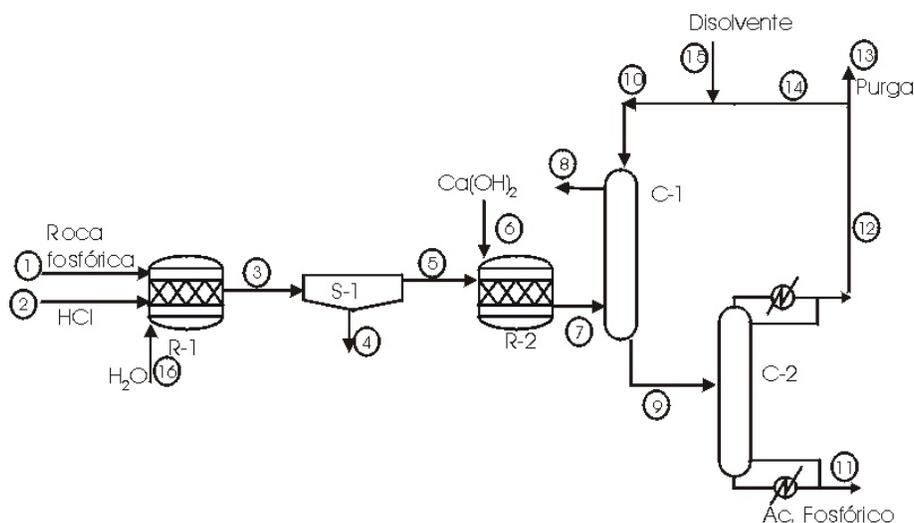
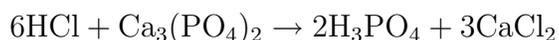


Se quiere producir ácido fosfórico mediante ataque de la roca fosfórica con ácido clorhídrico según el proceso representado en la figura.

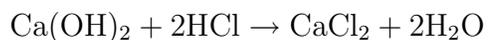


La reacción que tiene lugar (en medio acuoso) es la siguiente:



La reacción tiene lugar con exceso de ácido clorhídrico de modo que se convierte el 100 % del fosfato tricálcico presente en la roca. A la salida del reactor la solución junto con la materia orgánica en suspensión que estaba presente en la roca se alimenta a un sedimentador con el fin de retirar ésta.

A continuación la solución, libre de materia orgánica, se alimenta a un reactor de neutralización. En éste reacciona el ácido en exceso con hidróxido cálcico según la siguiente reacción:



El hidróxido cálcico se alimenta en proporciones estequiométrica y la reacción de neutralización se lleva a cabo completamente.

A continuación se alimenta la solución a una columna de extracción donde se extrae el ácido fosfórico por medio de un disolvente, quedando un refinado de cloruro cálcico con menos de un 1 %p de ácido fosfórico.

El extracto (disolvente y ácido fosfórico) se alimenta a una columna de destilación donde se separa el ácido fosfórico y el disolvente. Este disolvente se recicla a la columna de extracción. Dado que la separación en la columna de destilación no es perfecta existe un caudal de aporte de disolvente y un caudal de purga.

Datos:

- Corriente (1): 30t/h, composición materia orgánica un 1%p, humedad un 4%p y el resto fosfato tricálcico.
- La corriente (2) se introduce con un 10%p sobre el estequiométrico. La composición es ácido clorhídrico al 85%p
- La corriente (4) retiene un 10%p de solución.
- La corriente (6) se introduce en proporciones estequiométricas.
- La relación disolvente/ácido necesaria para la extracción es de 4 a 1 (en peso).
- El refinado (8) contiene todo el cloruro cálcico y todo el agua. Tiene un 1%p de ácido fosfórico.
- El ácido fosfórico sale de la columna de destilación, C-2, con una concentración del 99%p y el disolvente sale por cabeza con una concentración del 90%p.
- Pesos Moleculares (g/mol):  $H_3PO_4 = 98$ ,  $Ca_3(PO_4)_2 = 310$ ,  $HCl = 36.5$ ,  $H_2O = 18$  y  $CaCl_2 = 111$
- Calores de formación a  $25^\circ C$  : Fosfato cálcico= $-4038$ kJ/mol, ácido clorhídrico= $-93$ kJ/mol, agua= $-284.2$ kJ/mol, cloruro de calcio= $-797$ kJ/mol y ácido fosfórico= $-1278.6$ kJ/mol.
- Considérense despreciable todos los calores de solución (a efectos del ejercicio académico, dado que en la realidad alguno de ellos no es despreciable).
- Calores específicos (kcal/kg $^\circ C$  ) : Materia orgánica= 0.22, cloruro cálcico=0.16 ,ácido clorhídrico al 85%p=0.32,  $Ca_3(PO_4)_2$ =0.29
- Diagrama del calor específico del ácido fosfórico en función de su concentración.
- Todas las alimentaciones entran a  $25^\circ C$  .

Determinar:

- Cuánta agua (16) hay que introducir al reactor R-1 para que opere a  $60^\circ C$  .
- Caudal de la corriente (4) de materia orgánica.
- Cantidad de hidróxido de calcio necesaria
- Cantidad de ácido fosfórico producido, (11)
- Caudal a purgar del proceso y caudal de disolvente fresco que se debe alimentar.

## Solución

La corriente ① está formada por: mat. org (m.o.)=0.01\*30000kg/h=300kg/h, agua=0.04\*30000kg/h=1200kg/h y el resto 28500kg/h es fosfato tricálcico. Esta última cantidad en moles  $28500/310=91.93\text{kmol/h}$ .

La corriente ② necesitará (por estequiometría)  $6*91.93=551.58\text{kmol/h}$  de HCl. Esta cantidad es en peso  $551.58*36.5=20133\text{kg/h}$ . Como se añade un 10 %p en exceso tenemos el total de HCl= $1.1*20133=22146\text{kg/h}$ . Este ácido se alimenta al 85 % por tanto la cantidad total de la corriente es:  $22146/0.85=26054\text{kg/h}$ , de la cual  $26054-22146=3908\text{kg/h}$  son de agua.

Calor de reacción a 25°C se obtiene a partir de los calores de formación (productos - reactivos), lo referimos al fosfato tricálcico.

$$H_R = 3 * (-797) + 2 * (-1278,6) - [6 * (-93) + (-4038)] = -352, 2\text{kJ/mol} = -84,5\text{kcal/mol}$$

Balance de entalpía al reactor:

$$0 = m_3h_3 + m_rH_R$$

Se forman de cloruro cálcico:  $3*91.93*111=30613\text{kg/h}$

Se forman de ác. fosfórico:  $2*91.93*98=18018\text{kg/h}$

Queda un exceso de ácido de  $0.1*6*91.93*36.5/0.85=2368.5\text{kg/h}$

Queda el agua que iba con el ácido que reacciona  $6*91.93*36.5*0.15/0.85=2552.8\text{kg/h}$

$$0 = (300 * 0,22 + 2368,5 * 0,32 + 30613 * 0,16 + m_{\text{ácido}}C_{p_{\text{ácido}}})(60 - 25) + 91,93 * 1000 * (-84,5)$$

Ahora hay que iterar, suponiendo una cantidad de agua de entrada, con esta tenemos la concentración del ácido formado y por tanto su Cp según el diagrama proporcionado. Con estos datos se comprueba que el diagrama de entalpía cuadra y si no se itera con otro valor de caudal de agua.

Se obtiene aproximadamente una cantidad de agua de 216000kg/h, que supone una concentración del ácido (teniendo en cuenta este agua y los 2552.8 que quedaban) del 11 %p.

La corriente ③ queda:

m.o. 300kg/h 0.1 %

Ácido fosfórico 18018kg/h 6.7 %

Cloruro cálcico 30613kg/h 11.3 %

Agua 218552kg/h 81 %

HCl(85 %) 2368.5kg/h 0.9 %

TOTAL: 278860kg/h

La corriente ④

m.o. 300kg/h

La solución es un 10 %p luego 30kg/h. La composición es la que corresponde a la corriente ③ (sin la materia orgánica, como esta supone un 0.1 % se toman las composiciones de la corriente ③):

Ácido fosfórico  $30*6.7\% = 2\text{kg/h}$

Cloruro cálcico  $30*11\% = 3.3\text{kg/h}$

Agua  $30* 81\% = 24.3\text{kg/h}$

$$\text{HCl}(85\%) \ 30 * 0.9\% = 0.27 \text{kg/h}$$

La corriente ⑤ queda: Ácido fosfórico  $18018/\text{h} - 2 = 18016 \text{kg/h}$

Cloruro cálcico  $30613 \text{kg/h} - 3.3 = 20610 \text{kg/h}$

Agua  $218552 \text{kg/h} - 24.3 = 218528 \text{kg/h}$

$\text{HCl}(85\%) \ 2368.5 \text{kg/h} - 0.27 = 2368 \text{kg/h}$

La cantidad de hidróxido cálcico será  $0.5 * 0.85 * 2368 / 36.5 = 27.57 \text{kmol/h} * 74 = 2040.4 \text{kg/h}$

La cantidad de cloruro cálcico formado es  $27.57 \text{kmol/h} * 111 = 3060 \text{kg/h}$  La cantidad de agua formada es  $2 * 27.57 * 18 = 992.5 \text{kg/h}$

La cantidad de disolvente necesaria es 4 veces la de ácido:  $m_{10, \text{dis}} = 4 * m_{7, \text{ácido}} = 4 * 18016 = 72072 \text{kg/h}$

La corriente ⑧: Cloruro cálcico  $30613 + 3060 = 33673 \text{kg/h}$

Agua  $218529 + 0.15 * 2368 + 992.5 = 219880 \text{kg/h}$

Ácido fosfórico un 1%, luego  $0.01 * (219880 + 33673) / 0.99 = 2561 \text{kg/h}$

La corriente ⑩ tendrá todo el disolvente más el ácido fosfórico de la corriente ⑦ menos el que se ha ido con el refinado ⑧

$$m_{10} = 72072 + (18016 - 2561) = 87527 \text{kg/h}$$

Haciendo balances de materia a la columna de destilación se obtiene la cantidad de producto y destilado:

Balance al fosfórico y al disolvente teniendo en cuenta las composiciones del destilado y el producto

Finalmente se hace un balance a las dos columnas de modo que tenemos el ácido que sale por la purga (el que entra en ⑦ menos lo que se va en ⑧ y en ⑨). Por tanto tenemos el caudal de purga y la cantidad de disolvente a introducir es la misma que la de disolvente purgado.