd...  
 DENSIDAD DEL AIRE A COND. DE REACCION...  
 DENSIDAD DEL METANOL A COND. DE REACCION...  
 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA...  
 AREA DE SUPERFICIE EXTERNA...  
 SE CONSIDERA COMO CATALIZADOR MASICO...  
 GRAVEDAD ESPECIFICA DE LA PLATA...  
 CALCULO DEL AREA (pie<sup>2</sup> lbs...)  
 --CALCULO DE LA CONCENTRACION GLOBAL DE...  
 METANOL Y CONSIDERANDO CASOS IDEALES...  
 VOLUMEN EN PIES<sup>3</sup>...  
 NUMERO DE MOLES DE METANOL...  
 CONCENTRACION DE METANOL lb-mol...  
 --CALCULO DE LA RAPIDEZ DE REACCION--  
 PARA EL TIPO DE TUBO TUBULAR CON...  
 GRANULOS CATALITICOS EL BALANCE DE MATERIA...  
 VELOCIDAD DE REACCION...  
 CONVERSION DEL REACTANTE...  
 MOLES DE ALIMENTO...  
 INTEGRANDO Y CON...  
 MASA DE CATALIZADOR NECESARIA...  
 --CALCULO DE LA CAIDA DE PRESION...  
 VOLUMEN DE LA PARTICULA...  
 FACTOR SUPERFICIE/VOLUMEN...  
 DENSIDAD...  
 DENSIDAD A LA ENTRADA DEL REACTOR...  
 DENSIDAD A LA SALIDA DEL REACTOR...  
 VELOCIDAD SUPERFICIAL...  
 NUMERO DE REYNOLDS...  
 FACTOR MODIFICADO DE FRICTION...  
 LONGITUD DEL REACTOR...  
 --CAIDA DE PRESION...  
 --CAIDA DE PRESION...

0.0017

502

1.01

0.0017

0.410

1.17

0.430

1.520

101.695

0.553

0.5634

38

1.694

0.01

0.01922

0.0217

475.688

10.5

0.042

156500.6

55959.10

34.47

0.00066

1.820

0.02

11.205

10751.059

1880.5

1.007

0.33

0.430

1.017

12360.345

7897.25

0

107.471

2.037

0.0017

0.410

0.01

0.01922

0.0217

475.688

10.5

0.042

156500.6

55959.10

34.47

0.00066

1.820

0.02

11.205

10751.059

1880.5

1.007

0.33

0.430

1.017

12360.345

7897.25

0

107.471

2.037

0.0175



a) Generador de Vapor

Los productos de la reacción de oxidación salen a una temperatura de 620°C. El principal producto es el formaldehído que se descompone térmicamente en monóxido y dióxido de carbono, lo cual hace necesario un enfriamiento súbito ó "quench" para bajar la temperatura a menos de 300°C en la cual el formaldehído es térmicamente estable.

Para esto se usa un cambiador de calor que usará como medio de enfriamiento agua líquida, que pasará a vapor.

La transferencia de calor de gas a líquido se usa para la recuperación de calor de desperdicio de gases de combustión ó reacción y así generar vapor que puede ser usado en el proceso ó servicios para la planta.

Se debe tratar que la distancia que haya entre el reactor y el generador de vapor sea mínima ya que el enfriamiento debe ser inmediato.

A continuación se presenta el diseño del generador de vapor.

GENERADOR DE VAPOR (QUEMADA)

(a) AGUA DE ENFRIAMIENTO  
 temperatura 1. F.  
 temperatura 2. F.  
 (b) MEZCLA DE REACCION  
 temperatura 1. F.  
 temperatura 2. F.

CASO 1.45 PARALELO

3  
 387  
 1130  
 374

SELECCION DE TEMPERATURAS PROMEDIAS

162.1  
 138.5

CALCULO DE LA CANTIDAD DE CALOR

$Q = W C \Delta T$  (BTU/LB F)  
 FLUJO MASICO (lb/hr) (a)  
 FLUJO MASICO (lb/hr) (b)  
 CALOR ESPECIFICO (a) (BTU/LB F)  
 CALOR ESPECIFICO (b) (BTU/LB F)

263.21  
 3542.5  
 0.45  
 0.385

CALOR TRANSFERIDO

LADO TUBOS  
 LADO CORAZA:  
 CALCULO DE LMTD:  
 CALCULO DE Ft.

0.33050.45  
 MEZCLA DE REACCION  
 AGUA DE ENFRIAMIENTO  
 485.39

CAMBIADOR

1-N  
 2-N  
 3-N  
 4-N  
 5-N  
 6-N

2.61  
 0.28  
 FL  
 0.8  
 0.94  
 0.975  
 0.985  
 0.99  
 0.995  
 1-N  
 1.45

TUBOS

MASA VELOCIDAD TUBOS G/

TUBERIA DIAMETRO (in) EXT.  
 DIAMETRO INT. (in) 15 BWG  
 VISCOSIDAD (poises)  
 NUMERO DE PRANDTL

1  
 0.82  
 0.00032  
 157368.1  
 14800.1  
 0.0035  
 0.148  
 51.11

A TEMP. PROM

COEFICIENTE DE PELICULA CORAZA

MASA VELOCIDAD CORAZA (lb/hr)  
 PITCH CUADRADO  
 DIAMETRO EQUIVALENTE  
 NUMERO DE REYNOLDS  
 VISCOSIDAD (poises)  
 REYNOLDS\*0.55

17.3  
 1.85  
 0.59  
 4552.45  
 0.013

ENVOLVENTE

COEFICIENTE DE PELICULA TUBOS

TEMPERATURA DE LA PARED  
 CORRECCION LADO TUBOS 0.10  
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED  
 CORRECCION LADO CORAZA 0.2  
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED

102.81  
 0.0145  
 0.992131  
 6.45  
 172.75  
 1.13441

A TEMP. PROM.

A TEMP. DE PARED

A TEMP. DE PARED

FACTORES DE CORRECCION

FACTORES DE OBSTRUCCION  
 AREA TOTAL (ft<sup>2</sup>)  
 AREA DE FLUJO POR PASO  
 NUMERO DE TUBOS POR PASO  
 AREA DE FLUJO POR TUBO (ft<sup>2</sup>)  
 DIAMETRO DEL ENVOLVENTE (in)  
 LONGITUD DE TUBOS

5.31  
 5.31  
 467.09  
 2.01  
 485  
 0.574  
 32  
 7.60  
 40.00  
 1.5548

10  
 30

AREA DE FLUJO POR ENVOLVENTE  
 SEPARACION DE MANIFESTACIONES  
 NUMERO DE PASOS POR TUBO  
 CAIDA DE PRESION POR TUBOS (psi)  
 CAIDA DE PRESION POR TUBOS (psi)  
 CAIDA DE PRESION TOTAL POR TUBOS  
 NUMERO DE DEFLECTORES  
 CAIDA DE PRESION POR CORAZA

12  
 2  
 0.0010  
 0.78  
 0.70  
 5.46  
 0.019

GENERADOR DE VAPOR (QUENCH)  
 (a) AGUA DE ENFRIAMIENTO  
 temperatura 1 (F)  
 temperatura 2 (F)  
 (b) MEZCLA DE REACCION  
 temperatura 1 (F)  
 temperatura 2 (F)

CASO : 6 PARALELO

SELECCION DE TEMPERATURAS PROMEDIO  
 Tm  
 Tm

CALCULO DE LA CANTIDAD DE CALOR  
 $Q = WCPm(T1 - T2)$   
 FLUJO MASICO (lb/hr) (a)  
 FLUJO MASICO (lb/hr) (b)  
 CALOR ESPECIFICO (a) (BTU/LB F)  
 CALOR ESPECIFICO (b) (BTU/LB F)  
 CALOR TRANSFERIDO

LADO TUBOS:  
 LADO CORAZA:  
 CALCULO DE LMTD:  
 CALCULO DE Ft

R  
 S  
 CAMBIADOR  
 1-N  
 2-N  
 3-N  
 4-N  
 5-N  
 6-N

CAMBIADOR ELEGIDO  
 MASA VELOCIDAD TUBOS SE  
 TUBERIA DIAMETRO (in) EXT.  
 DIAMETRO INT. (in) IS BWG  
 VISCOSIDAD (poises)  
 NUMERO DE REYNOLDS  
 REYNOLDS

CONDUCTIVIDAD TERMICA  
 NUMERO DE PRANDTL  
 COEFICIENTE DE PELICULA  
 MASA VELOCIDAD CORAZA  
 PITCH CUADRADO  
 DIAMETRO EQUIVALENTE  
 NUMERO DE REYNOLDS  
 VISCOSIDAD (poises)  
 REYNOLDS

CONDUCTIVIDAD TERMICA  
 NUMERO DE PRANDTL  
 COEFICIENTE DE PELICULA  
 TEMPERATURA DE LA PARED  
 CORRECCION LADO TUBOS  
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED  
 CORRECCION LADO CORAZA  
 VISCOSIDAD TEMP. DE PARED

CALCULO DE LA "U" DE DISENO  
 FACTOR DE OBSTRUCCION  
 AREA TOTAL (ft<sup>2</sup>)  
 AREA DE FLUJO POR PASO  
 NUMERO DE TUBOS POR PASO  
 AREA DE FLUJO POR TUBO (in<sup>2</sup>)  
 DIAMETRO DEL ENVOLVENTE (in)  
 LONGITUD DE TUBOS  
 AREA REAL (ft<sup>2</sup>)

AREA DE FLUJO POR ENVOLVENTE  
 SEPARACION DE MANIFAS  
 NUMERO DE PASOS POR TUBOS  
 CAIDA DE PRESION POR TUBOS  
 CAIDA DE PRESION POR TUBOS  
 CAIDA DE PRESION TOTAL POR TUBOS  
 NUMERO DE DEFLECTORES  
 CAIDA DE PRESION POR CORAZA

96  
 387  
 1150  
 762.5  
 78.5  
 802.68  
 2749  
 0.45  
 0.385  
 885875.375  
 MEZCLA DE REACCION  
 AGUA DE ENFRIAMIENTO  
 485.59

TUBOS  
 A TEMP. PROM.  
 ENVOLVENTE  
 A TEMP. PROM.  
 A TEMP. DE PARED  
 A TEMP. DE PARED

10  
 3  
 30

2.61  
 0.28  
 Ft  
 0.6  
 0.94  
 0.975  
 0.985  
 0.99  
 0.995  
 1-N  
 1745  
 1  
 0.87  
 0.00032  
 163368.41  
 14809.3  
 0.635  
 0.158  
 3.11  
 1.53  
 1.25  
 0.99  
 4518.36  
 0.013  
 102.386  
 0.0145  
 0.92131  
 6.43  
 179.97  
 1.13441  
 0.00013  
 1.02366  
 0.011  
 57.98  
 6.58  
 5.84  
 0.007  
 390.65  
 1.70  
 41  
 0.574  
 6  
 3.62  
 390.65  
 0.4659  
 11  
 0.00132  
 0.78  
 0.176  
 1.79  
 0.016

## F) Absorbedores

En el capítulo VI se hizo la elección del tipo de torre que se usaría para efectuar la separación del formaldehído y obtenerlo como solución diluida.

Se presentan las dos absorciones que servirán para recuperar casi todo el formaldehído producido en la reacción y en ambos casos se utilizan torres de platos.

Las torres de platos y arreglos similares proporcionan paso a paso el contacto del líquido y el gas; por lo tanto, son cascadas a contracorriente en varias etapas. En cada plato de una torre de platos, el gas y el líquido se ponen en contacto íntimo y se separan por lo que un plato constituye una etapa.

Un plato teórico, ó ideal, se define como aquél en que la composición promedio de todo el gas que abandona el plato está en equilibrio con la composición promedio de todo el líquido que abandona el plato.

El número de etapas que se necesitan para lograr determinado cambio en la composición del líquido ó del gas, tanto para absorbedores como para desorbedores, puede determinarse graficamente. En la figura 1, esto se ilustra para un absorbedor, en donde las composiciones del líquido y gas correspondientes a cada plato están señaladas en el diagrama de operación.

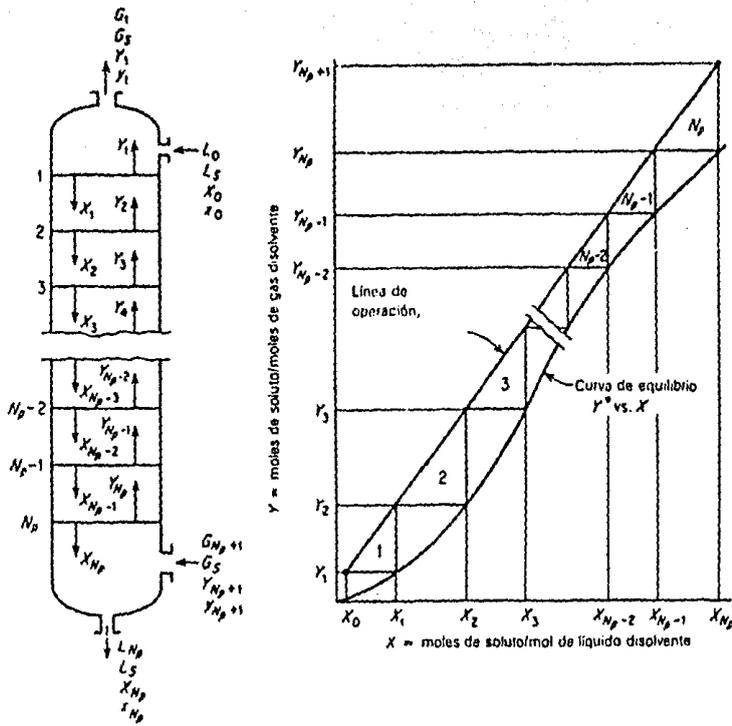


Figura 1. Torre de Absorción de Platos.

Por ejemplo, el plato ideal 1 proporciona un cambio en la composición del líquido de  $X_0$  a  $X_1$  y de la composición del gas de  $Y_2$  a  $Y_1$ . Por lo tanto, el paso marcado con 1 en el diagrama de operación representa a este plato ideal.

Cuanto más cerca esté la línea de operación de la línea de equilibrio, tanto más etapas se necesitarán, y si las curvas llegaran a tocarse en cualquier punto correspondiente a una relación  $L_s/G_s$  mínima, el número de etapas sería infinito.

Igualmente, las etapas pueden construirse sobre diagramas graficados en función de cualquier unidad de concentración, como fracciones mol ó presiones parciales.

Por lo general, para las torres de platos es conveniente definir flujos L y G como moles/hora, en lugar de basarlos en la sección transversal unitaria de la torre.

Cuando se tienen mezclas relativamente diluidas de gases y líquidos, es válido determinar el número de platos ideales sin necesidad de recurrir a métodos gráficos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{y_{np+1} - y_1}{v_{np+1} - m x_0} = \frac{A^{np+1} - A}{A^{np+1} - 1} \quad \text{----- 1)}$$

y el número de platos teóricos:

$$N_p = \frac{\log \left( \frac{y_{np+1} - m x_0}{y_1 - m x_0} \left( 1 - \frac{1}{A} \right) + \frac{1}{A} \right)}{\log A} \quad \text{----- 2)}$$

donde A: factor de absorción.

Pueden tomarse en cuenta las variaciones en A de un extremo de la torre a otro, debido al cambio en L/G como resultado de la absorción ó al cambio en la solubilidad del gas con la concentración o la temperatura, usando el promedio geométrico de los valores de A en la parte superior y en los fondos.

Factor de absorción, A.— El factor de absorción  $A = \mu/mG$  es la relación entre la pendiente de la línea de operación y la de la curva de equilibrio. Para valores de A menores a la unidad, correspondientes a la convergencia de la línea de operación y la curva de equilibrio, la figura 2 indica que la absorción fraccionaria de soluto está limitada, aun para los platos teóricos infinitos.

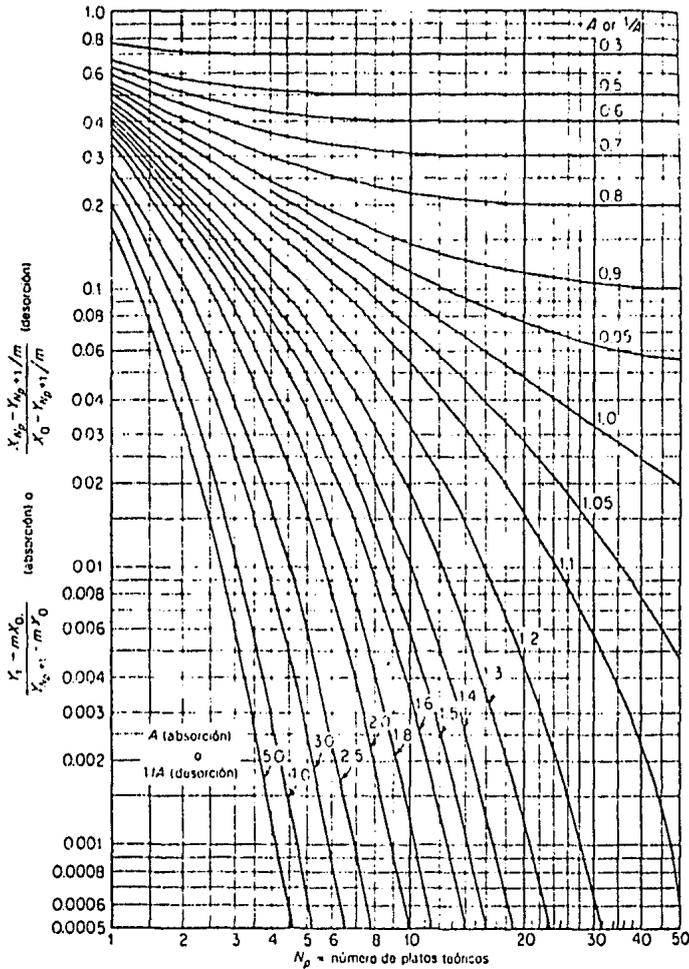


Figura 3. Número de etapas teóricas para cascadas de contra-corriente, con el equilibrio de la ley de Henry y factores de absorción o desorción constantes.

Por otro lado, para los valores de  $A$  mayores a la unidad, es posible cualquier grado de absorción si se cuenta con los platos suficientes. Para un grado dado de absorción de una determinada cantidad de gas,

cuando  $A$  aumenta más de la unidad, el soluto absorbido se disuelve cada vez en más líquido y por lo tanto se vuelven menos valiosos.

Al mismo tiempo, el número de platos decrece y por consiguiente, el costo del equipo disminuye. En cada una de estas curvas las curvas del costo, habrá un valor de  $A$  para el cual se obtenga la absorción más económica.

Generalmente, ésta debe obtenerse calculando los costos totales para diferentes valores de  $A$  y observando el mínimo.

### Primera Absorción.- Cálculo número de Platos Teóricos.

De acuerdo con la figura 1 se tiene que:

$$G_1 = 0.05697 \text{ kmol/hr}$$

$$L_0 = 0.0252 \text{ kmol/hr}$$

$$y_1 = 0.100$$

$$x_0 = 0.226$$

$$y_1 = 0.111$$

$$x_0 = 0.292$$

$$L_{np} = 0.05669 \text{ kmol/hr}$$

$$G_{np+1} = 0.09036 \text{ kmol/hr}$$

$$y_{np} = 0.251$$

$$x_{np+1} = 0.210$$

$$x_{np} = 0.544$$

$$y_{np+1} = 0.279$$

De acuerdo con la gráfica de equilibrio (fig. 3), que es usada para ambas absorciones, a una temperatura de  $145^\circ \text{C}$  se tiene que el equilibrio es:

$$\text{Para } x_0 = 0.226: y = 0.0985 \text{ de donde } m = \frac{y}{x} = 0.436$$

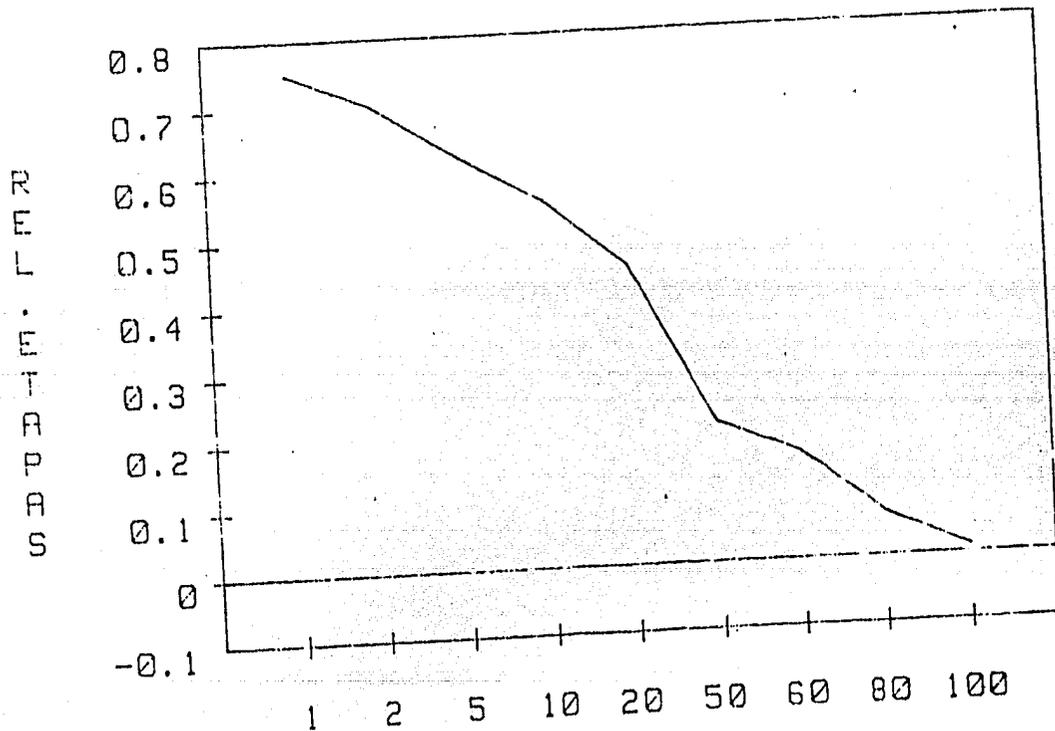
Factor de absorción para fondos de la torre:

$$A_{np} = \frac{y_1 - y_{np}}{m(x_0 - x_{np+1})} = 1.433$$

Factor de absorción para tope de la torre:

$$A_1 = \frac{y_1 - y_{np}}{m(x_0 - x_1)} = 1.715$$

# CORRELACION DE GILLILAND



RELACION DE REFLUJOS E-2

FIGURA 1

FACULTAD DE QUIMICA, U. N. A. M.  
FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ

Factor de absorción promedio:  $A = 1.200$

$$\frac{y_1 - m x_0}{y_{np+1} - m x_0} = 0.91255 \quad (\text{de ecuación 1})$$

y sustituyendo en la ecuación 2) se tiene:

Número de platos teóricos:  $N_p = 14.1$

De la figura 2 se obtiene  $N_p = 15$  platos teóricos.

Fue utilizando el método analítico para esta absorción ya que se consideró de mayor exactitud que un método gráfico.

Para la determinación del diámetro y altura de la columna se empleó el método de cálculo de Glitsch para torres de platos de válvula ó balastra que a continuación se describe:

**Factor de Inundación (FF).** El factor de inundación es usado en ciertas ecuaciones con el propósito de estimar el tamaño de columna. Esta expresado como fracción. Un valor no mayor de 0.77 es usado para torres de vacío; no mayor de 0.82 es usado para otros servicios. Se recomienda para nuevas columnas el factor de inundación no sea mayor de 0.82. En este caso, el factor de inundación empleado será de 0.80.

**Velocidad de diseño del bajante (VD<sub>dsg</sub>).** Para establecer el área del bajante, será basado en la velocidad de diseño dada por las ecuaciones 1a - 1c y se tomará el valor más pequeño obtenido.

$$VD_{dsg} = 250 \times \text{Factor del Sistema} \quad \text{-----} \quad 1a$$

$$VD_{dsg} = 41 \times \sqrt{D1 - Dv} \times \text{Factor Sistema} \quad \text{-----} \quad 1b$$

$$VD_{dsg} = 7.5 \times \sqrt{TS} \times \sqrt{D1 - Dv} \times \text{Factor Sistema} \quad \text{-----} \quad 1c \quad \text{donde:}$$

D = densidad y TS = espaciamiento entre platos (plgs)

El factor del sistema considera cierta formación de espuma. Se presentan los factores más comunes:

	pts
Sistema no espumante	1.00
Sistemas de Fluor	0.90
Sistema de espuma estable	0.30

Suponiendo un espaciado entre platos de 20 plgs, se obtiene una altura de columna de 24 pies (7.3 m.), considerando 14 platos teóricos; al sustituir los valores, se obtiene que  $V_{load} = 74.6$

Factor de Capacidad de Vapor (CAF). Se considera como la capacidad de vapor del plato. Se obtiene como  $CAF = CAF_0 \times FS$  para densidades de vapor menores de 0.17 se puede calcular como  $CAF_0 = (TS)^{0.55} \times \frac{(Dv)^{1/6}}{12}$  de donde  $CAF_0 = 0.389$  y  $CAF = 0.389$ .

Carca de Vapor (Vload). Este término es usado para dimensionar una columna y calcular el porcentaje de inundación para un diámetro de columna dado.

$$Vload = 0.8 \sqrt{Dv/Dl} = Dv = 4.73$$

Donde  $Dv =$  velocidad de vapor (pies<sup>3</sup>/seg)

Consultando la Figura 1, se obtiene una aproximación del diámetro de la torre, considerando un 60% de inundación, un espaciado de 24 plgs y 263 GPM. De la figura 4 y considerando un paso por el plato, se tiene un diámetro aproximado de 5 pies (1.7 mts.)

Longitud de la ruta de flujo (FPL). Es usual para establecer el diámetro mínimo de la torre y así calcularlo:  $FPL = 0 \times NT/MP$  de donde:

FPL = Longitud de la ruta de flujo (plgs)

NT = diámetro estimado de torre (pies)

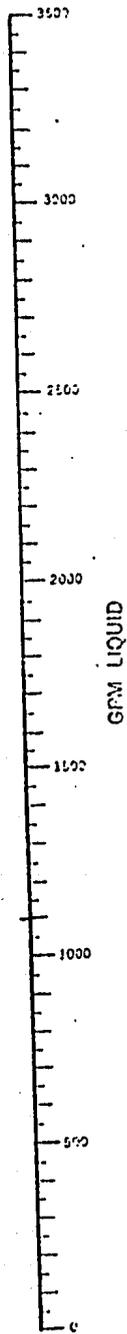
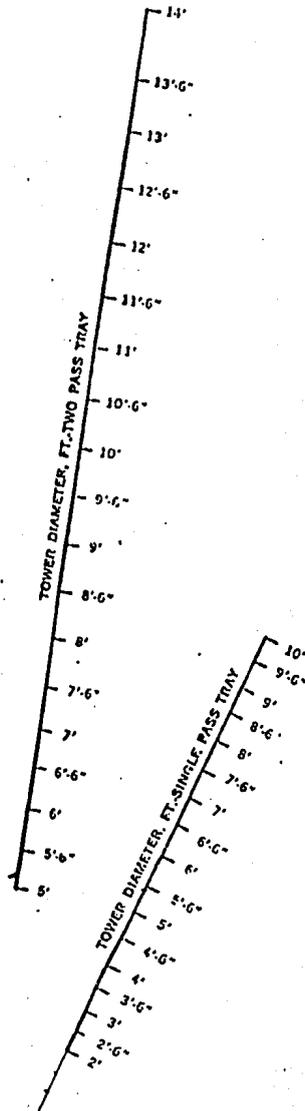
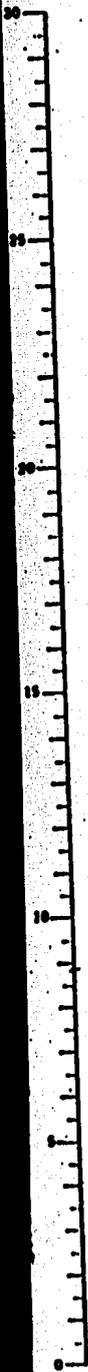
MP = número de platos

y sustituyendo queda que  $FPL = 45$  plgs.

Área Activa (AAM). Es función de las cargas de líquido y vapor, propiedades del sistema, factor de inundación y del FPL:

$$AAM = Vload + GPM \times FPL / (12 \times 60) / CAF \times FS$$

FIGURA 4  
 Diámetro del plato de balanza  
 (Solo para efectos de aproximación)



de donde:  $V_{load}$  = Carga de Vapor para cualquier plato

GPM = Carga de líquido para el mismo plato

AAW = Mínima área activa, en pies cuadrados

CAF = Factor de capacidad

FF = Factor de inundación

que para esta absorción se tiene que  $AAW = 12.12 \text{ pies}^2$

Mínima área del bajante (ADM). Es función del flujo de líquido, la velocidad de diseño del bajante y del factor de inundación:

$$ADM = GPM / (V_{Dsg} \times FF)$$

Si el área del bajante calculada con la ecuación anterior es menor del 11% del área activa, se podrá usar el valor más pequeño que se obtenga de las siguientes consideraciones:

ADM = 11% del área activa ó doble de lo obtenido en la ecuación mencionada.

Usando la fórmula dada, se tiene que  $ADM = 4.4 \text{ pies}^2$  que al ser comparado con el área activa, se aprecia que es mucho mayor que el 11%.

Área de la Columna (ATM). El área transversal aproximada de la torre, es calculada por las siguientes ecuaciones, de las cuales se debe tomar el valor más grande que se obtenga:

$$ATM = AAW + 2 \times ADM \quad \text{ó} \quad ATM = V_{load} / (0.785 \text{CAF})FF$$

El valor de ATM más alto calculado es de  $26.92 \text{ pies}^2$ , de donde se calcula el diámetro de la columna como:  $DT = \sqrt{ATM / 0.785} = 5.85 \text{ pies}$  que se puede aproximar a 6 pies (2 m.) como diámetro de columna.

El área de la torre es:  $AT = 0.785 \text{ (m)}^2 = 29.26 \text{ pies}^2$ .

Área total del bajante (AD). No debe ser menor del 10% del área de la columna:  $AD = AT \times ADM / ATM = 4.62 \text{ pies}^2$  que es mayor del 10%.

Para plantas ya instaladas con una capacidad similar a la establecida para este trabajo, se tienen torres de platos con diámetros de 6 - 7 pies (1.8 - 2.4 mts.) y alturas de columna de 20 - 24 pies (6.1 - 7.3 mts.), por lo que las dimensiones calculadas pueden considerarse como una buena aproximación para el diseño de esta primera torre de absorción.

En esta primera absorción se presenta el desprendimiento de calor por la absorción del formaldehído en agua.

Las operaciones reales de absorción generalmente son exotérmicas y cuando se absorben grandes cantidades del soluto gaseoso para formar soluciones concentradas, los efectos de la temperatura no pueden ignorarse. Si la temperatura del líquido aumenta considerablemente mediante la absorción, la solubilidad del soluto en el equilibrio se reducirá. Si la evolución de calor es excesiva, se debe instalar espirales de enfriamiento en el absorbedor ó a ciertos intervalos, el líquido puede ser eliminado, enfriado y regresado al absorbedor.

Si  $Q_t$ /tiempo es el calor eliminado de toda la torre mediante cualquier método, un balance de entalpía para la torre es:

$$L_o H_o + G_{np+1} H_{G1 np+1} = L_{np} H_{L1 np} + G_1 H_{G1} + Q_t$$

en donde H representa en cada caso la entalpía molal de la corriente en su concentración y condición particular.

Para una operación adiabática,  $t$  vale cero y la temperatura de las corrientes que salen del absorbedor, será más elevada que la temperatura de entrada debido al calor de solución.

El calor de absorción - condensación es de  $1.3 \times 10^6$  Kcal/ton de formaldehído por lo que es necesario eliminar el calor generado ya que se deben absorber y condensar 1.5 ton/hr de formaldehído que implican un desprendimiento de  $1.95 \times 10^6$  Kcal/hr que deben eliminarse de la torre. Se consideró que el método más adecuado para esta operación, es la eliminación, enfriamiento y retorno al absorbedor, a ciertos intervalos de líquido.

Esta eliminación de calor es necesaria para el buen funcionamiento de la torre ya que se debe afectar lo menos posible la curva de equilibrio. Rigurosamente, se debe calcular la temperatura de cada plato y en que punto es adecuada la eliminación de líquido para su enfriamiento.

#### Segunda Absorción. - Cálculo del número de Platos Teóricos.

En este caso se usó el método gráfico ya que el analítico implica cierta concentración del compuesto a absorber en la corriente  $L_0$  ( $x_0$ ) y para esta segunda torre se alimenta agua desmineralizada, libre de formaldehído, para absorber casi todo el formaldehído que no pudo ser absorbido en la primera torre y con esto evitar contaminación y tener una buena recuperación de producto y metanol. Los gases restantes son enviados a la atmósfera. Los fondos de la torre serán alimentados a la primera torre de absorción.

El gasto de agua desmineralizada será de 1 110 Kg/hr (2 450 lb/hr)

El calor de absorción - condensación desprendido en esta segunda torre será de  $78 \times 10^4$  Kcal/hr por lo que es necesario la eliminación de líquido y enfriado del mismo para poder reaccionar a la torre y tratar de no afectar la curva de equilibrio que fué considerada a una temperatura de  $100^\circ\text{F}$ .

Para la estimación de los platos teóricos, se graficaron la relación mol fase vapor, partiendo de fracciones mol y ubicando la línea de operación para después proceder al trazado gráfico de los platos teóricos que fueron 19, ya que las líneas de operación y equilibrio convergen ya cerca del punto origen por lo que la separación de formaldehído no puede ser total; quedarán trazas de formaldehído en la corriente que se manda a la atmósfera. Siguiendo el método de Glitsch para la segunda absorción, se puede conocer la altura y diámetro de la columna absorbidora.  $FF = 0.80$ ;  $TS = 20$  plgs (espaciamiento entre platos)  
 Altura de la torre: 30 pies (10 m.);  $V_{\text{diso}} = 27.28$  gpm/pie<sup>2</sup>  
 $CAF = 0.37$  pies/seg;  $V_{\text{load}} = 4.46$  pies /seg  
 Diámetro aproximado: 4 pies (1.3 m.);  $FPL = 36.0$  plgs.  
 $AAM = 16.01$  pies<sup>2</sup>;  $ADM = 1.76$  pies<sup>2</sup>;  $ATM = 19.53$  pies<sup>2</sup>  
 Diámetro de la columna = 5 pies (1.6 m.); Área de la torre =  $19.63$  pies<sup>2</sup>  
 y área del bajante =  $1.96$  pies<sup>2</sup>.

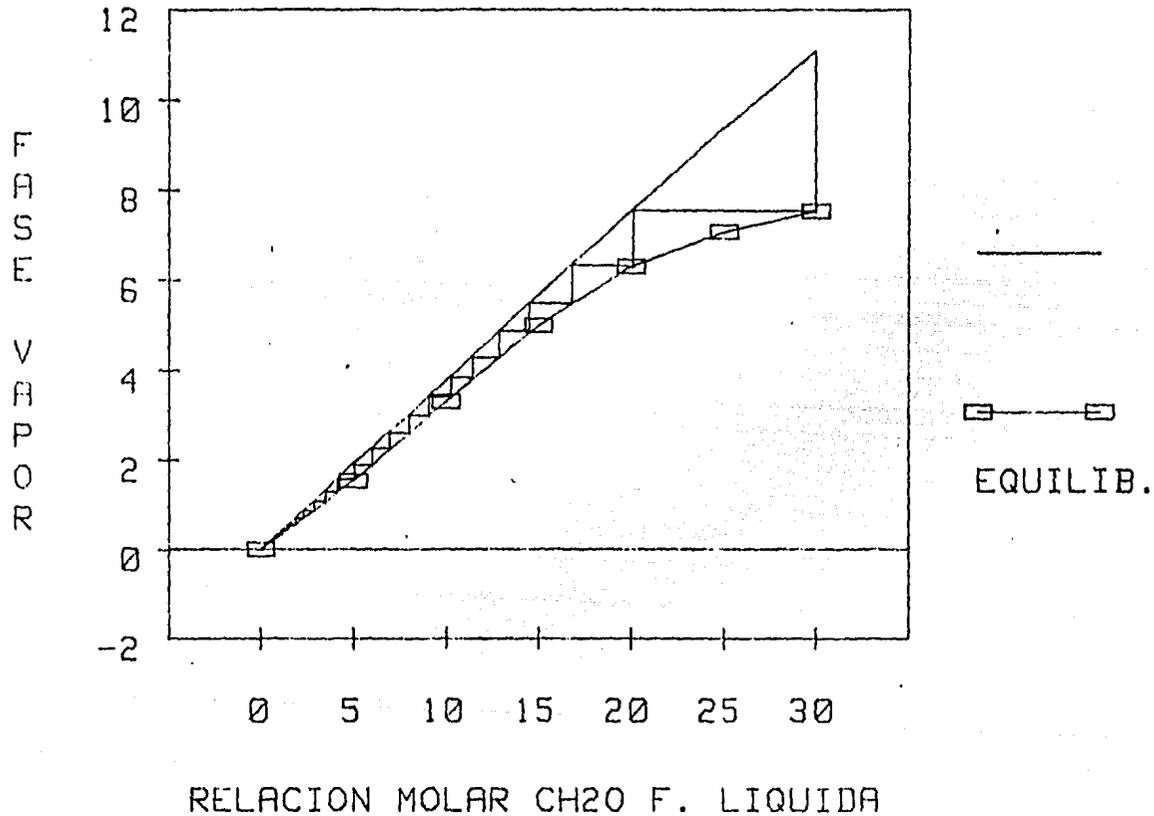
Se ha visto que en plantas con la misma capacidad instalada, se tienen torres para esta absorción con las siguientes dimensiones:

Diámetro: 4 - 6 pies (1.2 - 1.8 m)

Altura: 25 - 30 pies (7.6 - 9.1 m)

Por lo que los resultados obtenidos son convenientes.

# SEGUNDA ABSORCION PLATOS TEORICOS



FACULTAD DE QUIMICA, U. N. A. M.  
FRANCISCO JUAN CARLOS RODRIGUEZ RAMIREZ

g) Torre de Destilación.

La corriente que proviene de los fondos de la primera absorción, en la cual se absorbió la mayor parte de formaldehído y metanol, será la alimentación a la destilación en donde el metanol se separará del formaldehído, que saldrá por los fondos como solución al 50% y por el domo se obtendrá el metanol con trazas de formaldehído y agua para ser recirculado a la alimentación. De aquí, el formaldehído pasará a un tanque en el cual se alimentará agua desmineralizada para hacer la dilución y producir la solución al 37% de formaldehído con 0 - 1% de metanol como inhibidor.

Si el producto se quisiera obtener como solución con 12% ó más de metanol, la destilación sería innecesaria.

Para datos de equilibrio, se tomó como referencia el estudio de Green-Vener<sup>1</sup> en el que se analiza el sistema formaldehído-agua-metanol y presenta una síntesis de las corridas de laboratorio, la cual aparece en la tabla IV del apéndice.

Para el diseño de esta torre, se emplearon métodos cortos, los cuales no proporcionan resultados de gran exactitud pero se consideran como buenas aproximaciones, para dar una idea de la magnitud del equipo y condiciones de operación.

A continuación se da una breve explicación de los métodos usados definiendo los términos implicados y tratando de seguir una secuencia de cálculos con la cual se llega a los resultados mostrados posteriormente.

(1) Stanley Green y Raymond Vener: "Vapor-Liquid Equilibria of Formaldehyde-Methanol-Water."

Industrial and Engineering Chem., Jan. 1955 p. 103-109.

## I) Método de Fenske para reflujo total:

La ecuación de Fenske es:

$$N_m = \frac{\log \left( \left( \frac{x_{LK}}{x_{HK}} \right)_D \left( \frac{x_{HK}}{x_{LF}} \right)_B \right)}{\log \left( \alpha_{LK/HK} \right)_{prom}}$$

donde  $N_m$  es el número mínimo de etapas teóricas a reflujo total.

Normalmente, el reboilador es considerado como una etapa teórica.

Si se considera un reboilador y un condensador parcial, el número de platos teóricos en la columna sería  $N - 2$ .

La volatilidad relativa  $\alpha$  puede ser calculada como el promedio aritmético entre las temperaturas del domo y fondos.

LK = compuesto clave ligero.

HK = compuesto clave pesado.

D = Destilado; B = fondos y F = alimentación.

## II) Método de Underwood:

Este método es aplicable a separaciones difíciles.

Cuando no hay productos clave intermedios distribuidos y sólo hay productos pesados y ligeros, se propone el siguiente procedimiento:

1) El valor de  $\theta$ ; el valor correcto deberá encontrarse numéricamente entre los valores de  $\alpha$  de los compuestos claves; se encuentra por prueba y error partiendo de:

$$\sum_1^n \frac{x_{aF}}{\alpha - \theta/\alpha} = 1 - q = \frac{(\alpha_a x_a)_F}{\alpha_a - \theta} + \dots + \frac{(\alpha_n x_n)_F}{\alpha_n - \theta}$$

de donde:  $x_{aF}$  = fracción mol de a en la alimentación

$\alpha_a$  = volatilidad relativa referida al componente más pesado ó al componente clave pesado.

$q$  = el número de moles de líquido saturado, formando en el plato de alimentación por la introducción de una mol de alimentación.

Para una alimentación en el punto de burbuja,  $q = 1.0$ ; en el punto de rocío,  $q = 0$

2) Se sustituye el valor de  $\theta$  en la siguiente ecuación, usando las composiciones del destilado, calcula el valor de  $(L/D)_{\min}$ .

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\min} + 1 = \sum_1^n \frac{x_D}{(\alpha - \theta)^\alpha} = \frac{(\alpha a \ x_a)_D}{\alpha a - \theta} + \dots + \frac{(\alpha n \ x_n)_D}{\alpha n - \theta}$$

### III) Método de Gilliland:

La correlación de Gilliland, relaciona los términos:

$$\frac{N - N_m}{N + 1} \quad \text{y} \quad \frac{L/D - (L/D)_{\min}}{L/D + 1}$$

donde  $N$  = número de etapas de equilibrio a reflujo  $L/D$

$N_m$  = número de etapas de equilibrio a reflujo total

$(L/D)_{\min}$  = reflujo mínimo.

Esta correlación se muestra en la siguiente figura.

La relación de Brown - Martin ha tenido una mejor aplicación en los hidrocarburos en tanto que la relación de Gilliland se ha empleado para sistemas diferentes de hidrocarburos.

Cabe hacer notar que estas correlaciones son empíricas y generalizadas respecto a sistemas y condiciones por lo los resultados obtenidos no son muy exactos.

### IV) Método de Kirkbride:

Este método proporciona la localización del plato de alimentación por medio de la siguiente ecuación:

$$\log \frac{n}{p} = 0.206 \log \left( \frac{(x_{HK})_F}{(x_{LK})_F} \frac{B}{n} \left( \frac{(x_{LK})_B}{(x_{HK})_B} \right)^2 \right)$$

$n + p = N$  = número de etapas teóricas

$n$  = número de platos en el cual entrará la alimentación

$p$  = número de platos abajo del plato de alimentación.

Cálculo de la torre de destilación mediante métodos cortos:

<u>Componente</u>	<u>Fraciones mol Alimentación</u>	<u>Destilado</u>	<u>Fondos</u>
Agua	0.549	0.035	0.602
Formaldehído (HK)	0.351	0.005	0.387
Metanol (LK)	0.100	0.960	0.010
Gasto molar (Kgmol/hr.)	208.0	19.4	184.8

Considerando que la alimentación a la torre, se encuentra en el punto de burbuja y a una temperatura de  $94.2^{\circ}\text{C}$  ( $201.6^{\circ}\text{F}$ ):

<u>Componente</u>	<u><math>x_{Fi}</math></u>	<u><math>K_i</math></u>	<u><math>x_{Fi} K_i</math></u>
Agua	0.549	1.106	0.607
Formaldehído (HK)	0.351	0.652	0.229
Metanol (LK)	0.100	1.640	0.164

a) Mínimo número de Platos.- Método de Fenske

Cálculo de la volatilidad relativa promedio:

$$\log \alpha \text{ prom.} = \log \frac{K_{LK}}{K_{HK}} = \log 2.52$$

y sustituyendo valores en la ecuación de Fenske, da como resultado

$$N_m = 9.65 \text{ platos.}$$

b) La alimentación entra a la torre en su punto de burbuja por lo que  $q = 1$  y por el método de prueba y error, se encontrará el valor de teta ( $\theta$ )

Componente	$x_F$	$\alpha$	$\theta$	$\alpha - \theta$	$\alpha - \theta/\alpha$	$\frac{x_F}{\alpha - \theta/\alpha}$
Agua	0.549	0.674	0.939	-0.265	-0.394	-1.394
Formaldehído	0.351	0.393	0.939	-0.541	-1.36	-0.256
Metanol	0.100	1.000	0.939	0.061	0.061	$\frac{1.652}{0.000}$

# con referencia al compuesto más pesado.

y sustituyendo el valor de  $\theta$  para el destilado:

Componente	$x_D$	$x_D/\alpha - \theta/\alpha$
Agua	0.035	-0.089
Formaldehído	0.005	-0.004
Metanol	0.960	$\frac{15.835}{15.742}$

$$(L/D)_{\min.} = 15.74 - 1 = 14.74$$

A manera de presentar varias alternativas de elección, se emplearon distintos porcentajes sobre  $(L/D)_{\min.}$  para el cálculo de la  $(L/D)$  operación, los cuales se presentan en la siguiente tabla:

$(L/D)$	% OPN	$(L/D)_{\text{opn.}}$	Relación Reflujos	Relación Etapas	Número de Etapas Teóricas
14.74	10	16.24	0.086	0.57	23.77
14.74	20	17.71	0.158	0.50	20.30
14.74	30	19.19	0.219	0.43	17.68
14.74	40	20.67	0.273	0.38	16.18

La columna de relación de reflujo concierne al cálculo de  $\frac{(L/D) - (L/D)_{\min.}}{(L/D) + 1}$  que corresponde a las abscisas, en la gráfica de la correlación de Gilliland (fig. 1) y así obtener el valor de las ordenadas, relación de etapas, que es igual a  $N = \frac{N_m}{N} + 1$ , del cual se despeja el valor de  $N$  ó número de etapas teóricas.

El licenciador recomienda 20 platos teóricos y de acuerdo a los cálculos anteriores, con un 30 - 30% de  $(L/D)_{\text{opn.}}$ , se obtiene un número

de platos aproximado al valor recomendado.

c) Localización del plato de alimentación. Método de la aproximación de Kirkbride.

Sustituyendo valores en la ecuación mencionada anteriormente, se obtiene:

$$\log \frac{m}{p} = 0.438; \quad m+p = \text{número de etapas teóricas}$$

y considerando los diferentes números de platos calculados, se tiene que:

Número de etapas teóricas:	20.30	17.69	15.18
Plato de alimentación :	14.9	13.0	11.9

El cálculo del diámetro y altura de columna, se hizo considerando platos de válvula, empleando el método de Glitsch. Se toma como referencia la torre que consta de veinte platos teóricos para la destilación.

Suponiendo un espaciamiento entre platos de 18 plgs., se obtiene una altura de columna de 30 pies (10 m.); Factor de inundación=FF= 0.80; Velocidad de diseño del bajante=VDdsg = 266.01; Carga de vapor=Vload=0.176; Factor de capacidad de vapor =CAF= 0.345 ; Al consultar la figura 4 (parte absorción) y considerando un paso por plato, se obtiene un diámetro aproximado de 1.5 pies (0.5 m.).

Longitud de la ruta de flujo = FPL = 13.5 plgs.

Mínima área activa=AAM=0.689 ; Mínima área bajante =ADM= 0.078 ;

Mínima área de la columna =ATM= 41.81; con estos datos se tiene un diámetro de columna de siete pies (2.3 m.) y una área real de 38.47 pies<sup>2</sup>.

Para capacidades instaladas similares, se tienen diámetros de columna de 5-7 pies (1.7-2.3 m.) y alturas de 28-30 pies (9.3-10 m.) que al ser comparados con los resultados obtenidos anteriormente, se pueden considerar como una buena aproximación.

#### VII.4) Costo de Producción e Inversión

Como parte complementaria al predimensionamiento del equipo mayor del proceso, se presenta a continuación una estimación de la inversión total necesaria y un análisis del costo de producción utilizado en la elaboración del formaldehído.

Se recurrió a la literatura con el objeto de hacer la estimación aproximada de la inversión, tomando como base:

I) Índices de costo publicados por la revista Chemical Engineering, que comprenden cuatro puntos importantes:

- |   |       |
|---|-------|
| a) Equipo, maquinaria y soportes        | (61%) |
| b) Mano de obra de instalación          | (22%) |
| c) Edificios, materiales y mano de obra | (7%)  |
| d) Ingeniería y supervisión             | (10%) |

El mayor componente, equipo, está subdividido en:

Equipo fabricado, 37%; maquinaria de proceso, 14%; tubería, válvulas y accesorios, 20%; Instrumentos y controles, 7%; bombas y compresores 7%; material y equipo eléctrico, 5%; y soportes estructurales, aislantes y pintura, 10%.

Todos los componentes de los índices están basados en 1957 - 1959 = 100. Conociendo el costo del equipo a un determinado año y aplicando los índices mencionados, se emplea la siguiente ecuación.

$$\text{Costo presente} = \text{costo original} \times \frac{\text{índice actual}}{\text{índice original}}$$

II) De la literatura, se tomó la referencia: "Borden Chemical Co. Will build a formaldehyde Plant"; Chemical Week; agosto 21, 1965 en la cual se dan los estimados de inversión para una planta similar a la de este trabajo.

aunque con capacidad de 40 millones lb/año de formaldehído al 37% por lo que fué necesario emplear la regla de los seis décimos:

$$\text{Costo de equipo } a = \text{costo de equipo } b \left( \frac{\text{capacidad equipo } a}{\text{capacidad equipo } b} \right)^{0.6}$$

en la cual podemos escalar un costo de equipo, afectandolo por la relación de capacidades. El 0.6 es una simplificación que debe usarse solo en caso de no tener otra información respecto al exponente de capacidad. En varios casos, se tenía el valor del exponente para un equipo específico. En general, el concepto de costo-capacidad no deberá usarse para relaciones de capacidad mayores de 10 : 1.

A continuación se presenta el costo estimado por equipo e instalaciones necesarias para el proceso. La estimación fué hecha en dolares y tomando la paridad libre vigente en junio de 1983 para su conversión a pesos.

La tabla muestra una agrupación de los equipos comunes en cada una de las secciones del proceso, su costo y el exponente de capacidad empleado en la escalación del costo.

El índice original al cual fueron calculados los costos de equipo, tiene un valor de 108 que es para el año de 1965; para hacer el ajuste ó actualización del costo, el nuevo índice considerado fué de 330 para el año de 1983. (base: Chemical Engineering Cost Index).

Nota: Este trabajo no incluye la evaluación económica del proyecto y lo presentado en este punto es lo mínimo necesario para tener una idea de la magnitud de la inversión y el costo de producción.

Inversión en Unidad de Proceso e Instalaciones

<u>Equipo de Proceso</u>	<u>Sección de Reacción</u>			<u>Sección de Purificación</u>			<u>Total</u>	
	<u>Costo (Mdlis)</u>	<u>Costo (MMP\$)</u>	<u>Exponente de capacidad</u>	<u>Costo (Mdlis)</u>	<u>Costo (MMP\$)</u>	<u>Exponente de capacidad</u>	<u>(MMP\$)</u>	<u>(Mdlis)</u>
Reactores	31.8	4.6	1.00	-	-	-	4.6	
Columnas	77.9	11.7	0.68	166.5	25.0	0.72	36.7	
Tanques	4.9	0.7	0.54	14.4	2.2	0.55	2.9	
Intercambiadores	100.9	15.1	0.58	260.0	39.0	0.58	54.1	
Compresores	36.7	5.5	0.68	-	-	-	5.5	
Bombas	14.7	2.2	0.24	44.9	6.7	0.24	6.9	
<b>Total</b>	<u>266.9</u>	<u>40.0</u>		<u>485.8</u>	<u>72.9</u>		<u>112.9</u>	<u>752.7</u>
Inversión en la unidad de proceso	962.5	144.4	0.58	1848.6	277.3	0.52	421.7	2811.1
Servicios y almacenaje								
Agua enfriamiento	-	-	-	296.4	44.5	0.42	44.5	
Vapor	79.4	11.9	0.79	119.2	17.9	0.79	29.8	
Tanques de albedo	58.1	8.7	0.54	369.7	55.5	0.54	64.2	
<b>Total</b>	<u>137.5</u>	<u>20.6</u>		<u>785.3</u>	<u>117.9</u>		<u>138.5</u>	<u>922.8</u>
Inversión en servicios y almacén	165.0	24.7	0.68	904.4	135.7	0.54	160.4	1069.4
Servicios y proceso - Costo Total	1127.5	169.1		2753.0	413.0		522.1	3880.4

<u>Inversión Total de Capital</u>	<u>(M:PS)</u>
Costo total de proceso y servicios	582.1
Instalaciones de servicio general	87.3
Total Capital Fijo	<u>669.4</u>
Gastos de arranque	35.0
Capital de trabajo	91.7
Inversión total de Capital, (no incluye terreno)	<u>796.1</u>
Capacidad de la planta.	45 000 ton/año
Solución al 37% de formaldehído.	

Las instalaciones de servicio general son aquéllas que no están asociadas directamente con las operaciones del proceso y se calcularon como un 15% del costo total de proceso y servicios.

Los gastos de arranque fueron calculados como un 2% de la inversión total en la unidad de proceso, un mes de mano de obra y servicios así como cinco días de material perdido en el arranque.

El capital de trabajo, que es la inversión necesaria para que la planta pueda operar, fué basado en el método propuesto por Perry<sup>1</sup> tomando las siguientes consideraciones:

<u>Concepto</u>	<u>Tiempo (días)</u>
Cuentas por pagar de materia prima	30
Inventario de materia prima	15
Producto terminado	30
Cuentas por cobrar	30

1) Perry y Chilton: "Chemical Engineers Handbook"; 5a. Edición, Mc Graw Hill

Costo de Producción.-Se elaboró un costo promedio de producción para el Formaldehído, considerando las siguientes bases:

- Metanol.- Se tomó un precio de 14.95 pesos/kg. y un rendimiento de 0.448 ton. de Metanol por tonelada de Formaldehído.
- Catalizador.- Se tienen 5750 onzas (67.4 lb.) de plata por carga con una vida de tres meses y un costo por reactivación del catalizador de 300 p\$/onza.
- Agua de enfriamiento.- Se consideran 24.57 lts. por lb. de formol, a un costo de 4.5 pesos/1000 lts.
- Vapor.- Rendimiento de 0.5 ton. de vapor/ton. de formol a un costo de 9.77 pesos/1000 lb. de vapor.
- Electricidad.- Se gastan 0.006 KWh por lb. de formol a un costo de 2.28p\$/KWh.
- Agua Desmineralizada.- Se gastan 0.454 lts. por lb. de formol producido a un costo de 101.25 pesos/1000 lts.

Todos los rendimientos considerados son un promedio para la operación anual de la planta.

- Mano de Obra Directa y de Mantenimiento.- Se incluyen salarios y prestaciones. Este punto se subdividió en cuatro partes:

a) Operación.- Se consideran cuatro operadores con sus respectivos ayudantes por turno. Los salarios son:

601.10 pesos para operadores más 40% de prestaciones.

445.60 pesos para ayudantes más 40% de prestaciones.

Se tienen tres turnos por día y 360 días por año.

b) Mantenimiento.- Se considera como un 2.5% de la inversión total en la unidad de proceso.

c) Laboratorio de Control.- Es un 20% de la mano de obra de operación.

d) Manejo de Materiales.- Un 10% de la mano de obra de operación.

- Materiales de Mantenimiento.- Se estimó un 2.5% de la inversión en la unidad de proceso.
- Supervisión.- Se tiene un jefe de planta y cuatro jefes de turno con un costo diario de 5700 pesos más 40% de prestaciones.
- Depreciación.- 10% del capital fijo estimado.
- Otros Gastos.- Incluye gastos generales de planta calculado como un 30% de la mano de obra directa total, sin incluir manejo de materiales; Seguros, como un 2% del capital fijo estimado.

A continuación se presentan los costos unitarios involucrados en el costo de producción de Formaldehído; se puede apreciar que a un precio de venta de 16800 pesos/ton de formal (0% de metano) se tendría un margen de utilidad bruta de 48% que es bastante bueno para la nueva empresa. Debido a la capacidad de la planta, los costos fijos se abaten y esto es una ventaja competitiva para el ingreso al mercado ya que si sacrificamos un poco de margen de utilidad, se podrían dar mejores precios.

De acuerdo a la ecuación de punto de equilibrio:

$$P \text{ Eq.} = \frac{\text{Costos fijos}}{\text{Precio de Venta} - \text{Costo Variable}}$$

se obtiene que a 9840 toneladas de venta, se dejarían de tener pérdidas.

Formaldehído 37% (solución)

Costo de Producción

<u>Costo variable:</u>	Bases (unidades/11 F)	<u>Costo unitario</u> (pesos/ton F)
<u>Materia prima:</u>		
Metanol	0.448 lb.	6700.00
Catalizador		153.00
Total materia prima		6853.00
Agua enfriamiento	24.57 lt.	243.75
Vapor	0.50 lb.	10.77
Electricidad	0.006 KWH	30.15
Agua desmineralizada	0.454 lt.	101.25
<u>Total Costo Variable</u>		7238.92
<u>Costos Fijos</u>		
Mano de obra directa y Mantenimiento		417.16
Materiales de Mantenimiento		234.27
Supervisión		63.91
Depreciación		1487.56
Otros gastos		324.96
<u>Total Costos Fijos</u>		2527.86
<u>Costo de Producción</u>		9766.78
Tons. Producidas	45000 ton.	

CAPITULO VIII  
SISTEMAS BASICOS  
DE  
SEGURIDAD

El objetivo de este capítulo es el de proporcionar las medidas preventivas que deberán tomarse para tener un buen funcionamiento de la planta productora de Formaldehído.

Comprende: Combate contra el fuego, toxicidad y primeros auxilios.

Se trató de hacer lo más completo posible cada tema, tomando de la literatura la mayor parte de la información y complementandola con experiencias vividas por el personal de planta.

La seguridad muchas veces se pasa por alto, sin realmente ser concientes de la importancia que tiene en nuestra vida y darle aplicación en el ejercicio de las funciones profesionales, es un reto que todos debemos superar.

El hecho de incluir el tema de seguridad en este trabajo fué con el objeto de crear una conciencia en el lector, de manera que se reduzca el número de accidentes que diariamente ocurren y que causan pérdidas materiales y humanas, lo cual perjudica la fuerza de trabajo de nuestro país por lo que se le debe dar mayor importancia y fomentarla dentro de cualquier lugar de trabajo.

### VIII.1) Combate contra el Fuego.

En un incendio en la planta, los primeros momentos son vitales para confinarlo y después apagarlo. Todos los dispositivos y accesorios contra el fuego siempre estarán en su lugar, listos para ser utilizados y en perfecto estado.

Todo el personal debe conocer la teoría y práctica del combate contra el fuego y entender con claridad el procedimiento a seguir en caso de incendio.

El personal que descubra la aparición de incendio, deberá dar la alarma y en seguida aplicar la carga del extinguidor adecuado más próximo para así poder limitar la zona de fuego, extinguir el incendio y evitar que se vuelva a encender. Deberán suspenderse todas las operaciones que se estén efectuando al momento del incendio y proceder a enfriar las estructuras que estén en la vecindad del siniestro. Todo el personal de la planta deberá estar familiarizado con la señal de alarma contra el fuego que al ser escuchada, obligue a todos a presentarse a sus puestos, listos para entrar en acción de acuerdo con el plan general. Cada uno debe tener una función determinada para poder atacar el fuego en forma organizada.

Es recomendable que se hagan simulacros periódicamente y se de capacitación a toda la gente que labore en la planta respecto a primeros auxilios, uso de extinguidores y otro tipo de actividades para que estén preparados en cualquier tipo de emergencia.

El fuego se produce por la combinación de tres elementos que son: Materia combustible, aire (oxígeno), y fuentes de calor ó encendido.

Los fuegos pueden controlarse y extinguirse mediante la supresión

de cualquiera de los tres elementos arriba mencionados ó de los tres.

Los incendios que pueden sucederse en la planta son de tres clases, que necesitan tres sistemas diferentes para extinguirlos:

a) Incendio compacto, esto es, fuego de madera, lonas, papel, cordele-  
ría y otras cosas que para apagarlo se requiere del enfriamiento me-  
diante grandes cantidades de agua ó agentes extinguidores con gran pro-  
porción de agua.

b) Incendio liquido, ó sea fuego procedente del metanol, pintura,  
aceites y grasas que para apagarlo se necesita suprimir el aire que  
le llega y alimenta, mediante sofocación ó el tendido de un colchon  
sofocante.

c) Incendio eléctrico, es decir, fuego procedente de cortos circuitos,  
falsos contactos, chispa eléctrica, que para extinguirlo se requiere  
de un agente extinguidor no transmisor de la corriente.

Cuando se usa agua como medio extinguidor, es inconveniente usarse  
en fuego liquido ó incendio de grasas; el agua deberá lanzarse en forma  
de chorro de agua a presión. Es agente eficaz al aplicarse a un incen-  
dio compacto.

También puede usarse como barrera protectora de enfriamiento, en  
forma de niebla ó rocío de agua, entre los hombres que combaten y el  
fuego.

Debido al choque eléctrico, nunca deberá aplicarse agua sobre  
algun equipo eléctrico que se incendie, a menos que antes se corte la  
corriente.

#### EXTINGUIDORES:

Hay varios tipos de agentes extinguidores, de los cuales solo se

hace mención de los más usados en la industria química:

1) Espuma: Es una masa gelatinosa formada por pequeñas burbujas de menor peso específico que el aceite ó el agua, que al aplicarse fluye y corre por encima de la superficie del líquido que se está consumiendo formando un manto sofocante y reduce la temperatura de la superficie de líquido cuyos gases arden por absorción de calor. En el caso de metanol, muy volátil, la espuma no resulta.

Su aplicación deberá hacerse de tal manera que los chorros de espuma no choquen directamente con la superficie del líquido incendiado; que su aplicación sea pareja y progresiva sobre la superficie que arde evitando el chapoteo y agitación. La espuma no debe hacer contacto con equipo eléctrico.

2) Anhídrido Carbonico.- Es un buen agente sofocante de incendios siempre que no se extienda mucho, por lo que no se debe usar en lugares abiertos, es más pesado que el aire y da buenos resultados en los cuartos de bombas y compartimientos limitados, penetrando en lugares a donde no llegan otros agentes de extinción.

El  $\text{CO}_2$  no daña la maquinaria ó sus instrumentos y puesto que no es conductor, puede usarse sobre equipo eléctrico parado ó en funcionamiento. El  $\text{CO}_2$  tiene la desventaja de ser asfixiante.

3) Polvo Químico Seco.- Se expela del extinguidor en forma de nube y es eficaz cuando se aplica a fuegos procedentes de algún derrame de metanol, a cielo abierto ó en lugar cerrado. Es muy efectivo cuando se aplica en los combustibles líquidos que se han escapado por salideros ó goteo entre conexiones y juntas. El polvo no es conductor de la electricidad por lo que se puede aplicar a fuegos procedentes de equipo eléctrico.

No tiene efecto de enfriamiento y no asegura que los apague para que ya no vuelva a encenderse.

- 4) Es util contra incendios incipientes y sobre superficies duras el empleo de arena para combatir el fuego.

### VIII.2) Toxicidad.

El formaldehído es una sustancia química peligrosa, que requiere de bastante atención para su manejo.

Esta clasificado como "veneno económico" pero si se tienen las precauciones debidas, no tiene porque haber dificultades ni peligro para la salud.

El formaldehído es altamente inflamable y explosivo en aire, en el rango de 7 - 37% por volumen por lo que se recomienda que sea manejado en equipo cerrado y con ventilación adecuada para mantener baja la concentración de formaldehído en el aire.

Tiene un olor muy característico, detectable a muy bajas concentraciones por la acción irritante que provoca en los ojos y nariz.

La máxima concentración permitida en el aire fué dada en 1944 por la ASA (American Standar Association) y es de 10 ppm. por volumen ó 0,012 mg. por litro a 25°C y presión atmosférica.

Esta concentración es recomendable para exposiciones no mayores de ocho horas.

El mínimo olor detectable de formaldehído es reportado a 0.8 ppm. y la mínima concentración que pueda causar irritación en la garganta es de 5 ppm.

La prolongada exposición a altas concentraciones puede causar dificultad en la respiración, jaqueca, palpitación acelerada del corazón, inflamación de los bronquios y una sensación de presión en la cabeza. En algunos casos, la inhalación de formaldehído puede afectar el sistema nervioso y causar una condición similar a una intoxicación alcohólica.

Los trabajadores que generalmente están expuestos a bajas concentraciones durante el periodo normal de trabajo, logran desarrollar una tolerancia física respecto al formaldehído y pueden trabajar en condiciones que serían peligrosas para cualquier otra persona.

Los síntomas crónicos que son asociados a la repetida exposición de formaldehído son: Picazón en los ojos, resequedad, dolor de garganta e insomnio.

Se debe evitar el contacto de formaldehído con la piel, ya que tiene serias consecuencias. Este, actúa sobre las proteínas de las células del cuerpo como agente tóxico e irritante, lo cual causa endurecimiento de la piel, disminuye la transpiración y en algunos casos produce dermatitis que se desarrolla por un prolongado contacto.

Una persona que tenga demasiado contacto con el formaldehído y haya sido resistente ó desarrollado tolerancia, empieza a convertirse en hipersensible al formaldehído.

En general, el efecto del formaldehído sobre la piel puede describirse como un enrojecimiento de la piel e infiltración así como rompimiento de la superficie endurecida. Las uñas se reblandecen, adquiriendo una apariencia fibrosa.

La ingestión de formaldehído provoca fuerte irritación de boca, garganta y estómago. Los síntomas son intenso dolor, vómito y algunas veces diarrea que vienen seguidos por vértigos, estupor, convulsiones e inconciencia. La dosis fatal descrita en la literatura es de 1 - 3 onzas (30 - 113 gr.).

Los casos conocidos de envenenamiento con formaldehído han sido por error ó por deliberado intento de suicidio.

Las soluciones diluidas causan solo una ligera inflamación. La recuperación del envenenamiento es complicada ya que hay heridas internas de los riñones y serios problemas gastrointestinales.

#### VIII.3) Primeros Auxilios.

En caso de derrames de soluciones de formaldehído, solo los trabajadores con el equipo apropiado podrán desalojar el área; el formaldehído derramado deberá ser "lavado" con grandes cantidades de agua ó neutralizado con amonio diluido y después un lavado con agua.

Cuando se requiere que entre personal a áreas en donde la concentración de formaldehído exceda los límites permisibles, se recomienda que usen mascarillas de oxígeno para evitar cualquier problema en la respiración.

Se deben proporcionar al personal que trabaja con formaldehído, ropa protectora, guantes, batas impermeables, mascarillas, y equipo necesario para que tengan una adecuada protección en la ejecución de sus funciones.

La exposición ó contacto de la piel con el formaldehído debe ser evitada. Lanolina ó agentes protectores similares son auxiliares para el tratamiento de la parte afectada por el formaldehído.

Dicha parte afectada deberá ser bien lavada con agua fría tan pronto como sea posible. Si ha caído formaldehído dentro de los ojos, se deberán lavar con agua por un mínimo de 15 minutos para diluir el formaldehído; después se deberá llevar al afectado con un especialista para que analice su estado.

Si el formaldehído ha sido ingerido, el paciente deberá tomar grandes cantidades de agua para diluir la sustancia química y se debe

inducir el vómito ya sea que el paciente lo induzca por sí mismo ó por administración de agua caliente con sal (1 cucharada grande para un vaso de agua).

Es recomendable un lavado gástrico y para aliviar la irritación del estomago, se pueden usar desemulsificante como leche ó huevo crudo.

Si hay intoxicamiento a causa de respirar el gas de formaldehído y si el paciente está conciente, se le deberá acostar, mantenerse quieto y suministrarle café concentrado ó té. En adición, se le puede dar a oler sales de amoniaco ó sales aromáticas para despejar las fosas nasales y que tenga una mejor respiración.

En el caso de que el paciente esté inconciente, no se debe suministrar nada por la boca. El paciente deberá ser colocado sobre su lado izquierdo con la cabeza baja y removerle cualquier objeto extraño que tenga en la boca ya sea dentadura postiza, chiclo, etc.

Si el paciente no esta respirando, la respiración artificial será empleada.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

El formaldehído es un producto de gran importancia en la manufactura de plásticos e industria de la madera por lo que es necesario un análisis cuantitativo de su desarrollo dentro del país.

El consumo de plásticos, que día con día es cada vez mayor, constituye al formaldehído en un producto que se puede considerar como una nueva oportunidad de inversión ya que, de acuerdo a las estadísticas, la producción de formaldehído será insuficiente para cubrir la demanda requerida por las resinas sintéticas, lo cual implicaría la importación del producto, provocando la fuga de divisas, ó el desarrollo de nuevos proyectos.

Teniendo como base el satisfacer las necesidades de mercado nacional, se procedió a la búsqueda de los procesos existentes para la producción de formaldehído; la información recopilada es insuficiente ya que, obviamente, ninguna firma de ingeniería publica todos sus conocimientos ("Know-How") sino únicamente los lineamientos generales; sin embargo, es posible llegar a conclusiones válidas partiendo de dicha información.

Mediante la heurística se hizo la elección de la mejor alternativa de proceso, de acuerdo a las condiciones actuales, obteniendo resultados aceptables.

Es una herramienta muy útil para el ingeniero encargado de la selección de tecnología (incluso en otras áreas) ya que proporciona un criterio de evaluación rápido y confiable.

La selección se hizo considerando la parte de reacción y separación del producto, en la cual se emplearon reglas prácticas que pueden ser fáciles pero que en varios procesos han aplicado de forma satisfactoria.

Ya elegida la tecnología, se hace el contacto con el licenciador, ya sea nacional ó extranjero, para la contratación de sus servicios.

Por lo general, la ingeniería básica es proporcionada por el licenciador, pero pensando en un posible diseño propio, se presenta un diseño preliminar del proceso, basado en métodos cortos que se consideraron como una buena aproximación de un diseño real y no necesitan un estudio muy detallado para la obtención de resultados.

El enfoque que se dió a este trabajo, fúé totalmente práctico ya que por lo general, el ingeniero químico se ve obligado a tomar decisiones ó dar criterios para elegir alguna alternativa en forma inmediata, y para esto, no recurre al detalle de cálculos ó estudios, sino que busca una solución rápida del problema, basada en su experiencia acumulada a través del tiempo, y con la ayuda de métodos heurísticos, podrá facilitar el cumplimiento de sus funciones.

En general, el trabajo cumple con los objetivos planteados; proporciona un panorama global de la secuencia de pasos que se deben seguir en la formulación de un nuevo proyecto, llegando hasta la ingeniería básica, debido a los alcances de esta tesis.

Se hizo un esfuerzo por lograr que este trabajo tenga, a futuro, fines didácticos y sirva como guía en la elaboración de las tareas encomendadas en las distintas materias académicas de la licenciatura.

**CAPITULO X**  
**BIBLIOGRAFIA**

Bibliografía.

- "An Engineers guide to process plant layout";  
Chemical Engineering; Julio 28, 1969.
- Anuario Estadístico de la Industria Química; ANIQ; 1982
- Anuario de los Estados Unidos Mexicanos;  
Secretaría de Programación y Presupuesto.
- Baasel William; "Preliminary Chemical Engineering Plant Design"  
Elsevier; 1974, New York, U.S.A.
- Bludwarth Joseph E.; "Some aspects of the Industrial Oxidation of  
Lower Aliphatic Hydrocarbons"; Petroleum Refiner; Vo. 27, No. 4;  
Abril 1948.
- CONACYT; "Contaminación Ambiental"; Información Científica y Tec-  
nológica; Vo. 3 No. 49; 15 de Julio
- Cuadernos de Posgrado; "Perfiles Químicos - Tecnológicos"; Vo. 1 ,  
No. 3, 1a. edición. Fac. de Química, UNAM.
- Chauvel Alain P., Philippe R. Courty, Raymond Maux y Claude Petitpas;  
"Select best Formaldehyde Catalyst"; Hydrocarbon Processing; Sept. 1973
- Chemical Engineering "Contact converters are heart of Karl Fischer  
Formaldehyde Process"; Nov. 1957.
- Chemical Engineering; "Redesign Improves Use of Reaction Heat";  
Marzo 9, 1959.
- "Flow of Fluid"; Crane Co.
- Foust Alan; "Principios de Operaciones Unitarias"; Ed. CECSA 1980,  
México, D.F.; México.
- Gallant R. W.; "Physical Properties of Hydrocarbons" "Part. 24,  
 $C_1 - C_2$  Aldehydes"; Hydrocarbon Processing; Mayo 1968.



- "Manual para Calculos de Flujo de Fluidos"; Facultad de Quimica, UNAM; 1978.
- Meyer Ronald E.; "L.P.G. Chemicals by Oxidation"; The Oil and Gas Journal; Junio 20, 1955.
- Milby, Robert; "Plastics Technology"; Mc Graw Hill Co. 1a ed; México, New York 1973.
- Miller Ryle Jr.; "Materials for making Formaldehyde"; Chemical Engineering; Enero 1968.
- Morrison R. T. & Boyd R.N.; "Organic Chemistry"; Allyn & Bacon, Inc.; 2o Ed. Boston 1967.
- Oliver R. T.; "Durez Synthesizes Formaldehyde"; Chemical Engineering; Febrero, 1949.
- Perry and Chilton; "Handbook of Chemical Engineers" 5a. Ed. Mc Graw Hill; México, New York 1973.
- Petroleum Refiner; "Direct Oxidation of Propane-Butane"; Nov. 1959
- Pope Lester B.; "Monsanto Make its Own Formaldehyde"; Chemical Engineering; Enero 1950.
- Rase H., Barrow N.; "Project Engineering of Process Plants"; John Wiley & Sons; New York U.S.A. 1970.
- Simonds, Herbert; "A Concise Guide to Plastics"; Reinhold Publishing Corp.; New York 1963.
- Smith, S.; "Ingeniería de la Cinética Química"; Ed. CECSA 1976, México D.F.; 2a Edición.
- Stanley Green; "Vapor Liquid Equilibria of Formaldehyde-Methanol-Water"; Industrial and Engineering Chem.; Enero 1955.

- Tadenuma Hachiro, Murakami Tarejiro y Mitsushima Hirotsugu;  
"Make Cheapest Formalin from DME"; Hydrocarbon Processing;  
Nov. 1966.
- Treybal Robert; "Operaciones de Transferencia de Masa"; Mc  
Graw Hill, 1975, 2a. edición; México.
- Tsao Utah; "Formaldehyde Flowscheme Features Tough Catalyst";  
Chemical Engineering; Mayo 18, 1970.
- Walker Joseph Frederic; "Formaldehyde"; Reinhold, New York 3a.  
Ed. 1964.
- Weiman, M.; "More Methanol Formaldehyde Route Boast Many Benefits"  
Chemical Eng.; Marzo 9, 1970.

## A P P E N D I C E

Tabla I

Propiedades Físicas de Soluciones Acuosas de Formaldehído.

Contenido CH <sub>2</sub> O (%)	37	37	37	45	50
Contenido CH <sub>3</sub> OH (%)	1	5	10	1	1
Punto de ebullición (°)	98.8	97.7	96.6	99.4	99.4
Densidad a 18°C					
lb/gal	9.29	9.29	9.09	9.47	9.70
gr/ml	1.113	1.101	1.089	1.135	1.150
Coefficiente de Expansión	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006
Calor Especifico ( $\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$ )	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6

Peso Especifico de Soluciones Metanol-Formaldehido-Agua.

%wt. CH <sub>2</sub> OH	%wt. HCHO									%wt. CH <sub>2</sub> OH	%wt. HCHO								
	36.8	36.9	37.0	37.1	37.2	37.3	37.4	37.5	37.6		36.8	36.9	37.0	37.1	37.2	37.3	37.4	37.5	37.6
0	1.1121	1.1124	1.1127	1.1130	1.1133	1.1136	1.1139	1.1142	1.1145										
.1	.1119	.1121	.1121	.1127	.1130	.1133	.1136	.1139	.1142	3.6	.1030	.1033	.1036	.1039	.1042	.1045	.1048	.1051	.1054
.2	.1115	.1118	.1121	.1124	.1127	.1130	.1133	.1136	.1139	3.7	.1025	.1031	.1034	.1037	.1040	.1043	.1046	.1049	.1052
.3	.1112	.1115	.1118	.1121	.1124	.1127	.1130	.1133	.1136	3.8	.1025	.1028	.1031	.1034	.1037	.1040	.1043	.1046	.1049
.4	.1110	.1113	.1116	.1119	.1122	.1125	.1128	.1131	.1134	3.9	.1022	.1025	.1028	.1031	.1034	.1037	.1040	.1043	.1046
.5	1.1108	1.1111	1.1114	1.1117	1.1120	1.1123	1.1126	1.1129	1.1132	4.0	1.1020	1.1023	1.1026	1.1029	1.1032	1.1035	1.1038	1.1041	1.1044
.6	.1105	.1108	.1111	.1114	.1117	.1120	.1123	.1126	.1129	4.1	.1018	.1021	.1024	.1027	.1030	.1033	.1036	.1039	.1042
.7	.1102	.1105	.1108	.1111	.1114	.1117	.1120	.1123	.1126	4.2	.1015	.1018	.1021	.1024	.1027	.1030	.1033	.1036	.1039
.8	.1100	.1103	.1106	.1109	.1112	.1115	.1118	.1121	.1124	4.3	.1012	.1015	.1018	.1021	.1024	.1027	.1030	.1033	.1036
.9	.1098	.1101	.1104	.1107	.1110	.1113	.1116	.1119	.1122	4.4	.1010	.1013	.1016	.1019	.1022	.1025	.1028	.1031	.1034
1.0	1.1095	1.1098	1.1101	1.1104	1.1107	1.1110	1.1113	1.1116	1.1119	4.5	1.1008	1.1011	1.1014	1.1017	1.1020	1.1023	1.1026	1.1029	1.1032
1.1	.1092	.1095	.1098	.1101	.1104	.1107	.1110	.1113	.1116	4.6	.1005	.1008	.1011	.1014	.1017	.1020	.1023	.1026	.1029
1.2	.1090	.1093	.1096	.1099	.1102	.1105	.1108	.1111	.1114	4.7	.1002	.1005	.1008	.1011	.1014	.1017	.1020	.1023	.1026
1.3	.1087	.1090	.1093	.1096	.1099	.1102	.1105	.1108	.1111	4.8	.1000	.1003	.1006	.1009	.1012	.1015	.1018	.1021	.1024
1.4	.1085	.1088	.1091	.1094	.1097	.1100	.1103	.1106	.1109	4.9	.0998	.1001	.1004	.1007	.1010	.1013	.1016	.1019	.1022
1.5	1.1082	1.1085	1.1088	1.1092	1.1095	1.1098	1.1101	1.1104	1.1107	5.0	1.0995	1.0998	1.1001	1.1004	1.1007	1.1010	1.1013	1.1016	1.1019
1.6	.1080	.1083	.1086	.1089	.1092	.1095	.1098	.1101	.1104	5.1	.0992	.0995	.0998	.1001	.1004	.1007	.1010	.1013	.1016
1.7	.1077	.1080	.1083	.1086	.1089	.1092	.1095	.1098	.1101	5.2	.0989	.0992	.0995	.0998	.1001	.1004	.1007	.1010	.1013
1.8	.1075	.1078	.1081	.1084	.1087	.1090	.1093	.1096	.1099	5.3	.0987	.0990	.0993	.0996	.0999	.1002	.1005	.1008	.1011
1.9	.1072	.1075	.1078	.1081	.1084	.1087	.1090	.1093	.1096	5.4	.0984	.0987	.0990	.0993	.0996	.0999	.1002	.1005	.1008
2.0	1.1070	1.1073	1.1076	1.1079	1.1082	1.1085	1.1088	1.1091	1.1094	5.5	1.0982	1.0985	1.0988	1.0991	1.0994	1.0997	1.1000	1.1003	1.1006
2.1	.1068	.1071	.1073	.1076	.1079	.1082	.1085	.1088	.1091	5.6	.0979	.0982	.0985	.0988	.0991	.0994	.0997	.1000	.1003
2.2	.1065	.1068	.1071	.1074	.1077	.1080	.1083	.1086	.1089	5.7	.0977	.0980	.0983	.0986	.0989	.0992	.0995	.0998	.1001
2.3	.1062	.1065	.1068	.1071	.1074	.1077	.1080	.1083	.1086	5.8	.0974	.0977	.0980	.0983	.0986	.0989	.0992	.0995	.0998
2.4	.1060	.1063	.1066	.1069	.1072	.1075	.1078	.1081	.1084	5.9	.0972	.0975	.0978	.0981	.0984	.0987	.0990	.0993	.0996
2.5	1.1058	1.1061	1.1064	1.1067	1.1070	1.1073	1.1076	1.1079	1.1082	6.0	1.0970	1.0972	1.0975	1.0978	1.0981	1.0984	1.0987	1.0990	1.0995
2.6	.1055	.1058	.1061	.1064	.1067	.1070	.1073	.1076	.1079	6.1	.0965	.0969	.0972	.0975	.0978	.0982	.0985	.0988	.0991
2.7	.1052	.1055	.1058	.1061	.1064	.1067	.1070	.1073	.1076	6.2	.0964	.0967	.0970	.0973	.0976	.0979	.0982	.0985	.0988
2.8	.1050	.1053	.1056	.1059	.1062	.1065	.1068	.1071	.1074	6.3	.0961	.0964	.0967	.0970	.0973	.0976	.0979	.0982	.0985
2.9	.1048	.1051	.1054	.1057	.1060	.1063	.1066	.1069	.1072	6.4	.0959	.0962	.0965	.0968	.0971	.0974	.0977	.0980	.0983
3.0	1.1045	1.1048	1.1051	1.1054	1.1057	1.1060	1.1063	1.1066	1.1069	6.5	1.0957	1.0960	1.0963	1.0966	1.0969	1.0972	1.0975	1.0978	1.0981
3.1	.1042	.1045	.1048	.1051	.1054	.1057	.1060	.1063	.1066	6.6	.0954	.0957	.0960	.0963	.0966	.0969	.0972	.0975	.0978
3.2	.1040	.1043	.1046	.1049	.1052	.1055	.1058	.1061	.1064	6.7	.0951	.0954	.0957	.0960	.0963	.0966	.0969	.0972	.0975
3.3	.1037	.1040	.1043	.1046	.1049	.1052	.1055	.1058	.1061	6.8	.0949	.0952	.0955	.0958	.0961	.0964	.0967	.0970	.0973
3.4	.1035	.1038	.1041	.1044	.1047	.1050	.1053	.1056	.1059	6.9	.0947	.0950	.0952	.0955	.0958	.0961	.0964	.0967	.0970
3.5	1.1032	1.1035	1.1038	1.1041	1.1044	1.1047	1.1050	1.1053	1.1056	7.0	1.0944	1.0947	1.0950	1.0953	1.0956	1.0959	1.0962	1.0965	1.0968

Peso Especifico de Soluciones Metanol-Formaldehido-Agua.

%wt Cl/On	%wt. HCHO									%wt Cl/On	%wt. HCHO								
	36.8	36.9	37.0	37.1	37.2	37.3	37.4	37.5	37.6		36.8	36.9	37.0	37.1	37.2	37.3	37.4	37.5	37.6
7.1	.0212	.0245	.0248	.0251	.0254	.0257	.0260	.0263	.0266	10.6	.0854	.0857	.0860	.0863	.0866	.0869	.0872	.0875	.0878
7.2	.0230	.0242	.0245	.0248	.0251	.0254	.0257	.0260	.0263	10.7	.0852	.0855	.0858	.0861	.0864	.0867	.0870	.0873	.0876
7.3	.0230	.0239	.0242	.0245	.0248	.0251	.0254	.0257	.0260	10.8	.0849	.0852	.0855	.0858	.0861	.0864	.0867	.0870	.0873
7.4	.0234	.0237	.0240	.0243	.0246	.0249	.0252	.0255	.0258	10.9	.0846	.0849	.0852	.0855	.0858	.0861	.0864	.0867	.0870
7.5	1.0252	1.0235	1.0235	.0241	1.0244	1.0247	1.0250	1.0253	.0256	11.0	1.0844	1.0847	1.0850	1.0853	1.0856	1.0859	1.0862	1.0865	1.0868
7.6	.0229	.0232	.0235	.0238	.0241	.0244	.0247	.0250	.0253	11.1	.0842	.0845	.0848	.0851	.0854	.0857	.0860	.0863	.0866
7.7	.0226	.0229	.0232	.0235	.0238	.0241	.0244	.0247	.0250	11.2	.0839	.0842	.0845	.0848	.0851	.0854	.0857	.0860	.0863
7.8	.0224	.0227	.0230	.0233	.0236	.0239	.0242	.0245	.0248	11.3	.0836	.0839	.0842	.0845	.0848	.0851	.0854	.0857	.0860
7.9	.0222	.0225	.0228	.0231	.0234	.0237	.0240	.0243	.0246	11.4	.0834	.0837	.0840	.0843	.0846	.0849	.0852	.0855	.0858
8.0	1.0210	1.0222	1.0225	1.0228	1.0231	1.0234	1.0237	1.0240	1.0243	11.5	1.0832	1.0835	1.0838	1.0841	1.0844	1.0847	1.0850	1.0853	1.0856
8.1	.0216	.0219	.0222	.0225	.0228	.0231	.0234	.0237	.0240	11.6	.0829	.0832	.0835	.0838	.0841	.0844	.0847	.0850	.0853
8.2	.0214	.0217	.0220	.0223	.0226	.0229	.0232	.0235	.0238	11.7	.0826	.0829	.0832	.0835	.0838	.0841	.0844	.0847	.0850
8.3	.0212	.0215	.0218	.0221	.0224	.0227	.0230	.0233	.0236	11.8	.0824	.0827	.0830	.0833	.0836	.0839	.0842	.0845	.0848
8.4	.0209	.0212	.0215	.0218	.0221	.0224	.0227	.0230	.0233	11.9	.0822	.0825	.0828	.0831	.0834	.0837	.0840	.0843	.0846
8.5	1.0200	1.0209	1.0212	.0215	0.0218	1.0221	1.0224	1.0227	.0230	12.0	1.0819	1.0822	1.0825	1.0828	1.0831	1.0834	1.0837	1.0840	1.0843
8.6	.0204	.0207	.0210	.0213	.0216	.0219	.0222	.0225	.0228	12.1	.0816	.0819	.0822	.0825	.0828	.0831	.0834	.0837	.0840
8.7	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	.0223	.0226	12.2	.0814	.0817	.0820	.0823	.0826	.0829	.0832	.0835	.0838
8.8	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	.0223	12.3	.0812	.0815	.0818	.0821	.0824	.0827	.0830	.0833	.0836
8.9	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	12.4	.0809	.0812	.0815	.0818	.0821	.0824	.0827	.0830	.0833
9.0	1.0204	1.0207	1.0200	1.0203	1.0206	1.0209	1.0212	1.0215	1.0218	12.5	1.0806	1.0809	1.0812	1.0815	1.0818	1.0821	1.0824	1.0827	1.0830
9.1	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	.0223	.0226	12.6	.0804	.0807	.0810	.0813	.0816	.0819	.0822	.0825	.0828
9.2	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	.0223	12.7	.0802	.0805	.0808	.0811	.0814	.0817	.0820	.0823	.0826
9.3	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	12.8	.0799	.0802	.0805	.0808	.0811	.0814	.0817	.0820	.0823
9.4	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	12.9	.0796	.0799	.0802	.0805	.0808	.0811	.0814	.0817	.0820
9.5	1.0202	1.0205	1.0208	1.0211	1.0214	1.0217	1.0220	.0223	0.0226	13.0	1.0794	1.0797	1.0800	1.0803	1.0806	1.0809	1.0812	1.0815	1.0818
9.6	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.1	.0792	.0795	.0798	.0801	.0804	.0807	.0810	.0813	.0816
9.7	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.2	.0789	.0792	.0795	.0798	.0801	.0804	.0807	.0810	.0813
9.8	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.3	.0786	.0789	.0792	.0795	.0798	.0801	.0804	.0807	.0810
9.9	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.4	.0784	.0787	.0790	.0793	.0796	.0799	.0802	.0805	.0808
10.0	1.0200	1.0202	1.0205	1.0208	1.0211	1.0214	1.0217	1.0220	1.0223	13.5	1.0782	1.0785	1.0788	1.0791	1.0794	1.0797	1.0800	1.0803	.0806
10.1	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.6	.0779	.0782	.0785	.0788	.0791	.0794	.0797	.0800	.0803
10.2	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.7	.0776	.0779	.0782	.0785	.0788	.0791	.0794	.0797	.0800
10.3	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.8	.0774	.0777	.0780	.0783	.0786	.0789	.0792	.0795	.0798
10.4	.0200	.0200	.0202	.0205	.0208	.0211	.0214	.0217	.0220	13.9	.0772	.0775	.0778	.0780	.0783	.0786	.0789	.0792	.0795
10.5	1.0200	1.0202	1.0205	1.0208	1.0211	1.0214	1.0217	1.0220	1.0223	14.0	1.0769	1.0772	1.0775	1.0778	1.0781	1.0784	1.0787	1.0790	1.0793

El Efecto de los Metales Sobre la Estabilidad de Soluciones de FormaldehídoTabla No. III

Material	Color después de siete días	Color después de 30 días	Color después de 60 días	Acidez después de 60 días	Rapidez de corrosión en mpa.
Monel	Amarillo muy tenue	Amarillo tenue	Amarillo tenue	0.055	menor 0.0001
Nickel	Bien	Amarillo muy tenue	Amarillo muy tenue	0.037	menor 0.0001
Inconel	Bien	Bien	Amarillo muy tenue	0.039	menor 0.0001
Tipo 302	Bien	Bien	Bien	0.034	incrustación
Tipo 304	Bien	Bien	Bien	0.037	incrustación
Tipo 316	Bien	Bien	Bien	0.037	incrustación
Aluminio	Amarillo muy tenue	Amarillo tenue	Amarillo tenue	0.170	0.0010
Cobre	Bien	Verde	Verde azulado	0.083	0.0002
Acero Blando	Amarillo en dos días	Amarillo	Amarillo	0.221	0.0015
Hierro Dulce	oscuro-8hrs.	Amarillo fuerte	Amarillo fuerte	0.282	0.0027

mpa= milímetros por año

Tabla IV

Datos de Equilibrio Para el Sistema

Formaldehído-Metanol-Agua a 760 mm. Hg

<u>Formal-</u> <u>dehído</u>	<u>Meta-</u> <u>anol</u>	<u>Aqua</u>	<u>Formal-</u> <u>dehído</u>	<u>Meta-</u> <u>anol</u>	<u>Aqua</u>	<u>Punto de</u> <u>Ebullición (°C)</u>
5.0	10.0	85.0	4.0	38.5	57.5	92.6
	20.0	75.0	3.0	57.6	39.4	87.4
	30.0	65.0	2.4	68.2	29.4	83.7
	40.0	55.0	1.9	75.5	22.6	79.1
	50.0	45.0	1.7	80.8	17.5	76.9
	60.0	35.0	1.6	85.4	13.0	74.4
	70.0	25.0	1.5	89.7	8.8	72.1
	80.0	15.0	1.4	92.6	6.0	69.3
	90.0	5.0	1.3	96.3	2.4	67.1
10.0	10.0	80.0	7.5	34.5	58.0	93.8
	20.0	70.0	5.9	53.5	40.6	88.8
	30.0	60.0	4.6	64.7	30.7	84.6
	40.0	50.0	3.9	72.8	23.3	80.8
	50.0	40.0	3.5	78.3	18.2	77.6
	60.0	30.0	3.3	84.7	12.0	74.8
	70.0	20.0	3.1	89.4	7.5	72.5
	80.0	10.0	2.9	92.6	4.5	69.2
20.0	10.0	70.0	15.8	32.2	52.0	95.2
	20.0	60.0	13.2	45.2	41.6	91.5
	30.0	50.0	10.6	56.8	32.6	87.1
	40.0	40.0	9.0	66.9	24.1	83.5
	50.0	30.0	8.1	73.0	18.9	80.1
	60.0	20.0	7.6	83.0	9.4	76.4
30.0	10.0	60.0	22.1	23.6	54.3	96.0
	20.0	50.0	19.9	38.5	41.6	93.2
	30.0	40.0	17.8	48.3	33.9	89.9
	40.0	30.0	15.7	59.7	24.6	86.1
40.0	10.0	50.0	27.8	22.4	49.8	97.1
	20.0	40.0	26.0	32.9	41.1	94.2
50.0	5.0	45.0	35.6	13.3	51.1	97.6

Composición Líquido (% peso)

Composición Vapor (% peso)

Fuente: S. Green y R. Vener.- "Vapor-Liquid Equilibria of Formaldehyde-water-methanol."

Industrial and Engineering Chem. ; Jan. 1955 ; pag. 103-109.

Tabla V

Constantes de Fuerza para el Potencial de Lennard-Jones

A Partir de Viscosidad

<u>Gas</u>	<u><math>e/k</math> (<math>^{\circ}</math>Kelvin)</u>	<u><math>\sigma</math> (angstroms)</u>
Aire	97.0	3.617
Oxigeno	113.0	3.433
Metanol	507.0	3.585

Integral para Calcular el Coeficiente de Transporte para  
el Potencial de Lennard-Jones.

<u>T</u>	<u>Omega</u>	<u>T</u>	<u>Omega</u>
3.0	0.9490	4.4	0.8652
3.1	0.9406	4.5	0.8610
3.2	0.9328	4.6	0.8568
3.3	0.9256	4.7	0.8530
3.4	0.9186	4.8	0.8492
3.5	0.9120	4.9	0.8456
3.6	0.9058	5.0	0.8422
3.7	0.8998	6.0	0.8124
3.8	0.8942	7.0	0.7896
3.9	0.8888	8.0	0.7712
4.0	0.8836	9.0	0.7556
4.1	0.8788	10.0	0.7424
4.2	0.8740	20.0	0.6640
4.3	0.8694	30.0	0.6232

Fuente.- Hirschfelder: "Molecular Theory of Gases and Liquids"  
John Wiley and Sons, New York, 1954.

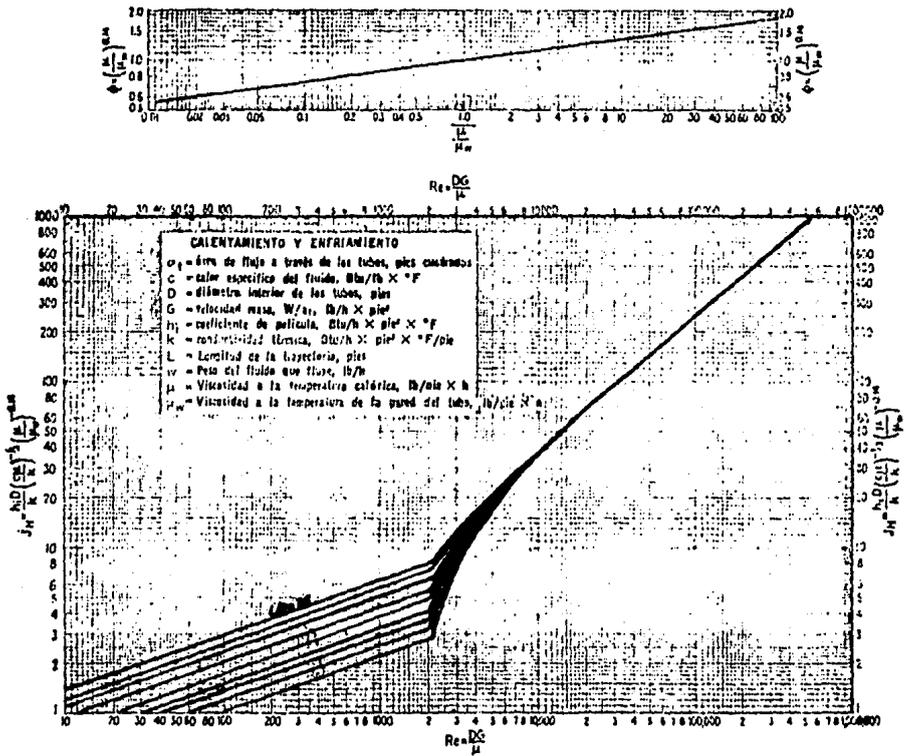


Fig. 1 Curva de Transferencia de Calor, Lado Tubos (Sieder y Tate)

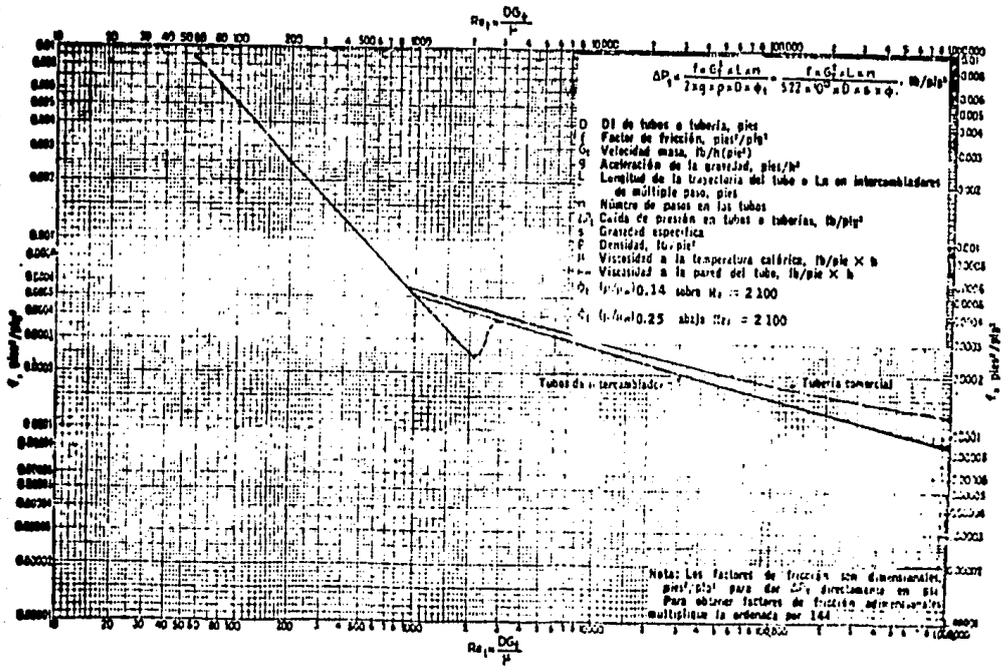


Fig. 2 Factores de Fricción, Lado Tubos

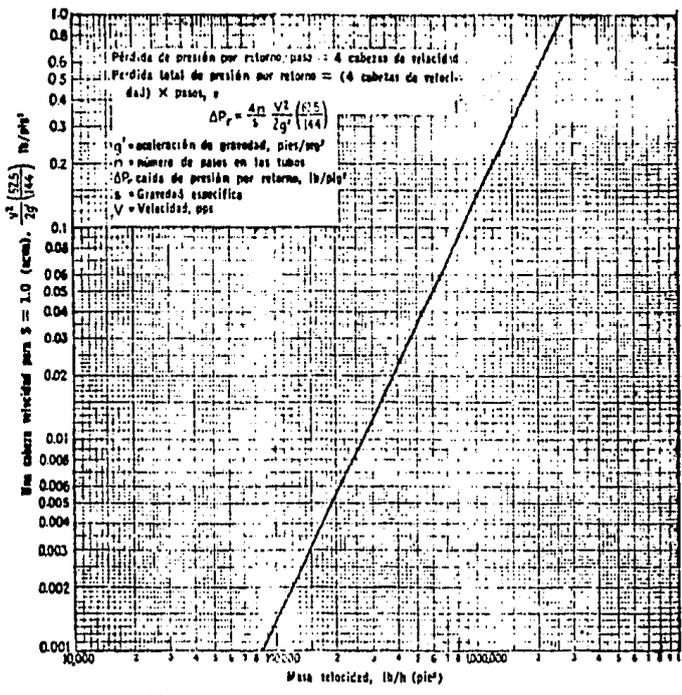


Fig. 3 Pérdida de Presión por Retorno, Lado Tubos.

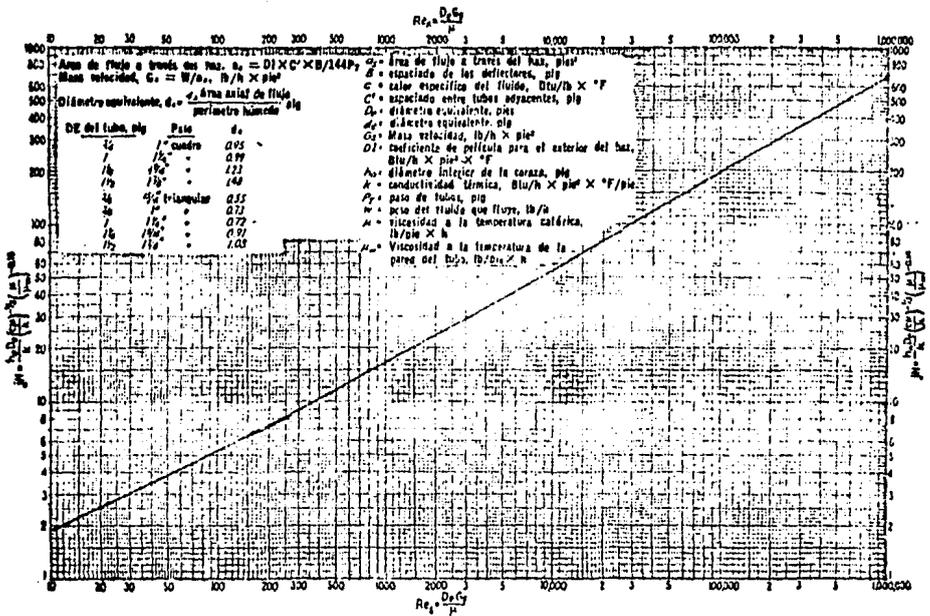


Fig. 4 Curva de Transferencia de Calor para Lado Coraza, con haz de tubos con Deflectores segmentados 25%.

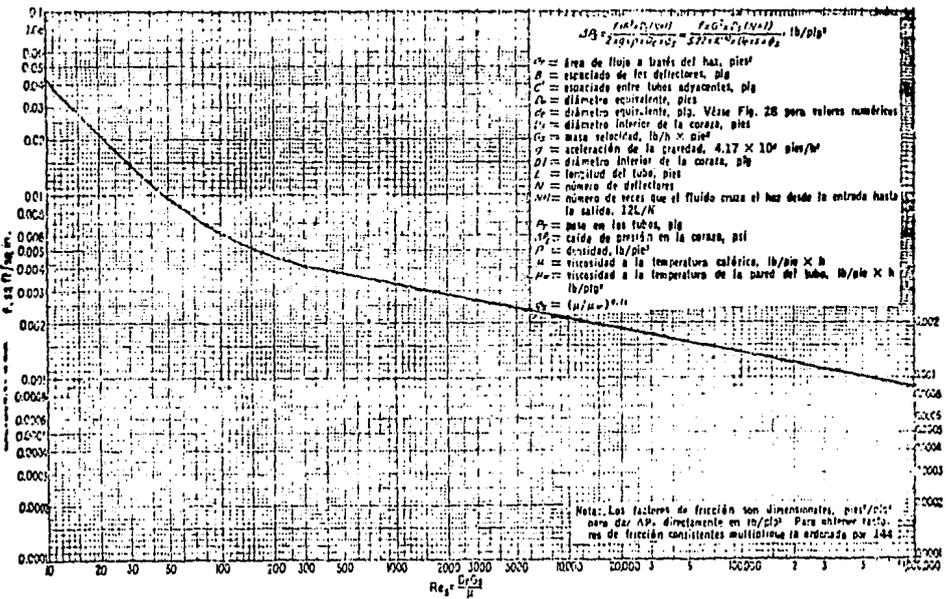


Fig. 5 Factores de Fricción Lado Coraza, para Haces de Tubos con Deflectores Segmentados 25%.

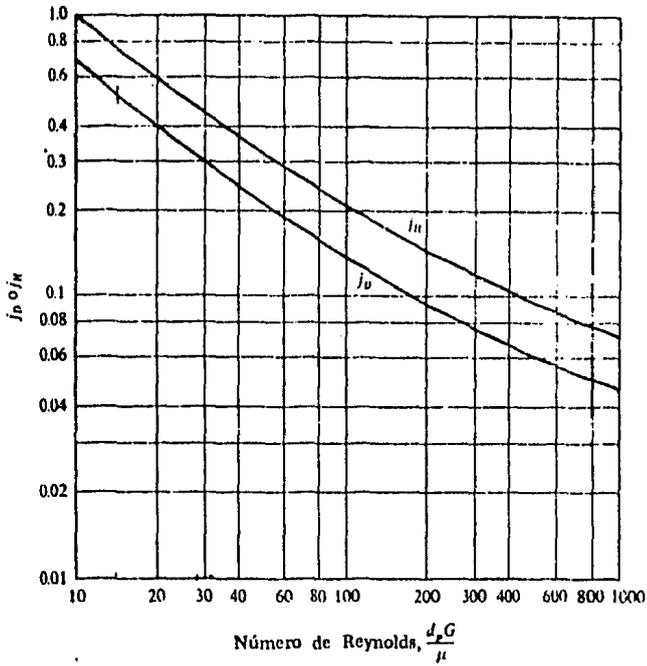


Fig. 6 Correlaciones de Transferencia de Masa y Calor en Lechos Empacados.

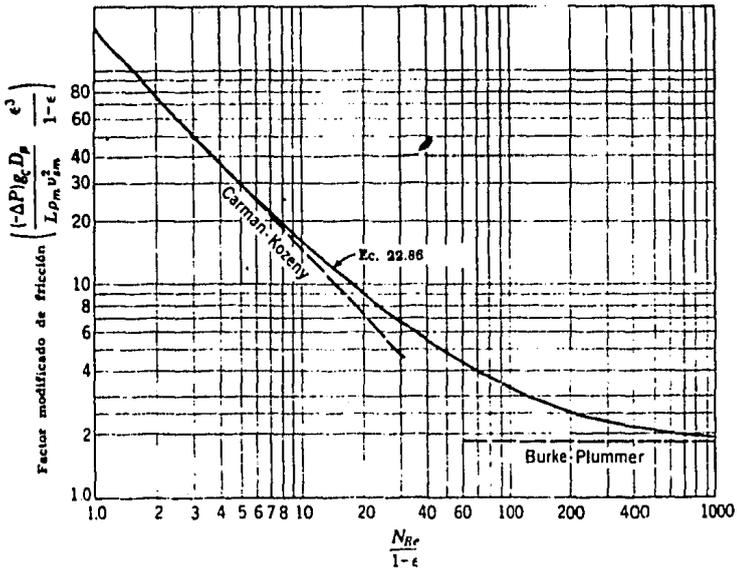
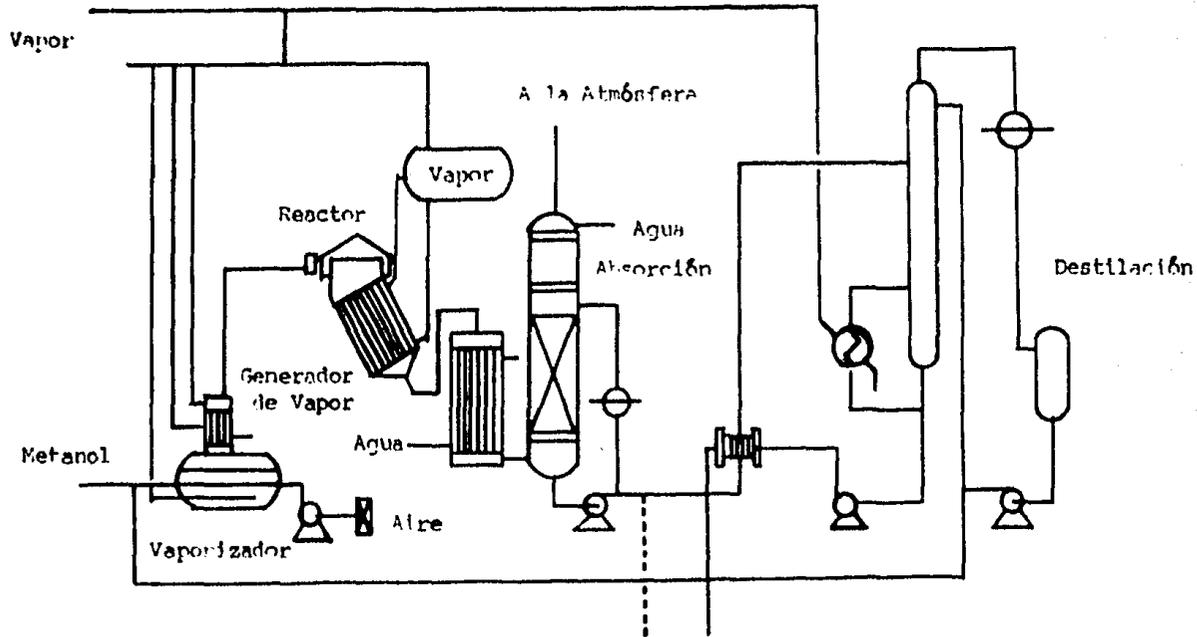


Fig. 7 Pérdida de Presión para Flujo a través de Lechos Empacados.

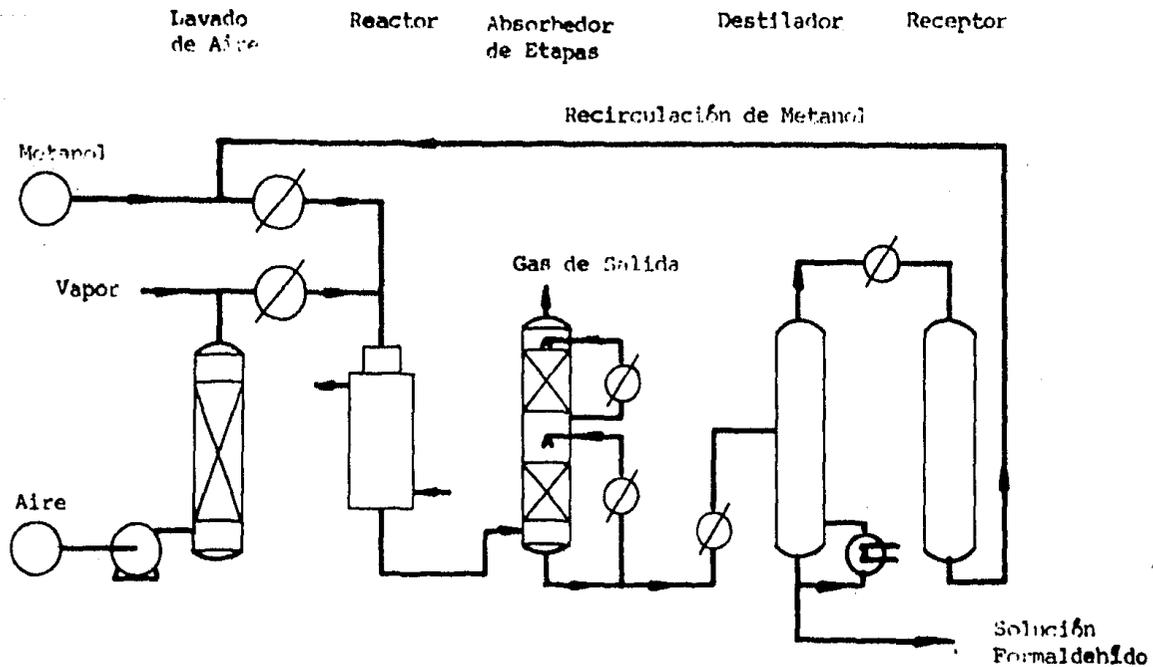
## PROCESOS EXISTENTES

PROCESO: EXPERIMENTAL CHEMICAL INDUSTRIES.

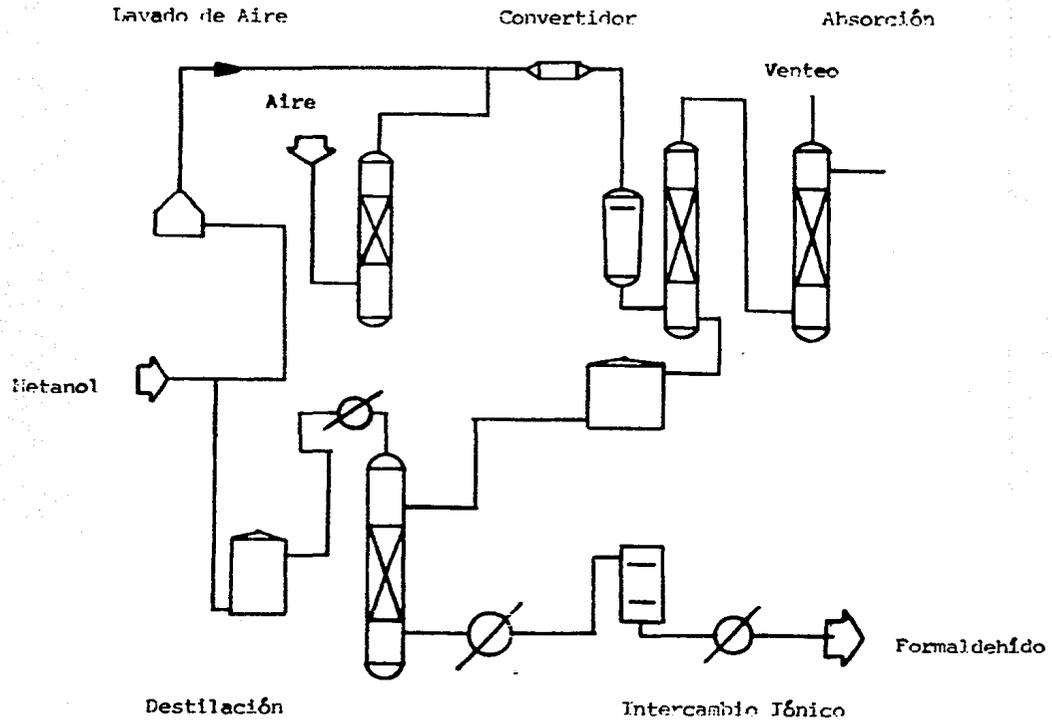


Producto Final  
Formaldehído al 50%

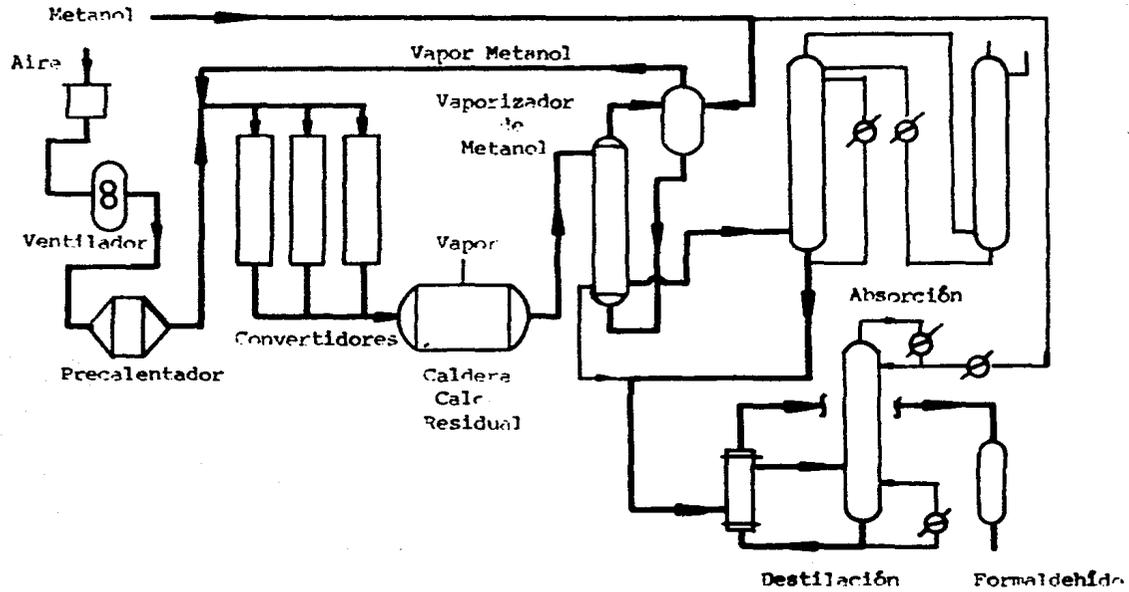
PROCESO: MONSANTO CO.



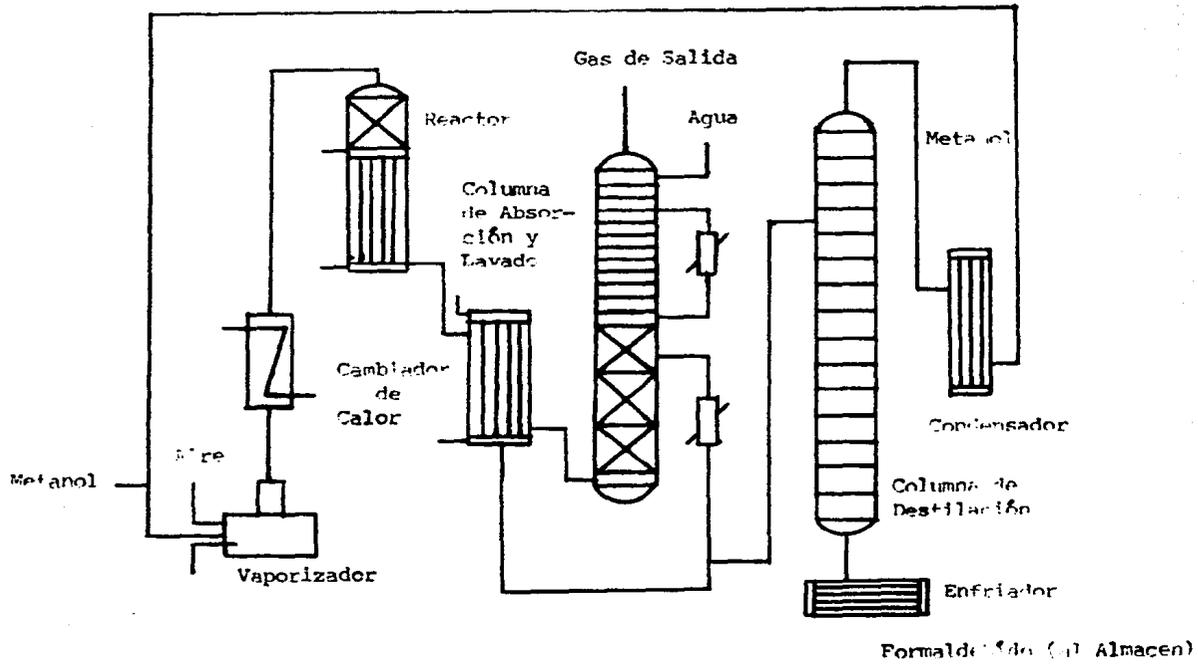
PROCESO: SPENCER CHEMICAL CO.



PROCESO: KARI. FISCHER-BORDEN.

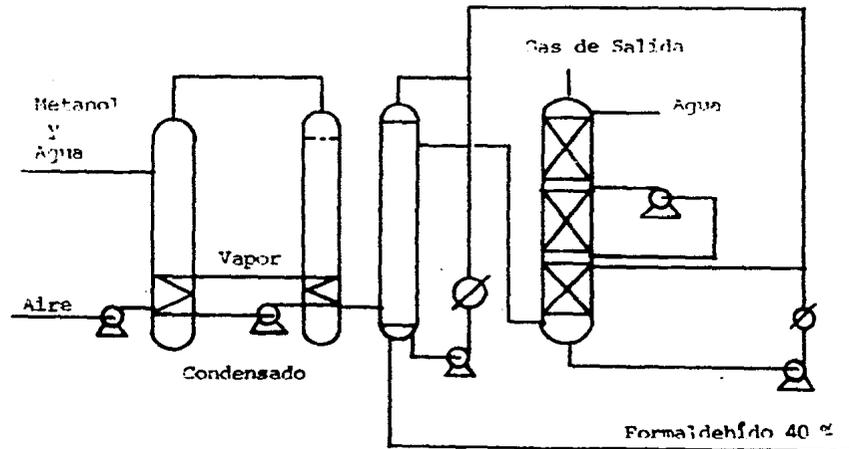


PROCESO DEL GUSSA.

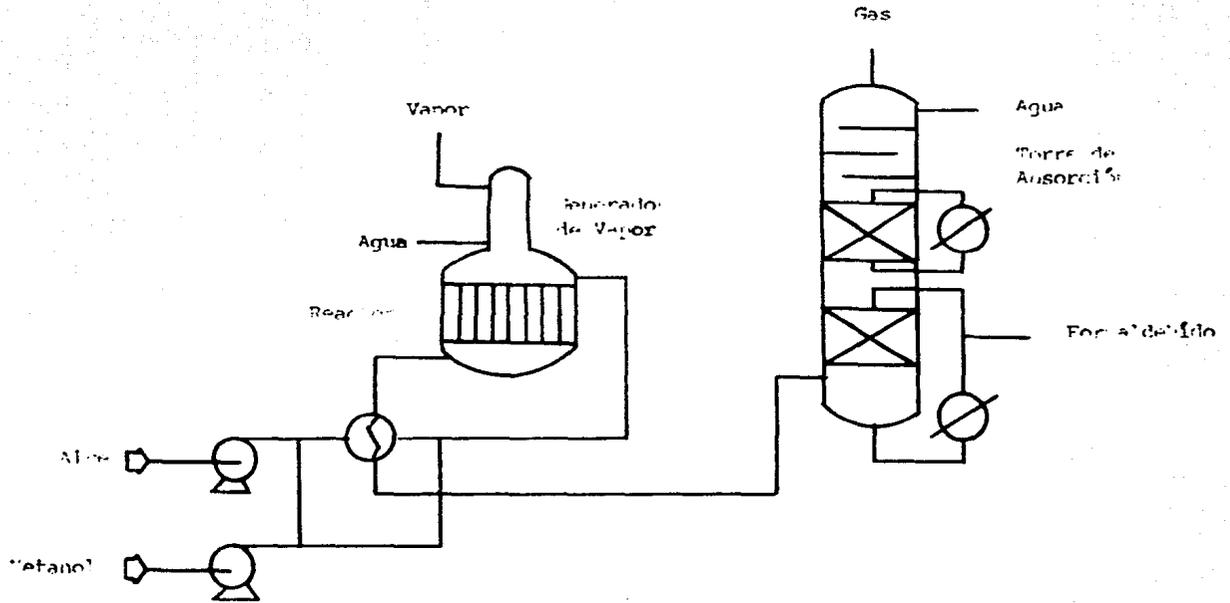


PROCESO: RADISOL ANILIN-SODA-FABRIK AG

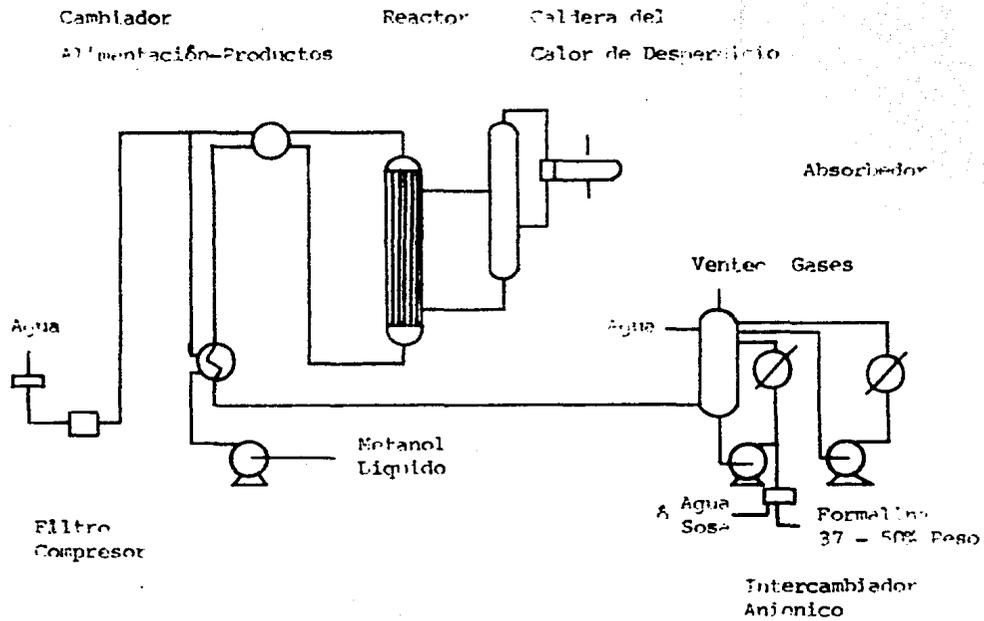
Reactor  
Intercam-  
biador  
de Calor  
Vaporizador      Absorbedor      Absorbedor



PROCESO: QUE QUEREMOS =

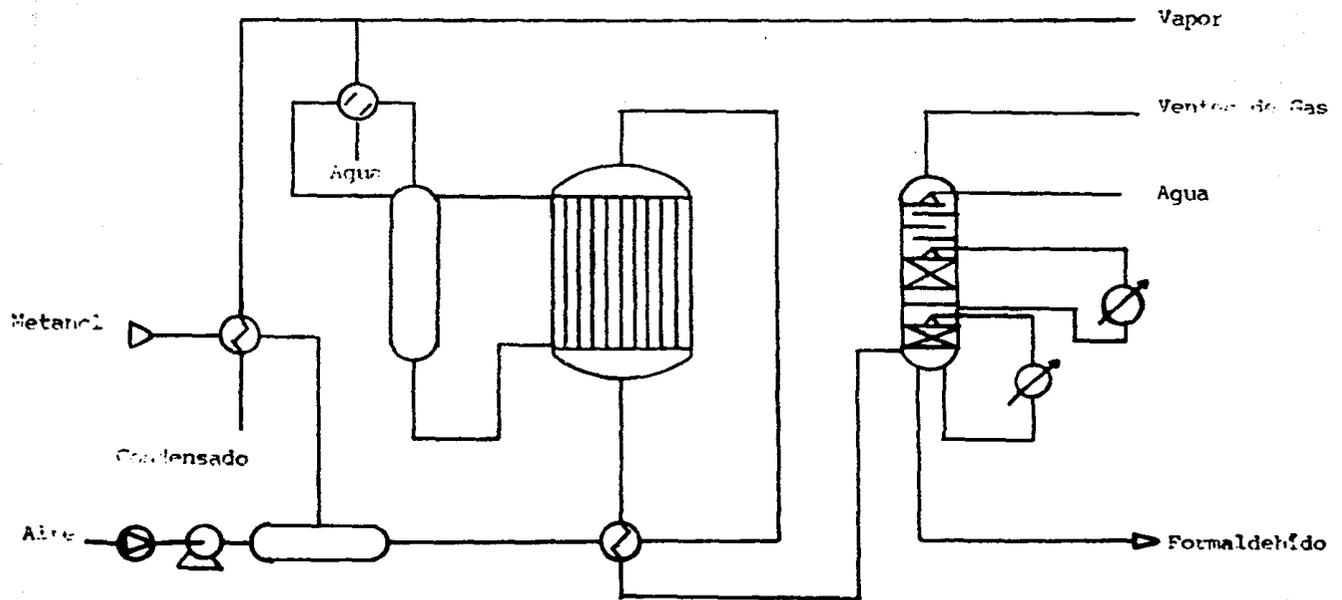


PROCESO: THE LUMPTIS CO.



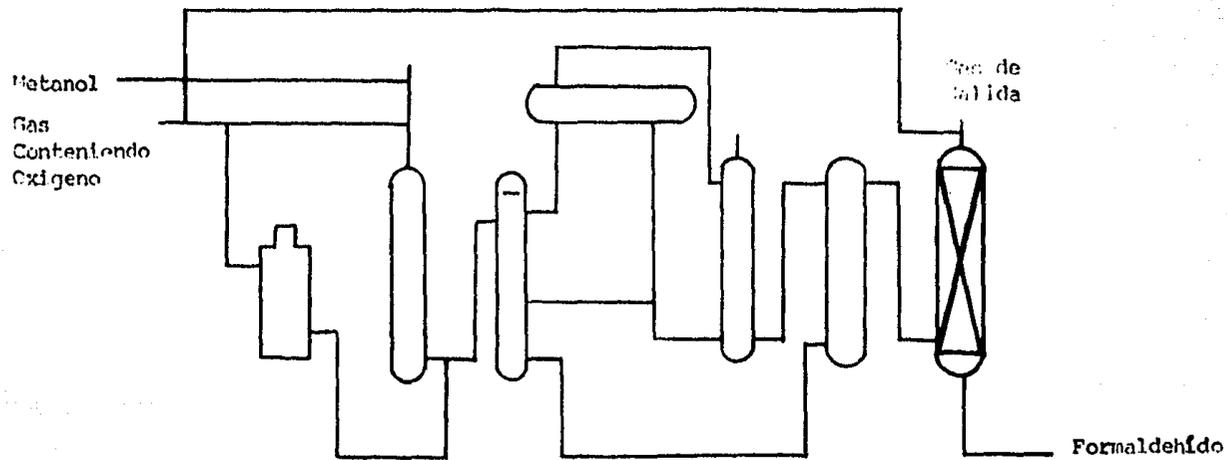
PROCESO: NIRSUT - TOPSUE.

Vaporizador    Condensador    Caldera    Convertidor    Absorbedor

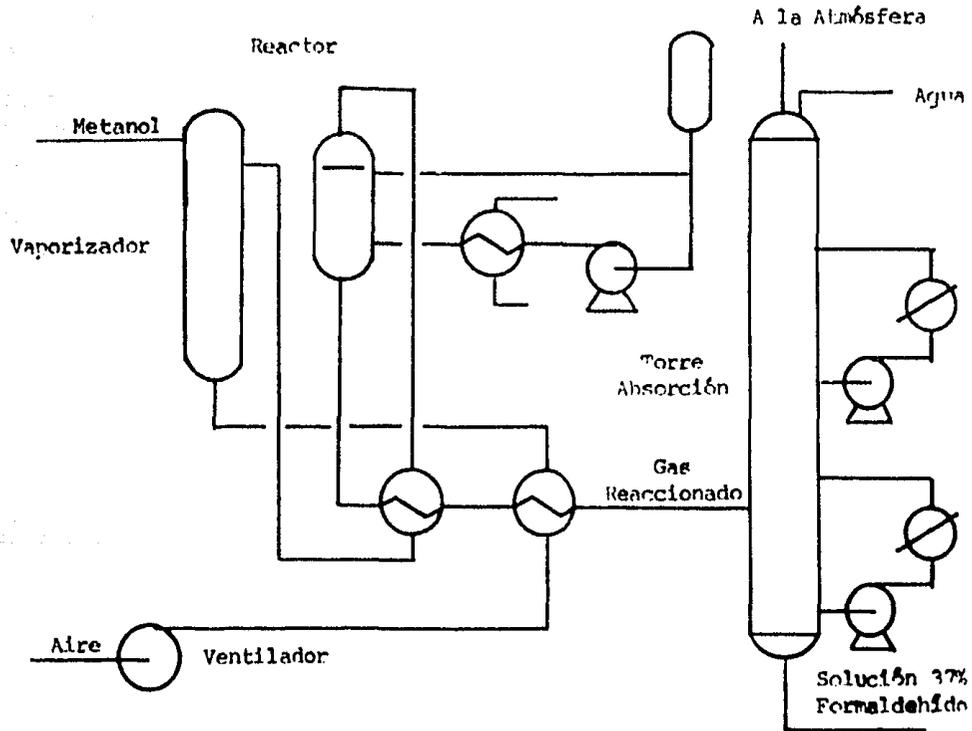


PROCESO: REICHEL'D CHEMICALS INC.

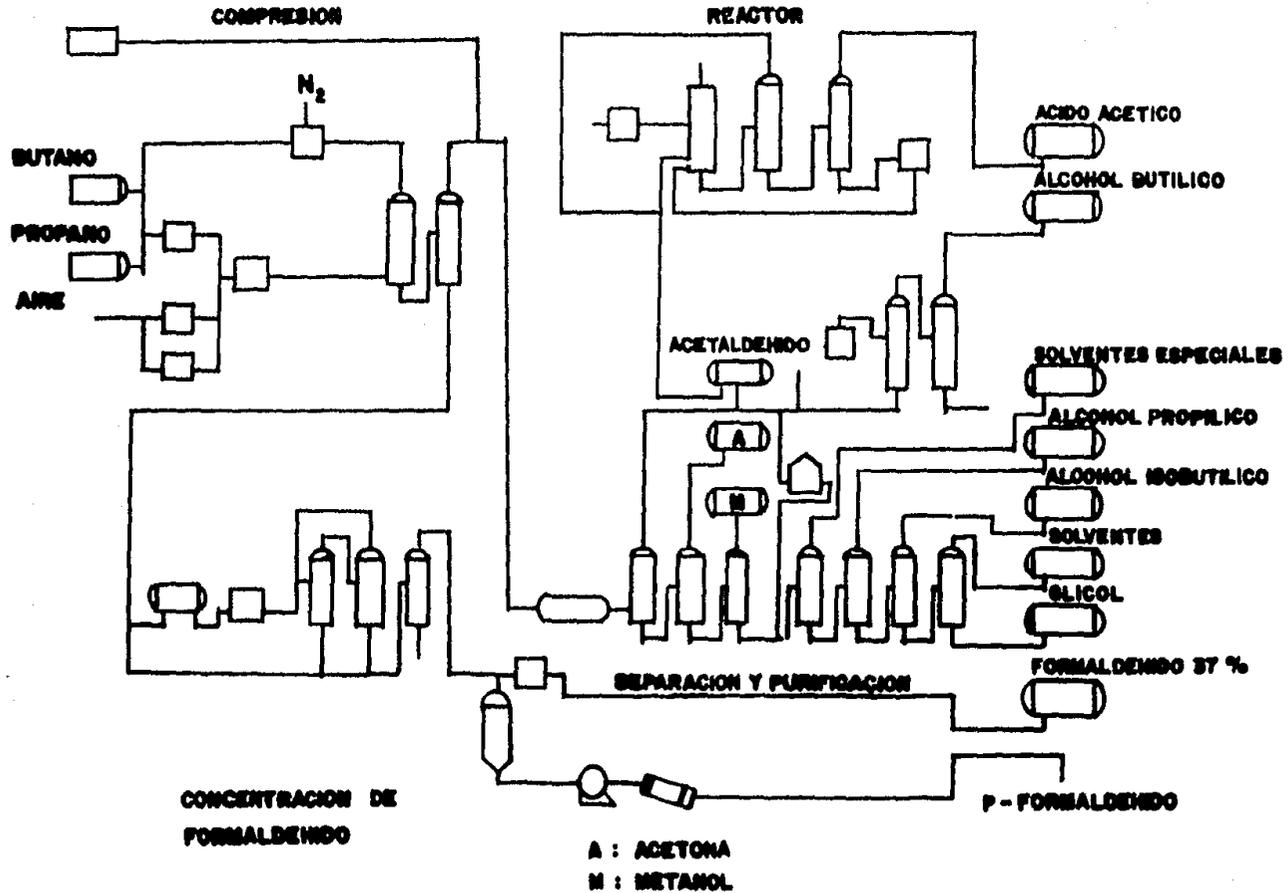
Compresor    Calentador    Vaporizador    Reactor    Tanque    Cambiador    Absorbtor  
de Gas    de Gas             Acumulador    de Calor



PROCESO: MONTECATINI.



# PROCESO : CELANESE



P Y C E S C : A K T I A P E T R O C H E M I C A L S C O . L T D

