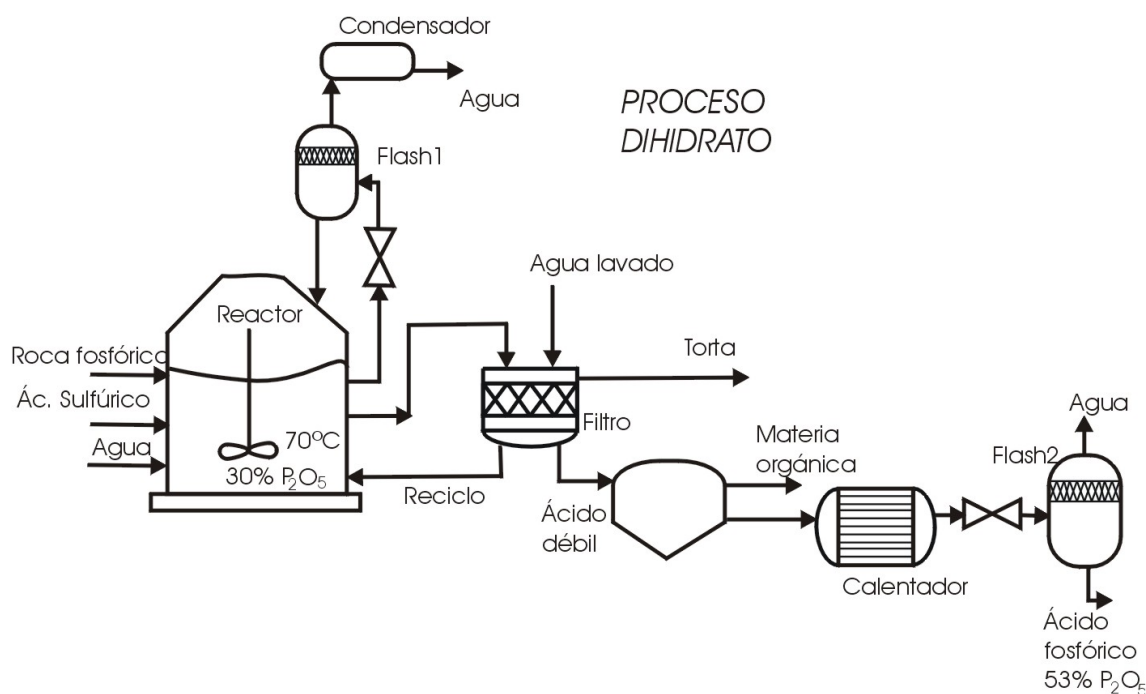


Se dispone de una planta de fabricación de ácido fosfórico mediante el proceso de vía húmeda. Este proceso de fabricación queda reflejado en la figura inferior. El ácido fosfórico se obtiene mediante ataque de roca fosfórica con ácido sulfúrico en un reactor agitado. Este reactor se quiere que opere a 70°C y con una concentración de ácido del 30%p (expresado como P_2O_5). Junto con el ácido se forma sulfato de calcio dihidrato (yeso). Después del reactor hay un filtro que separa el yeso del ácido fosfórico. El agua de lavado junto con una cantidad de ácido débil son reciclados al reactor para favorecer el ataque a las partículas de roca. Finalmente el ácido débil se lleva a concentración donde se separa previamente la materia orgánica en un decantador y posteriormente se calienta el ácido y tras una laminación se realiza un flash para obtener la concentración deseada.



Se disponen de los siguientes datos:

- Roca fosfórica alimentada: 20t/h
- Composición (en peso) de la roca fosfórica: 97% fosfato tricálcico, 2.5% agua y 0.5% materia orgánica.
- El ácido sulfúrico se alimenta al 78%p.
- Presión en el flash 1: 0.03kg/cm²
- Concentración de equilibrio en el flash 1: 43%p (expresado como H_3PO_4).
- Caudal de reciclaje (este incluye agua de lavado y ácido fosfórico): 26500kg/h.

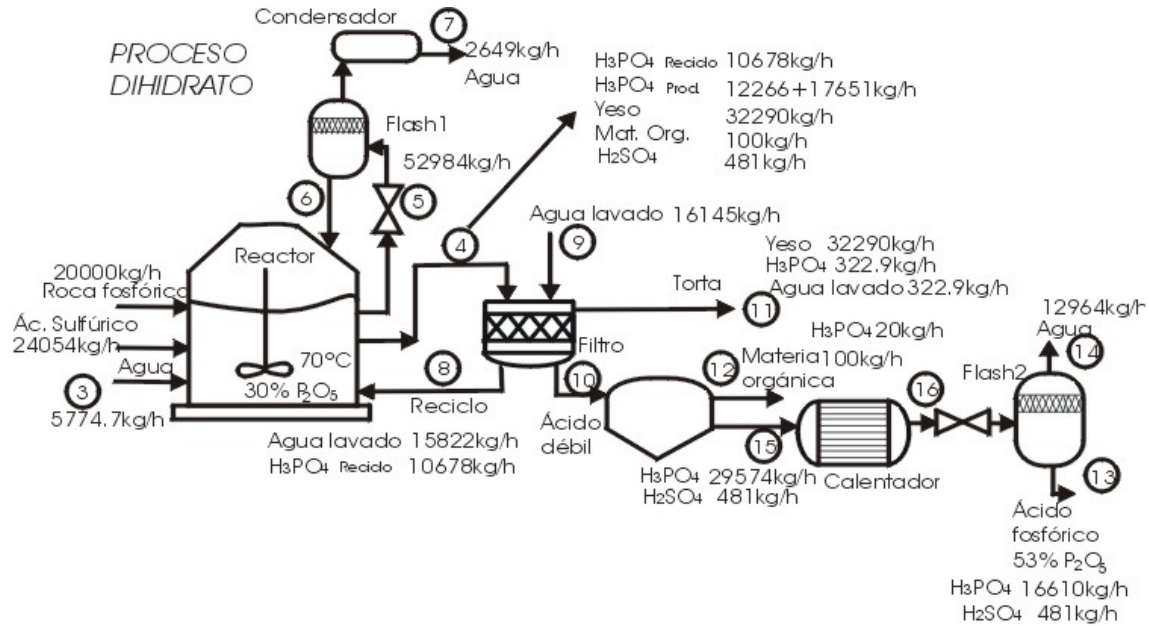
- Cada 50 kilogramos de torta retiene 0.85 kilogramos de agua y 0.15 de P_2O_5 .
- Cada 5 kilogramos de materia orgánica decantada retiene 1 kilogramo de ácido fosfórico (considérese que la materia orgánica no retiene nada de ácido sulfúrico).
- Se emplea medio litro de agua de lavado por cada kilogramo de torta filtrada.
- Temperatura de todas las alimentaciones al proceso $25^{\circ}C$
- Temperatura a la salida del filtro $25^{\circ}C$.
- Presión en el flash 2: 0.2kg/cm^2
- Concentración final de ácido fosfórico 53%p (expresado como P_2O_5).
- Exceso de ácido sulfúrico 2%p.
- Pesos Moleculares (g/mol): $H_3PO_4=98$, $P_2O_5=142$, $Ca_3(PO_4)_2=310$, $CaSO_4=136$, $H_2SO_4=98$, $H_2O=18$.
- Calores de formación a $25^{\circ}C$: Fosfato cálcico= -4038kJ/mol , ácido sulfúrico= -811.3kJ/mol , agua= -284.2kJ/mol , yeso= -2021kJ/mol y ácido fosfórico= -1278.6kJ/mol .
- Diagrama con los calores de dilución del ácido sulfúrico y del ácido fosfórico
- Calores específicos ($\text{kcal/kg}^{\circ}C$): Materia orgánica= 0.22, yeso=0.27 ácido sulfúrico del 78%p=0.4.
- Diagrama de tensión de vapor del ácido fosfórico.
- Diagrama del calor específico del ácido fosfórico en función de su concentración.
- Diagrama de Mollier del vapor de agua.

Se pide calcular:

1. Producción de yeso, producción de ácido fosfórico, la cantidad de ácido sulfúrico alimentado y cantidad de materia orgánica decantada.(3p)
2. Caudal que es necesario recircular por el flash 1 y temperatura en el mismo para que el reactor opere en las condiciones nominales especificadas. (Considérese a efectos de cálculo que la recirculación está compuesta únicamente de ácido fosfórico de la concentración indicada y que el vapor saliente del flash es agua).(3p)
3. Si es necesaria el agua de alimentación y en caso afirmativo su caudal.(1p)
4. La temperatura a la que se debe calentar el ácido en el calentador para obtener la concentración deseada a la salida del flash 2.(1.5p)
5. En caso de no dar el dato de la concentración del flash 1 , ¿ se podría resolver el problema? En caso afirmativo indicar el procedimiento a seguir.(1.5p)

Tiempo 2h30min.

1 Pregunta 1: Caudales de las corrientes



Conversión de concentración en P₂O₅ a concentración en H₃PO₄:

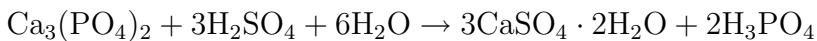
$\%H_3PO_4 = \%P_2O_5 + \%P_2O_5 \cdot 3 \cdot 18 / 142$ Luego concentración en el reactor :

$$\%H_3PO_4 = 0.3 + 0.3 \cdot 3 \cdot 18 / 142 = 0.41$$

Concentración del ácido producido:

$$\%H_3PO_4 = 0.53 + 0.53 \cdot 3 \cdot 18 / 142 = 0.73$$

La reacción global es:



Balances másicos al reactor SALE=ENTRA-/ + REACCIONA/PRODUCE

Ácido fosfórico producido:

$$n_{4,H_3PO_4} = m_1 \cdot 0.97 \cdot 2 / PM_{Ca_3(PO_4)_2} = 20000 \cdot 0.97 \cdot 2 / 310 = 125 \text{ kmol/h}$$

$$m_{4,H_3PO_4} = n_{4,H_3PO_4} \cdot PM_{H_3PO_4} = 125 \cdot 98 = 12266 \text{ kg/h}$$

El agua que se necesita para que sea del 41%p:

$$m_{4,aguaacido} = m_{4,H_3PO_4} \cdot 0.59 / 0.41 = 12266 \cdot 0.59 / 0.41 = 17651 \text{ kg/h}$$

Yeso formado sin hidratar:

$$n_{4,CaSO_4} = m_1 \cdot 0.97 \cdot 3 / PM_{Ca_3(PO_4)_2} = 20000 \cdot 0.97 \cdot 3 / 310 = 187.7 \text{ kmol/h}$$

$$m_{4,CaSO_4} = n_{4,CaSO_4} \cdot PM_{CaSO_4} = 187.7 \cdot 136 = 25533 \text{ kg/h}$$

Agua de constitución del yeso:

$$m_{4,\text{aguayeso}} = n_{4,\text{CaSO}_4} * 2 * \text{PM}_{\text{H}_2\text{O}} = 187.7 * 2 * 18 = 6757 \text{kg/h}$$

Ácido sulfúrico alimentado Estequiométrico

$$n_{2,\text{H}_2\text{SO}_4\text{esteq}} = n_{4,\text{CaSO}_4} = 187.7 \text{kmol/h}$$

$$\begin{aligned} m_{2,\text{H}_2\text{SO}_4\text{esteq}} &= n_{2,\text{H}_2\text{SO}_4} * \text{PM}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ &= 187.7 * 98 = 18395 \text{kg/h} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que hay un 2% en exceso la corriente 2 queda definida:

$$m_2 = 1.02 * m_{2,\text{H}_2\text{SO}_4\text{esteq}} / 0.98 = 24054 \text{kg/h}$$

$$m_{2,\text{H}_2\text{SO}_4} = 18762 \text{kg/h}$$

$$m_{2,\text{H}_2\text{O}} = 5292 \text{kg/h}$$

Ácido en exceso:

$$m_{2,\text{H}_2\text{SO}_4\text{ex}} = 0.02 * m_{2,\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.02 * 18762 = 375.2 \text{kg/h}$$

$$m_{2,\text{H}_2\text{Oex}} = 0.02 * m_{2,\text{H}_2\text{O}} = 0.02 * 5292 = 105.8 \text{kg/h}$$

Materia orgánica (matorg) a la salida del reactor:

$$m_{4,\text{matorg}} = m_1 * X_{1,\text{matorg}} = 20000 * 0.0005 = 100 \text{kg/h}$$

Cálculo de la torta saliente del filtro (corriente 11):

$$m_{11,\text{yeso}} = m_{4,\text{CaSO}_4} + m_{4,\text{aguayeso}} = 25533 + 6757 = 32290 \text{kg/h}$$

Cada 50kg de torta retienen 0.85kg de agua y 0.15 de P_2O_5 .

$$m_{11,\text{H}_2\text{O}} = 0.85 * m_{11,\text{yeso}} / 50 = 0.85 * 32290 / 50 = 548.9 \text{kg/h}$$

$$m_{11,\text{P}_2\text{O}_5} = 0.15 * m_{11,\text{yeso}} / 50 = 0.15 * 32290 / 50 = 96.9 \text{kg/h}$$

El total de solución que acompaña a la torta es:

$$m_{11,\text{solucion}} = 548.9 + 96.9 = 645.8 \text{kg/h}$$

El caudal total de la corriente 11:

$$m_{11} = 32290 + 548.9 + 96.9 = 32936 \text{kg/h}$$

Esta solución resulta de la mezcla del ácido del 30% (41% expresado como ácido) producido en el reactor y del agua de lavado. Teniendo en cuenta que 0.15kg de P_2O_5 (sobre 1 kg) se transforman en 0.205kg de ácido fosfórico, el ácido será:

$$m_{11,\text{acido}} = (m_{11,\text{yeso}} / 50) * (0.205 / 0.41) = 322.9 \text{kg/h}$$

y el resto será agua de lavado:

$$m_{11,\text{agualavado}} = m_{11,\text{solucion}} - m_{11,\text{acido}} = 645.8 - 322.9 = 322.9 \text{kg/h}$$

Agua de lavado, corriente 9

$$m_9 = m_{11,\text{yeso}} * 0.5 = 32290 * 0.5 = 16145 \text{kg/h}$$

Composición del reciclo, corriente 8:

$$m_{8,\text{agualavado}} = m_9 - m_{11,\text{agualavado}} = 16145 - 322.9 = 15822\text{kg/h}$$

$$m_{8,\text{acido}} = m_8 - m_{8,\text{agualavado}} = 26500 - 15822 = 10678\text{kg/h}$$

Este ácido permanece reciclado y por tanto está igualmente en la corriente 4:

$$m_{4,\text{acidoreciclo}} = m_{8,\text{acido}} = 10678\text{kg/h}$$

Balance al agua sin tener en cuenta la perdida en el condensador

$$m_3 = m_{4,\text{aguaacido}} + m_{2,\text{H}_2\text{Oex}} + m_{4,\text{aguayeso}} -$$

$$m_{2,\text{H}_2\text{O}} - m_{1,\text{H}_2\text{O}} - (m_9 - m_{11,\text{H}_2\text{O}})$$

$$m_3 = 17651 + 105.8 + 6757 - 5292 - 20000 * 0.025 - (16145 - 548.9) = 3125.7\text{kg/h}$$

A esta corriente le falta el agua que se calcule que se pierde al producirse el flash 1.

Cálculo de materia organica en decantador, corriente 12

$$m_{12,\text{matorg}} = m_{4,\text{matorg}} = 100\text{kg/h}$$

$$m_{12,\text{acido}} = m_{4,\text{matorg}}/5 = 20\text{kg/h}$$

$$m_{12} = m_{12,\text{matorg}} + m_{12,\text{acido}} = 120\text{kg/h}$$

Cálculo de la corriente 15

$$m_{15,\text{acido}} = m_{4,\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{4,\text{aguaacido}} - m_{11,\text{acido}} - m_{12,\text{acido}}$$

$$m_{15,\text{acido}} = 12266 + 17651 - 322.9 - 20 = 29574\text{kg/h}$$

$$m_{15} = m_{15,\text{acido}} + 0.02 * m_2 = 29574 + 0.02 * 24054 = 30055\text{kg/h}$$

Producción de ácido concentrado, corriente 13

$$m_{13,\text{H}_3\text{PO}_4} = m_{15,\text{acido}} * X_{4,\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$= 29574 * 0.41 = 12125\text{kg/h}$$

$$m_{13,\text{acido}} = m_{13,\text{H}_3\text{PO}_4} / X_{13,\text{H}_3\text{PO}_4} = 12125/0.73 = 16610\text{kg/h}$$

$$m_{13} = m_{13,\text{acido}} + 0.02 * m_2 = 17091\text{kg/h}$$

Agua a la salida del flash 2, corriente 14:

$$m_{14} = m_{15} - m_{13} = 30055 - 17091 = 12964\text{kg/h}$$

2 Pregunta 2: Caudal de reciclo al flash 1

Balance de entalpía al reactor

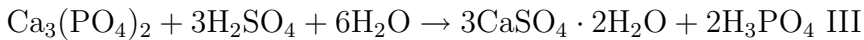
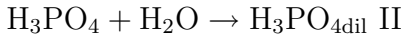
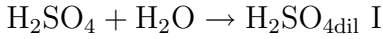
Tomando como estado de referencia a 25°C el balance queda reducido a las corrientes 4,5 y 6 dado que el resto tienen de entalpía CERO al ser su temperatura 25°C.

$$m_6 h_6 = m_5 h_5 + m_4 h_4 + m_{\text{reac}} h_{\text{reac}}$$

Cálculo del término m_4h_4 :

$$\begin{aligned} m_4h_4 &= [m_{4,\text{acido}} * C_p + m_{4,\text{matorg}} * C_p + m_{4,\text{yeso}} * C_p + m_{4,\text{sulfurico}} * C_p \\ &+ m_{4,\text{acidorecilo}} * C_p] * (70 - 25) \\ m_4h_4 &= [(12266 + 17651) * 0.7 + 100 * 0.22 + (25533 + 6757) * 0.27 + 481 * 0.4 + 10678 * 0.7] * (70 - 25) \\ &= 1680700 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

Cálculo del término $m_{\text{reac}}h_{\text{reac}}$



$$H_{\text{reac,I}} = -82 \text{ kcal/kg soluto Según gráfico}$$

$$H_{\text{reac,II}} = -45 \text{ kcal/kg soluto Según gráfico}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{reac,III}} &= 3/2 * (-2021) + (-1278.6) - 3/2 * (-811.3) - 3 * (-284.2) - 1/2 * (-4038) \\ &= -221.5 \text{ kJ/mol} = -53.04 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

$$m_{\text{reac}}h_{\text{reac}} = 125 * 1000 * (-53.04) - 3 * 18395 * (-82) + 2 * 12266 * (-45) = -3208770 \text{ kcal/h}$$

$$m_6C_p(T_6 - 25) = m_5C_p(T_5 - 25) + 1680700 - 3208770$$

La temperatura de la corriente 6 la obtenemos leyendo en el diagrama de la presión de vapor del ácido fosfórico para 0.03kg/cm² de presión y 43%p de concentración. Resulta una temperatura de 29°C. Como haciendo un balance al flash 1 en ácido fosfórico tenemos:

$$m_5 * 0.41 = m_6 * 0.43 \Rightarrow m_6 = m_5 * 0.41 / 0.43 = 0.95 \text{ y leyendo en el gráfico de } C_p \text{ que a un } 41 \text{ y } 43\% \text{ es } 0.7 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C, el balance queda:}$$

$$m_5 * 0.95 * 0.7(29 - 25) = m_5 * 0.7 * (70 - 25) + 1680700 - 3208770$$

$$m_5 = 52984 \text{ kg/h}$$

Haciendo un balance másico al flash:

$$m_5 = m_6 + m_7 \Rightarrow m_7 = m_5 - m_5 * 0.95 = 2649 \text{ kg/h}$$

3 Pregunta 3: Agua de alimentación

Luego el agua de alimentación total resulta:

$$m_3 = 3125.7 + 2649 = 5774.7 \text{ kg/h}$$

4 Pregunta 4: Cálculo de la temperatura

A la que se debería calentar el ácido para obtener la concentración deseada, realizando un balance entálpico a flash 2 más válvula:

$$m_{16} * C_p * (T_{16} - 25) = m_{13} * C_p * (T_{13} - 25) + m_{14} * h_{14}$$

Para una presión de 0.2 y una concentración del 73% la temperatura que da el diagrama de tensión de vapor es de 82°C y el C_p a esa concentración es de 0.5 y la entalpía del vapor según el diagrama de Mollier es de 632 kcal/kg:

$$30055 * 0.7 * (T_{16} - 25) = (16610 * 0.5 + 481 * 0.4) * (82 - 25) + 12964 * (632 - 25)$$
$$T_{16} = 427.9^\circ\text{C}$$

5 Pregunta 5: Es necesario el dato de la concentración en flash 1

Sí que se podría resolver el problema, dado que hay un balance que no se ha comprobado que se cumple en la resolución del problema y que es una restricción adicional que permite eliminar un dato. Este es el balance de entalpía al flash 1. La solución sería suponer una concentración, leer la temperatura, calcular los caudales de las corrientes 5, 6 y 7 y luego ver si se cumple el mencionado balance de entalpía. En caso de que no se cumpla se debe iterar con un nuevo valor de la concentración.