

**Treball final de grau**

**Estudi:** Grau en Enginyeria Química

**Títol:** Estudi comparatiu de la producció de l'àcid sulfúric a partir de sofre elemental i pirita.

**Document:** Memòria

**Alumne:** Jordi Ortiz Masegosa

**Tutor:** Neus Pellicer Johera

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria (mes/any)** Juny/2016

## 1 Índex general

1	INTRODUCCIÓ .....	7
1.1	Sofre elemental .....	7
1.1.1	Reserves de sofre elemental .....	10
1.2	Pirita .....	11
1.2.1	Reserves de pirita.....	12
1.3	Combustibles fòssils .....	13
1.4	Disponibilitat de les matèries primeres.....	13
2	OBJECTE .....	14
3	ABAST.....	15
4	METODOLOGIA.....	16
5	RESULTATS .....	17
5.1	Processos productius segons matèries primeres. Sofre elemental. ....	17
5.1.1	Condicionament de la matèria primera .....	17
5.1.2	Obtenció de diòxid de sofre a partir de sofre elemental.....	18
5.1.3	Obtenció del triòxid de sofre .....	21
5.2	Càlcul de balanços en el procés productiu de l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a partir de sofre elemental. ....	23
5.2.1	Obtenció de l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	23
5.2.2	Balanç màssic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció del triòxid de sofre.29	
5.2.3	Balanç màssic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció de l'àcid sulfúric. 40	
5.2.4	Balanç energètic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció de l'àcid sulfúric. ....	53

---

5.3	Processos productius segons matèries primeres. Pirita.....	97
5.3.1	Condicionament de la matèria primera .....	97
5.3.2	Obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita.....	98
5.4	Càlcul de balanços en el procés productiu de l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a partir de pirita.....	102
5.4.1	Obtenció de l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	102
5.4.2	Balanç màssic del procés a partir de pirita. Obtenció del diòxid de sofre. 104	
5.4.3	Balanç màssic del procés a partir de pirita. Obtenció de l'àcid sulfúric.	119
5.4.4	Balanç energètic del procés a partir de pirita. Obtenció del diòxid de sofre.	135
5.4.5	Balanç energètic del procés a partir de pirita. Obtenció de l'àcid sulfúric. 162	
6	DISCUSSIÓ .....	198
6.1	Comparació energètica dels dos processos productius. ....	198
6.2	Anàlisi de seguretat. ....	199
6.3	Comparació mediambiental dels dos processos productius.....	203
7	CONCLUSIONS .....	205
8	PLANIFICACIÓ.....	206
9	PRESSUPOST .....	208
10	BIBLIOGRAFIA .....	209

## Índex de figures

Figura 1: Diferents configuracions cristal·lines del sofre elemental. ....	8
Figura 2: Viscositat del sofre líquid. (Ullmann's, 2002) .....	8
Figura 3: Evolució del sofre en funció de la temperatura. ....	9
Figura 4: Mineral de pirita.....	11
Figura 5: Diagrama de treball seguit en la realització dels càlculs del projecte.....	16
Figura 6: Temperatura de reacció respecte la concentració de diòxid de sofre. (Ullmann's, 2002) .....	19
Figura 7: Esquema d'un forn de sofre Lurgi. (Ullmann's, 2002).....	19
Figura 8: Esquema d'un cremador de sofre rotatori LURO. (Ullmann's, 2002) .....	21
Figura 9: Equilibri teòric de la conversió de SO <sub>2</sub> a SO <sub>3</sub> , en funció de la pressió i la temperatura (per a una concentració inicial de 10% en vol de SO <sub>2</sub> , i 10.9% en vol de O <sub>2</sub> ). (Ullmann's, 2002)	22
Figura 10: Evolució de la conversió i la temperatura en les diferents etapes del reactor catalític (per a una concentració inicial de 10% en vol de SO <sub>2</sub> , i 10.9% en vol de O <sub>2</sub> ). (Ullmann's, 2002)	26
Figura 11: Diagrama de flux del subsistema corresponent a la obtenció de triòxid de sofre a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per a calcular el balanç màssic. ....	28
Figura 12: Diagrama de flux del forn d'oxidació. ....	29
Figura 13: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.....	32
Figura 14: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.....	34
Figura 15: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític. ....	35
Figura 16: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.....	36
Figura 17: Diagrama de flux del subsistema corresponent a la obtenció de triòxid de sofre a partir de sofre elemental, amb tots els corrents identificats. ....	38
Figura 18: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per a calcular el balanç màssic. ....	39
Figura 19: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.....	40
Figura 20: Diagrama de flux corresponent al subsistema de l'absorbidor final.....	43
Figura 21: Diagrama de flux de l'absorbidor final.....	45
Figura 22: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial. ....	46
Figura 23: Diagrama de flux de l'absorbidor intermedi. ....	47
Figura 24: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb tots els corrents identificats. ....	49
Figura 25: Entalpies corresponents a la dilució partint d'àcid sulfúric al 98% en pes (Ullmann's, 2002). ....	51
Figura 26: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per al balanç energètic. ....	52
Figura 27: Diagrama de flux de l'intercanviador de calor per al sofre sòlid. ....	53
Figura 28: Diagrama de flux de la primera compressió.....	55
Figura 29: Representació gràfica del cabal volumètric màxim aportat a 1.3 bars.....	56
Figura 30: Diagrama de flux de la segona compressió.....	58
Figura 31: Representació gràfica del cabal volumètric màxim aportat a 1.4 bars.....	58
Figura 32: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.....	60

Figura 33: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial. ....	63
Figura 34: Diagrama de flux del forn d'oxidació. ....	66
Figura 35: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida del forn.....	68
Figura 36: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.....	70
Figura 37: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la primera etapa.....	71
Figura 38: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític. ....	73
Figura 39: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la segona etapa.....	74
Figura 40: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític. ....	76
Figura 41: Diagrama de flux de l'intercanviador de gasos. ....	78
Figura 42: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor intermedi. ....	81
Figura 43: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític. ....	83
Figura 44: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa.....	85
Figura 45: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor final. ....	87
Figura 46: Diagrama de flux de l'intercanviador per al producte final. ....	90
Figura 47: Diagrama de flux de l'intercanviador per al residu final. ....	91
Figura 48: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats.....	94
Figura 49: Esquema d'un equip de torrefacció de llit fluiditzat Lurgi. (Ullmann's, 2002).....	99
Figura 50: Tensió de descomposició dels sulfats en funció a la temperatura. (Vian Ortuño) .	100
Figura 51: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç màssic.....	103
Figura 52: Diagrama de flux del primer equip de torrefacció.....	106
Figura 53: Diagrama de flux del precipitador electrostàtic de la primera línia.....	109
Figura 54: Diagrama de flux del sistema humit de neteja de gasos.....	110
Figura 55: Diagrama de flux de l'intercanviador de calor amb purga d'aigua.....	111
Figura 56: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció. ....	112
Figura 57: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció. ....	115
Figura 58: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb tots els corrents identificats.....	117
Figura 59: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç màssic.....	118
Figura 60: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.....	119
Figura 61: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.....	120
Figura 62: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític. ....	122
Figura 63: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.....	123
Figura 64: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.....	124
Figura 65: Diagrama de flux corresponent al subsistema de l'absorbidor final.....	127
Figura 66: Diagrama de flux de l'absorbidor final. ....	129
Figura 67: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial. ....	130
Figura 68: Diagrama de flux de l'absorbidor intermedi. ....	132
Figura 69: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb tots els corrents identificats.....	133
Figura 70: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç energètic. ....	134

Figura 71: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	135
Figura 72: Diagrama de flux del primer equip de torrefacció. ....	137
Figura 73: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	142
Figura 74: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	144
Figura 75: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	147
Figura 76: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció. ....	150
Figura 77: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	155
Figura 78: Diagrama de flux de l'intercanviador. ....	158
Figura 79: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats. ....	160
Figura 80: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç energètic. ....	161
Figura 81: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial. ....	162
Figura 82: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial. ....	166
Figura 83: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida del forn. ....	169
Figura 84: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític. ....	170
Figura 85: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la primera etapa. ....	172
Figura 86: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític. ....	173
Figura 87: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la segona etapa. ....	175
Figura 88: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític. ....	177
Figura 89: Diagrama de flux de l'intercanviador de gasos. ....	178
Figura 90: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor intermedi. ....	182
Figura 91: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític. ....	184
Figura 92: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa. ....	186
Figura 93: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor final. ....	187
Figura 94: Diagrama de flux de l'intercanviador per al producte final. ....	191
Figura 95: Diagrama de flux de l'intercanviador per al residu final. ....	192
Figura 96: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats. ....	194
Figura 97: Contaminants que intervenen en el procés a partir de sofre elemental. ....	203
Figura 98: Contaminants que intervenen en el procés a partir de pirita. ....	204

## Índex de taules

Taula 1: Composició mitjana per element d'una pirita espanyola (Vian Ortuño) .....	12
Taula 2: Relació de disponibilitat de les matèries primeres (Ullmann's, 2002) .....	13
Taula 3: Reacció al forn d'oxidació.....	30
Taula 4: Reacció en la primera etapa del reactor catalític.....	34
Taula 5: Reacció en la segona etapa del reactor catalític. ....	35
Taula 6: Reacció en la tercera etapa del reactor catalític. ....	37
Taula 7: Reacció en la quarta etapa del reactor catalític. ....	40
Taula 8: Evolució reactiva del conjunt del procés.....	42
Taula 9: Reacció a l'absorbidor final. ....	44
Taula 10: Càlcul de temperatura al forn d'oxidació.....	68
Taula 11: Càlcul de temperatura a la primera etapa del reactor catalític. ....	71
Taula 12: Càlcul de temperatura a la segona etapa del reactor catalític.....	74
Taula 13: Càlcul de temperatura a la tercera etapa del reactor catalític.....	77
Taula 14: Càlcul de temperatura a la quarta etapa del reactor catalític. ....	85
Taula 15: Composicions de diferents pirites comercials en funció al país d'explotació (Ullmann's). ....	97
Taula 16: Composició de la pirita utilitzada en els càlculs. ....	98
Taula 17: Reacció en la primera etapa del reactor catalític.....	121
Taula 18: Reacció en la segona etapa del reactor catalític. ....	122
Taula 19: Reacció en la tercera etapa del reactor catalític. ....	123
Taula 20: Reacció en la quarta etapa del reactor catalític.....	125
Taula 21: Evolució reactiva del conjunt del procés.....	126
Taula 22: Reacció a l'absorbidor final. ....	128
Taula 23: Càlcul de temperatura dels corrents de sortida de l'absorbidor inicial. ....	164
Taula 24: Càlcul de temperatura a la primera etapa del reactor catalític. ....	171
Taula 25: Càlcul de temperatura a la segona etapa del reactor catalític.....	174
Taula 26: Càlcul de temperatura a la tercera etapa del reactor catalític.....	178
Taula 27: Càlcul de temperatura a la quarta etapa del reactor catalític. ....	185
Taula 28: Diagrama de Gantt per a l'elaboració del projecte. ....	207
Taula 29: Pressupost del projecte.....	208

## 1 INTRODUCCIÓ

L'àcid sulfúric és un dels productes químics més utilitzats, no només en la indústria química; si no també en altres indústries com la Metal·lúrgica. El consum més important es troba en la producció de fosfats, utilitzats com a fertilitzants. També és important la seva aplicació en el refí del petroli, el decapatge de l'acer, la extracció de metalls no fèrrics, i en la producció de pigments, explosius, detergents, plàstics i fibres.

El seu ús és tant extens en la indústria, que en moltes ocasions s'ha utilitzat el valor de consum d'àcid sulfúric com a indicador de l'estat de l'economia d'un país. Tot i que ara s'utilitzen altres paràmetres, com el consum energètic; ja que són més representatius.

Hi ha diferents vies per a la obtenció de sulfúric. Es pot produir pel mètode per contacte a partir de diòxid de sofre, processant òxids de nitrogen, o regenerant àcid sulfúric desgastat.

El procés amb òxids de nitrogen s'utilitzava en major quantitat abans de la aparició del mètode de contacte, que el va anar desplaçant degut a que permet obtenir l'àcid en major concentració. Concretament, amb aquest mètode només es pot arribar a una concentració màxima del 78%, límit per a considerar el procés econòmicament viable. Actualment només s'utilitza en casos concrets, on no es presenten exigències d'elevades concentracions, per exemple en el tractament de gasos que contenen concentracions baixes d'òxids de sofre que no poden ser emesos a la atmosfera.

La regeneració de sulfúric utilitzat és possible ja que en molts processos no acaba incorporat al producte final, sinó que és utilitzat en el procés i acaba com a residu. Els mètodes per a regenerar l'àcid varien molt en funció a les condicions del residu obtingut, i de l'exigència de riquesa per tal de poder tornar a ser reutilitzat.

En la obtenció del diòxid de sofre (etapa d'oxidació inicial per tal d'obtenir el sulfúric) s'hi distingeixen principalment dues matèries primeres inicials. El sofre elemental i la pirita, on el sofre es presenta en la forma de sulfurs metàl·lics.

Per a produir el diòxid de sofre que s'utilitza com a pas previ per a l'obtenció de l'àcid sulfúric, es necessita sofre, que al ser oxidat proporcionarà el diòxid. Aquest sofre pot provenir de diferents orígens. De dipòsits de sofre d'origen sedimentari, de dipòsits de sofre d'origen volcànic, dels sulfurs metàl·lics que formen les pirites, o bé com a component dels combustibles fòssils. (Ullmann's, 2002)

### 1.1 Sofre elemental

Com a sofre elemental, la unitat més coneguda és l'anell format per vuit àtoms de sofre, el ciclooctasulfur. És el formant en les dues formes cristal·lines més freqüents del sofre, el sofre ròmbic  $\alpha$  i el sofre monoclínic  $\beta$ .





Figura 1: Diferents configuracions cristal·lines del sofre elemental.

El sofre ròmbic és la estructura més comú del sofre elemental, ja que és la que presenta a temperatura ambient. Per sobre de  $95^{\circ}\text{C}$  la estructura cristal·lina passa a la del sofre monoclínic, que es presenta en aquesta forma fins als  $119^{\circ}\text{C}$ , a la seva temperatura de fusió.

Dels  $119^{\circ}\text{C}$  als  $160^{\circ}\text{C}$  el sofre líquid segueix estant format per anells de ciclooctasulfur, això permet que presenti una viscositat més baixa que a temperatures de més de  $160^{\circ}\text{C}$ , arribant a una viscositat òptima als  $140^{\circ}\text{C}$ . A més de  $160^{\circ}\text{C}$  els anells de  $S_8$  es trenquen i es formen cadenes polimèriques de sofre que poden arribar als milers d'àtoms. Aquest grau de polimerització elevat provoca que la viscositat augmenti, arribant a el seu valor màxim als  $200^{\circ}\text{C}$ ; a partir d'aquest punt, al augmentar la temperatura la viscositat torna a baixar progressivament.

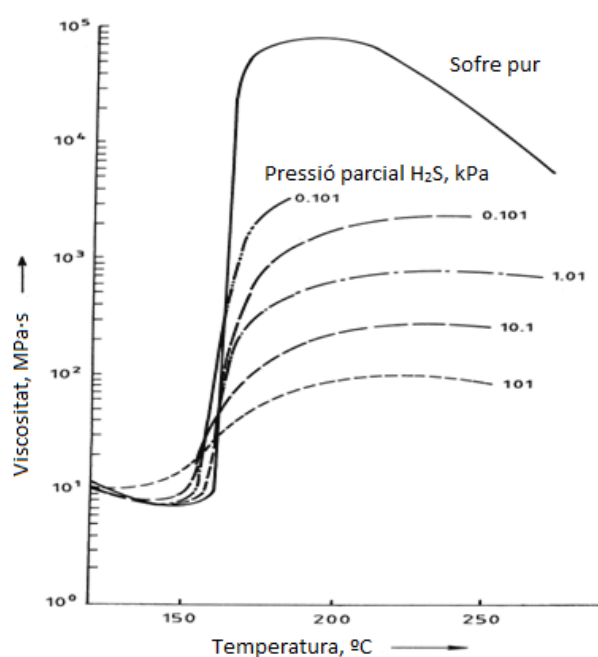


Figura 2: Viscositat del sofre líquid. (Ullmann's, 2002)

Si es refreda ràpidament el sofre líquid viscos, s'obté l'anomenat sofre plàstic. Aquest està format per cadenes de  $S_8$  que no han tingut temps suficient per ordenar-se en anells, i adopten una estructura en espiral. El sofre plàstic és un material amorf d'una consistència similar a la goma. Al no ser la forma més estable, el plàstic es torna fràgil i recupera la forma cristal·lina més estable de sofre ròmbic  $\alpha$ .

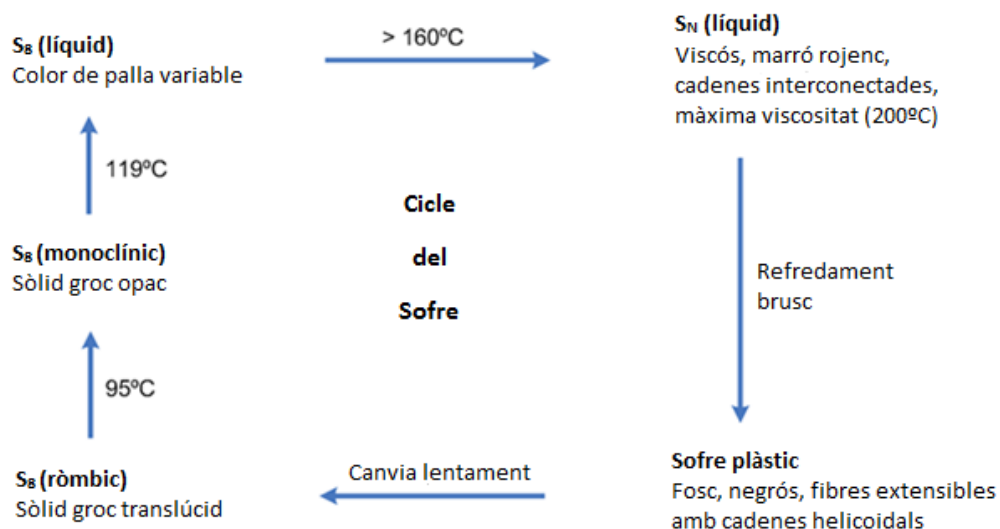
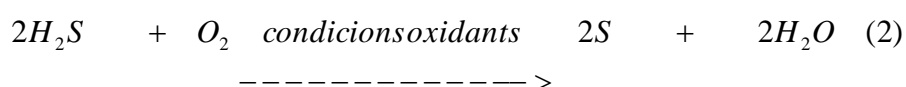
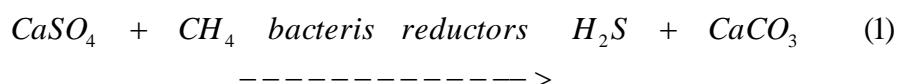


Figura 3: Evolució del sofre en funció de la temperatura.

Pot provenir de dipòsits sedimentaris formats per la evaporació d'antics mars que van quedar aïllats degut al moviment de les plaques tectòniques; relacionats amb les doms de sal o de les seqüències evaporatives estratiformes, per reducció bacteriana de sulfats de calci, com el guix o la anhidrita per oxidació de la matèria orgànica existent. Es coneixen tres espècies bacterianes que generen aquestes reaccions: *Desulfovibrio desulfuricans*, és la més comú i la més activa a temperatura ambient; *Desulfovibrio orientis*, que actua a temperatures mitjanes; i *Clostridium nigrificans*, que actua a altes temperatures. Aquestes bactèries utilitzen hidrocarburs com a font d'energia, i utilitzen sofre com a element per fixar l'hidrogen dels hidrocarburs.

Les doms de sal són dipòsits naturals formats en la seva majoria per clorur de sodi soluble, acompanyat d'un 5-10% de material insoluble. Aquest material insoluble és majoritàriament anhidrita ( $CaSO_4$ ), al voltant d'un 99%, sent l'1% restant dolomita. En aquests dipòsits, es troben capes amb presència de sofre elemental, format per l'acció de les bactèries anaeròbiques reductores que utilitzen hidrocarburs com a font d'energia, fixant el sofre de l'anhidrita com a  $H_2S$ . Aquest sulfur d'hidrogen s'oxida formant sofre elemental i aigua.



Els dipòsits estratiformes presenten un origen del sofre semblant al de les doms de sal, amb la diferència que a les doms, la sal es troba més agrupada i amb dipòsits de més profunditat. Els

dipòsits estratiformes estan relacionats amb els estrats formats al fons de mars més grans, provocant que els dipòsits tinguin forma més horitzontal i, en general, més àmplies. En aquest cas es creu que les reaccions bacterianes es van formar quan encara hi havia aigua present, de forma que l'H<sub>2</sub>S format reaccionava amb l'oxigen present a l'aigua, i el sofre quedava dipositat al fons del mar.

Els dipòsits de sofre d'origen volcànic inclouen tots aquells originats per l'activitat volcànica, i es diferencien per el mode d'emplaçament en quatre tipus:

1. Dipòsits de impregnació i reemplaçament, formats generalment per fonts termals riques en gasos sulfurosos.
2. Dipòsits sedimentaris formats per precipitació de sofre elemental en llacs de cràters, generalment en les etapes més recents de la activitat volcànica.
3. Dipòsits de sublimació, formats per activitat gasosa a prop de cràters volcànics.
4. Fluxos de sofre, provinents de dipòsits que han estat refosos per l'activitat volcànica.

Els dipòsits volcànics es troben generalment en toves volcàniques, fluxos de lava, i altres roques volcàniques; així com també en formacions sedimentaries i intrusives. El principal problema d'aquestes reserves rau en la seva localització, que pot trobar-se en zones muntanyoses aïllades o a grans alçades; dificultant o arribant a impossibilitar la seva explotació. (Servei Geològic Miner Argentí).

### 1.1.1 Reserves de sofre elemental

Les reserves d'origen sedimentari amb més rellevància internacional les podem localitzar a 5 regions diferents del planeta:

1. A la conca del golf de Mèxic, concretament al propi país de Mèxic, així com als estats nord-americans que es situen al nord del golf, Louisiana i Texas.
2. A la conca mediterrània, a Itàlia, tant a la península com a l'illa de Sicília; així com a les costes franceses i espanyoles.
3. A l'est d'Europa, al voltant del recorregut del riu Volga, així com a les costes del mar Caspi i a les muntanyes del Caucas.
4. A l'Europa central, a la regió polonesa del nord de la serralada dels Carpats.
5. Al centre d'Àsia, als països de Turkmenistan, Uzbekistan, Rússia i Afganistan.

Les reserves importants d'origen volcànic es limiten a dues regions del planeta, ambdues situades al damunt de fronteres entre grans plaques tectòniques:

1. A l'est d'Àsia, a les Filipines, Japó, a les illes Kurils i la península russa de Kamtxatka.
2. A les costes oest d'Amèrica del Nord i Amèrica del Sud, a les regions de la serralada de les muntanyes rocalloses nord-americanes, així com a la serralada dels andes sud-americana. (Ullmann's, 2002)

Un dels processos utilitzats per a extreure el sofre elemental a les mines és el conegut com a procés Frasch. Es basa en dos aspectes de les característiques químiques del sofre. La seva temperatura de fusió, que es troba als 119°C. I la seva viscositat, que presenta un valor òptim als 140°C, ja que el sofre es presenta com a  $S_8$ . A temperatures superiors el sofre passa a  $S_N$  i augmenta la seva viscositat degut al seu grau de polimerització. Així doncs, utilitzant aire comprimit amb vapor d'aigua a 160°C i 17 bars es pot extreure el sofre en estat líquid per arrossegament. (Perrin et Scharff)

## 1.2 Pirita

Generalment, s'anomenen pirites a les reserves de sulfurs metàl·lics, quan realment la pirita pura està formada únicament per un 53.4% de sofre i un 46.6% de ferro formant molècules de  $FeS_2$ . Aquestes molècules s'organitzen formant una estructura cristal·lina del tipus NaCl, una estructura cúbica on els àtoms dels dos tipus diferents es van alternant, de forma que cadascun està envoltat per sis àtoms que segueixen els eixos de coordenades d'un sistema tridimensional. Els cations de ferro ocupen les posicions del sodi, mentre que les unitats de  $S_2$  estan col·locades de forma que l'enllaç que les uneix ocupa la posició del clor. Els àtoms es troben units per enllaços covalents, de forma que cada àtom de sofre està enllaçat a tres àtoms de ferro i a l'altre àtom de sofre que forma el grup  $S_2$ ; metre que cada àtom de ferro està enllaçat a sis àtoms de sofre.



Figura 4: Mineral de pirita.

En funció a l'element que forma el sulfur, canvia el nom del material: si el sofre acompanya al coure, pot ser calcopirita ( $CuFeS_2$ ) i calcosina ( $Cu_2S$ ); al plom, galena ( $PbS$ ); al zinc, esfalerita ( $ZnS$ ); al níquel, pentlandita ( $(Ni,Fe)_9S_8$ ); i a l'arsènic, arsenopirita ( $Fe_2S_2As_2$ ). En el cas de la pirita comercial, el seu component principal és el sulfur de ferro, però també conté altres sulfurs metàl·lics en menor quantitat. (Servei Geològic Miner Argentí).

La composició varia en funció a cada reserva; en el cas espanyol, les composicions més freqüents ronden els següents valors:

Taula 1: Composició mitjana per element d'una pirita espanyola (Vian Ortuño)

Component	% en la pirita
S	46-50
Fe	41-45
Cu	0.4-1.0
Zn	0.2-2.3
Pb	0.5-1.3
As	0.3-0.6
Co	50-500 g/t
Se	40-100 g/t
Au	0.5-4 g/t
Ag	10-60 g/t

A excepció del sulfur de ferro, la resta de sulfurs són més valorats pel metall del sulfur, és a dir, es consideren vetes metàl·liques. En aquestes, el sofre és considerat un residu que només cal separar del corrent de gasos produïts per raons ambientals. Amb el sulfur de ferro el plantejament és diferent, ja que el ferro és un metall d'un valor relativament més baix; fet pel qual era més valorat el sofre, considerant el ferro un subproducte no sempre utilitzat. Amb el descobriment de jaciments abundants de sofre, així com amb la disponibilitat creixent de sofre procedent de combustibles fòssils; va baixar el valor de la pirita com a font per a obtenir sofre, ja que el seu tractament per a produir àcid sulfúric és més car i complex.

Això implica que el valor de les pirites es basa en la capacitat de poder aprofitar en la major quantitat possible tots els metalls continguts en elles. Aquest fet també explica el perquè ha augmentat la importància de les pirites complexes, que produeixen més beneficis gràcies a les quantitats més altes de metalls no ferrosos. (Vian Ortuño)

### 1.2.1 Reserves de pirita

Els principals dipòsits de pirita es troben a Espanya (Huelva) i Portugal (Alemtejo). La pirita també s'extreu a Noruega (Lökken), a Xipre, a Alemanya (Westfàlia), al nord d'Itàlia i a Rússia.

La major proporció de coure, zinc, plom, níquel i cobalt s'obtenen a partir de explotacions de pirita. Els dipòsits més importants de coure estan a la costa oest del nord i sud d'Amèrica, a la República Democràtica del Congo i a Zimbabwe. Els dipòsits principals de plom es troben a la zona minera dels Estats Units coneguda com a districte dels tres estats, que engloba el sud-oest de Missouri, el sud-est de Kansas i el nord-est d'Oklahoma. (Ullmann's, 2002)

### 1.3 Combustibles fòssils

Pel que fa als hidrocarburs, el sofre forma part de la estructura química del carbó i del petroli; i està present en la composició del gas natural com a H<sub>2</sub>S.

En el carbó, la quantitat de sofre varia en funció a les característiques específiques del propi carbó; amb uns percentatges variables que solen no solen superar el 5%. Quan el carbó és tractat, ja sigui per cok o gasificat, gran part del sofre es desprèn com a H<sub>2</sub>S. La resta de sofre present en el carbó s'emet com a SO<sub>2</sub> en el moment de la combustió del carbó.

Pel que fa al petroli, el sofre present en la composició varia la seva presència en valors inferiors o iguals al 3%. En les plantes de refinament del petroli cru s'obté H<sub>2</sub>S resultat de la separació del sofre present en la composició.

En el cas del gas natural, la quantitat de H<sub>2</sub>S present varia segons l'origen del gas. En el cas del gas natural obtingut al sud-oest de França, la quantitat de H<sub>2</sub>S és del 15%. En el gas natural que s'obté al Canadà l'H<sub>2</sub>S suposa el 30% del gas. Però també es pot donar el cas de que el gas contingui una major quantitat de H<sub>2</sub>S. (Ullmann's, 2002)

### 1.4 Disponibilitat de les matèries primeres

Taula 2: Relació de disponibilitat de les matèries primeres (Ullmann's, 2002)

Matèria primera	Disponibilitat mundial de les matèries primeres (Tones)
Sofre elemental	1*10 <sup>9</sup>
Pirita	1.025*10 <sup>9</sup>
Carbó	20.9*10 <sup>9</sup>
Combustibles fòssils    Petroli	7.5*10 <sup>8</sup>
Gas natural	1.325*10 <sup>9</sup>

Tal com es pot observar a la taula 2, la disponibilitat de les diferents reserves a nivell mundial, es troben força equiparades pel que respecta al sofre elemental i a la pirita, mentre que dels combustibles fòssils, el que presenta més disponibilitat és el sofre constituent del carbó, seguit del present en la composició del gas natural i finalment el contingut en el cru de petroli.

Davant d'aquestes diferents opcions, es planteja quina de les matèries primeres seria la més adequada per tal de produir l'àcid sulfúric, tant des del punt de vista econòmic com des del punt de vista mediambiental. Donat que les dues matèries primeres de la taula presenten igual disponibilitat, s'enfoca el present projecte en el sentit comparatiu de les dues opcions de producció.

## **2 OBJECTIU**

Per tant l'objectiu del present projecte és la comparació de la producció de l'àcid sulfúric utilitzant les dues matèries primeres opcionals, mitjançant un estudi de la corresponent producció i comparació energètica, mediambiental i de seguretat per a cada opció.

### **3 ABAST**

Per tal d'assolir els objectius presentats anteriorment, el projecte constarà del següent abast:

- Coneixement dels processos productius partint de les diferents matèries primeres.
- Comparació de l'obtenció de l' $\text{SO}_2$  en funció de la matèria primera, aplicant balanços de matèria i energia.
- Anàlisi de punts crítics relacionats amb la seguretat per ambdós sistemes d'obtenció.
- Avaluació ambiental per a les dues opcions de producció.
- Exigències de purificació de l' $\text{SO}_2$  segons matèries primeres utilitzades, i obtenció de l'àcid sulfúric pel mètode de contacte. Aplicació de balanços de matèria i energia.
- Selecció del mètode més adequat des del punt de vista mediambiental i energètic.



#### 4 METODOLOGIA

L'objectiu dels càlculs és el d'analitzar energèticament el procés per a la obtenció d'àcid sulfúric. L'anàlisi implica quantificar les diferents entrades i sortides d'energia que intervenen al llarg del procés. Per arribar a aquesta informació, prèviament s'ha calculat el balanç màssic corresponent a cada procés abans d'efectuar els càlculs energètics. S'han realitzat primer els càlculs del procés a partir de sofre elemental, ja que com es pot comprovar implica una quantitat d'equips menor que el procés a partir de pirita.

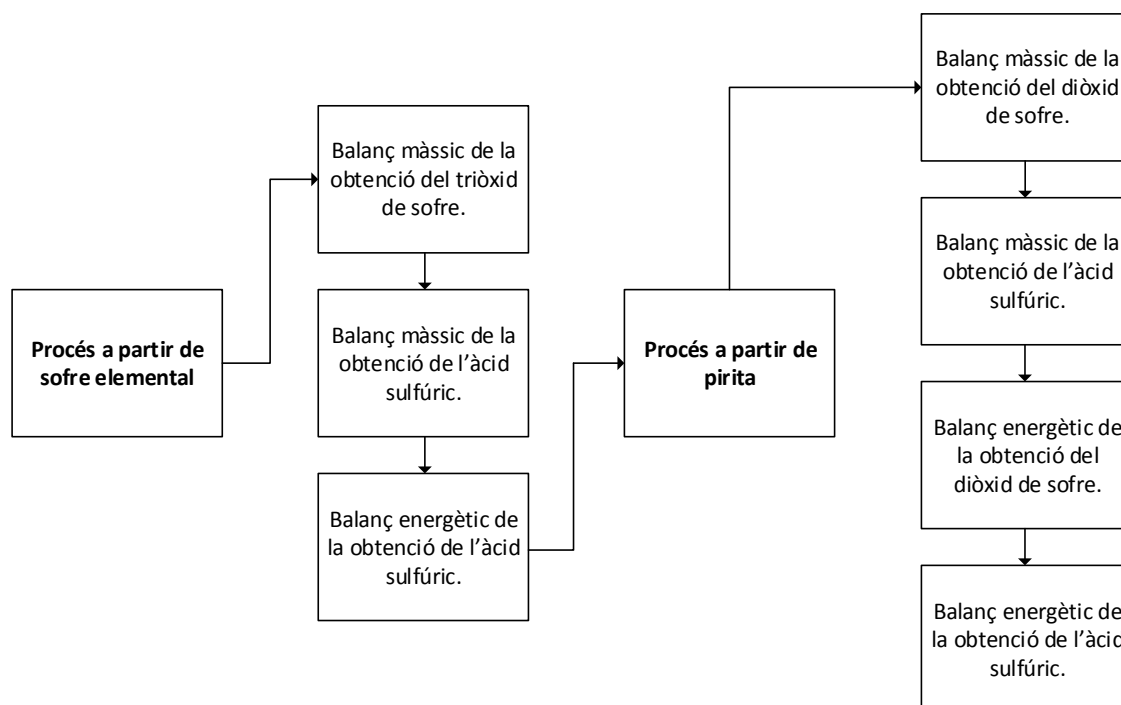


Figura 5: Diagrama de treball seguit en la realització dels càlculs del projecte.

Inicialment s'ha fixat una base de càlcul de 100 kmol/h de sofre elemental. A partir d'aquest valor s'han desenvolupat tots els balanços màssics per a cada subsistema referent a la obtenció del triòxid de sofre. Seguidament s'ha calculat el balanç màssic de la resta del procés, fins a la obtenció de l'àcid sulfúric. Amb totes les dades màssiques establertes, s'ha procedit a realitzar el balanç energètic del procés.

En el cas del procés a partir de pirita, s'han realitzat els càlculs buscant obtenir un corrent de gasos amb les mateixes quantitats de diòxid de sofre i oxigen que l'obtingut en el forn d'oxidació utilitzant sofre elemental. D'aquesta forma, els dos processos arriben a la mateixa quantitat de producte final d'àcid sulfúric al 98%. En aquest cas s'ha seguit el mateix ordre, és a dir, la realització del balanç màssic primer; separant el subsistema de la obtenció del diòxid de sofre de la resta del procés. Un cop obtingudes les dades màssiques, es realitzen els balanços energètics separant-los en els mateixos subsistemes de obtenció de diòxid de sofre i obtenció d'àcid sulfúric.

Els diagrames utilitzats per a visualitzar el procés s'han realitzat amb el programa Microsoft Visio. Els càlculs s'han realitzat amb el programa Microsoft Excel.

## 5 RESULTATS

### 5.1 Processos productius segons matèries primeres. Sofre elemental.

#### 5.1.1 Condicionament de la matèria primera

A l'oest d'Europa i als Estats Units, el sofre disponible comercialment, ja sigui obtingut per el mètode Frasch o sofre recuperat; que és distribuït en estat líquid, és apte per a la combustió directa sense que requereixi un tractament previ.

No obstant, el sofre pot presentar diferents impureses; sobretot si és manipulat i transportat en estat sòlid. Les principals impureses són els hidrocarburs i els betums, presents especialment en els anomenats sofres foscos.

Com a hidrocarburs, en la combustió originen diòxid de carboni i aigua; la qual augmenta la humitat del corrent de gasos del procés, podent comportar condensacions d'àcid sulfúric difícils d'eliminar. En les plantes de producció d'àcid sulfúric que utilitzen sofre fosc com a matèria primera es pot necessitar l'ús d'equipament addicional per tal d'evitar els problemes de corrosió i emissió.

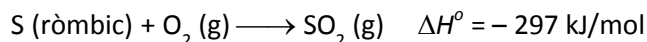
Si hi ha cendres presents en el sofre, una part d'aquestes poden acumular-se a la cambra d'oxidació i a l'intercanviador de calor utilitzat per aprofitar el calor residual que presenten els gasos a la sortida del forn. Les cendres també acompanyen al corrent de gasos a les altres parts del procés, majoritàriament al llit de catalitzador que conforma la primera etapa del reactor de conversió. Això implica un augment de la caiguda de pressió del procés, comportant necessàriament una major compressió; així com també una reducció del grau de conversió del diòxid de sofre a triòxid. A la llarga, l'acumulació de cendres al llit de catalitzador comportarà que s'hagi de regenerar constantment.

Si es vol purificar de cendres el corrent de gasos generat, no es poden utilitzar tancs de sedimentació, ja que no són capaços de retirar tots els sòlids del corrent. Per altra banda, una solució pot consistir en col·locar filtres per tal de filtrar els gasos abans d'entrar al reactor de conversió; filtres que han de resistir les temperatures que presenta el gas i alhora augmenten la caiguda de pressió del procés. Per aquests motius, la solució més adient a l'hora de eliminar les cendres consisteix en la filtració del sofre líquid.

Si el sofre és comercialitzat en estat líquid, aquesta filtració la sol realitzar el productor del sofre. Si pel contrari s'utilitza sofre sòlid per a la oxidació, s'ha de portar a 140-150°C per tal d'operar amb una viscositat òptima. Acte seguit, el sofre ha de ser bombejat per filtres de fins a 150 m<sup>2</sup> de superfície de filtració, que solen ser filtres de membrana aptes per a treballar a pressió. L'ús d'aquests filtres implica que s'han de tractar-ne les colmatacions regularment; així com s'ha de gestionar el tortó, que pot arribar a contenir un 70% de sofre.

### 5.1.2 Obtenció de diòxid de sofre a partir de sofre elemental

La producció d'àcid sulfúric a partir de sofre elemental, s'inicia amb la oxidació del sofre a diòxid de sofre, a partir de la següent equació.



Es tracta d'una reacció exotèrmica amb exigències equimolars de sofre i oxigen. A partir d'un corrent d'aire amb un contingut del 20.95% d'oxigen s'hauria d'obtenir teòricament un corrent amb una concentració igual del 20.95% de diòxid de sofre. No obstant, a la pràctica aquesta reacció es porta a terme amb un excés d'aire per tal d'assegurar l'oxidació total del sofre; ja que en cas contrari, el sofre líquid podria condensar provocant problemes al llarg del procés.

Per a la reacció s'utilitza sofre líquid, concretament a una temperatura d'entre 140 i 150°C; on, com ja s'ha esmentat anteriorment, la seva viscositat presenta un valor òptim. Per tal d'augmentar la superfície específica del sofre, aquest és polvoritzat i mesclat amb el corrent d'aire d'oxidació. En aquestes condicions, el sofre s'evapora a uns 440°C.

Durant la oxidació, el sofre que s'oxida és el que està en molècules de S<sub>2</sub>. No obstant, el sofre evaporat als 440°C forma molècules de S<sub>8</sub>; i no és fins a una temperatura al voltant dels 600°C que es descompon en una quantitat significativa a molècules de S<sub>2</sub>. És per això que a més de la polvorització per assegurar una bona transferència de massa, també és molt important que hi hagi una bona transferència de calor a la fase inicial; per tal d'assegurar una bona oxidació.

Si s'utilitza sofre sòlid, la temperatura d'ignició més baixa a pressió atmosfèrica és de 246°C. No obstant, si es formen núvols de pols de sofre, s'ha de tenir en compte que poden entrar en combustió espontània a temperatures de només 190°C. Aquest fet s'ha de tenir present a l'hora de manipular i emmagatzemar sofre sòlid.

Per a la oxidació del sofre, l'oxidant més òptim és l'aire en excés; ja que l'aire enriquit presenta un cost massa elevat com per a ser utilitzat a escala industrial.

El límit de concentració pràctic per a la producció industrial de diòxid de sofre a partir de la oxidació de sofre líquid és del 18% en volum de SO<sub>2</sub>. No obstant, el més comú per a plantes associades a l'àcid sulfúric és treballar amb corrents de gasos amb un 10-12% en volum de SO<sub>2</sub>. Aquests corrents corresponen a una relació 1 a 1 entre l'O<sub>2</sub> i l'SO<sub>2</sub>, necessària en les plantes de doble absorció.

L'aire oxidant utilitzat en el procés s'ha de condicionar abans de ser utilitzat. Concretament, es requereix que l'aire exempta d'humitat; així com que es trobi a una pressió superior a la atmosfèrica per a contrarestar les caigudes de pressió que hi hagi a la resta del procés. Per a aconseguir aquestes condicions s'utilitza àcid sulfúric concentrat, que al ser un component hidròfil absorbeix la humitat del corrent; i compressors per portar al corrent a uns 1.3-1.5 bars. Com a conseqüència de l'assecatge i la compressió l'aire assoleix una temperatura al voltant d'uns 60-100°C.

La temperatura dels gasos a la sortida del forn, a conseqüència de l'oxidació, és directament proporcional a la concentració de diòxid de sofre generat, com es pot observar a la Figura nº 5.

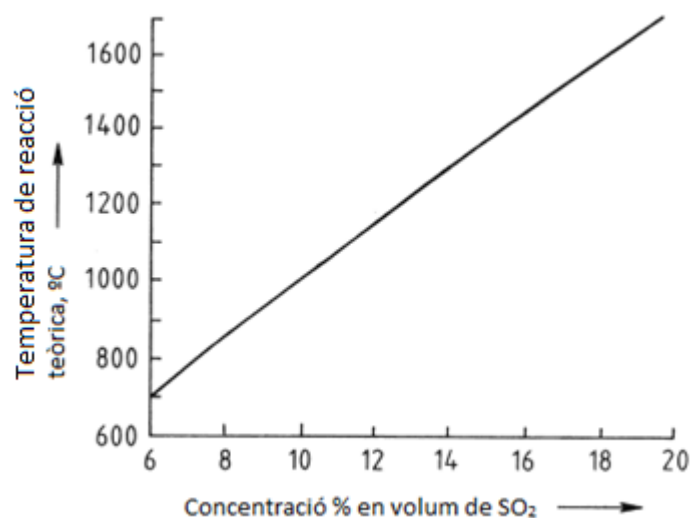


Figura 6: Temperatura de reacció respecte la concentració de diòxid de sofre. (Ullmann's, 2002)

El gràfic correspon a la oxidació de sofre líquid a 140°C, utilitzant aire sec a uns 60-80°C.

Així doncs, si es busca obtenir un corrent amb un 10% en volum de SO<sub>2</sub>, la temperatura dels gasos a la sortida del forn serà de 1000°C. Com ja s'ha esmentat, el màxim que es pot obtenir és un 18% en volum de SO<sub>2</sub>, que correspon a una temperatura dels gasos de 1600°C.

Els forns més utilitzats per a la oxidació del sofre elemental són els que utilitzen sofre líquid polvoritzat. Solen estar formats per una cambra cilíndrica d'acer que normalment es col·loca horitzontalment, sempre que l'espai on està ubicat el forn ho permeti. En un dels extrems de la cambra es col·loca el cremador del sofre. En l'altre, degut a la energia sobrant emesa per la reacció, s'hi pot col·locar algun sistema de aprofitament d'energia; com per exemple una caldera per a generar vapor.

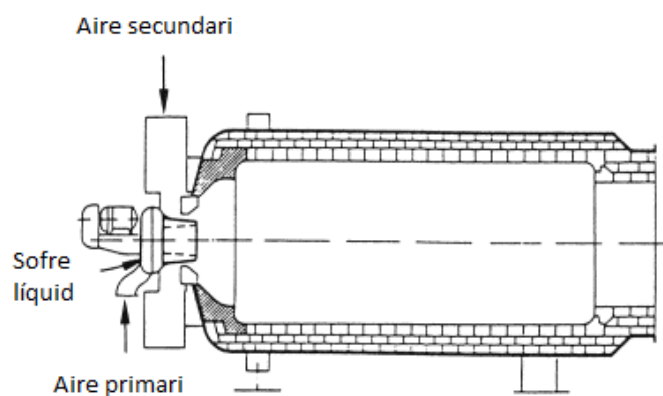


Figura 7: Esquema d'un forn de sofre Lurgi. (Ullmann's, 2002)

La dimensió del forn depèn del tipus i la eficiència del cremador utilitzat. Podem diferenciar en diferents tipus de cremadors en funció a la forma d'atomitzar el sofre. Els tres tipus principals són:

- El cremador amb polvorització per pressió.
- El cremador de doble component.
- El cremador rotatori.

Els tres es diferencien no solament en la forma com polvoritzen i mesclen el sofre, sinó també en la versatilitat que presenten a l'hora de modificar el cabal de sofre amb el que cal operar.

### **Cremador amb polvorització per pressió**

Es porta el sofre a una pressió d'uns 8-15 bars utilitzant una bomba específica per al sofre. Per a la polvorització del sofre s'utilitza un sistema d'esprai. Per tal d'evitar que el sofre es refredi i solidifiqui als conductes del cremador quan aquest no està operatiu, es pot utilitzar un encamisat pel qual es fa passar vapor. L'encamisat també compleix la funció d'evitar que el cremador es sobreescalfi quan està operant. Els problemes que suposa aquest tipus de cremador afecten al cabal de sofre que pot tractar, ja que com a sistema d'esprai, té un cabal límit a partir del qual el sofre no podria ser polvoritzat ja que la obertura tindria una dimensió massa gran. També es veu afectat en el cas contrari, ja que una obertura massa petita pot presentar obstruccions més fàcilment. També és un inconvenient la seva baixa flexibilitat, ja que per a modificar el cabal de sofre s'ha de modificar la obertura de l'esprai. Per a resoldre aquest últim problema, si la instal·lació és prou gran com per a permetre-ho, es poden utilitzar sistemes d'esprais de diferents dimensions; de forma que al combinar-los es pugui modificar el cabal d'operació en funció a les necessitats de cada moment concret.

### **Cremador de doble component**

Utilitza les turbulències creades a l'aire d'oxidació per a que aquest atomitzi el sofre, que pot presentar una pressió necessària de només 2 bars. Permet operar amb cabals que no serien suficients per a ser utilitzats amb un cremador de polvorització a pressió. Normalment aquests cremadors tenen un límit d'operació del 15% de la capacitat, no obstant, existeixen models dissenyats per a operar a petita escala capaços d'operar al 5% de la capacitat. Això és perquè aquests models utilitzen bombes de velocitat variable.

### **Cremador rotatori**

És el més comú a les plantes més grans. L'avantatge que suposa respecte als altres cremadors és que es pot variar el seu cabal d'operació sense que afecti a la qualitat de l'atomització; la qual assegura una oxidació ràpida i segura del sofre, fent possible càrregues específiques elevades i volums específics de forn reduïts.

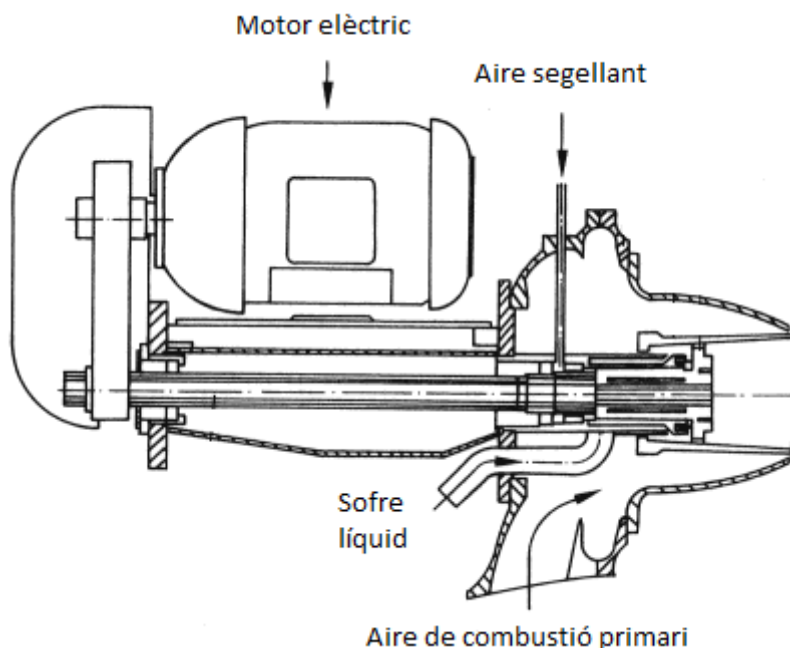


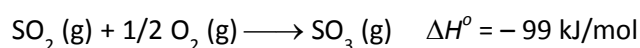
Figura 8: Esquema d'un cremador de sofre rotatori LURO. (Ullmann's, 2002)

En aquest cremador, el sofre es distribueix a una copa que gira a 4000-6000 rpm. L'atomització del sofre es produeix per la inèrcia que adquireix. Aleshores es mescla amb el corrent d'aire d'oxidació primari, que adquireix una gran velocitat al haver de passar per la petita obertura que es forma entre la copa i la paret del cremador. A continuació, l'aire primari i el sofre entren en contacte tangencialment amb l'aire secundari, que representa la major part de l'aire d'oxidació. Un sistema de guies orienta el corrent de gasos de manera que es formi una espiral al voltant de les parets del forn cilíndric, complint així dos objectius; que la flama es mantingui al centre del forn, i que si es formen gotes de sofre no vaporitzat, aquestes quedin retingudes en el corrent d'aire sense arribar a les parets del forn.

La calor alliberada en la oxidació es pot aprofitar col·locant una caldera en contacte amb la sortida dels gasos, generalment produint vapor a una elevada pressió. En el cas de les plantes d'àcid sulfúric, els corrents amb un 10-12 % en volum de  $\text{SO}_2$  abandonen el forn a  $1100^\circ\text{C}$ , i s'han de refredar a uns  $420\text{-}440^\circ\text{C}$ . Aproximadament, amb el conjunt de calor recuperada en tot el procés de producció d'àcid sulfúric a partir de sofre elemental en estat líquid, es poden generar 3.8-4.0 tones de vapor a 40 bars i  $400^\circ\text{C}$  per a cada tona de sofre líquid utilitzat.

### 5.1.3 Obtenció del triòxid de sofre

Les condicions a les que es porten els gasos d'oxidació es basen en el mètode de contacte per a la producció d'àcid sulfúric. En aquest mètode, s'utilitza un catalitzador de vanadi per a oxidar el diòxid a triòxid de sofre segons la següent reacció:



Estequiomètricament, la relació entre en diòxid de sofre i l'oxigen hauria de ser de 0.5:1. No obstant, a la pràctica es treballa amb una relació de 1:1, ja que l'excés d'oxigen no només afavoreix la conversió del  $\text{SO}_2$ , sinó que també és un requisit essencial per a preservar l'activitat del catalitzador. El fet que s'utilitzi aire com a aportació d'oxigen, fa que si es vol augmentar la concentració d'aquest també es redueix evidentment la concentració del  $\text{SO}_2$ , podent arribar a estar massa diluït en l'aire i restant eficiència econòmica al procés. Tots aquests factors situen la relació 1:1 com a òptima, fet pel qual en la oxidació del sofre es busca obtenir un corrent de gasos amb un 10% de  $\text{SO}_2$ , ja que haurà consumit la meitat de l'oxigen de l'aire, deixant-lo a una concentració també del voltant del 10%. En aquestes condicions, l'equilibri de la oxidació de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  és el següent:

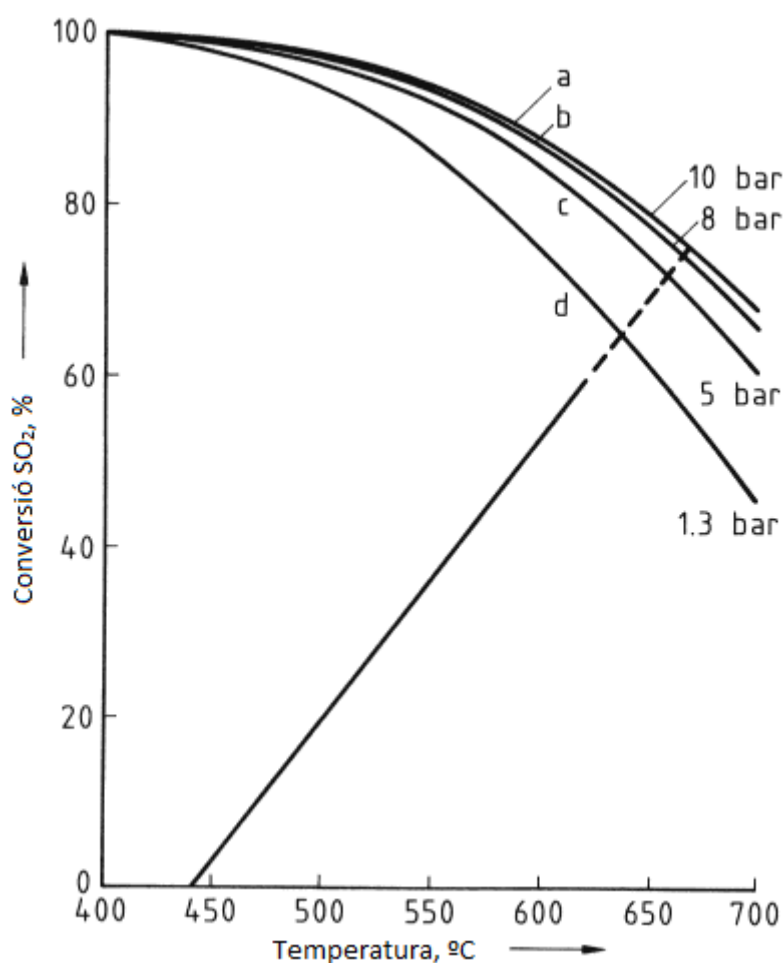


Figura 9: Equilibri teòric de la conversió de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , en funció de la pressió i la temperatura (per a una concentració inicial de 10% en vol de  $\text{SO}_2$ , i 10.9% en vol de  $\text{O}_2$ ). (Ullmann's, 2002)

Aquest equilibri correspon a la reacció catalitzada per pentaòxid de vanadi, el qual fixa aquestes temperatures de treball. El límit inferior de la temperatura de treball, de 410-430 °C, es deu principalment al punt de fusió i a les propietats químiques de la mescla de components actius. El límit superior de la temperatura de treball ve determinat per l'estabilitat tèrmica del catalitzador. Per sobre dels 600-650 °C el catalitzador pot perdre capacitat irreversiblement a causa de danys a la seva estructura i a la superfície interna.

Establertes les temperatures de treball, es pot dissenyar el procés per etapes en el que a cada una d'elles el corrent de gasos arribi a l'equilibri de conversió, de forma que al reduir-ne la temperatura entre etapa i etapa es puguin assolir graus de conversió de més del 95%.

Comprovades les tècniques aplicables a la obtenció de diòxid de sofre a partir de sofre elemental, s'optaria pel cremador rotatori, ja que presenta unes possibilitats més elevades d'injecció de sofre amb un sistema de barreja de reactius més eficient i, així com els altres sistemes, permet un aprofitament del calor de reacció.

## 5.2 Càlcul de balanços en el procés productiu de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ a partir de sofre elemental.

### 5.2.1 Obtenció de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### Funcionament del procés

El sofre s'alimenta al forn en estat líquid i lliure d'impureses, (prèviament purificat), i a on es realitza la seva oxidació. El fet d'utilitzar l'alimentació en estat líquid, és per tal d'aprofitar el seu punt òptim de viscositat; que es troba als  $140^\circ\text{C}$ , com ja s'ha esmentat anteriorment.

L'oxidant utilitzat al forn per a oxidar el sofre és aire ambiental. L'aire s'ha de pretractar abans d'entrar al forn. En el pretractament s'eliminen les possibles partícules sòlides que pugui contenir, així com la humitat que presenti. El corrent d'aire passa primer per un filtre, on s'eliminen les partícules sòlides; i posteriorment passa a un equip d'absorció, on entra en contacte a contracorrent amb àcid sulfúric concentrat. En l'absorció s'aprofiten tan el caràcter hidròfil de l'àcid com la elevada superfície específica per a eliminar completament la humitat de l'aire del corrent. Un cop s'han eliminat aquestes impureses del corrent d'aire, aquest passa a un compressor on se li aporta energia en forma de pressió, per tal de contrarestar les caigudes de pressió que hi hagi a la resta del procés.

A la reacció d'oxidació, el sofre consumeix una part de l'oxigen present en el corrent d'aire per a formar diòxid de sofre; ja que l'aire es troba en excés per a assegurar no només una oxidació total del sofre, sinó també la presència d'oxigen en el reactor catalític, on també realitza la funció de reactiu.

Un cop el corrent de gasos abandona el forn, passa a un intercanviador de calor on es redueix la seva temperatura fins a la temperatura de treball del reactor catalític. En aquest equip s'utilitza un catalitzador de vanadi per a fer reaccionar el diòxid de sofre amb l'oxigen, formant triòxid de sofre. Degut al caràcter exotèrmic de la reacció i a les condicions de treball del catalitzador, la conversió s'ha de realitzar per etapes; les quals coincideixen amb augments de temperatura del corrent de gasos dins el marc de temperatures de treball de l'equip.

Així doncs, un cop s'ha condicionat el corrent de gasos, aquest entra al reactor catalític on es realitza una primera etapa de conversió que fa augmentar la temperatura del corrent. Per a poder seguir amb la conversió, cal passar el corrent per un intercanviador de calor per a readaptar la temperatura del corrent a la temperatura de treball. Aquest cicle de conversió i



intercanvi de calor es repeteix fins a un total de tres etapes de conversió, amb els seus respectius intercanvis de calor previs per a condicionar la temperatura.

Un cop s'han realitzat les tres etapes, el grau de conversió assolit fa que la elevada presència de triòxid respecte de diòxid no oxidat, dificulti que es segueixi amb la conversió. En conseqüència, es realitza una absorció del triòxid de sofre prèviament a la quarta etapa del reactor catalític.

El procés consta de tres equips d'absorció amb àcid sulfúric. El primer, ja esmentat, és el que elimina la humitat de l'aire del corrent utilitzant sulfúric concentrat, el qual es dilueix amb l'aigua que conté l'aire. En els altres dos equips d'absorció, el corrent de gasos que conté triòxid de sofre es posa en contacte amb corrents d'àcid sulfúric concentrat. En aquests equips, el triòxid forma òleum amb el sulfúric, de forma que al reaccionar amb l'aigua de procés forma àcid sulfúric.

Tant en l'absorbidor intermedi com en el final, el corrent d'aigua de procés que s'introdueix a l'absorbidor està calculat perquè, un cop aquesta reaccioni amb el triòxid present en el corrent de gasos corresponent, s'obtingui àcid sulfúric al 98%.

Així doncs, el corrent de gasos provinent de la tercera etapa de conversió s'envia a un absorbidor intermedi on es separa el triòxid de sofre del corrent. El corrent de gasos es refreda degut al contacte amb l'àcid de l'absorbidor, ja que el triòxid no entra en contacte amb l'aigua de procés fins que no ha estat separat del corrent de gasos; fent que la calor generada en la reacció del triòxid amb l'aigua no escalfi al corrent de gasos.

Situat entre l'absorbidor intermedi i la tercera etapa del reactor catalític es troba un intercanviador de calor on el corrent de gasos provinent del reactor és refredat amb el corrent de gasos que surt de l'absorbidor.

Un cop absorbit el triòxid de sofre, el corrent torna al reactor catalític per a realitzar una quarta etapa de conversió; en la qual el diòxid de sofre restant és convertit a triòxid. El reactor assoleix així una conversió total del diòxid de sofre del 98%.

El corrent, un cop realitzada la quarta etapa, passa l'absorbidor final, on el sulfúric absorbeix el nou triòxid de sofre generat. En aquest absorbidor el sulfúric ja es retira com a producte final.

Per a compensar la retirada de sulfúric, així com la formació de més sulfúric en els absorbidors, es realitza una aportació d'aigua de procés que realitza la funció de reactiu juntament amb el triòxid de sofre.

A l'hora de realitzar els balanços, tant de matèria com d'energia, es realitzarà una separació en dos blocs del procés; amb l'objectiu de visualitzar millor els càlculs. En un bloc s'hi englobarà la obtenció del diòxid de sofre, la conversió a triòxid, i els tractaments de condicionament relacionats a aquesta part del procés. Per a l'altre bloc s'hi adicionaran els equips d'absorció del triòxid per a obtenir sulfúric, així com el tractament dels gasos relacionat. Cal mencionar que per tal de poder aïllar correctament els equips d'absorció, s'inclou la última etapa del

reactor catalític al segon bloc, ja que aquesta opera un cop el corrent ha passat per l'absorbidor intermedi, com ja s'ha explicat anteriorment.

Per a poder realitzar els càlculs, s'utilitzen les següents consideracions per a establir les dades.

A la entrada del reactor catalític es busca una proporció molar entre el diòxid de sofre i l'oxigen de 1:1. Per tant, cal adaptar els corrents al forn per tal que a la sortida aquests dos components estiguin en el mateix percentatge molar. Concretament, es busca una oxidació que obtingui un corrent de gasos amb un 10% de diòxid de sofre i un 11% d'oxigen, així aconseguim la relació utilitzant aire ambiental.

En el pretractament de l'aire utilitzat com a oxidant, s'utilitza el compressor per a augmentar la pressió ambiental fins a 1.3-1.5 atmosferes. En el cas de l'absorció de la humitat, es considera que l'aire utilitzat es troba a 20°C i presenta una humitat relativa del 60%, tenint en comte que per a un cas pràctic aquest valor variaria al llarg del temps. En aquestes condicions, i a pressió atmosfèrica, el corrent d'aire contindria 13.94 mols d'aigua per cada kmol d'aire sec. Cal considerar aquest valor com a referencial, ja que la humitat de l'aire és un valor variable. Es considera també que a l'absorbidor s'utilitza àcid concentrat al 90% i es dilueix amb l'aigua present a l'aigua fins al 80%. Pel que fa a les partícules sòlides que contingui el corrent d'aire ambiental, es considera que s'eliminen completament al filtre.

Per a establir els graus de conversió obtinguts en cada etapa del reactor catalític, s'utilitza un diagrama amb l'equilibri de la reacció que es realitza al reactor; on es representa el grau de conversió en funció a la temperatura.

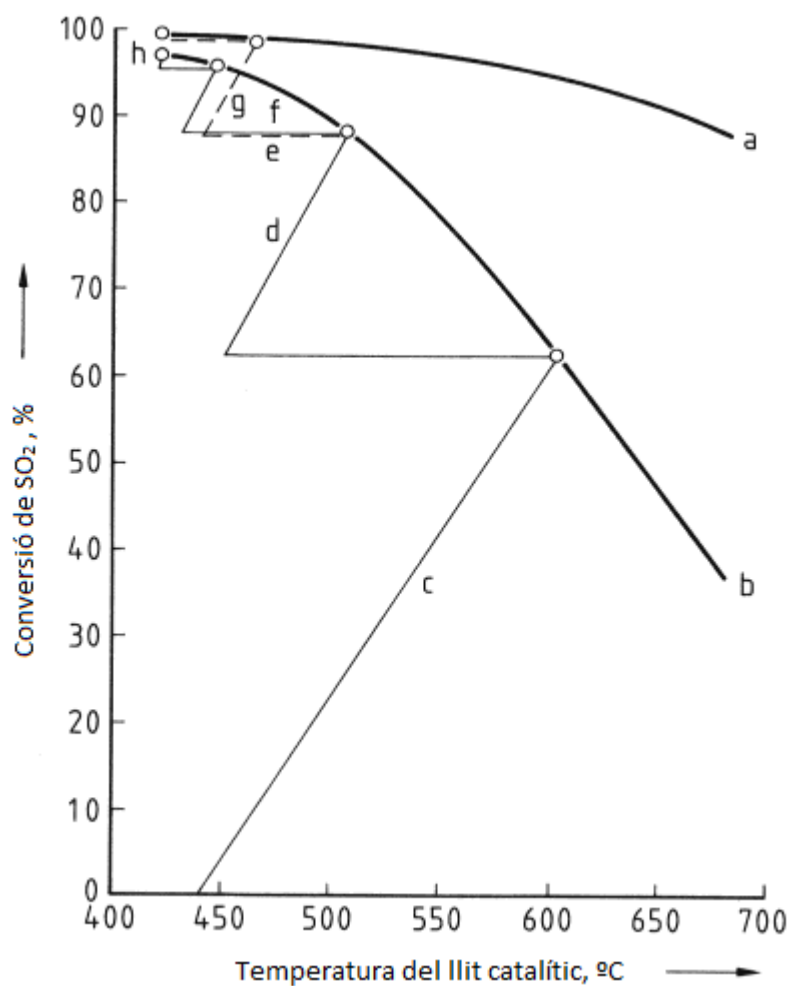


Figura 10: Evolució de la conversió i la temperatura en les diferents etapes del reactor catalític (per a una concentració inicial de 10% en vol de SO<sub>2</sub>, i 10.9% en vol de O<sub>2</sub>). (Ullmann's, 2002)

Com es pot observar, la temperatura del sistema augmenta a mesura que es produeix la reacció, o el que és el mateix, a mesura que augmenta el grau de conversió del diòxid; ja que es tracta d'una reacció exotèrmica. Amb la corba *b* es representa l'equilibri de la reacció en les condicions inicials. La corba *a* representa l'equilibri de la reacció després de l'absorció intermèdia. Si prenem les dades corresponents a les tres primeres etapes de reacció, podem conèixer tant les quantitats molars de diòxid que passaran a triòxid com les temperatures que tindran els corrents de gasos tant a les entrades com a les sortides de les etapes; deduint també quanta energia s'haurà de dissipar als intercanviadors de calor.

Obtenim així que a la primera etapa es passarà de 440°C a 600°C, amb una conversió del 62%. En la segona etapa es passarà de 450°C a 510°C, obtenint una conversió del 87%. I a la tercera i, en el cas del bloc d'obtenció del triòxid, última etapa es passarà de 430°C a 450°C, assolint una conversió final del 95%.

No obstant, no es poden agafar tots els valors del gràfic com a definitius, sinó que s'han de considerar una referència. Amb la informació obtinguda en aquest gràfic podem establir tant les conversions de les diferents etapes com les temperatures de treball a les que entren els corrents al reactor catalític. Les temperatures de sortida de les diferents etapes es calcularan en el balanç energètic.

Partint d'aquest conjunt de dades, obtenim el següent diagrama de flux.

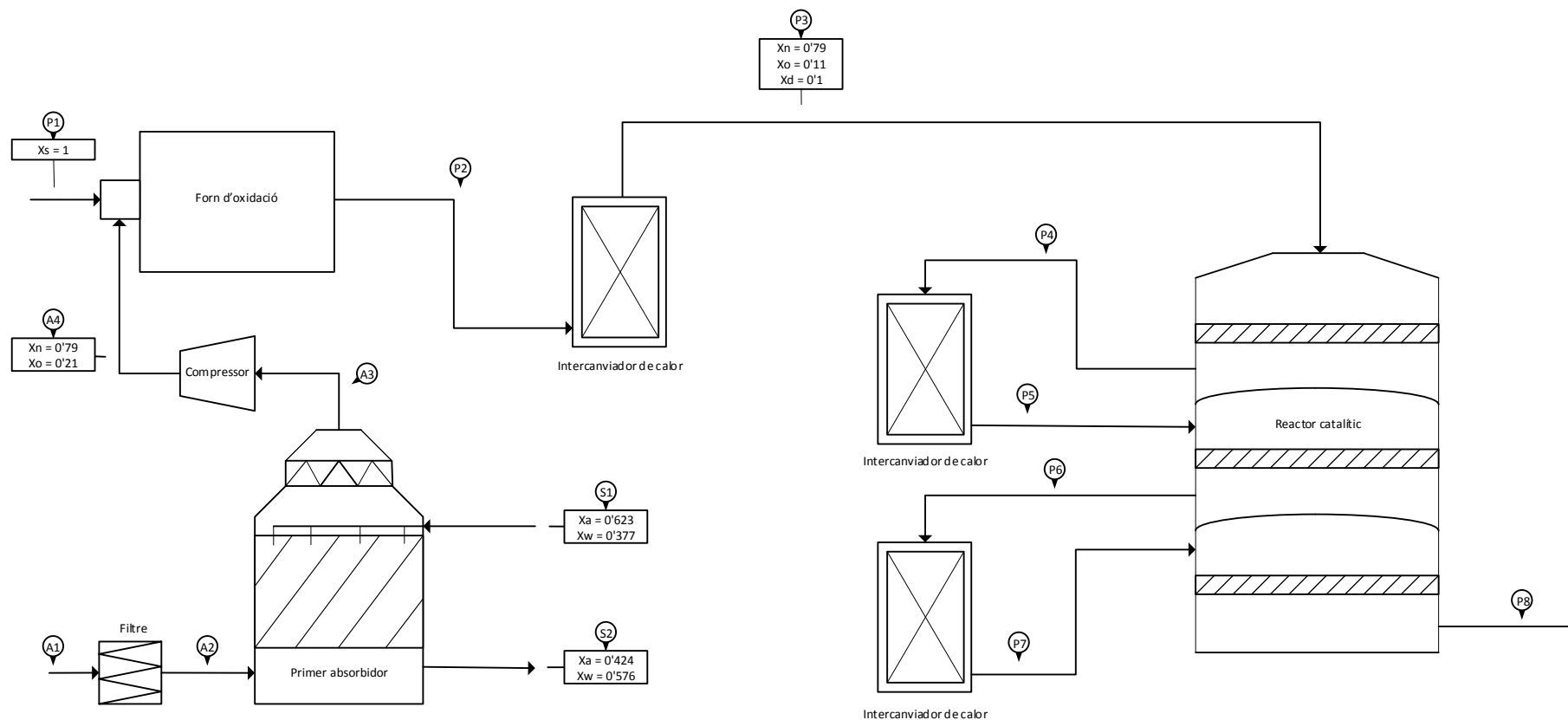


Figura 11: Diagrama de flux del subsistema corresponent a la obtenció de triòxid de sofre a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per a calcular el balanç màssic.

## 5.2.2 Balanç màssic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció del triòxid de sofre.

### 5.2.2.1 Càlcul del flux d'aire que s'introdueix al forn com a oxidant (A4) i del flux de gasos a la sortida del forn (P2).

Per a calcular el corrent A4, prèviament deshumidificat i filtrat; s'utilitza P1 i P2. P2 manté els mateixos valors que P3, ja que la diferència dels dos corrents és només un canvi de temperatura. Com s'ha trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002), la composició que ha de presentar el flux P2 (al sortir del forn d'oxidació) és la que consta per a la entrada al reactor catalític. Es considera un rendiment del forn del 100% degut a l'excés d'aire utilitzat.

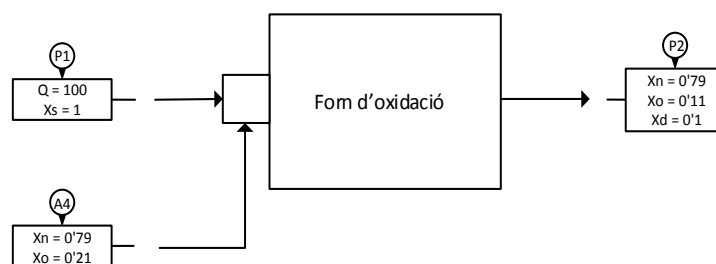


Figura 12: Diagrama de flux del forn d'oxidació.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Entrada de sofre elemental (P1):

$P1 = 100 \text{ kmol/h}$  de sofre prèviament purificat com a Base de Càlcul.

Sortida de gasos (P2) amb les següents composicions:

$$Y_{N_2}^{P2} = 0.79$$

$$Y_{O_2}^{P2} = 0.11$$

$$Y_{SO_2}^{P2} = 0.1$$

Entrada d'aire (A4) amb les següents composicions:

$$Y_{N_2}^{A4} = 0.79$$

$$Y_{O_2}^{A4} = 0.21$$

Reacció al forn:  $S + O_2 \rightarrow SO_2$

Balanç en el forn d'oxidació:

Inicialment es pot saber quin paper tindrà cada component en la reacció, no obstant, la única quantitat que coneixem és la de la base de càlcul.

Taula 3: Reacció al forn d'oxidació.

Component	S	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
*Rendiment (ρ)	1	-	-	-
α	-1	-1	+1	0
A inicial	100	-	0	-

\*Es considera un rendiment del 100% segons bibliografia (Ullmann's, 2002) i degut a l'aportació en excés del reactiu oxidant.

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 100 * (1 - 1) = 0$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 100 * 1 * (1/-1) = 100 \text{ kmol/h}$$

Considerant que A<sub>3</sub>, al ser la quantitat de mols de SO<sub>2</sub> en el corrent P2, equival a P2 \* Y<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>P2</sup>, s'obté que:

$$P2 = \frac{A_3}{Y_{SO_2}^{P2}} = \frac{100}{0.1} = 1000 \text{ kmol/h}$$

Conegut el valor de P2, es pot calcular el valor de la quantitat de mols de N<sub>2</sub> a P2; els quals, al no intervenir en la reacció, seran els mateixos que a A4.

$$\text{Mols de } N_2 \text{ a } P2 = P2 * Y_{N_2}^{P2} = 1000 * 0.79 = 790 \text{ kmol/h}$$

$$A4 = \frac{P2 * Y_{N_2}^{P2}}{Y_{N_2}^{A4}} = (1000 * 0.79)/0.79 = 1000 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.2.2 Càlcul del flux d'aire que s'introdueix a l'absorbidor (A2).

Per a calcular el corrent A2, cal afegir la quantitat d'aigua que correspon a les condicions que hem establert per a l'aire ( 20°C i un 60% d'humitat ), com a composició mitjana d'un aire ambiental. Es parteix de A3, que comparteix les mateixes condicions màssiques que A4, al diferenciar-los només un increment de pressió. Es considera que tota l'aigua és eliminada del corrent de gasos a l'absorbidor.

Sortida de gasos (A3):

$$A3 = 1000 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{N_2}^{A3} = 0.79$$

$$Y_{O_2}^{A3} = 0.21$$

Per a calcular la quantitat d'aigua en el corrent s'empren factors de conversió.

$$790 \text{ kmols } N_2 * \frac{28 \text{ kg } N_2}{1 \text{ kmol } N_2} = 22120 \text{ kg } N_2$$

$$210 \text{ kmols } O_2 * \frac{32 \text{ kg } O_2}{1 \text{ kmol } O_2} = 6720 \text{ kg } O_2$$

$$22120 \text{ kg } N_2 + 6720 \text{ kg } O_2 = 28840 \text{ kg aire sec}$$

S'utilitza la humitat absoluta equivalent a 20°C i un 60% d'humitat relativa.

$$28840 \text{ kg aire sec} * \frac{0'0087 \text{ kg } H_2O}{1 \text{ kg aire sec}} * \frac{1 \text{ kmol } H_2O}{18 \text{ kg } H_2O} = 13.94 \text{ kmols } H_2O$$

$$A2 = A3 + \text{kmols } H_2O = 1000 + 13.94 = 1013.94 \text{ kmols/h}$$

$$Y_{N_2}^{A2} = \frac{A3 * Y_{N_2}^{A3}}{A2} = \frac{790}{1013.94} = 0.779$$

$$Y_{O_2}^{A2} = \frac{A3 * Y_{O_2}^{A3}}{A2} = \frac{210}{1013.94} = 0.207$$

$$Y_{H_2O}^{A2} = \frac{\text{kmols } H_2O}{A2} = \frac{13.94}{1013.94} = 0.014$$

Es considera que A1 presenta les mateixes condicions que A2 però amb la presència d'impureses en forma de partícules sòlides; no quantificades, al considerar-les completament eliminades pel filtre.

### 5.2.2.3 Càlcul de les concentracions molars dels corrents d'àcid.

S'han considerat diferents concentracions per als àcids. Concretament, s'ha establert una producció al 98% en pes; així com unes concentracions de treball al primer absorbidor on es dilueix l'àcid del 90% al 80%. També s'ha considerat que als absorbidors intermedi i final s'assoleix una concentració d'òleum al 30%.

Per a realitzar els càlculs, es busca primer a quines concentracions molars equivalen aquestes concentracions en pes.

Àcid al 98%:

$$X_{molar} = \frac{98 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}}{\left(98 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}\right) + \left(2 \text{ kg } H_2O / 18 \text{ kg/kmol}\right)} = 0.9$$

Àcid al 90%:

$$X_{molar} = \frac{90 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}}{\left(90 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}\right) + \left(10 \text{ kg } H_2O / 18 \text{ kg/kmol}\right)} = 0.623$$



Àcid al 80%:

$$X_{molar} = \frac{80 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}}{\left(80 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}\right) + \left(20 \text{ kg } H_2O / 18 \text{ kg/kmol}\right)} = 0.424$$

Es considera que el triòxid que formi part de l'òleum suposarà el 30% en pes de la quantitat d'àcid.

Òleum al 30%:

$$X_{molar} = \frac{100 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}}{\left(100 \text{ kg } H_2SO_4 / 98 \text{ kg/kmol}\right) + \left(30 \text{ kg } H_2O / 18 \text{ kg/kmol}\right)} = 0.731$$

#### 5.2.2.4 Càlcul dels fluxos d'àcid que operen a l'absorbidor (S1 i S2).

Per a calcular els corrents d'àcid a la entrada (S1) i a la sortida (S2) de l'absorbidor, s'utilitza un sistema format per el balanç molar general de l'absorbidor i el balanç molar respecte l'aigua de l'absorbidor.

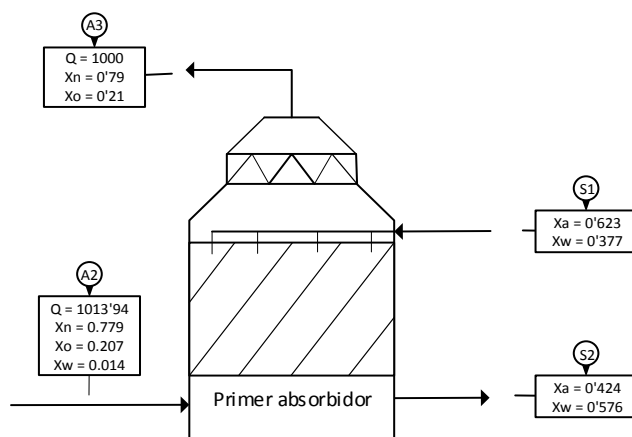


Figura 13: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.

Partint dels següents corrents:

Entrada d'aire (A2):

$$A_2 = 1013.94 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{N_2}^{A_2} = 0.779$$

$$Y_{O_2}^{A_2} = 0.207$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}2} = 0.014$$

Sortida d'aire (A3):

$$A3 = 1000 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{N}_2}^{\text{A}3} = 0.79$$

$$Y_{\text{O}_2}^{\text{A}3} = 0.21$$

Entrada d'àcid (S1) amb les següents composicions:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S}1} = 0.623$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}1} = 0.377$$

Sortida d'àcid (S2) amb les següents composicions:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S}2} = 0.424$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}2} = 0.576$$

Sistema de balanços:

$$\begin{cases} S1 + A2 = S2 + A3 \\ X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}1} * S1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}2} * A2 = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}2} * S2 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}3} * A3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S1 + 1013.94 = S2 + 1000 \\ 0.377 * S1 + 0.014 * 1013.94 = 0.576 * S2 + 0 * 1000 \end{cases}$$

$$S1 = 29.59 \text{ kmol/h}$$

$$S2 = 43.53 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.2.5 Càlcul del flux de gasos de sortida de la primera etapa del reactor catalític (P4).

El càlcul del corrent P4 es realitza a partir del corrent a la entrada del reactor (P3). Es considera, de la mateixa forma que en el càlcul de A4, que el corrent P3 és igual al corrent P2 en termes màssics.

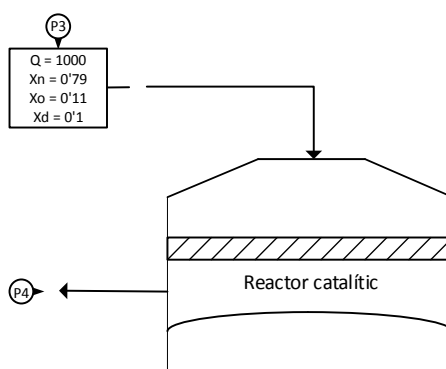


Figura 14: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P3) a la entrada del reactor catalític:

$$P3 = 1000 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{N_2}^{P3} = 0.79$$

$$Y_{O_2}^{P3} = 0.11$$

$$Y_{SO_2}^{P3} = 0.1$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la primera etapa, la conversió passa del 0% al 62% respecte del reactiu limitant, el diòxid de sofre, ja que l'oxigen encara es troba en excés respecte d'aquest (Segons Figura 10).

Taula 4: Reacció en la primera etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.62	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	100	110	0	790

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 100 * (1 - 0.62) = 38 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 110 - 100 * 0.62 * (-0.5/-1) = 79 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 100 * 0.62 * (1/-1) = 62 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 790 - 100 * 0.62 * (0/-1) = 790 \text{ kmol/h}$$

$$P4 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 38 + 79 + 62 + 790 = 969 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P4} = \frac{A_1}{P4} = \frac{38}{969} = 0.039$$

$$Y_{O_2}^{P4} = \frac{A_2}{P4} = \frac{79}{969} = 0.082$$

$$Y_{SO_3}^{P4} = \frac{A_3}{P4} = \frac{62}{969} = 0.064$$

$$Y_{N_2}^{P4} = \frac{A_4}{P4} = \frac{790}{969} = 0.815$$

### 5.2.2.6 Càlcul del flux de gasos de sortida de la segona etapa del reactor catalític (P6).

Per a calcular el corrent P6 es parteix del corrent d'entrada a la segona etapa (P5). Quan el corrent P4 surt de la primera etapa del reactor, s'envia a un intercanviador que en redueix la temperatura, mantenint les condicions màssiques.

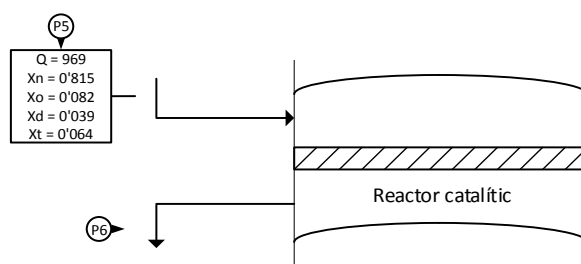


Figura 15: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P5) a la entrada de la segona etapa del reactor catalític:

$$P5 = 969 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P5} = 0.039$$

$$Y_{O_2}^{P5} = 0.082$$

$$Y_{SO_3}^{P5} = 0.064$$

$$Y_{N_2}^{P5} = 0.815$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la segona etapa, la conversió passa del 62% al 87% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 25%.

Taula 5: Reacció en la segona etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.25	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	38	79	62	790

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 38 * (1 - 0.25) = 13 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 79 - 38 * 0.25 * (-0.5/-1) = 66.5 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 62 - 38 * 0.25 * (1/-1) = 87 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 790 - 38 * 0.25 * (0/-1) = 790 \text{ kmol/h}$$

$$P6 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 13 + 66.5 + 87 + 790 = 956.5 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P6} = \frac{A_1}{P6} = \frac{13}{956.5} = 0.014$$

$$Y_{O_2}^{P6} = \frac{A_2}{P6} = \frac{66.5}{956.5} = 0.07$$

$$Y_{SO_3}^{P6} = \frac{A_3}{P6} = \frac{87}{956.5} = 0.091$$

$$Y_{N_2}^{P6} = \frac{A_4}{P6} = \frac{790}{956.5} = 0.826$$

### 5.2.2.7 Càlcul del flux de gasos de sortida de la tercera etapa del reactor catalític (P8).

Per a calcular el corrent P8 es parteix del corrent d'entrada a la tercera etapa (P7). Quan el corrent P6 surt de la segona etapa del reactor, s'envia a un intercanviador que en redueix la temperatura; mantenint, com en el cas anterior, les condicions màssiques.

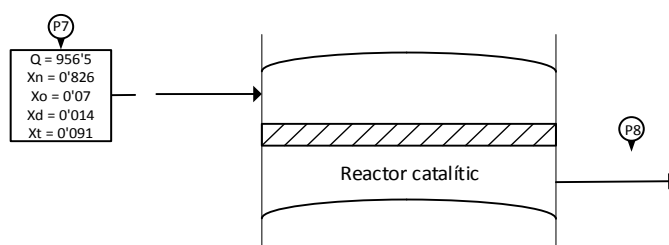


Figura 16: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P7) a la entrada de la tercera etapa del reactor catalític:

$$P7 = 956.5 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P7} = 0.014$$

$$Y_{O_2}^{P7} = 0.07$$

$$Y_{SO_3}^{P7} = 0.091$$

$$Y_{N_2}^{P7} = 0.826$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la tercera etapa, la conversió passa del 87% al 95% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 8%.

Taula 6: Reacció en la tercera etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.08	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	13	66.5	87	790

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 13 * (1 - 0.08) = 5 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 66.5 - 13 * 0.08 * (-0.5/-1) = 62.5 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 87 - 13 * 0.08 * (1/-1) = 95 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 790 - 13 * 0.08 * (0/-1) = 790 \text{ kmol/h}$$

$$P8 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 5 + 62.5 + 95 + 790 = 952.5 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P8} = \frac{A_1}{P8} = \frac{5}{952.5} = 0.005$$

$$Y_{O_2}^{P8} = \frac{A_2}{P8} = \frac{62.5}{952.5} = 0.066$$

$$Y_{SO_3}^{P8} = \frac{A_3}{P8} = \frac{95}{952.5} = 0.1$$

$$Y_{N_2}^{P8} = \frac{A_4}{P8} = \frac{790}{952.5} = 0.829$$

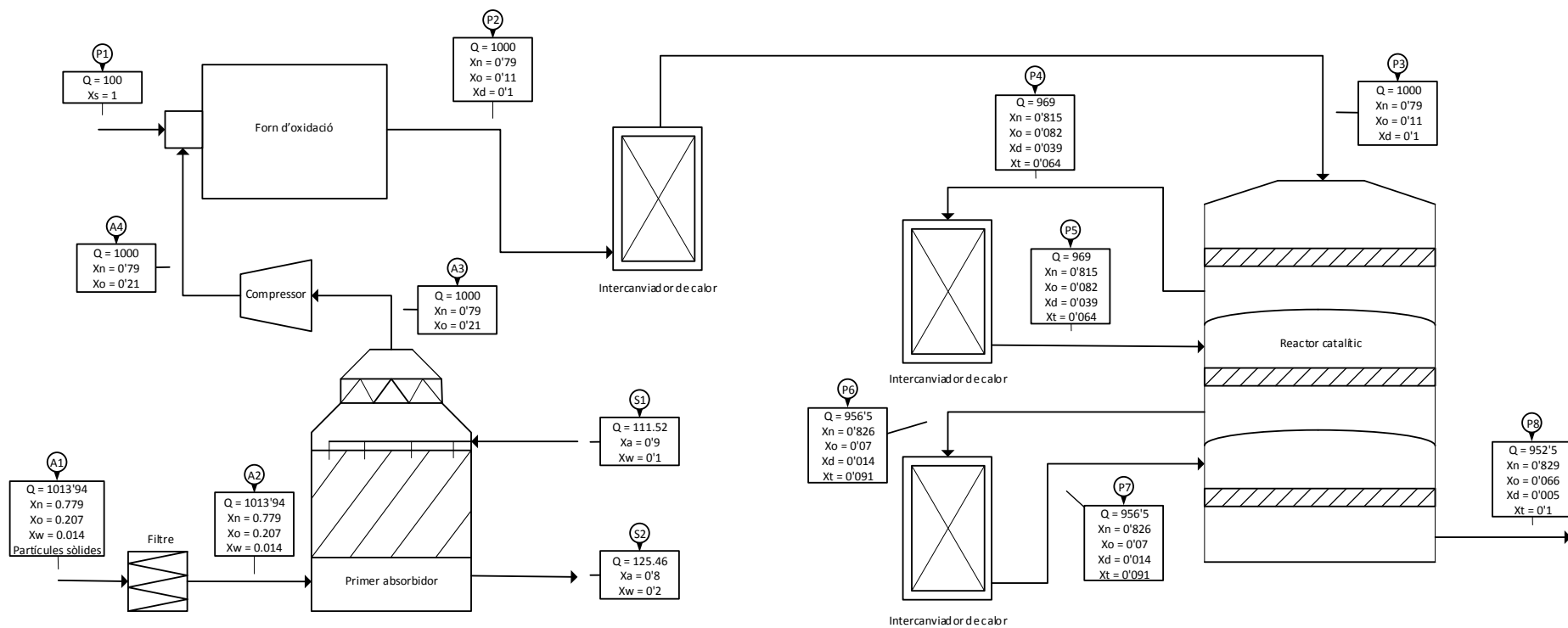


Figura 17: Diagrama de flux del subsistema corresponent a la obtenció de triòxid de sofre a partir de sofre elemental, amb tots els corrents identificats.

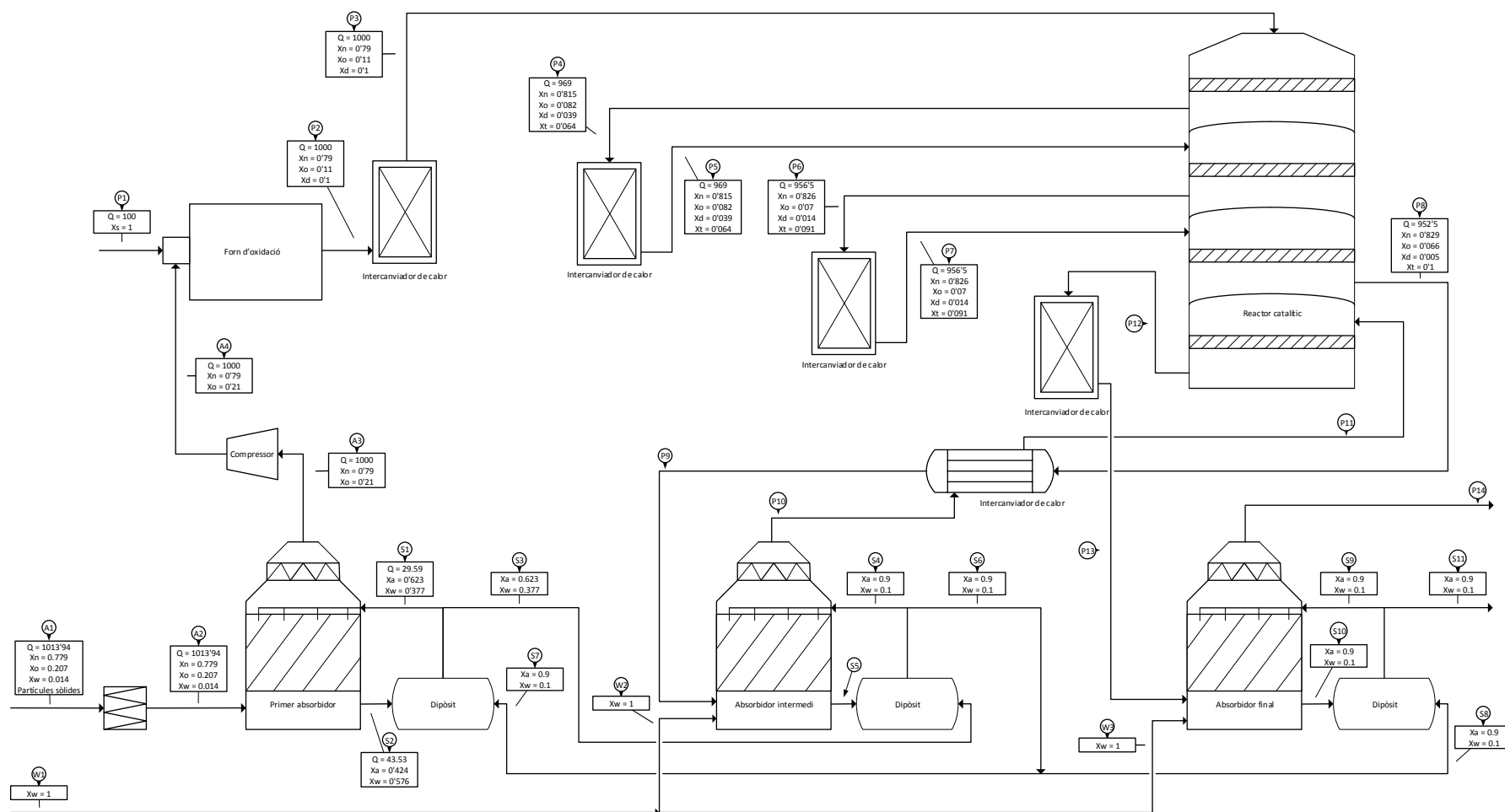


Figura 18: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per a calcular el balanç màssic.



### 5.2.3 Balanç màssic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció de l'àcid sulfúric.

#### 5.2.3.1 Càlcul del flux de gasos de sortida de la quarta etapa del reactor catalític (P12).

Un cop el corrent P8 abandona la tercera etapa del reactor, passa per un intercanviador de calor que en redueix la temperatura; i s'envia a l'absorbidor intermediari com a P9. Allà tot el triòxid és eliminat del corrent, que passa a ser P10. A la sortida de l'absorbidor torna a passar pel mateix intercanviador de calor on s'escalfa amb la energia que allibera el propi corrent al refredar-se prèviament, passant a P11. Aleshores passa per la quarta etapa on es realitza la última conversió de diòxid. P11 manté les mateixes quantitats que P8 excepte pel triòxid, que ha estat absorbit.

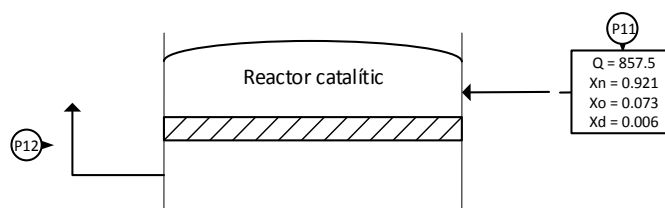


Figura 19: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P11) a la entrada de la quarta etapa del reactor catalític:

$$P11 = 857.5 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P11} = 0.006$$

$$Y_{O_2}^{P11} = 0.073$$

$$Y_{N_2}^{P11} = 0.921$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la quarta etapa, la conversió passa del 95% al 98% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 3%.

Taula 7: Reacció en la quarta etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.03	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	5	62.5	0	790

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 5 * (1 - 0.03) = 2 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 62.5 - 5 * 0.03 * (-0.5/-1) = 61 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 5 * 0.03 * (1/-1) = 3 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 790 - 5 * 0.03 * (0/-1) = 790 \text{ kmol/h}$$

$$P12 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 2 + 61 + 3 + 790 = 856 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{\text{P12}} = \frac{A_1}{P12} = \frac{2}{856} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{\text{P12}} = \frac{A_2}{P12} = \frac{61}{856} = 0.071$$

$$Y_{\text{SO}_3}^{\text{P12}} = \frac{A_3}{P12} = \frac{3}{856} = 0.004$$

$$Y_{\text{N}_2}^{\text{P12}} = \frac{A_4}{P12} = \frac{790}{856} = 0.923$$

### 5.2.3.2 Càlcul del flux de sortida del procés d'àcid sulfúric (S11) i del flux d'entrada d'aigua de procés (W1).

Per a calcular els corrents S11, que correspon al producte final; i el W1, que correspon a l'aigua de procés; s'utilitza el balanç global. Per a poder realitzar els balanços cal aplicar els canvis que les reaccions suposen en els diferents corrents.

Es considera el corrent de gasos que abandona el procés com a residu com a el corrent P12 sense presència de triòxid de sofre. Tanmateix, s'utilitza A2 com a entrada al procés, ja que les impureses que formen les partícules sòlides no estan quantificades.

Es parteix de les següents dades:

Entrada de sofre elemental (P1):

P1 = 100 kmol/h de sofre prèviament purificat

Entrada d'aire (A2):

A2 = 1013.94 kmol/h

$$Y_{\text{N}_2}^{\text{A2}} = 0.779$$

$$Y_{\text{O}_2}^{\text{A2}} = 0.207$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A2}} = 0.014$$

Sortida de gasos (P14):

P14 = 853 kmol/h

$$Y_{\text{SO}_2}^{\text{P14}} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{\text{P14}} = 0.072$$

$$Y_{\text{N}_2}^{\text{P14}} = 0.926$$

Entrada d'aigua de procés (W1):

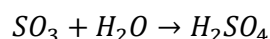
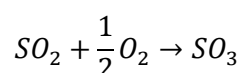
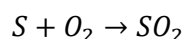
$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W1}} = 1$$

Sortida del producte final (S11):

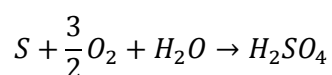
$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S11}} = 0.9$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S11}} = 0.1$$

Les reaccions que s'esdevenen al conjunt del procés són:



Si s'expressen les reaccions com a una reacció conjunta, s'obté:



Si es consideren els rendiments de les diferents reaccions per separat, obtenim que a la primera oxidació se suposa un rendiment del 100%. A l'absorció i reacció del triòxid a àcid també es considera un 100%. Per tant, l'únic rendiment que cal tenir en comte és el de la oxidació del diòxid a triòxid. En total, al reactor catalític s'assoleix una conversió del 98%. En el conjunt, aquest rendiment s'aplica al sofre, tot i que un cop ha passat a sulfúric. El 2% restant surt del procés com a  $\text{SO}_2$ .

Taula 8: Evolució reactiva del conjunt del procés.

Component	S	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Rendiment (ρ)	0.98	-	-
α	-1	-1	+1
A inicial	100	-	0

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 100 * 0.98 * (1/-1) = 98 \text{ kmol/h}$$

$$S11 = \frac{A_3}{X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S11}}} = \frac{98}{0.9} = 108.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = S11 * X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S11}} = 108.89 * 0.1 = 10.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1)$$

$$A_{2i} - 100 * 0.98 * (-1/-1) = 10.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_{2i} = 108.89 \text{ kmol/h}$$

El conjunt d'aigua necessària per al procés serà de 108.89 kmol/h. No obstant, l'aire A2 utilitzat ja suposa una quantitat d'aigua, concretament de 13.94 kmol/h. W1 serà aleshores l'aigua necessària un cop considerada l'aigua del corrent d'aire A2.

$$W1 = 108.89 - 13.94 = 94.95 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.3.3 Càlcul del corrent d'entrada d'àcid (S8) i del corrent d'entrada d'aigua (W3) al subsistema de l'absorbidor final.

Per a calcular els corrents S8 i W3 es realitza el balanç al subsistema de l'absorbidor final.

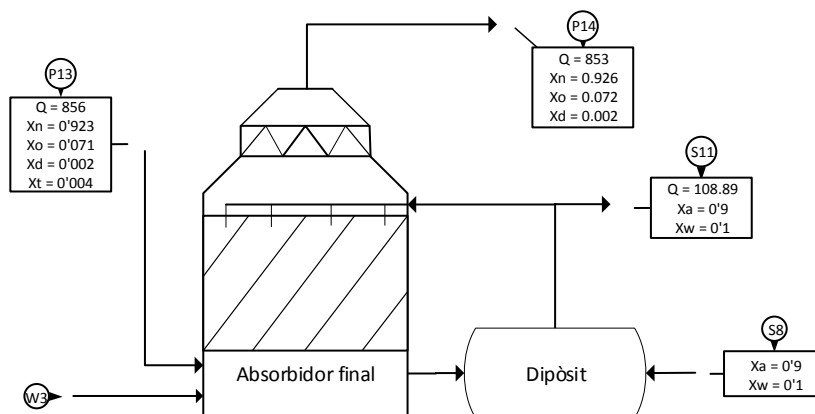


Figura 20: Diagrama de flux corresponent al subsistema de l'absorbidor final.

Es parteix de les següents dades obtingudes anteriorment:

Corrent de gasos a la entrada de l'absorbidor (P13):

$$P13 = 856 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{P13} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{P13} = 0.071$$

$$Y_{\text{SO}_3}^{P13} = 0.004$$

$$Y_{\text{N}_2}^{P13} = 0.923$$

Entrada d'aigua a l'absorbidor (W3):

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{W3} = 1$$

Sortida de gasos (P14):

$$P14 = 853 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{P14} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{P14} = 0.072$$

$$Y_{\text{N}_2}^{P14} = 0.926$$

Sortida del producte final (S11):

$$S11 = 108.89 \text{ kmol/h}$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S11} = 0.9$$

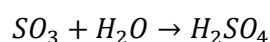
$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S11} = 0.1$$

Entrada d'àcid al subsistema (S8):

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S8} = 0.9$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S8} = 0.1$$

La reacció que s'esdevé a l'absorbidor és:



Es considera un rendiment del 100%.

Per a l'àcid sulfúric, es consideren com a mols inicials els mols que entren al subsistema en el corrent S8. Així com a mols finals els que surten del corrent S11.

Per a l'aigua, es consideren com a mols inicials el corrent W3 més l'aigua continguda en el corrent S8. La quantitat de mols finals corresponen a la quantitat d'aigua que conté S11.

Els mols inicials de  $\text{SO}_3$  corresponen als mols calculats a la quarta etapa del reactor, concretament, 3 kmol/h.

Taula 9: Reacció a l'absorbidor final.

Component	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Denominació	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Rendiment ( $\rho$ )	1	-	-
$\alpha$	-1	-1	+1
A inicial	3	$W3 + 0.1 * S8$	$0.9 * S8$

$$A_3 = S8 * X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S8} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3 / \alpha_1)$$

$$0.9 * S8 - 3 * 1 * (1 / -1) = 98 \text{ kmol/h}$$

$$S8 = 105.56 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = W3 + S8 * X_{\text{H}_2\text{O}}^{S8} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2 / \alpha_1)$$

$$A_2 = S11 * X_{\text{H}_2\text{O}}^{S11}$$

$$W3 + 105.56 * 0.1 - 3 * 1 * (-1 / -1) = (108.89 * 0.1) \text{ kmol/h}$$

$$W3 = 3.33 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.3.4 Càlcul del flux d'àcid a la entrada (S9) i a la sortida (S10) de l'absorbidor final.

Per a calcular el corrent S9, s'ha de considerar la concentració màxima a la que s'arriba a l'absorbidor, en aquest cas es tracta d'òleum al 30% en pes. S'ha de considerar que un cop el corrent d'àcid hagi absorbit tot el triòxid que conté el corrent, la composició serà d'àcid al 100% acompanyat de triòxid, que suposarà el 30% en pes del corrent. Tal i com s'ha realitzat el càlcul de W3, un cop reaccioni el corrent d'òleum amb aigua s'obtindrà àcid al 98% en pes.

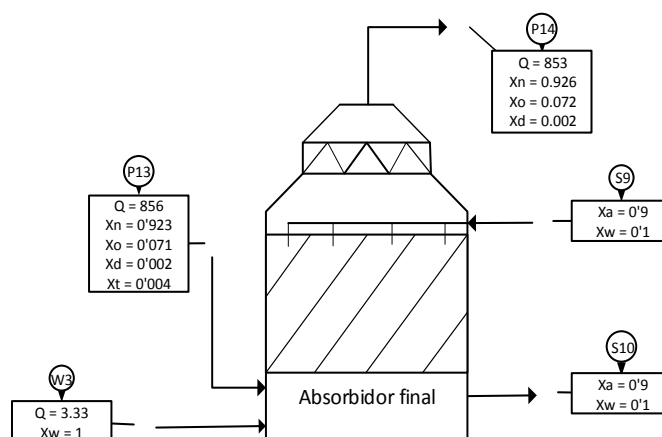


Figura 21: Diagrama de flux de l'absorbidor final.

$$\text{Mols de triòxid} = P13 * X_{SO_3}^{P13} = 856 * 0.004 = 3 \text{ kmol/h}$$

Expressat en concentracions molars, tenim que a l'òleum:

$$X_{H_2SO_4}^{S11} = 0.731$$

$$X_{H_2O}^{S11} = 0.269$$

$$\text{Mols de triòxid} = 0.269 * \dot{O}leum - 0.1 * S9$$

$$\dot{O}leum = S9 + 3$$

$$S9 = \frac{3 - (0.269 * 3)}{0.269 - 0.1} = 13 \text{ kmols/h}$$

Per a calcular S10 es pot utilitzar un balanç global del subsistema format per S9, S10, S8 i S6.

$$S10 + S8 = S9 + S11$$

$$S10 + 105.56 = 13 + 108.89$$

$$S10 = 16.33 \text{ kmols/h}$$

### 5.2.3.5 Càlcul del flux d'àcid a la sortida (S3) i a la entrada (S7) del subsistema del primer absorbidor.

Per a calcular els corrents S3 i S7 es realitza un sistema amb els corrents S1 i S2. S'utilitza un balanç global i un balanç respecte l'àcid. Es considera que les composicions de S3 són iguals

que les de S1, ja que són una bifurcació de la mateixa sortida; així com que les composicions de S7 són les establertes per a l'absorbidor intermedi, on es porta l'àcid al 98% en pes.

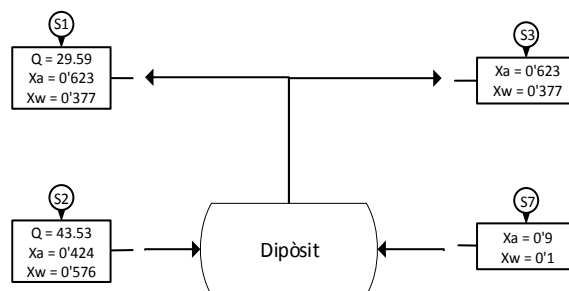


Figura 22: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial.

Es parteix de les següents dades:

Corrent d'àcid (S1) a la entrada del primer absorbidor:

$$S1 = 29.59 \text{ kmol/h}$$

$$X_{H_2SO_4}^{S1} = 0.623$$

$$X_{H_2O}^{S1} = 0.377$$

Corrent d'àcid (S2) a la sortida del primer absorbidor:

$$S2 = 43.53 \text{ kmol/h}$$

$$X_{H_2SO_4}^{S2} = 0.424$$

$$X_{H_2O}^{S2} = 0.576$$

Composicions del corrent S3:

$$X_{H_2SO_4}^{S3} = 0.623$$

$$X_{H_2O}^{S3} = 0.377$$

Composicions del corrent S7:

$$X_{H_2SO_4}^{S7} = 0.9$$

$$X_{H_2O}^{S7} = 0.1$$

Sistema de balanços:

$$\begin{cases} S7 + S2 = S3 + S1 \\ X_{H_2SO_4}^{S7} * S7 + X_{H_2SO_4}^{S2} * S2 = X_{H_2SO_4}^{S3} * S3 + X_{H_2SO_4}^{S1} * S1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S7 + 43.53 = S3 + 29.59 \\ 0.9 * S7 + 0.424 * 43.53 = 0.623 * S3 + 0.623 * 29.59 \end{cases}$$

$$S3 = 45.3 \text{ kmol/h}$$

$$S7 = 31.36 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.3.6 Càlcul del flux d'àcid a la sortida (S6) i del flux d'aigua a la entrada (W2) del subsistema de l'absorbidor intermedi.

Per a calcular el corrent S6 només cal considerar que és el conjunt format per S7 i S8.

$$S7 = 31.36 \text{ kmol/h}$$

$$S8 = 105.56 \text{ kmol/h}$$

$$S6 = S7 + S8 = 31.36 + 105.56 = 136.92 \text{ kmol/h}$$

Per a calcular W2 només cal considerar que conjuntament amb W3 forma W1.

$$W1 = 94.95 \text{ kmol/h}$$

$$W3 = 3.33 \text{ kmol/h}$$

$$W2 = W1 - W3 = 94.95 - 3.33 = 91.62 \text{ kmol/h}$$

### 5.2.3.7 Càlcul del flux d'àcid a la entrada (S4) i a la sortida (S5) de l'absorbidor intermedi.

Per a calcular el corrent S4, s'ha de considerar la concentració màxima a la que s'arriba a l'absorbidor, en aquest cas es tracta d'òleum al 30% en pes. Un cop el corrent d'àcid hagi absorbit tot el triòxid que conté el corrent, la composició serà d'àcid al 100% acompanyat de triòxid, que suposarà el 30% en pes del corrent. A diferència de l'absorbidor final, el corrent S5 és mesclat amb àcid al 90% en pes (S3), així que la concentració serà superior al 98% en pes.

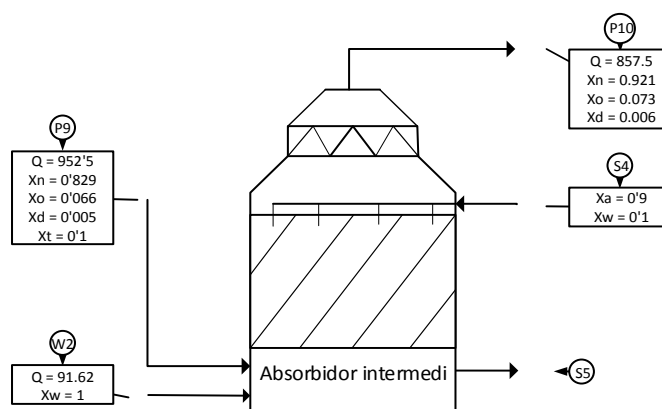


Figura 23: Diagrama de flux de l'absorbidor intermedi.

$$\text{Mols de triòxid} = P9 * X_{SO_3}^{P9} = 952.5 * 0.1 = 95 \text{ kmol/h}$$

Expressat en concentracions molars, tenim que a l'òleum:

$$X_{H_2SO_4}^{S11} = 0.731$$

$$X_{H_2O}^{S11} = 0.269$$



$$\text{Mols de triòxid} = 0.269 * \text{Òleum} - 0.1 * S4$$

$$\text{Òleum} = S4 + 95$$

$$S4 = \frac{95 - (0.269 * 95)}{0.269 - 0.1} = 411.7 \text{ kmols/h}$$

Per a calcular S5 es pot utilitzar un balanç del subsistema format per S4, S5, S6 i S3.

$$\begin{cases} S5 + S3 = S4 + S6 \\ X_{H_2SO_4}^{S5} * S5 + X_{H_2SO_4}^{S3} * S3 = X_{H_2SO_4}^{S4} * S4 + X_{H_2SO_4}^{S6} * S6 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S5 + 45.3 = 411.7 + 136.92 \\ X_{H_2SO_4}^{S5} * S5 + 0.623 * 45.3 = 0.9 * 411.7 + 0.9 * 136.92 \end{cases}$$

$$S5 = 503.32 \text{ kmols/h}$$

$$X_{H_2SO_4}^{S5} = 0.925$$

Cal considerar que S5 es barreja amb S3, el qual es troba al 90% en pes; arribant a una concentració de la barreja del 98% en pes. És per aquest motiu que S5 estarà format per un 92.5% molar d'àcid, essent la resta triòxid.

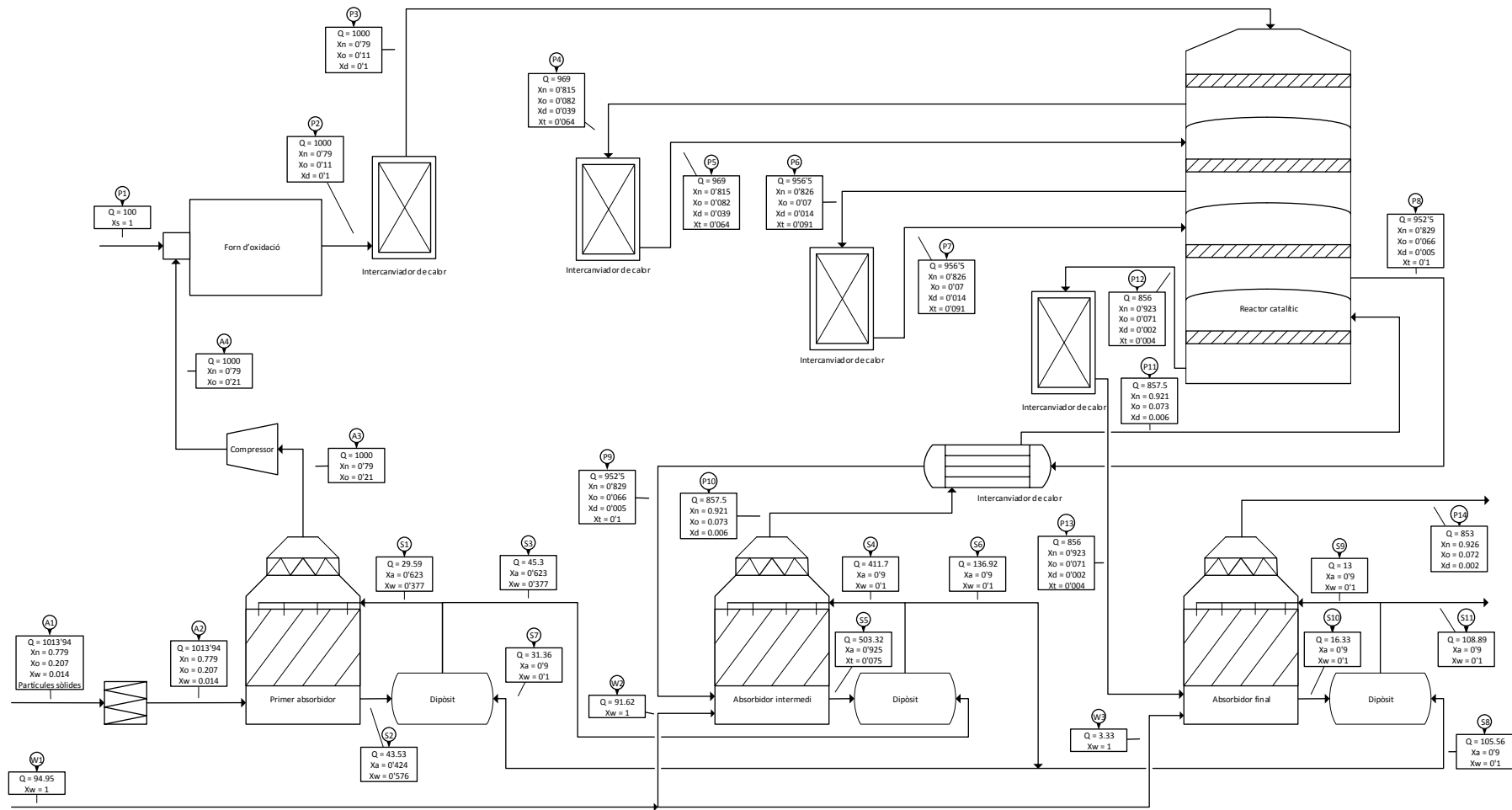


Figura 24: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb tots els corrents identificats.

Amb el balanç màssic del procés s'han quantificat tant els cabals com les composicions dels diferents corrents. Amb aquesta informació es pot procedir a calcular el balanç energètic, que té com a objectiu determinar les variacions d'energia que es produeixen al llarg del procés. Amb el balanç es busca esbrinar si el procés necessitarà que se li aporti energia, o si, en cas contrari, alliberarà energia a la que es pugui realitzar un aprofitament.

Abans de procedir amb el càlcul cal comprendre les suposicions que s'han considerat per al procés.

Un cop s'analitza el procés des del punt de vista energètic, es determina que cal afegir equips al procés. Per una part caldrà afegir intercanviadors de calor per tal de aportar o dissipar calor en diferents punts, com per exemple en els absorbidors o en els tractaments del sofre elemental o del sulfúric que abandona el procés com a producte final. Caldrà comprimir també el corrent d'aire abans de que passi per l'absorbidor. Degut a les característiques dels compressors escollits com a exemple, s'obté que la funció de filtrar l'aire serà realitzada a la primera compressió.

En conseqüència, en el cas dels compressors, la seva funció és, com ja s'ha esmentat anteriorment, la d'aportar energia als corrents gasosos en forma de pressió; de forma que puguin superar les pèrdues de càrrega del procés. Es procedeix amb la compressió en dos punts diferents. Un en el punt on es capta l'aire atmosfèric que s'utilitza en el procés, per tal de superar la pèrdua de càrrega del primer absorbidor; i un altre abans del forn d'oxidació, de forma que assegurem que l'aire formi una bona mescla amb el sofre dispersat en el cremador.

S'ha considerat que a la primera compressió es porta l'aire a 1.3 bars. Aquesta pressió aplicada es dedica exclusivament a la pèrdua de càrrega de l'absorbidor. No s'ha pogut quantificar el valor ja que la pèrdua de càrrega depèn de la velocitat del gas i la secció de l'absorbidor, valors que no es poden saber sense fixar les condicions de dimensionament de l'equip en concret. Ja que s'ha trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002) que a la entrada del forn d'oxidació l'aire entra a 1.4 bars, s'ha considerat un absorbidor amb una pèrdua de càrrega que porta el gas de 1.3 bars a 1 atmosfera.

Per a les calors generades, tant en la dilució produïda en l'absorbidor inicial com en la mescla de corrents d'àcid en el dipòsit adjacent; s'utilitza el següent gràfic, trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002).

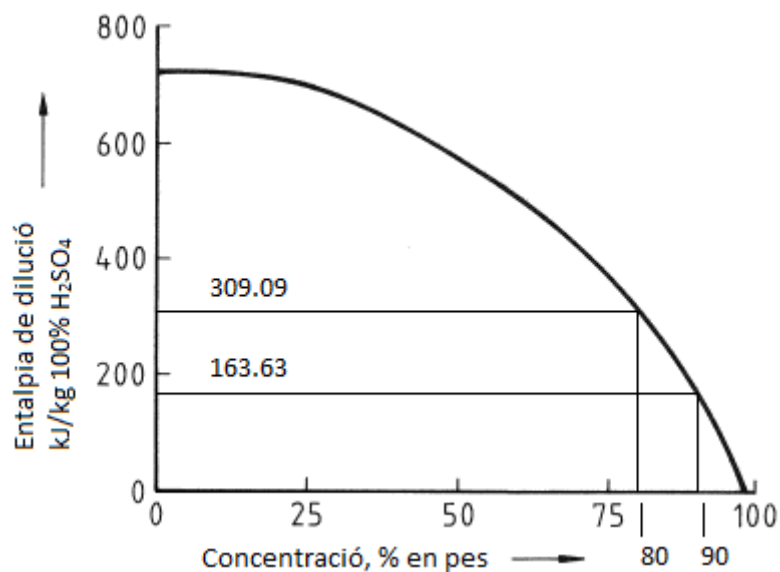


Figura 25: Entalpies corresponents a la dilució partint d'àcid sulfúric al 98% en pes (Ullmann's, 2002).

Com es pot observar, per a fixar la calor de dilució que pateix l'àcid al passar del 90% al 80% en pes; caldrà considerar les calors per separat per diluir-lo del 98% al 90% en pes, així com la de diluir-lo del 98% al 80% en pes.

Degut a la informació trobada a la bibliografia (Ullmann's, 2002), es poden fixar les següents temperatures de treball.

A l'absorbidor inicial l'àcid (S1) entra a 55 ° C.

Al forn d'oxidació el sofre (P1) entra a 140 ° C i l'aire (A4) entra a 80 ° C.

Les temperatures de treball del reactor catalític venen fixades per la Figura 9.

En l'absorbidor intermedi, el corrent de gasos (P9) entra a 200 ° C; el corrent de gasos (P10) surt a 75 ° C, valor pròxim a la temperatura d'entrada de l'àcid (S4), de 70 ° C. Degut a l'emplaçament dels intercanviadors, la temperatura de molts dels corrents d'àcid serà també de 70 ° C, com es pot observar a la Figura 25.

L'absorbidor final divergeix de l'intermedi en la temperatura del corrent de gasos (P13) que entra a 160 ° C.

Totes aquestes consideracions es poden observar en el següent diagrama de flux, on s'han representat totes les dades obtingudes en el balanç màssic, i de les que parteix es parteix per a efectuar el balanç energètic.

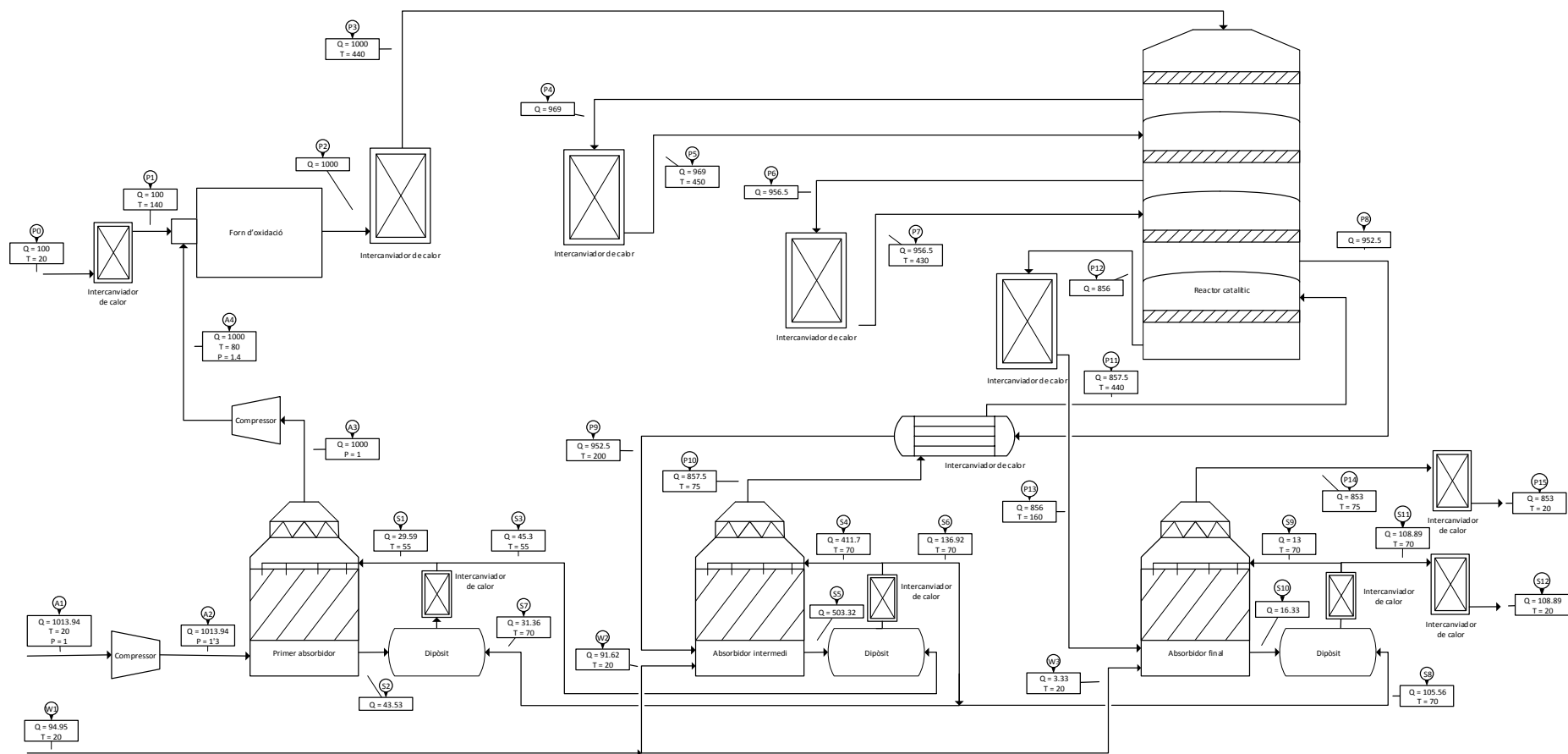


Figura 26: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les dades utilitzades per al balanç energètic.

## 5.2.4 Balanç energètic del procés a partir de sofre elemental. Obtenció de l'àcid sulfúric.

### 5.2.4.1 Condicionament del corrent de sofre elemental (P1).

Com ja s'ha esmentat, el sofre introduït al forn d'oxidació s'escalfa fins a 140 °C per tal de portar-lo a la seva mínima viscositat. Com que s'han considerat les temperatures dels diferents corrents inicials, tant d'aigua com d'aire, a 20 °C; es procedeix a calcular la calor necessària per portar el corrent de sofre elemental P1 de aquesta suposada temperatura ambient fins a la temperatura de treball.

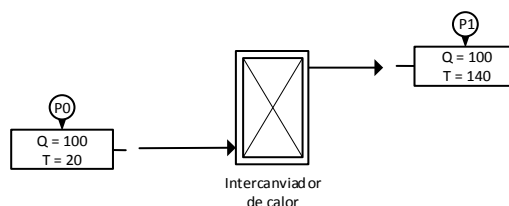


Figura 27: Diagrama de flux de l'intercanviador de calor per al sofre sòlid.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Sofre elemental en estat sòlid (P0):

P0 = 100 kmol/h de sofre purificat.

$T_{P0} = 20\text{ }^{\circ}\text{C} = 293\text{ K}$

Sofre elemental en estat líquid (P1):

P1 = 100 kmol/h

$T_{P1} = 140\text{ }^{\circ}\text{C} = 413\text{ K}$

La calor necessària que cal aportar al sofre serà la diferència entre els increments d'entalpia dels dos corrents en funció a una mateixa temperatura de referència, 25 °C.

$$\Delta H_{P0} = m * C_p * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P0 s'utilitza la fórmula per al sofre ròmbic (Shuai,X, Meisen,A.). Cal considerar els canvis d'unitats.

$$C_p = -1.668 * 10^{-2} + 5.556 * 10^{-3} * T - 1.56 * 10^{-5} * T^2 + 1.704 * 10^{-8} * T^3$$

$$C_p = -1.668 * 10^{-2} + 5.556 * 10^{-3} * 293 - 1.56 * 10^{-5} * 293^2 + 1.704 * 10^{-8} * 293^3$$

$$C_p = 0.7 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{32 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 5.36 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{P0} = 100 * 5.36 * (293 - 298) = -2679.17 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{P1} = m * C_p * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P1 s'utilitza la fórmula per al sofre líquid (Shuai.X, Meisen,A.). Cal considerar el canvi d'unitats.

$$Cp = 3.636 * 10^7 * e^{1.925*(T-440.4)} + 2.564 * 10^{-3} * T$$

$$Cp = 3.636 * 10^7 * e^{1.925*(413-440.4)} + 2.564 * 10^{-3} * 413$$

$$Cp = 1.06 \left( \frac{kJ}{kg * K} \right) * \frac{1 kcal}{4.184 kJ} * \frac{32 kg}{1 kmol} = 8.1 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{P1} = 100 * 8.1 * (413 - 298) = 93137.42 kcal/h$$

$$Calor\ necessària = 93137.42 - (-2679.17) = 95816.59 kcal/h$$

$$Calor\ aportada\ en\ el\ condicionament\ del\ sofre\ elemental = 95816.59 kcal/h$$

#### 5.2.4.2 Càlcul del volum del flux d'aire (A1).

Per a conèixer el cabal volumètric del corrent A1 s'utilitza el volum específic de l'aire. El valor del qual dependrà de les condicions en què es trobi. En el cas d'A1, es tracta d'aire a 20°C amb un 60% d'humitat relativa a 1 atmosfera de pressió. Mitjançant càlculs psicomètrics, s'obté el valor del volum específic.

$$Ve_{A1} = 0.841 m^3/kg$$

$$Q_{volumètric} = Ve_{A1} * \sum Q_{molar} * Matòmica$$

$$Q_{volumètric} = 0.841 m^3/kg$$

$$* ((790 kmols N_2 * 28 kg/kmol) + (210 kmols O_2 * 32 kg/kmol) + (13.94 kmols H_2O * 18 kg/kmol)) = 24472.33 m^3aire$$

#### 5.2.4.3 Càlcul de la temperatura del flux d'aire que s'introdueix a l'absorbidor (A2), i que s'assoleix al comprimir el flux d'aire (A1).

Al comprimir el corrent A1, la temperatura de l'aire augmenta degut a l'increment de pressió aportat. Per a calcular la temperatura de sortida del compressor, s'utilitza la següent fórmula trobada a la bibliografia (Smith, Van Ness i Abbott):

$$T_d = T_a * (Re)^{\frac{\tau-1}{\tau}}$$

On:

T<sub>d</sub> = Temperatura de descàrrega (K)

T<sub>a</sub> = Temperatura d'admissió (K)

Re = Relació de compressió = Pressió de descàrrega / Pressió d'admissió

τ = Exponent adiabàtic de l'aire = 1.41

Per a realitzar els càlculs es parteix de les següents dades dels corrents:

Corrent d'aire (A1):

$$T_{A1} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$P_{A1} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$$

Corrent d'aire (A2):

$$P_{A2} = 1.3 \text{ bar}$$

$$T_d = T_a * (Re)^{\frac{\tau-1}{\tau}}$$

$$T_d = 293 * \left(\frac{1.3}{1.013}\right)^{\frac{1.41-1}{1.41}}$$

$$T_d = 215.04 \text{ K} = 42.04^{\circ}\text{C}$$

#### 5.2.4.4 Dimensionament de la primera compressió.

Per a poder establir el nombre de compressors necessaris per a comprimir el corrent A1, cal calcular primer el cabal volumètric del corrent A2; ja que en els compressors escollits es fixa el consum en funció a l'aire subministrat a les condicions de treball.

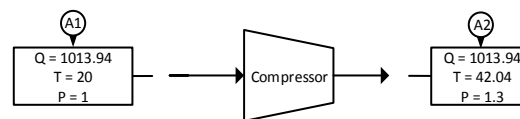


Figura 28: Diagrama de flux de la primera compressió.

Per a conèixer el cabal volumètric del corrent A2 s'utilitza el volum específic de l'aire. El valor del qual dependrà de les condicions en què es trobi. En el cas d'A2, es tracta d'aire a 42.04 °C i 1.3 bars de pressió, que manté el valor d'humitat absoluta d'A1. La humitat absoluta, tal i com s'ha establert en el balanç màssic, és de 0.0087 kg H<sub>2</sub>O/kg aire sec. Mitjançant càlculs psicomètrics, s'obté el valor del volum específic.

$$Ve_{A2} = 0.705 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$Q_{\text{volumètric}} = Ve_{A2} * \sum Q_{\text{molar}} * \text{Matòmica}$$

$$Q_{\text{volumètric}} = 0.705 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$* ((790 \text{ kmols } N_2 * 28 \text{ kg/kmol}) + (210 \text{ kmols } O_2 * 32 \text{ kg/kmol}) + (13.94 \text{ kmols } H_2O * 18 \text{ kg/kmol})) = 20500.31 \text{ m}^3 \text{ aire}$$



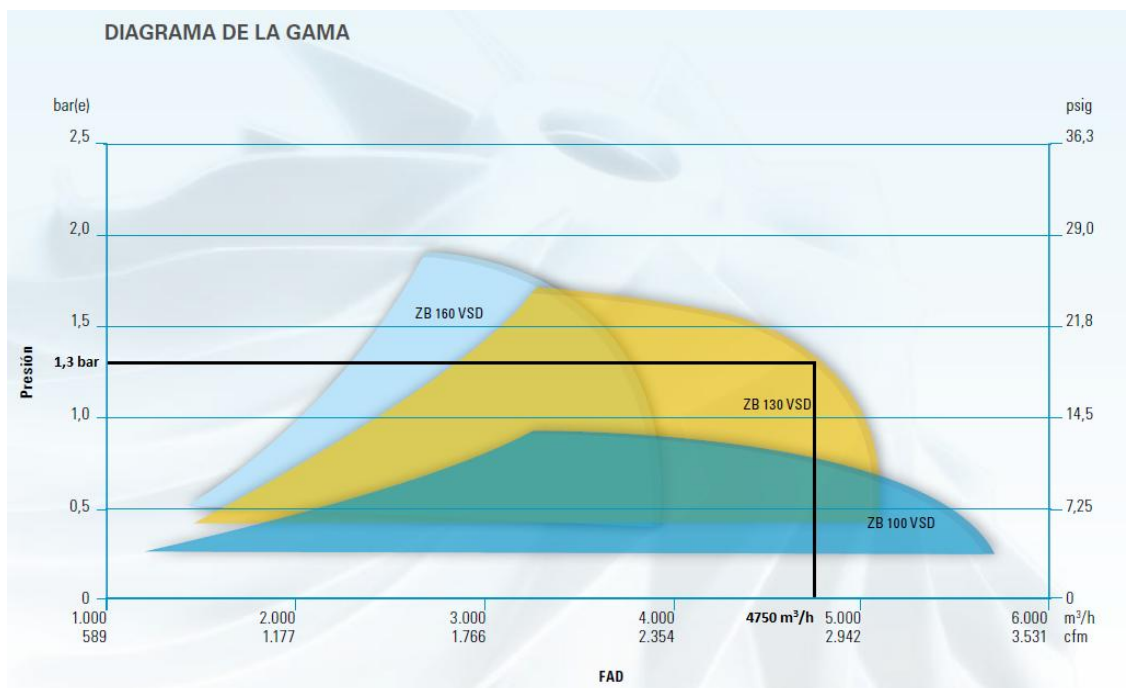


Figura 29: Representació gràfica del cabal volumètric màxim aportat a 1.3 bars.

Per al dimensionament s'ha escollit un compressor d'aire centrífug amb accionament de velocitat variable, model ZB 100-160 VSD; de la casa Atlas Copco.

Treballant a 1.3 bars, el compressor que ens proporciona més cabal volumètric és el model ZB 130 VSD. Concretament, el cabal màxim que pot proporcionar correspon a 4750 m³/h. Treballant a aquestes condicions, si el compressor té una potència de 130 kW, al haver de comprimir 4750 m³/h, llavors el seu consum serà de 130kWh.

Si s'utilitzen 5 compressors d'aquest model en paral·lel, cada compressor haurà de subministrar 4100.06 m³/h. Es considera que el consum de 130 kWh es correspon a el subministrament del cabal màxim, per tant, al subministrar un cabal inferior també es reduirà el consum proporcionalment.

Cal considerar que per a subministrar diferents pressions el compressor treballa durant temps diferents, però comprimint l'aire al mateix ritme quan funciona. Si s'observa la forma corbada que presenta el gràfic per als cabals màxims, s'observa com a mesura que augmenta la pressió proporcionada es necessita més temps de compressió. És per aquest motiu que, a les pressions més baixes que dona un compressor, la disminució del cabal proporcionat no és tan elevada com a les pressions mes altes.

Aleshores, si considerem la relació proporcional entre el cabal i el consum, es pot establir que per al cabal establert per a A2 li correspon un consum de:

$$\frac{130 \text{ kWh}}{4750 \text{ m}^3/\text{h}} = \frac{\text{Consum}}{4100.06 \text{ m}^3/\text{h}}$$

$$\text{Consum} = 112.21 \text{ kWh}$$

Considerant que es col·loquen 5 compressors en paral·lel, el consum total a la primera compressió és de 561.06 kWh.

#### 5.2.4.5 Temperatura del corrent de gasos abans de la segona compressió (A3).

Seguint la informació trobada a la bibliografia (Ullmann's, 2002), s'ha establert la temperatura del corrent A4 al entrar al forn d'oxidació com a 80°C. Utilitzant la fórmula trobada a la bibliografia (Smith, Van Ness i Abbott), es pot establir la temperatura d'admissió a la segona compressió, que correspondrà a la temperatura del corrent A3:

$$T_d = T_a * (Re)^{\frac{\tau-1}{\tau}}$$

On:

$T_d$  = Temperatura de descàrrega (K)

$T_a$  = Temperatura d'admissió (K)

Re = Relació de compressió = Pressió de descàrrega / Pressió d'admissió

$\tau$  = Exponent adiabàtic de l'aire = 1.41

Es considera que l'augment de pressió aportat al corrent d'aire en la primera compressió s'utilitza únicament per a contrarestar la pèrdua de càrrega de l'absorbidor. Per tant, la pressió del corrent A3 és 1 atmosfera.

Per a realitzar els càlculs es parteix de les següents dades dels corrents:

Corrent d'aire (A3):

$P_{A3} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$

Corrent d'aire (A4):

$T_{A4} = 80 \text{ °C} = 353 \text{ K}$

$P_{A2} = 1.4 \text{ bar}$

$$T_d = T_a * (Re)^{\frac{\tau-1}{\tau}}$$

$$353 = T_a * \left(\frac{1.4}{1.013}\right)^{\frac{1.41-1}{1.41}}$$

$$T_a = 321.3 \text{ K} = 48.3 \text{ °C}$$

#### 5.2.4.6 Dimensionament de la segona compressió.

Per a poder establir el nombre de compressors necessaris per a comprimir el corrent A3, cal calcular primer el cabal volumètric del corrent A4; ja que en els compressors escollits es fixa el consum en funció a l'aire subministrat a les condicions de treball.

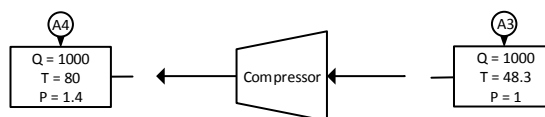


Figura 30: Diagrama de flux de la segona compressió.

Per a conèixer el cabal volumètric del corrent A4 s'utilitza el volum específic de l'aire. El valor del qual dependrà de les condicions en què es trobi. En el cas d'A4, es tracta d'aire a 80 °C i 1.4 bars de pressió, sense presència d'aigua. Mitjançant càlculs psicomètrics, s'obté el valor del volum específic.

$$Ve_{A4} = 0.658 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$Q_{\text{volumètric}} = Ve_{A4} * \sum Q_{\text{molar}} * \text{Matòmica}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{volumètric}} &= 0.658 \text{ m}^3/\text{kg} \\ &* ((790 \text{ kmols } N_2 * 28 \text{ kg/kmol}) + (210 \text{ kmols } O_2 * 32 \text{ kg/kmol})) \\ &= 18977.76 \text{ m}^3 \text{ aire} \end{aligned}$$

Per al dimensionament s'ha escollit un compressor d'aire centrífug amb accionament de velocitat variable, model ZB 100-160 VSD; de la casa Atlas Copco.

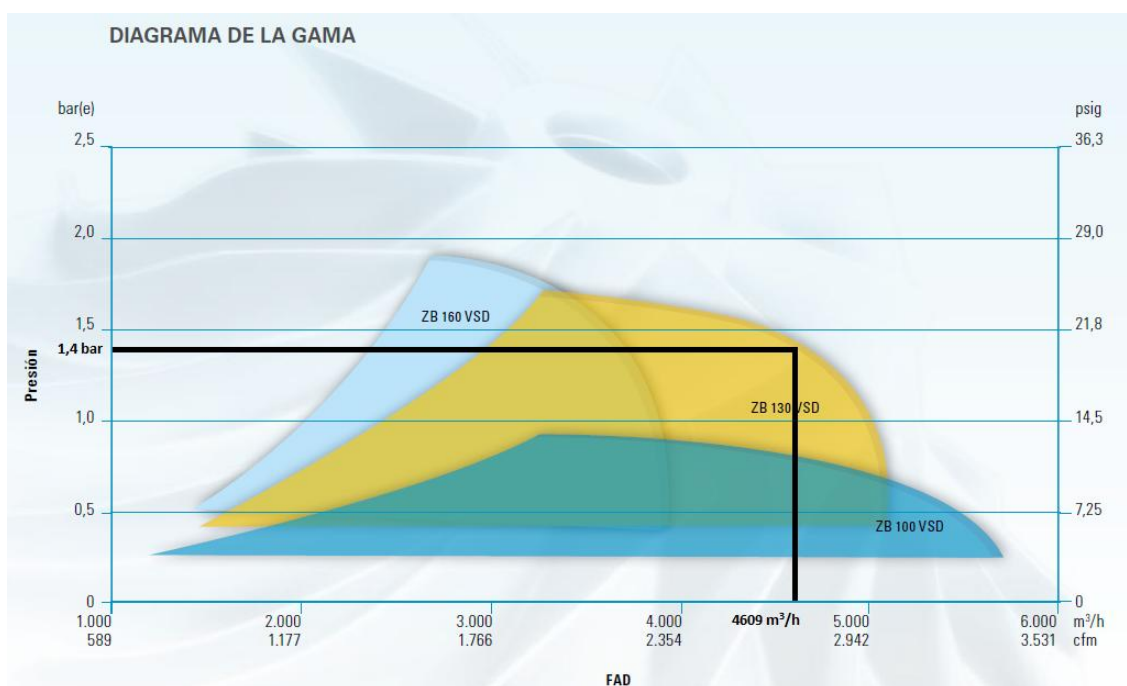


Figura 31: Representació gràfica del cabal volumètric màxim aportat a 1.4 bars.

Treballant a 1.4 bars, el compressor que ens proporciona més cabal volumètric és el model ZB 130 VSD. Concretament, el cabal màxim que pot proporcionar correspon a 4609 m³/h. Treballant a aquestes condicions, si el compressor té una potència de 130 kW, al haver de comprimir 4609 m³/h, llavors el seu consum serà de 130kWh.

Si s'utilitzen 5 compressors d'aquest model en paral·lel, cada compressor haurà de subministrar 3795.55 m³/h. Es considera que el consum de 130 kWh es correspon a el

subministrament del cabal màxim, per tant, al subministrar un cabal inferior també es reduirà el consum proporcionalment.

Cal considerar que per a subministrar diferents pressions el compressor treballa durant temps diferents, però donant el mateix servei quan es troba en funcionament. Si s'observa la forma corbada que presenta el gràfic per als cabals màxims, s'observa com a mesura que augmenta la pressió proporcionada es necessita més temps de compressió. És per aquest motiu que, a les pressions més baixes que dona un compressor, la disminució del cabal proporcionat no és tan elevada com a les pressions mes altes.

Aleshores, si considerem la relació proporcional entre el cabal i el consum, es pot establir que per al cabal establert per a A2 li correspon un consum de:

$$\frac{130 \text{ kWh}}{4609 \text{ m}^3/\text{h}} = \frac{\text{Consum}}{3795.55 \text{ m}^3/\text{h}}$$

$$\text{Consum} = 107.06 \text{ kWh}$$

Considerant que es col·loquen 5 compressors en paral·lel, el consum total a la primera compressió és de 535.28 kWh.

Per a poder aplicar la energia consumida per els compressors a el balanç energètic global, es realitza un canvi d'unitats per passar els consums a kcal/h.

$$\text{Consum total} = 561.06 + 535.28 = 1096.34 \text{ kWh}$$

Considerant que el consum està referit a una hora:

$$\frac{1096.34 \text{ kWh}}{1 \text{ h}} * \frac{859.85 \text{ kcal}}{\text{kWh}} = 942689.4 \text{ kcal/h}$$

<p><i>Energia aportada per a realitzar les compressions dels corrents d'aire</i>  <i>= 942689.4 kcal/h</i></p>
--

#### 5.2.4.7 Balanç de l'absorbidor inicial.

En l'absorbidor inicial, el corrent d'àcid S1 es dilueix absorbint l'aigua present en el corrent d'aire A2. La reducció de concentració que presenta l'àcid implica una generació de calor, la qual es quantificarà en el següent balanç.

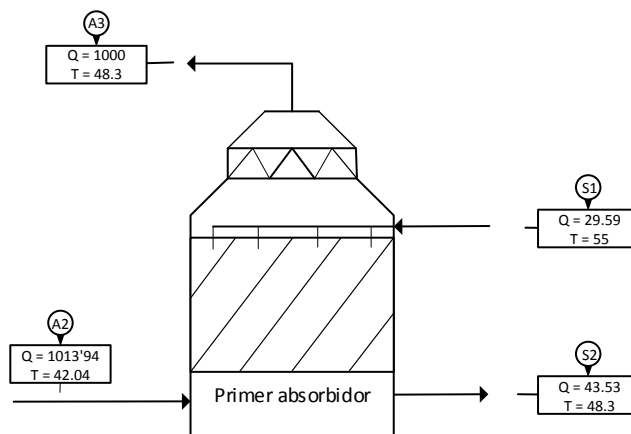


Figura 32: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'aire (A2):

$$A_2 = 1013.94 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A_2} = 42.04 \text{ }^\circ\text{C} = 315.04 \text{ K}$$

Corrent d'aire (A3):

$$A_3 = 1000 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A_3} = 48.3 \text{ }^\circ\text{C} = 321.3 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S1):

$$S_1 = 29.59 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S_1} = 55 \text{ }^\circ\text{C} = 328 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S2):

$$S_2 = 43.53 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S_2} = 48.3 \text{ }^\circ\text{C} = 321.3 \text{ K}$$

Per a conèixer quanta calor es pot aprofitar es realitza un balanç per l'absorbidor.

$$\Delta H_{A_2} + \Delta H_{S_1} + G = \Delta H_{A_3} + \Delta H_{S_2} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{A_2} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A2 s'utilitza la fórmula per als components de A2 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 315.04 - 1.005 * 10^{-6} * 315.04^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.01 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 315.04 - 6.9 * 10^{-8} * 315.04^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.89 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 315.04 + 4.59 * 10^{-8} * 315.04^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.97 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{A_2} &= ((210 * 7.01) + (790 * 6.89) + (13.94 * 7.97)) * (315.04 - 298) \\ &= 120990.67 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{A_3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A3 s'utilitza la fórmula per als components de A3 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 321.3 - 1.005 * 10^{-6} * 321.3^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.11 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 321.3 - 6.9 * 10^{-8} * 321.3^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.94 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{A3} = ((210 * 7.11) + (790 * 6.94)) * (321.3 - 298) = 163179.68 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S1} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S1 s'utilitza la fórmula per als components de S1 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 328$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.464 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.44 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S1} = ((18.43 * 45.44) + (11.15 * 18)) * (328 - 298) = 31150.77 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S2} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S2 s'utilitza la fórmula per als components de S2 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 321.3$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.461 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.19 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S2} = ((18.43 * 45.19) + (25.09 * 18)) * (321.3 - 298) = 29936.39 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de hidratació de l'àcid sulfúric (Segons Figura 25).

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 \text{ kJ/Kg } H_2SO_4$$

$$\Delta H_{80\%} = 309.09 \text{ kJ/Kg H}_2\text{SO}_4$$

$$\Delta H_{90\% \text{ a } 80\%} = \Delta H_{80\%} - \Delta H_{90\%} = 309.09 - 163.64 = 145.45 \text{ kJ/kg H}_2\text{SO}_4$$

$$145.45 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{Kg H}_2\text{SO}_4} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 3406.92 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol H}_2\text{SO}_4} \right)$$

$$G = \Delta H_{90\% \text{ a } 80\%} * \text{Kmols H}_2\text{SO}_4$$

$$G = 3406.92 * 18.43 = 62806.351 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la energia recuperable.

$$\Delta H_{A2} + \Delta H_{S1} + G = \Delta H_{A3} + \Delta H_{S2} + \Delta H_{rec}$$

$$120990.67 + 31150.77 + 62806.351 = 163179.68 + 29936.39 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor inicial} = 21831.72 \text{ Kcal/h}$$

#### 5.2.4.8 Balanç del dipòsit corresponent a l'absorbidor inicial.

En el dipòsit adjacent al absorbidor inicial es mesclen el corrent S2 diluït amb el corrent S7 concentrat. Es considera que la energia despesa per l'àcid concentrat al hidratar-se amb una molècula d'aigua és equivalent a la que absorbeix l'àcid diluït al deshidratar-se d'una molècula d'aigua. Per a quantificar aquesta calor recuperable es realitza un balanç per al dipòsit de l'absorbidor inicial.

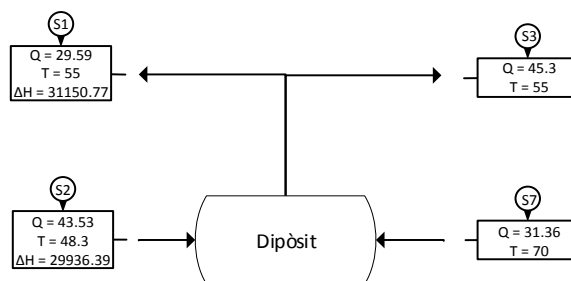


Figura 33: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'àcid (S1):

$$S1 = 29.59 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S1} = 55 \text{ }^\circ\text{C} = 328 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S1} = 31150.77 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S2):

$$S2 = 43.53 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S2} = 48.3 \text{ }^\circ\text{C} = 321.3 \text{ K}$$



$$\Delta H_{S2} = 29936.39 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S3):

$$S3 = 45.3 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S3} = 55^\circ \text{ C} = 328 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S7):

$$S7 = 31.36 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S7} = 70^\circ \text{ C} = 343 \text{ K}$$

Per a quantificar la calor recuperable es realitza un balanç per al dipòsit.

$$\Delta H_{S2} + \Delta H_{S7} + G = \Delta H_{S1} + \Delta H_{S3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{S3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S3 s'utilitza la fórmula per als components de S3 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 328$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.46 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.44 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S3} = ((28.23 * 45.44) + (17.08 * 18)) * (328 - 298) = 47698.42 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S7} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S7 s'utilitza la fórmula per als components de S7 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.47 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{98 kg}{1 kmol} = 45.99 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{S7} = ((28.23 * 45.99) + (3.14 * 18)) * (343 - 298) = 60966.68 kcal/h$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de hidratació de l'àcid sulfúric (Segons Figura 25). Es diferencia la generació del corrent S7 de la energia absorbida per el corrent S2.

Considerant que el corrent S7 passa del 98% en pes al 90% en pes:

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 kJ/Kg H_2SO_4$$

$$163.64 \left( \frac{kJ}{kg H_2SO_4} \right) * \frac{1 kcal}{4.184 kJ} * \frac{98 kg}{1 kmol} = 3832.78 \left( \frac{kcal}{kmol H_2SO_4} \right)$$

$$G1 = \Delta H_{90\%} * kmols H_2SO_4$$

$$G1 = 3832.78 * 28.23 = 108192.01 kcal/h$$

Considerant que el corrent S2 passa del 80% en pes al 90% en pes (Segons Figura 25):

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 kJ/Kg H_2SO_4$$

$$\Delta H_{80\%} = 309.09 kJ/Kg H_2SO_4$$

$$\Delta H_{80\% \text{ a } 90\%} = \Delta H_{90\%} - \Delta H_{80\%} = 163.64 - 309.09 = -145.45 kJ/kg H_2SO_4$$

$$-145.45 \left( \frac{kJ}{kg H_2SO_4} \right) * \frac{1 kcal}{4.184 kJ} * \frac{98 kg}{1 kmol} = -3406.92 \left( \frac{kcal}{kmol H_2SO_4} \right)$$

$$G2 = \Delta H_{80\% \text{ a } 90\%} * Kmols H_2SO_4$$

$$G2 = (-3406.92) * 18.43 = -62806.351 Kcal/h$$

$$G = G1 + G2 = 108192.01 + (-62806.351)$$

$$G = 45386.62 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a calcular la calor recuperable.

$$\Delta H_{S2} + \Delta H_{S7} + G = \Delta H_{S1} + \Delta H_{S3} + \Delta H_{rec}$$

$$29936.39 + 60966.68 + 45386.62 = 31150.77 + 47698.42 + \Delta H_{rec}$$

$Calor recuperada al dipòsit de l'absorbidor inicial = 57440.5 Kcal/h$
--

### 5.2.4.9 Balanç del forn d'oxidació.

En el forn d'oxidació es produeix la reacció del sofre que forma el corrent P1 amb una part de l'oxigen d'A4. Aquesta reacció és exotèrmica i és la que determinarà la temperatura del corrent P2.

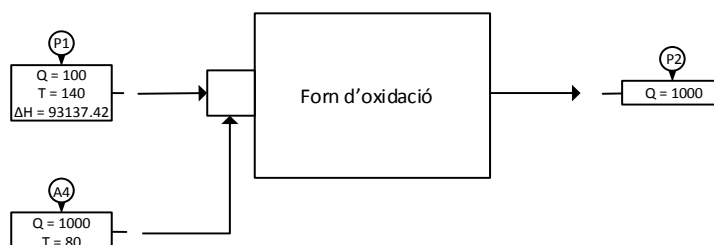


Figura 34: Diagrama de flux del forn d'oxidació.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de sofre (P1):

$$P1 = 100 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P1} = 140 \text{ }^\circ\text{C} = 413 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P1} = 93137.42 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'aire (A4):

$$A4 = 1000 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A4} = 80 \text{ }^\circ\text{C} = 353 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P2):

$$P2 = 1000 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P2 es realitza un balanç en el forn d'oxidació.

$$\Delta H_{P1} + \Delta H_{A4} + G = \Delta H_{P2}$$

$$\Delta H_{A4} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A4 s'utilitza la fórmula per als components de A4 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 353 - 1.005 * 10^{-6} * 353^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.11 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

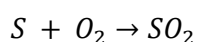
$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.9 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 \cdot 10^{-3} \cdot 353 - 6.9 \cdot 10^{-8} \cdot 353^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.94 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{A4} = ((210 \cdot 7.11) + (790 \cdot 6.94)) \cdot (353 - 298) = 389059.49 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, el fet que els reactius siguin tots elements purs fa que la calor de reacció sigui igual a la calor de formació del diòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{f_{SO_2}}^0 = -296.9 \text{ kJ/mol } SO_2$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -296.9 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol } SO_2} \right) \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} \cdot \frac{1000 \text{ mols}}{1 \text{ kmol}} = -70960.8 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_2} \right)$$

Considerant que es formen 100 kmols/h de  $SO_2$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} \cdot \text{Kmol } SO_2$$

$$G = -(-70960.8) \cdot 100 = 7096080.3 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P2.

$$\Delta H_{P1} + \Delta H_{A4} + G = \Delta H_{P2}$$

$$93137.42 + 389059.49 + 7096080.3 = \Delta H_{P2}$$

$$\Delta H_{P2} = 7578277.22 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P2, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 10: Càlcul de temperatura al forn d'oxidació.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P2	SO2	906,52	1179,52	13,4735266	100	1187718,31
906,521134	O2	906,52	1179,52	8,45431607	110	819791,357
	N2	906,52	1179,52	7,99935583	790	5570757,8

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.2.4.10 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida del forn.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P3, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de la primera etapa (Segons Figura 10).

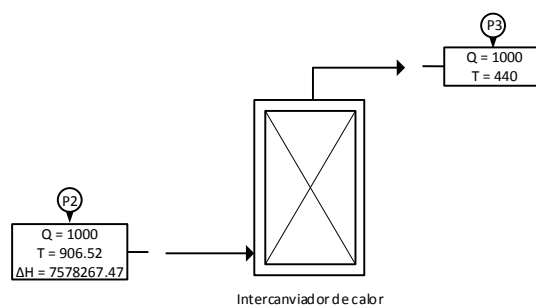


Figura 35: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida del forn.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P2):

$$P2 = 1000 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P2} = 906.52 \text{ } ^\circ\text{C} = 1179.52 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P2} = 7578277.22 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P3):

$$P3 = 1000 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P3} = 440 \text{ } ^\circ\text{C} = 713 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P2} = \Delta H_{P3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P3 s'utilitza la fórmula per als components de P3 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 713 - 3.794 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.15 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 713 - 1.005 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.86 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 713 - 6.9 * 10^{-8} * 713^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.41 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P_3} &= ((100 * 12.15) + (110 * 7.86) + (790 * 7.41)) * (713 - 298) \\ &= 3293479.95 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P_2} = \Delta H_{P_3} + \Delta H_{rec}$$

$$7578277.22 = 3293479.95 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'intercanviador del forn d'oxidació} = 4284787.52 \text{ kcal/h}$$

#### 5.2.4.11 Balanç de la primera etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P4. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la primera etapa.

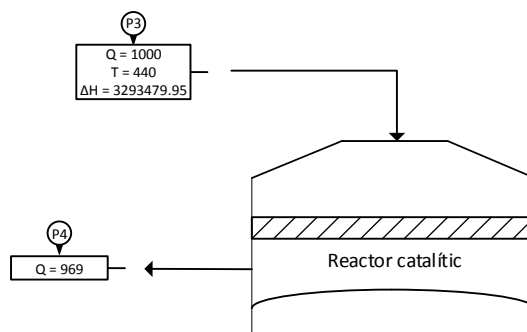


Figura 36: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P3):

$$P_3 = 1000 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_3} = 440^\circ \text{C} = 713 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_3} = 3293479.95 \text{ Kcal/h}$$

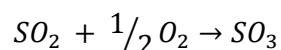
Corrent de gasos (P4):

$$P_4 = 969 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P4 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P_3} + G = \Delta H_{P_4}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^o - \Delta H_{fSO_2}^o = -395.18 - (-296.9) = -98.28 \text{ kJ/mol } SO_3$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -98.28 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol } SO_3} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{1000 \text{ mols}}{1 \text{ kmol}} = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 62 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 62 = 1456348 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P4.

$$\Delta H_{P3} + G = \Delta H_{P4}$$

$$3293479.95 + 1456348 = \Delta H_{P4}$$

$$\Delta H_{P4} = 4749827.9 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P4, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 11: Càlcul de temperatura a la primera etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P4	SO2	595,76	868,76	12,7777891	38	277135,934
595,767944	O2	595,76	868,76	8,10984526	79	365673,247
	SO3	595,76	868,76	19,070936	62	674865,5
	N2	595,76	868,76	7,61163031	790	3432087,15

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.2.4.12 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la primera etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P5, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de la segona etapa (Segons Figura 10).

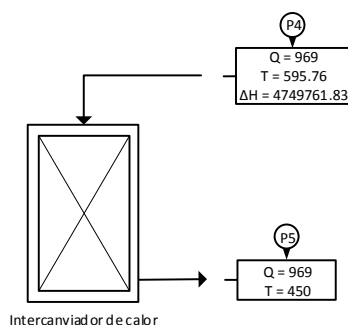


Figura 37: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la primera etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P4):

$$P4 = 969 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P4} = 595.76 \text{ } ^\circ\text{C} = 868.76 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P4} = 4749827.9 \text{ Kcal/h}$$



Corrent de gasos (P5):

$$P5 = 969 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P5} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C} = 723 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P4} = \Delta H_{P5} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P5} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P5 s'utilitza la fórmula per als components de P5 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 723 - 3.794 * 10^{-6} * 723^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 12.2 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 723 - 1.005 * 10^{-6} * 723^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.88 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_3}} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_3}} = 7.454 + 0.02 * 723 - 6.628 * 10^{-6} * 723^2$$

$$C_{p_{SO_3}} = 17.82 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 723 - 6.9 * 10^{-8} * 723^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 7.43 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P5} &= ((38 * 12.19) + (79 * 7.88) + (62 * 17.82) + (790 * 7.41)) * (723 - 298) \\ &= 3424201.5 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P4} = \Delta H_{P5} + \Delta H_{rec}$$

$$4749827.9 = 3424201.5 + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador de la primera etapa del reactor catalític} \\ = 1325560.3 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

### 5.2.4.13 Balanç de la segona etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P6. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la segona etapa.

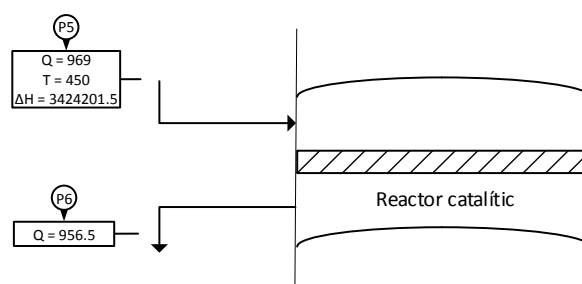


Figura 38: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P5):

$$P5 = 969 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P4} = 595.76^\circ \text{ C} = 868.76 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P5} = 3424201.5 \text{ Kcal/h}$$

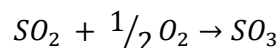
Corrent de gasos (P6):

$$P6 = 956.5 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P6 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P5} + G = \Delta H_{P6}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{f\text{SO}_3}^{\circ} - \Delta H_{f\text{SO}_2}^{\circ} = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol SO}_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 25 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 25 = 587237.09 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P6.

$$\Delta H_{P5} + G = \Delta H_{P6}$$

$$3424201.5 + 587237.09 = \Delta H_{P6}$$

$$\Delta H_{P6} = 4011444.6 Kcal/h$$

Per a calcular la temperatura de P6, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 12: Càlcul de temperatura a la segona etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	$\Delta H$
P6	SO2	512,83	785,83	12,4682541	13	79071,049
512,82927	O2	512,83	785,83	7,98510718	66,5	259042,426
	SO3	512,83	785,83	18,3939471	87	780661,371
	N2	512,83	785,83	7,50590838	790	2892669,76

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.2.4.14 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la segona etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P7, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de la tercera etapa (Segons Figura 10).

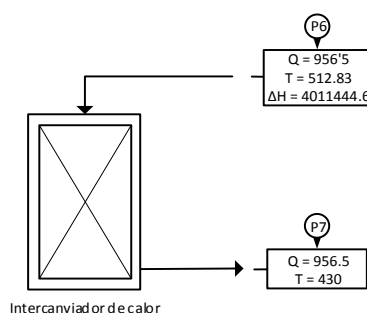


Figura 39: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la segona etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P6):

$$P6 = 956.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P6} = 512.83 \text{ }^\circ\text{C} = 785.83 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P6} = 4011438.6 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P7):

$$P7 = 956.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P7} = 430 \text{ }^\circ\text{C} = 703 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P6} = \Delta H_{P7} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P7} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P7 s'utilitza la fórmula per als components de P7 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 703 - 3.794 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.11 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 703 - 1.005 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.85 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 703 - 6.628 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{SO_3} = 17.63 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 703 - 6.9 * 10^{-8} * 703^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.4 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P7} &= ((13 * 12.11) + (66.5 * 7.85) + (87 * 17.63) + (790 * 7.4)) * (703 - 298) \\ &= 3263581.8 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P6} = \Delta H_{P7} + \Delta H_{rec}$$

$$4011444.6 = 3263581.8 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador de la segona etapa del reactor catalític*  
= 747862.76 kcal/h

#### 5.2.4.15 Balanç de la tercera etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P8. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la tercera etapa.

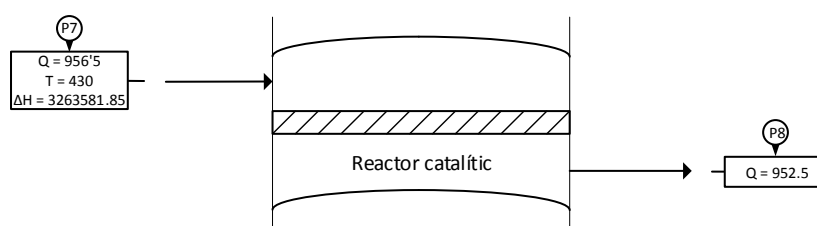


Figura 40: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P7):

$$P7 = 956.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P7} = 430 \text{ } ^\circ\text{C} = 703 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P7} = 3263581.8 \text{ Kcal/h}$$

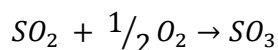
Corrent de gasos (P8):

$$P8 = 952.5 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P8 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P7} + G = \Delta H_{P8}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^{\circ} - \Delta H_{fSO_2}^{\circ} = -23489.48 \left( \frac{Kcal}{Kmol SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 8 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 8 = 187915.87 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P8.

$$\Delta H_{P7} + G = \Delta H_{P8}$$

$$3263581.8 + 187915.87 = \Delta H_{P8}$$

$$\Delta H_{P8} = 3451457 Kcal/h$$

Per a calcular la temperatura de P8, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 13: Càlcul de temperatura a la tercera etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P8	SO2	450,41	723,41	12,2008503	5	25951,8187
450,415013	O2	450,41	723,41	7,88210083	62,5	209570,282
	SO3	450,41	723,41	17,8242549	95	720348,546
	N2	450,41	723,41	7,42570727	790	2495586,4

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.2.4.16 Balanç de l'intercanviador de calor dels gasos situat a la sortida de la tercera etapa.

En l'intercanviador de calor de gasos, el corrent P8 és refredat utilitzant el corrent P10. Comparant la calor cedida per P8 amb la calor absorbida per P10 es podrà determinar si es pot aprofitar calor sobrant o bé cal aportar-ne per complir els requisits de temperatures de treball (Segons Figura 10).

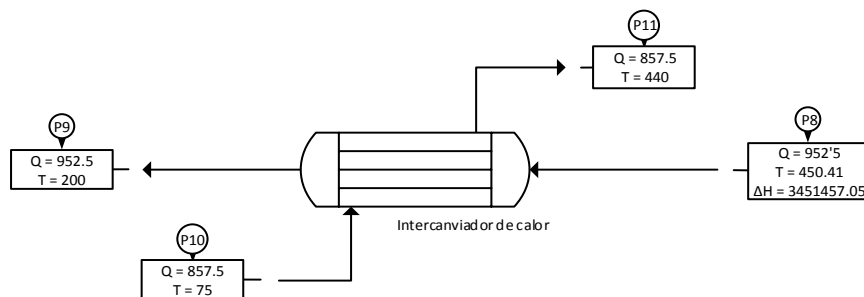


Figura 41: Diagrama de flux de l'intercanviador de gasos.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P8):

$$P_8 = 952.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_8} = 450.41 \text{ }^\circ\text{C} = 723.41 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_8} = 3451457 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P9):

$$P_9 = 952.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_9} = 200 \text{ }^\circ\text{C} = 473 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P10):

$$P_{10} = 857.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{10}} = 75 \text{ }^\circ\text{C} = 348 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P11):

$$P_{11} = 857.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{11}} = 440 \text{ }^\circ\text{C} = 713 \text{ K}$$

Per a conèixer la energia que cedeix el corrent P8, es realitza el següent balanç.

$$\text{Calor cedida} = \Delta H_{P_8} - \Delta H_{P_9}$$

$$\Delta H_{P_9} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P9 s'utilitza la fórmula per als components de P9 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 473 - 3.794 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{SO_2} = 10.83 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 473 - 1.005 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.39 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 473 - 6.628 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{SO_3} = 15.02 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 473 - 6.9 * 10^{-8} * 473^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.1 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P_9} &= ((5 * 10.83) + (62.5 * 7.39) + (95 * 15.02) + (790 * 7.1)) * (473 - 298) \\ &= 1321383.7 kcal/h \end{aligned}$$

$$Calor cedida = \Delta H_{P_8} - \Delta H_{P_9}$$

$$Calor cedida = 3451457 - 1321383.7 = 2130073.35 kcal/h$$

$$Calor absorbida = \Delta H_{P_{11}} - \Delta H_{P_{10}}$$

$$\Delta H_{P_{10}} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P10 s'utilitza la fórmula per als components de P10 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 348 - 3.794 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.97 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$



Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 348 - 1.005 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.1 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 348 - 6.9 * 10^{-8} * 348^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{P10} = ((5 * 9.97) + (62.5 * 7.1) + (790 * 6.93)) * (348 - 298) = 298486.27 kcal/h$$

$$\Delta H_{P11} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P11 s'utilitza la fórmula per als components de P11 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 713 - 3.794 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.15 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 713 - 1.005 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.86 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 713 - 6.9 * 10^{-8} * 713^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.41 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{P11} = ((5 * 12.15) + (62.5 * 7.86) + (790 * 7.41)) * (713 - 298) = 2659310.8 kcal/h$$

$$\text{Calor absorbida} = \Delta H_{P11} - \Delta H_{P10}$$

$$\text{Calor absorbida} = 2659310.8 - 298486.27 = 2360824.49 \text{ kcal/h}$$

Si es comparen la dues calors calculades, es pot observar com la calor que ha de adquirir el corrent P10 per arribar a la temperatura de treball de la quarta etapa (Figura9) és superior a la que cedeix el corrent P8.

Ja es pot procedir a determinar la calor que cal aplicar a l'intercanviador, realitzant un balanç on cal afegir la calor aportada:

$$\Delta H_{P8} + \Delta H_{P10} = \Delta H_{P9} + \Delta H_{P11} + \Delta H_{ap}$$

$$3451457 + 298486.27 = 1321383.7 + 2659310.8 + \Delta H_{ap}$$

$$\text{Calor aportada en l'intercanviador de gasos} = 230751.13 \text{ kcal/h}$$

#### 5.2.4.17 Balanç de l'absorbidor intermedi.

Per als absorbidors intermedi i final, el triòxid de sofre reacciona amb l'aigua per a formar sulfúric. Per a simplificar els càlculs, es realitza un subsistema que engloba l'absorbidor i el dipòsit corresponent. D'aquesta manera, la calor generada a l'absorbidor s'engloba amb la calor generada al barrejar les corrents d'àcid al dipòsit.

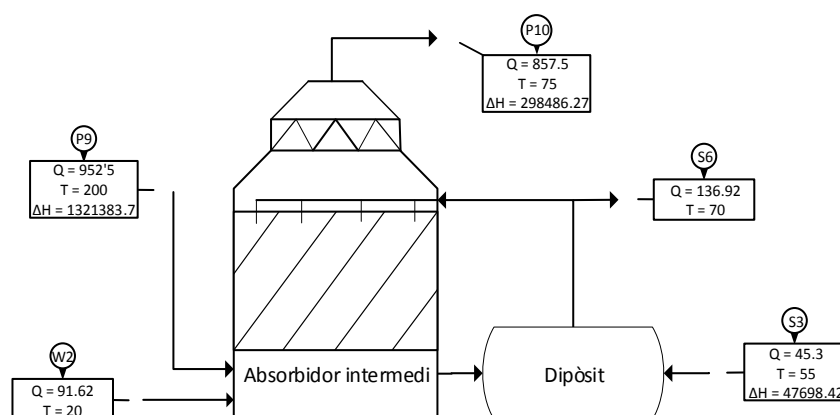


Figura 42: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor intermedi.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P9):

$$P9 = 952.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P9} = 200^\circ \text{C} = 473 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P9} = 1321383.7 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P10):

$$P10 = 857.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P10} = 75 \text{ }^\circ\text{C} = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P10} = 298486.27 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'aigua (W2):

$$W2: 91.62 \text{ kmols/h}$$

$$T_{W2} = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S3):

$$S3 = 45.3 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S3} = 55 \text{ }^\circ\text{C} = 328 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S3} = 47698.42 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S6):

$$S6 = 136.92 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S6} = 70 \text{ }^\circ\text{C} = 343 \text{ K}$$

Per a conèixer quanta calor es pot aprofitar es realitza un balanç per el subsistema.

$$\Delta H_{P9} + \Delta H_{W2} + \Delta H_{S3} + G = \Delta H_{P10} + \Delta H_{S6} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{W2} = m * Cp * \Delta T$$

En el cas dels corrents d'aigua de procés només cal aplicar el canvi d'unitats corresponent.

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{W2} = 91.62 * 18 * (293 - 298) = -8245.4 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S6} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S6 s'utilitza la fórmula per als components de S6 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

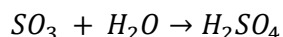
$$Cp_{H2SO4} = 0.469 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.99 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S_6} = ((123.23 * 45.99) + (13.69 * 18)) * (343 - 298) = 266146.67 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacció} &= \Delta H_{fH_2SO_4}^o - (\Delta H_{fSO_3}^o + \Delta H_{fH_2O}^o) = -814 - ((-395.18) + (-295.83)) \\ &= -132.99 \text{ kJ/mol } H_2SO_4 \end{aligned}$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -132.99 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol } H_2SO_4} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{1000 \text{ mols}}{1 \text{ kmol}} = -31785.37 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } H_2SO_4} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 95 kmols/h de  $H_2SO_4$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } H_2SO_4$$

$$G = -(-31785.37) * 95 = 3019610.4 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a determinar la calor recuperable del subsistema.

$$\Delta H_{P_9} + \Delta H_{W_2} + \Delta H_{S_3} + G = \Delta H_{P_{10}} + \Delta H_{S_6} + \Delta H_{rec}$$

$$1321383.7 + (-8245.4) + 47698.41 + 3019610.4 = 298486.27 + 266146.67 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor intermedi} = 3815814.2 \text{ Kcal/h}$$

#### 5.2.4.18 Balanç de la quarta etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P12. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la quarta etapa.

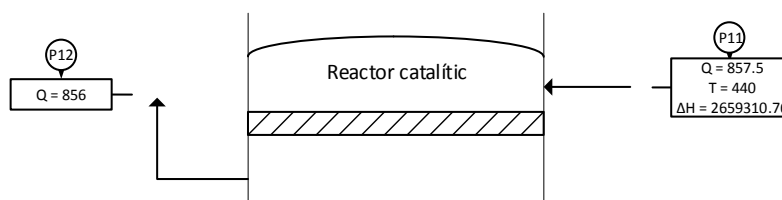


Figura 43: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P11):

$$P_{11} = 857.5 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{11}} = 440^\circ \text{ C} = 713 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_{11}} = 3263581.8 \text{ Kcal/h}$$

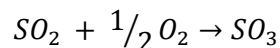
Corrent de gasos (P12):

$$P_{12} = 856 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P12 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P_{11}} + G = \Delta H_{P_{12}}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^{\circ} - \Delta H_{fSO_2}^{\circ} = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 3 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 3 = 70468.45 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P12.

$$\Delta H_{P_{11}} + G = \Delta H_{P_{12}}$$

$$2659310.8 + 70468.45 = \Delta H_{P_{12}}$$

$$\Delta H_{P_{12}} = 2729796.5 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P12, degut a que la entalpia depèn de  $C_p$ , la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en fulla excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 14: Càlcul de temperatura a la quarta etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P12	SO2	449,91	722,91	12,198589	2	10366,6049
449,907311	O2	449,91	722,91	7,88124411	61	204277,985
	SO3	449,91	722,91	17,819483	3	22715,0296
	N2	449,91	722,91	7,42506267	790	2492436,87

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.2.4.19 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P13, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de l'absorbidor final.

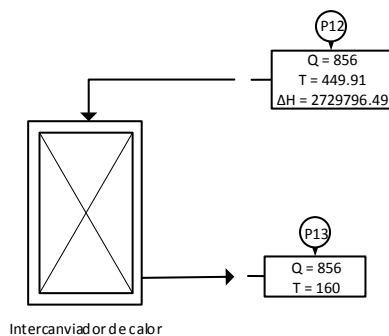


Figura 44: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P12):

$$P_{12} = 856 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{12}} = 449.91 \text{ } ^\circ\text{C} = 722.91 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_{12}} = 2729796.5 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P13):

$$P_{13} = 856 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{13}} = 160 \text{ } ^\circ\text{C} = 433 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P_{12}} = \Delta H_{P_{13}} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P_{13}} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P13 s'utilitza la fórmula per als components de P13 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 433 - 3.794 * 10^{-6} * 433^2$$

$$Cp_{SO_2} = 10.57 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 433 - 1.005 * 10^{-6} * 433^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.3 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 433 - 6.628 * 10^{-6} * 433^2$$

$$Cp_{SO_3} = 14.49 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 433 - 6.9 * 10^{-8} * 433^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.05 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P13} &= ((2 * 10.57) + (61 * 7.3) + (3 * 14.49) + (790 * 7.05)) * (433 - 298) \\ &= 820240.83 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P12} = \Delta H_{P13} + \Delta H_{rec}$$

$$2729796.5 = 820240.83 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador de la quarta etapa del reactor catalític*  
= 1909555.7 kcal/h

### 5.2.4.20 Balanç de l'absorbidor final.

Per als absorbidors intermedi i final, el triòxid de sofre reacciona amb l'aigua per a formar sulfúric. Per a simplificar els càlculs, es realitza un subsistema que engloba l'absorbidor i el dipòsit corresponent.

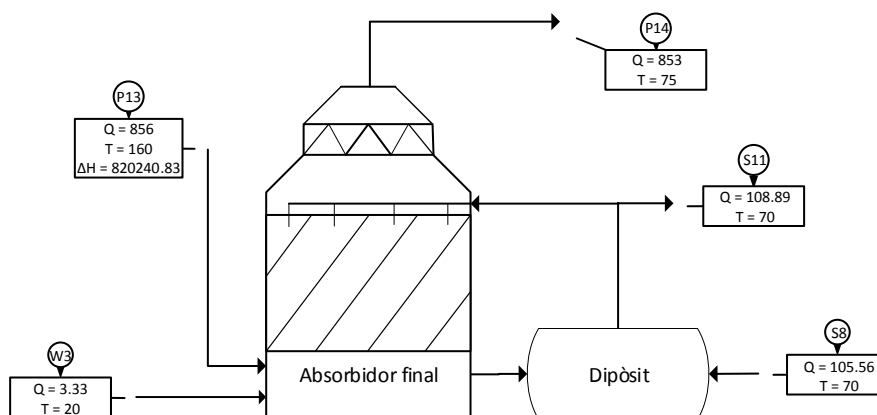


Figura 45: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P13):

$$P_{13} = 856 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{13}} = 160^\circ \text{C} = 433 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_{13}} = 820240.83 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P14):

$$P_{14} = 853 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{14}} = 75^\circ \text{C} = 348 \text{ K}$$

Corrent d'aigua (W3):

$$W_3 = 3.33 \text{ kmols/h}$$

$$T_{W_3} = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S8):

$$S_8 = 105.56 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S_8} = 70^\circ \text{C} = 343 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S11):

$$S_{11} = 108.89 \text{ kmols/h}$$



$$T_{S11} = 70^\circ \text{C} = 343 \text{ K}$$

Per a conèixer quanta calor es pot aprofitar es realitza un balanç per a la totalitat del subsistema.

$$\Delta H_{P13} + \Delta H_{W3} + \Delta H_{S8} + G = \Delta H_{P14} + \Delta H_{S11} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{W3} = m * Cp * \Delta T$$

En el cas dels corrents d'aigua de procés només cal aplicar el canvi d'unitats corresponent.

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{W3} = 3.33 * 18 * (293 - 298) = -300 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S8} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S8 s'utilitza la fórmula per als components de S8 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.469 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.99 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S8} = ((95 * 45.99) + (10.56 * 18)) * (343 - 298) = 205179.99 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{P14} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P14 s'utilitza la fórmula per als components de P14 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 348 - 3.794 * 10^{-6} * 348^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 9.97 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 348 - 1.005 * 10^{-6} * 348^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Nitrogen:

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 348 - 6.9 * 10^{-8} * 348^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.93 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P14} &= ((2 * 9.97) + (61 * 7.1) + (3 * 14.49) + (790 * 6.93)) * (348 - 298) \\ &= 296458.62 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{S11} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S11 s'utilitza la fórmula per als components de S11 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

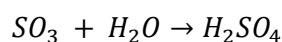
$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.469 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * K} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.99 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * K} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

$$\Delta H_{S11} = ((98 * 45.99) + (10.89 * 18)) * (343 - 298) = 211659.36 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fH_2SO_4}^o - (\Delta H_{fSO_3}^o + \Delta H_{fH_2O}^o) = -31785.37 \left( \frac{Kcal}{Kmol H_2SO_4} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 3 kmols/h de  $H_2SO_4$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols H_2SO_4$$

$$G = -(-31785.37) * 3 = 95356.12 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a determinar la calor recuperable del subsistema.

$$\Delta H_{P13} + \Delta H_{W3} + \Delta H_{S8} + G = \Delta H_{P14} + \Delta H_{S11} + \Delta H_{rec}$$

$$820240.83 + (-300) + 205179.99 + 95356.12 = 296458.62 + 211659.36 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor final} = 612358.96 Kcal/h$$

#### 5.2.4.21 Calor recuperada en el condicionament del producte final.

Degut a que el corrent S11 presenta una quantitat de calor que pot ser recuperada, i donat que l'emmagatzematge del producte calent no és una pràctica freqüent, es refreda el producte a  $20^\circ C$ , (condició ambiental escollida per l'entrada de reactius). Per tant és un terme susceptible a considerar en el balanç global.

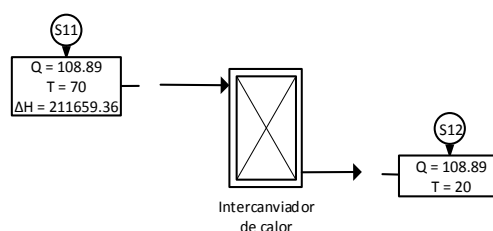


Figura 46: Diagrama de flux de l'intercanviador per al producte final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'àcid (S11):

$$S11 = 108.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S11} = 70^\circ C = 343 K$$

$$\Delta H_{S11} = 211659.36 Kcal/h$$

Corrent d'àcid (S12):

$$S11 = 108.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S11} = 20^\circ C = 293 K$$

Per a quantificar la calor recuperable es realitza un balanç per a l'intercanviador.

$$\Delta H_{S11} = \Delta H_{S12} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{S12} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S12 s'utilitza la fórmula per als components de S12 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 293$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.45 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{98 kg}{1 kmol} = 44.13 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{S12} = ((98 * 44.13) + (10.89 * 18)) * (293 - 298) = -22605.33 kcal/h$$

Ja es pot procedir a calcular la calor recuperable.

$$\Delta H_{S11} = \Delta H_{S12} + \Delta H_{rec}$$

$$211659.36 = -22605.33 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada en el condicionament del producte final = 234264.69 Kcal/h*

#### 5.2.4.22 Calor recuperada en el condicionament del flux gasós residual de l'absorbidor final.

Es considera que el corrent P14 presenta una quantitat de calor que pot ser recuperada, i per tant considerada en el balanç global.

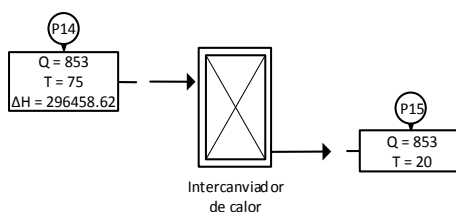


Figura 47: Diagrama de flux de l'intercanviador per al residu final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P14):

$$P14 = 853 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P14} = 75^\circ \text{C} = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P14} = 296458.62 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P15):

$$P15 = 853 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P15} = 20^\circ \text{ C} = 293 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P14} = \Delta H_{P15} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P15} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P15 s'utilitza la fórmula per als components de P15 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 293 - 3.794 * 10^{-6} * 293^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 9.55 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 293 - 1.005 * 10^{-6} * 293^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.96 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 293 - 6.9 * 10^{-8} * 293^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.86 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{P13} = ((2 * 9.55) + (61 * 6.96) + (790 * 6.86)) * (293 - 298) = -29307.22 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{P12} = \Delta H_{P13} + \Delta H_{rec}$$

$$296458.62 = (-29307.22) + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada en el condicionament del flux de gasos residual} \\ = 325765.84 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$



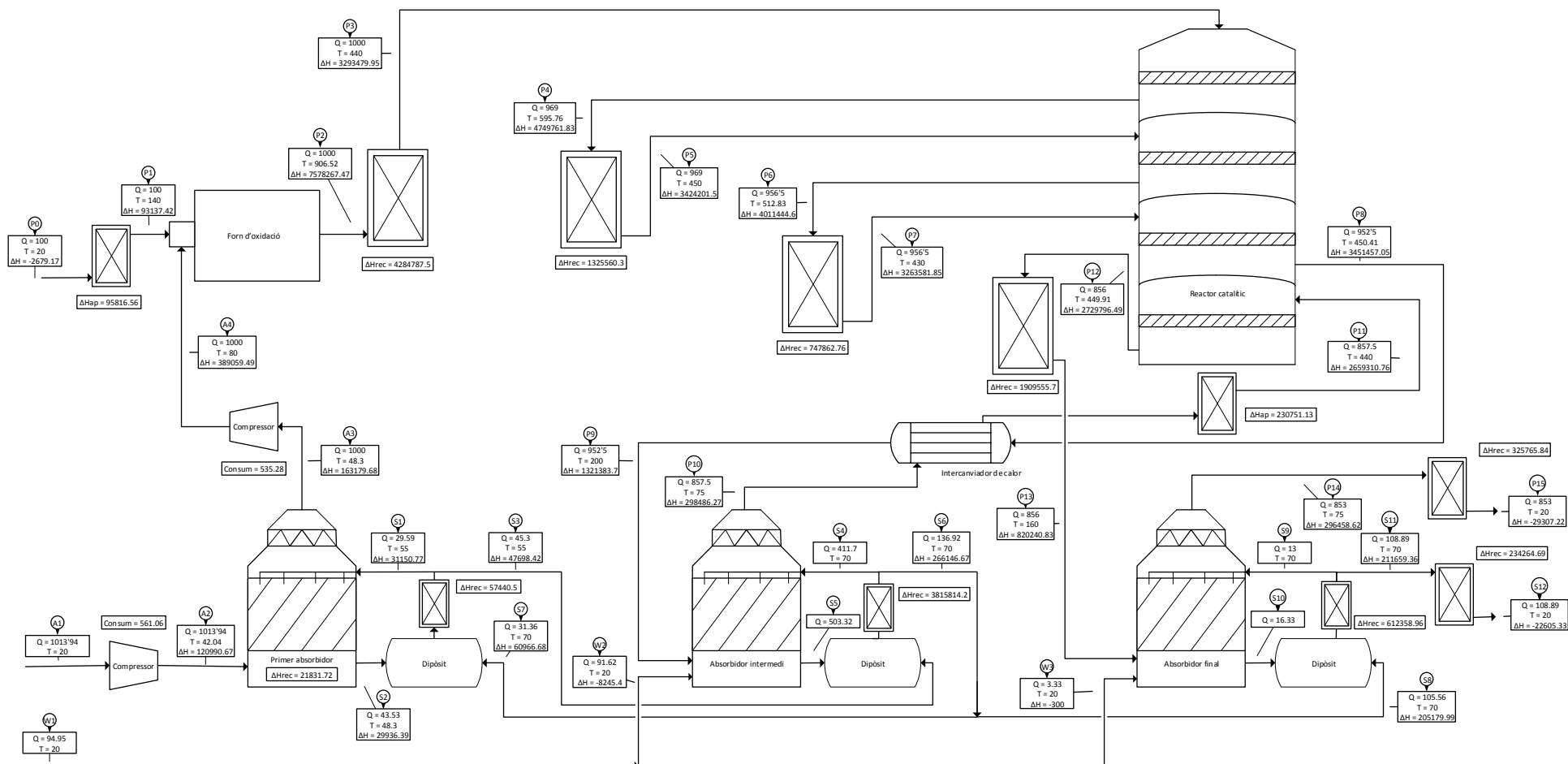


Figura 48: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de àcid sulfúric a partir de sofre elemental, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats.

**5.2.4.23 Balanç global per a la producció d'àcid sulfúric a partir de sofre elemental.**

Un cop quantificades totes les quantitats de calor del procés, tant recuperables com aportades; es pot conèixer quanta energia és generada o consumida per a una quantitat concreta d'àcid sulfúric produït.

Cal distingir entre calors recuperables i calors aportades. Essent les recuperables:

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor inicial} = 21831.72 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{Calor recuperada al dipòsit de l'absorbidor inicial} = 57440.5 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{Calor recuperada a l'intercanviador del forn d'oxidació} = 4284787.52 \text{ kcal/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador de la primera etapa del reactor catalític} \\ = 1325560.3 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador de la segona etapa del reactor catalític} \\ = 747862.76 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor intermedi} = 3815814.2 \text{ Kcal/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador de la quarta etapa del reactor catalític} \\ = 1909555.7 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor final} = 612358.96 \text{ Kcal/h}$$

$$\text{Calor recuperada en el condicionament del producte final} = 234264.69 \text{ Kcal/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada en el condicionament del flux de gasos residual} \\ = 325765.84 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$



$$\text{Calor recuperable total} = \sum \Delta H_{rec} = 13335242.17 \text{ kcal/h}$$

Energies aportades al procés:

$$\text{Calor aportada en el condicionament del sofre elemental} = 95816.59 \text{ kcal/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Energia aportada per a realitzar les compressions dels corrents d'aire} \\ = 942689.4 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\text{Calor aportada en l'intercanviador de gasos} = 230751.13 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Calor aportada total} = \sum \Delta H_{ap} = 1269257.1 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Calor total del procés} = \text{Calor recuperable total} - \text{Calor aportada total}$$

$$\text{Balanç global del procés} = 13335242.17 - 1269257.1 = 12065985 \text{ kcal/h}$$

Si es refereix la calor total del procés per unitat de sulfúric generat, s'obté el resum energètic del procés per al sofre elemental:

$$\frac{12065985 \text{ kcal/h}}{108.89 \text{ kmol/h}} = 110810.07 \text{ kcal/kmol de } H_2SO_4 \text{ al 98\% en pes}$$

### 5.3 Processos productius segons matèries primeres. Pirita.

#### 5.3.1 Condicionament de la matèria primera

A diferència del sofre elemental, la pirita és un material que està format per diferents compostos. La composició d'una pirita en concret dependrà, doncs, de la regió on s'ha obtingut. En la taula següent es poden observar les diferents composicions de les pirites obtingudes per les explotacions de diferents països.

Taula 15: Composicions de diferents pirites comercials en funció al país d'explotació (Ullmann's).

Country	Location	Grade*	Typical content, wt %					
			S	Fe	Cu	Zn	Pb	As
Germany	Meggen	flot.	43 – 48	37 – 40	0.03 – 0.1	0.4 – 1.2	0.4 – 0.6	0.06
Cyprus	Kalavassos	flot.	45 – 48	40 – 44	0.2 – 0.3	0.1	0.1	0.01
	Limni	flot.	44 – 46	37 – 40	0.2 – 0.3	0.1	0.1	
Finland	Outokumpu	flot.	43 – 48	40 – 44	0.2 – 0.5	0.1 – 1.1	0.3	0.03 – 0.06
Greece	Kassandra	flot.	47 – 49	41 – 44	0.1 – 0.3	0.6 – 1.5	0.5 – 0.7	0.5 – 1.8
Italy	Maremma	flot.	48 – 50	44 – 45	0.02	0.09	0.02	0.045
Yugoslavia	Bor	flot.	44 – 49	41 – 43	0.25 – 0.6	0.04 – 0.1	0.04 – 0.1	0.03 – 0.07
Norway	Orkla	fine	41 – 46	37 – 40	2.2 – 2.7	1.6 – 2.0	0.05 – 0.06	0.04 – 0.08
	Folldal	flot.	48 – 50	44 – 45	0.06 – 0.07	0.07 – 0.08	0.04 – 0.05	0.03 – 0.05
Portugal	Aljustrel	fine	45 – 47	39 – 40	0.65 – 1.33	2.0 – 3.0	1.2 – 1.4	0.4 – 0.5
Romania	Baia Sprie	fine	44 – 45	37 – 40	0.6 – 0.7	4 – 5	1.0 – 1.1	0.03 – 0.05
Sweden	Boliden	flot.	49 – 50	45 – 46	0.04 – 0.15	0.2 – 0.4	0.04 – 0.05	0.05 – 0.2
Spain	Rio Tinto	flot.	48 – 49	43 – 44	0.15 – 0.4	0.08 – 1.0	0.08 – 1.0	0.26 – 0.4
	Tharsis	flot.	46 – 48	41 – 43	0.7 – 1.1	1.3 – 1.6	0.5 – 0.6	0.4 – 0.5
	San Telmo	fine	45 – 47	40 – 41	1.9 – 2.5	1.0 – 2.6	0.05 – 0.15	0.1 – 0.2
Rusia		flot.	46 – 48	39 – 41	0.9 – 1.0	0.1 – 0.2	0.1 – 0.2	0.05 – 0.1

\* Flot. = flotation pyrite; fine = fine pyrite.

A l'hora de escollir entre les diferents possibilitats, s'ha tingut en compte la quantitat d'arsènic de la pirita. Degut a que la presència d'arsènic en el subproducte obtingut provoca que el ferro

no es pugui utilitzar en la indústria metal·lúrgica, s'ha escollit la opció amb menys arsènic de les diferents pirites disponibles. Així doncs, s'ha escollit la composició de la pirita de Chipre, concretament de la regió de Kalavassos.

Tal i com s'observa a la taula, la comercialització de la pirita es diferencia entre la que ha estat només triturada i la que ha estat tractada per flotació. La pirita escollida per als càlculs es comercialitza ja flotada. En la tècnica de flotació es separen els sulfurs metàl·lics de altres compostos que poden acompanyar la pirita. La pirita es troba en partícules fines, es tracta aleshores amb productes químics que augmenten la hidrofòbia dels sulfurs. Es posa la pirita en contacte amb aigua, i es fa bombollear aire a través de la mescla per tal de que les partícules de sulfurs metàl·lics s'hi adhereixin i siguin separades per flotació dels altres compostos, que tenen un comportament hidròfil.

Per a fixar els valors que apareixen com a un interval a la taula, s'ha considerat el valor mitjà de 0.25% per al coure. Per al sofre, per tal de suposar un cas òptim, s'ha escollit la concentració màxima, del 48%. En el cas de l'últim element amb concentració variable, el ferro, s'ha calculat la seva concentració en el balanç per tal de quadrar el nombre de mols que intervenen en el procés. Es considera que el percentatge restant és l'aigua que aporta humitat a la pirita per tal d'augmentar-ne la consistència. Així doncs, els diferents elements que formen la pirita es troben en els següents compostos:

Taula 16: Composició de la pirita utilitzada en els càlculs.

Element	% en pes	Present en les molècules
S	48	-
Fe	41.75	FeS <sub>2</sub> – FeAsS
Cu	0.25	CuFeS <sub>2</sub>
Zn	0.1	ZnS
Pb	0.1	PbS
As	0.001	FeAsS
H <sub>2</sub> O	9.8	

### 5.3.2 Obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita.

Per tal de poder comparar els resultats obtinguts en els càlculs de la obtenció de sulfúric amb sofre elemental i pirita, es busca obtenir la mateixa quantitat de producte final. Així doncs, es calcularà el balanç màssic per tal d'obtenir un corrent de gasos amb una proporció entre el diòxid de sofre i l'oxigen equivalent a la obtinguda amb el sofre elemental.

A diferència de la obtenció amb sofre elemental, en la obtenció a partir de pirita hi intervenen molts més compostos. Això implica un augment del nombre d'equips necessaris per a obtenir un corrent de diòxid de sofre apte per a la obtenció de sulfúric.

El procés per a la obtenció del diòxid de sofre amb pirita s'ha dividit en dues línies. Per una banda es realitza una primera torrefacció a la pirita, evitant que hi hagi excés de oxigen, on es fa reaccionar un dels àtoms de sofre de les molècules de FeS<sub>2</sub>; conegut com a sofre làbil. Així en el corrent de gasos es separen l'arsènic i el plom de les cendres, evitant que l'arsènic



ja que els òxids poden actuar com a catalitzadors, oxidant el diòxid de sofre a triòxid. El triòxid de sofre pot reaccionar amb l'aigua i formar condensacions d'àcid. En els càlculs no s'han tingut en comte totes aquestes reaccions, ja que tenen el caràcter d'impureses.

L'aire s'introdueix a la temperatura de treball. Aquesta és de 850 ° C en el cas del primer equip i de 800 ° C per al segon. A aquestes temperatures, s'assegura la formació de òxids dels components metàl·lics; evitant la formació de sulfats.

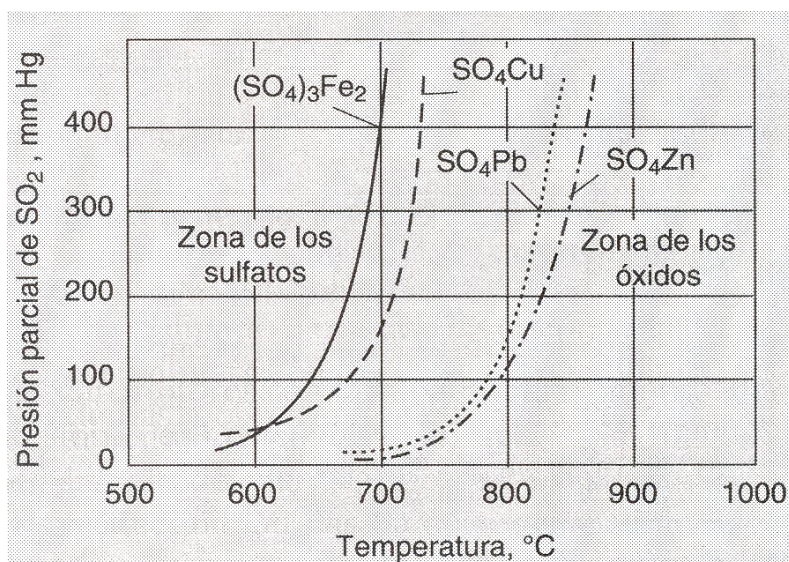


Figura 50: Tensió de descomposició dels sulfats en funció a la temperatura. (Vian Ortuño)

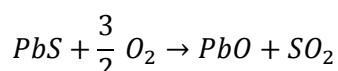
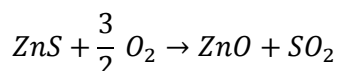
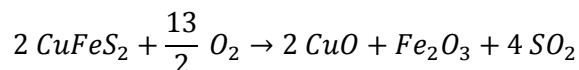
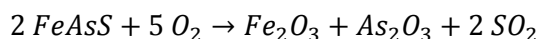
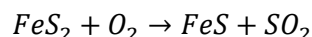
En els precipitadors electrostàtics, el gas passa entre dos elèctrodes. Un dels elèctrodes, referit com a col·lector, és la posada a terra. L'altre, anomenat elèctrode de descàrrega, es manté amb un potencial suficientment negatiu per tal d'ionitzar les molècules de gas que el rodegen; formant el que s'anomena corona de descàrrega. Les partícules de pols que passen per la corona adquireixen una carrega electrostàtica de la mateixa polaritat que l'elèctrode de descàrrega, essent repel·lides envers el col·lector; on són descarregades.

El voltatge aplicat entre els elèctrodes de descàrrega i col·lector és de 10-80 kV. La potència consumida és de 1.5-2.5 kWh/1000 m<sup>3</sup>. Els precipitadors electrostàtics tenen la capacitat de retirar més del 99% de la pols del corrent. Per als càlculs s'ha considerat que la separen completament.

En el sistema humit de neteja de gasos, es retira l'arsènic present com a triòxid així com el possible àcid sulfúric format. El sistema consisteix en un scrubber, la temperatura de treball del qual és de 60-80 ° C per tal de condensar les impureses; d'aquesta forma són arrossegades per l'aigua de l'scrubber. L'aigua del sistema de neteja és recirculada, però als càlculs no s'ha considerat la recirculació ja que no s'ha trobat un valor que determinés fins a quin punt es pot continuar recirculant. S'ha considerat només la quantitat de residu generat.

Cal considerar que el nombre d'impureses, així com les reaccions que tenen lloc en els equips són molt complexes degut a l'elevat nombre de compostos que hi intervenen. Per tal de simplificar els càlculs, s'han tingut en comte les següents consideracions, basades en la informació trobada a la bibliografia (Ullmann's, 2002).

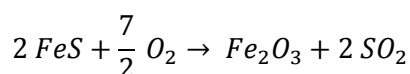
Partint de la composició de pirita establerta a la taula, es considera que en el primer equip de torrefacció es realitzen les següents reaccions:



Es calcularà l'oxigen estequiomètric necessari per tal de realitzar aquestes reaccions, que correspondrà al corrent d'aire aplicat al primer equip de torrefacció. Per a la primera línia, es considera que la cendra separada en el cicló es correspon als compostos de ferro, coure i zinc, que són ajuntats amb la cendra retirada del llit fluiditzat i enviats al segon equip de torrefacció. En el corrent de gasos s'hi troben el diòxid de sofre generat, els compostos de arsènic i plom, i l'aigua que estava present en la pirita.

En el precipitador electrostàtic de la primera línia es separen els compostos de plom. Mentre que els compostos d'arsènic són separats en el sistema humit de neteja de gasos. Aquí el corrent de gasos queda saturat de vapor d'aigua, i se'n redueix la temperatura per tal de poder-ne purgar una part com a aigua condensada.

En la segona línia es realitza una segona torrefacció de la cendra, en aquest cas amb excés d'aire. Degut a les especificacions assumides, en el segon equip de torrefacció es considera que només hi té lloc la següent reacció:



En el cas del segon equip de torrefacció es considera que el gas arrossega el 90% de la cendra formada. De la cendra arrossegada, el 90% és retirada del corrent al cicló del propi equip de torrefacció, essent la resta retirada en el precipitador electrostàtic. La diferència entre les dos línies del procés pel que fa a la cendra arrossegada no afecta als càlculs de consum del precipitador electrostàtic, ja que aquest està referit al volum de gas tractat.

Per al balanç energètic, només es té en comte la generació causada per les reaccions del  $FeS_2$  i del  $FeS$ . S'haurien de considerar les afectacions a la generació dels altres òxids si la pirita no fos flotada, en la que les concentracions d'aquests són considerables. En aquest cas no es considera ja que la pirita presenta concentracions molt inferiors. També s'han calculat els increments d'entalpia de els corrents de pirita i cendra utilitzant només el component majoritari en cada cas. Tenir en compte tots els components minoritaris modificaria els valors de forma imperceptible.

## 5.4 Càlcul de balanços en el procés productiu de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ a partir de pirita.

### 5.4.1 Obtenció de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$

Un cop s'ha obtingut el corrent de gasos amb el diòxid de sofre, el procés per a obtenir el sulfúric és semblant al del sofre elemental però amb alguna modificació.

El corrent de gasos amb diòxid de sofre conté humitat, per tant, es fa passar per l'absorbidor inicial per tal d'eliminar la presència d'aigua. La absorció fa augmentar la temperatura del corrent de gasos lliure d'aigua, però en aquest punt encara dista de la temperatura de treball del reactor catalític, de forma que es fa passar per un intercanviador de calor que n'eleva la temperatura fins als  $440^\circ\text{C}$ .

A partir d'aquí es segueixen els mateixos passos que el procés a partir de sofre elemental. S'oxida el diòxid de sofre a triòxid en tres etapes del reactor catalític. Es separa el triòxid format del corrent en un absorbidor intermedi. Una quarta etapa oxida una part del diòxid restant, separant-ne el triòxid en un absorbidor final que proporciona el producte com a àcid sulfúric al 98% en pes.

Per a realitzar els càlculs, s'ha separat el procés en dos blocs. Per una part tenim la obtenció del diòxid de sofre, procurant que el subproducte d'òxid de ferro quedi lliure de l'arsènic present en la pirita. Acte seguit el corrent de gasos amb diòxid de sofre es tracta per a obtenir el sulfúric.

Amb les dades obtingudes per a realitzar els càlculs, es parteix del següent diagrama de flux.

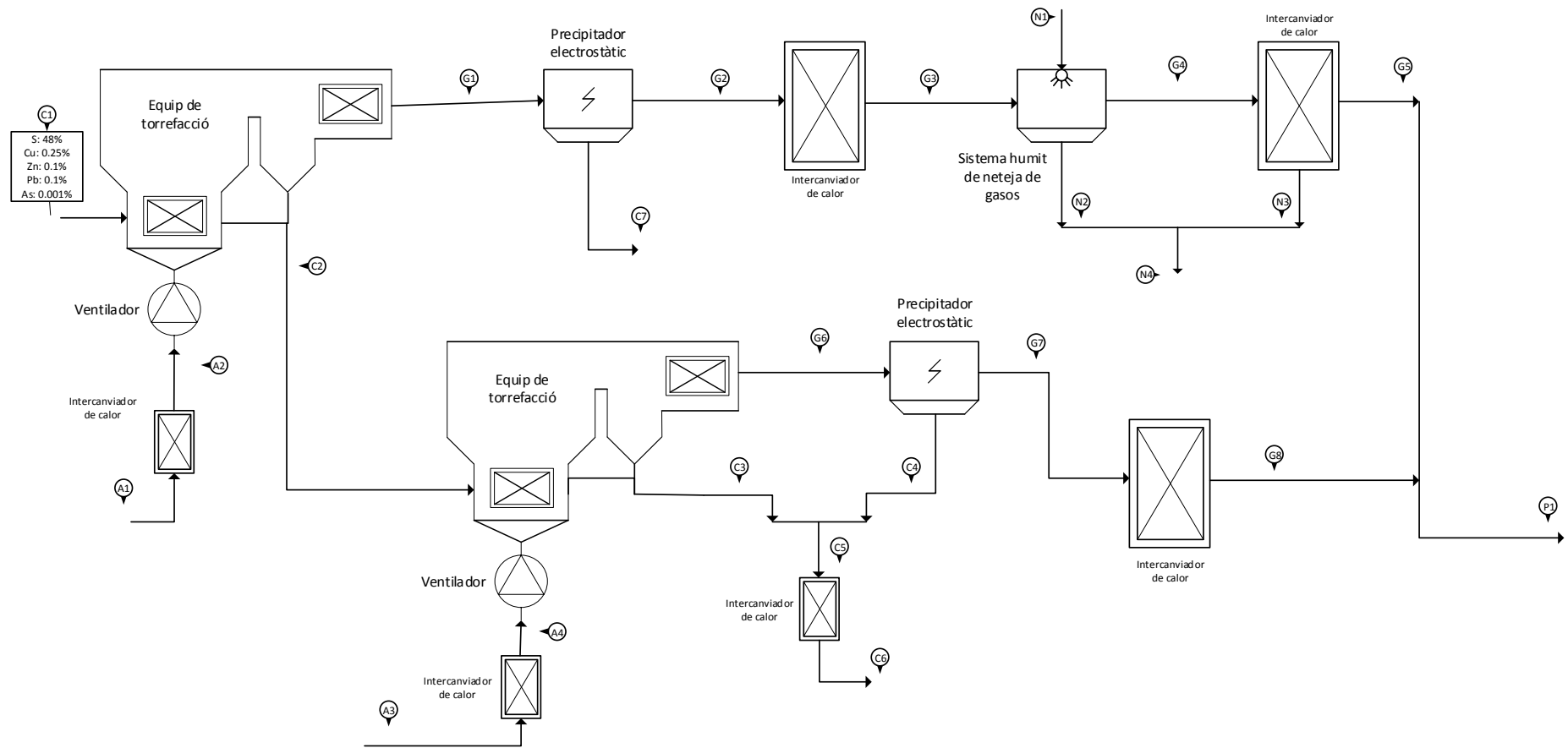


Figura 51: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç màssic.



## 5.4.2 Balanç màssic del procés a partir de pirita. Obtenció del diòxid de sofre.

### 5.4.2.1 Determinació de la composició de la pirita.

Per a establir les composicions de la pirita escollida per als càlculs, s'agafa com a exemple la composició de la pirita de Chipre, concretament de la regió de Kalavassos. A la taula 16 s'han fixat les composicions dels diferents elements, excepte el ferro. Cal considerar, no obstant, que els elements no es troben com a tal en la pirita, sinó que estan combinats formant compostos. Per a establir les composicions s'han calculat les quantitats molars de cada element, per a poder establir les quantitats molars dels compostos. Un cop es coneixen els compostos, es pot establir la composició de ferro per tal de quadrar-lo amb els compostos.

Partint de les composicions dels elements:

48% en pes de Sofre.

0.25% en pes de Coure.

0.1% en pes de Zinc.

0.1% en pes de Plom.

0.001% en pes d'Arsènic.

Ja que es considera que tot el sofre present en la pirita passa al corrent de gasos com a diòxid de sofre, el primer que cal calcular són els kilograms de pirita que proporcionaran 100 kmols de diòxid de sofre; per tal de poder comparar els valors amb el procés a partir de sofre elemental.

Pirita (kg):

$$\frac{100 \text{ kmols } SO_2}{h} * \frac{32.06 \text{ kg } S}{\text{kmol } SO_2} * \frac{1 \text{ kg pirita}}{0.48 \text{ kg sofre}} = 6679.17 \text{ kg pirita/h}$$

Amb les composicions i les masses molars dels diferents elements ja es poden calcular les quantitats molars de cadascun en la pirita.

$$\text{Sofre (kmols)} = \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.48 \text{ kg } S}{\text{kg pirita}} * \frac{\text{kmol } S}{32.06 \text{ kg } S} = 100 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Coure (kmols)} = \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.25 \text{ kg } Cu}{100 \text{ kg pirita}} * \frac{\text{kmol } Cu}{63.546 \text{ kg } Cu} = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Zinc (kmols)} = \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.1 \text{ kg } Zn}{100 \text{ kg pirita}} * \frac{\text{kmol } Zn}{65.38 \text{ kg } Zn} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Plom (kmols)} = \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.1 \text{ kg } Pb}{100 \text{ kg pirita}} * \frac{\text{kmol } Pb}{207.2 \text{ kg } Pb} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Arsènic (kmols)} &= \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.001 \text{ kg As}}{100 \text{ kg pirita}} * \frac{\text{kmol As}}{74.921 \text{ kg As}} \\ &= 8.91 * 10^{-4} \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Els compostos minoritaris són els primers que es poden calcular ja que equivalen a tots els mols de els respectius elements minoritaris.

$$\text{CuFeS}_2(\text{kmols}) = \text{Coure (kmols)} = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnS (kmols)} = \text{Zinc (kmols)} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

$$\text{PbS (kmols)} = \text{Plom (kmols)} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

$$\text{FeAsS (kmols)} = \text{Arsènic (kmols)} = 8.91 * 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

Per al disulfur de ferro, es considera com a la diferència entre el sofre total i el sofre contingut en els compostos minoritaris. Cal tenir en comte que cada mol dels compostos minoritaris equival a un mol de sofre, excepte en el cas del coure, on un mol de  $\text{CuFeS}_2$  equival a dos mols de sofre.

$$\begin{aligned} \text{FeS}_2(\text{kmols}) &= \left( \text{Sofre (kmols)} \right. \\ &\quad - \left( (2 * \text{CuFeS}_2(\text{kmols})) + \text{ZnS (kmols)} + \text{PbS (kmols)} \right. \\ &\quad \left. \left. + \text{FeAsS (kmols)} \right) \right) * \frac{1 \text{ kmol FeS}_2}{2 \text{ kmol S}} \\ &= \left( 100 - ((2 * 0.263) + 0.102 + 0.032 + 8.91 * 10^{-4}) \right) * \frac{1}{2} \\ &= 49.67 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Coneixent la quantitat de mols dels compostos que inclouen ferro, es poden calcular els mols de l'element ferro, i per tant la seva concentració en la pirita.

$$\begin{aligned} \text{Ferro (kmols)} &= \text{FeS}_2(\text{kmols}) + \text{CuFeS}_2(\text{kmols}) + \text{FeAsS (kmols)} \\ &= 49.67 + 0.263 + 8.91 * 10^{-4} = 49.93 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{Ferro (kmols)} * \left( \frac{55.845 \text{ kg Fe}}{\text{kmol}} \right)}{6679.17 \text{ kg/h}} = 41.75\% \text{ en pes de ferro a la pirita}$$

Coneixent les composicions de els diferents elements, es pot calcular la quantitat d'aigua que acompanya la pirita, considerant-la el percentatge restant.

$$\% \text{ restant} = 100 - 48 - 41.75 - 0.25 - 0.1 - 0.1 - 0.001 = 9.8\% \text{ en pes d'H}_2\text{O}$$

$$\frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{0.098 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg pirita}} * \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}{18 \text{ kg H}_2\text{O}} = 36.36 \text{ kmol/h}$$

Degut a les composicions, que han de ser considerades tot i el seu valor baix; s'han realitzat els càlculs de aquesta part del procés utilitzant les quantitats molars de cada component enlloc de les concentracions.

### 5.4.2.2 Balanç en el primer equip de torrefacció.

Per a realitzar el balanç de l'equip de torrefacció de la primera línia de procés, s'ha considerat que les cendres que abandonen l'equip en el corrent de gasos (G1) estan formades únicament per els compostos de arsènic i plom.

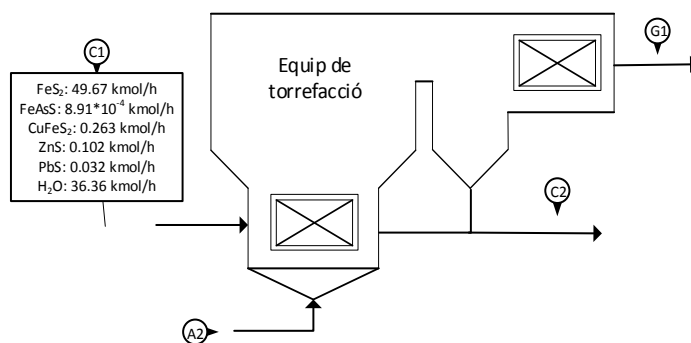


Figura 52: Diagrama de flux del primer equip de torrefacció.

Partint dels següents corrents:

Entrada de pirita (C1):

$$\text{FeS}_2^{C1} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\text{FeAsS}^{C1} = 8.91 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuFeS}_2^{C1} = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnS}^{C1} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

$$\text{PbS}^{C1} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{C1} = 36.36 \text{ kmol/h}$$

Entrada d'aire (A2):

Determinada per l'oxigen estequiomètric del primer equip de torrefacció.

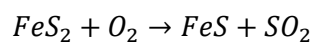
Corrent de gasos a la sortida (G1):

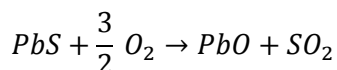
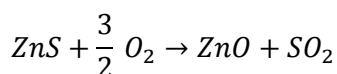
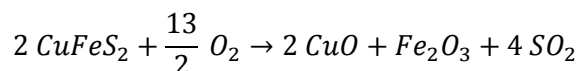
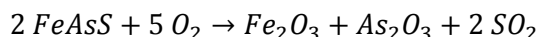
Conté el diòxid de sofre format, els compostos de plom i arsènic, i el nitrogen de A2.

Corrent de cendres (C2):

Conté el sulfur de ferro, l'òxid de ferro, i els òxids de coure i zinc.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, en el primer equip de torrefacció es produeixen les següents reaccions, les estequiometries de les quals s'utilitzen per a establir els factors de conversió entre les diferents quantitats molars:





Els primers compostos que s'han de calcular són els que intervenen únicament en una reacció. És el cas dels compostos de coure, de zinc, de plom i d'arsènic. S'aplica la estequiometria, segons la qual tots els mols de òxids són equivalents als de sulfurs, excepte per a l'arsènic.

$$\text{CuO (kmols)} = \text{CuFeS}_2(\text{kmols}) = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO (kmols)} = \text{ZnS (kmols)} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

$$\text{PbO (kmols)} = \text{PbS (kmols)} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

$$\text{As}_2\text{O}_3 (\text{kmols}) = \text{FeAsS (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol As}_2\text{O}_3}{2 \text{ kmols FeAsS}} = 4.46 * 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

Pel ferro s'ha considerat que el que conforma el disulfur passa a sulfur, mentre que el que esta present en els altres compostos passa a òxid.

$$\text{FeS (kmols)} = \text{FeS}_2 (\text{kmols}) = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{kmols}) &= \left( \text{CuFeS}_2(\text{kmols}) * \frac{1 \text{ kmol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ kmols CuFeS}_2} \right) \\ &+ \left( \text{FeAsS (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ kmols FeAsS}} \right) = \left( 0.263 * \frac{1}{2} \right) + \left( 8.91 * 10^{-4} * \frac{1}{2} \right) \\ &= 0.132 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Per al diòxid de sofre generat s'han de considerar totes les reaccions.

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 (\text{kmols}) &= \left( \text{FeS}_2 (\text{kmols}) * \frac{1 \text{ kmol SO}_2}{1 \text{ kmols FeS}_2} \right) + \left( \text{FeAsS (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol SO}_2}{1 \text{ kmols FeAsS}} \right) \\ &+ \left( \text{CuFeS}_2(\text{kmols}) * \frac{2 \text{ kmol SO}_2}{1 \text{ kmols CuFeS}_2} \right) + \left( \text{ZnS (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol SO}_2}{1 \text{ kmols ZnS}} \right) \\ &+ \left( \text{PbS (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol SO}_2}{1 \text{ kmols PbS}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{SO}_2 (\text{kmols}) = 49.67 + (8.91 * 10^{-4}) + (2 * 0.263) + 0.102 + 0.032 = 50.33 \text{ kmol/h}$$

Calculant l'oxigen estequiomètric de les reaccions (cal recordar que en el primer equip de torrefacció es treballa sense excés d'aire), es podrà quantificar el corrent A2.

$$O_2 \text{ (kmols)} = \left( FeS_2 \text{ (kmols)} * \frac{1 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmols } FeS_2} \right) + \left( FeAsS \text{ (kmols)} * \frac{5 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmols } FeAsS} \right) \\ + \left( CuFeS_2 \text{ (kmols)} * \frac{13 \text{ kmol } O_2}{4 \text{ kmols } CuFeS_2} \right) + \left( ZnS \text{ (kmols)} * \frac{3 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmols } ZnS} \right) \\ + \left( PbS \text{ (kmols)} * \frac{3 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmols } PbS} \right)$$

$$O_2 \text{ (kmols)} = 49.67 + \left( \frac{5}{2} * 8.91 * 10^{-4} \right) + \left( \frac{13}{4} * 0.263 \right) + \left( \frac{3}{2} * 0.102 \right) + \left( \frac{3}{2} * 0.032 \right) \\ = 50.73 \text{ kmol/h}$$

Si es té en comte la proporció de 79% N<sub>2</sub> a 21% O<sub>2</sub> es pot quantificar el nitrogen.

$$N_2 \text{ (kmols)} = O_2 \text{ (kmols)} * \frac{\text{kmol aire}}{0.21 \text{ kmols } O_2} * \frac{0.79 \text{ kmols } N_2}{\text{kmol aire}} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

L'aigua que conté A2, equival a l'aigua que conté A1, que es troba a 20 ° C i un 60% d'humitat relativa. Per a simplificar el càlcul de l'aigua s'utilitza la proporció obtinguda en el balanç màssic per a la obtenció a partir de sofre elemental.

$$H_2O \text{ (kmols A2)} = \frac{13.94 \text{ kmols } H_2O}{1000 \text{ kmols aire sec}} * (N_2 \text{ (kmols)} + O_2 \text{ (kmols)}) \\ = \frac{13.94}{1000} * (50.73 + 190.83) = 3.37 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O \text{ (kmols G1)} = H_2O \text{ (kmols C1)} + H_2O \text{ (kmols A2)} = 36.36 + 3.37 = 39.73 \text{ kmol/h}$$

Un cop calculats tots els compostos, es poden establir els corrents:

Entrada d'aire (A2):

$$O_2^{A2} = 50.73 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{A2} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{A2} = 3.37 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos a la sortida (G1):

$$SO_2^{G1} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{G1} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{G1} = 39.73 \text{ kmol/h}$$

$$As_2O_3^{G1} = 4.46 * 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

$$PbO^{G1} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

Corrent de cendres (C2):

$$FeS^{C2} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{C2} = 0.132 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuO}^{C2} = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO}^{C2} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.3 Balanç en el precipitador electrostàtic de la primera línia.

En el cas del precipitador de la primera línia, només cal considerar que es separa l'òxid de plom del corrent de gas com a pols.

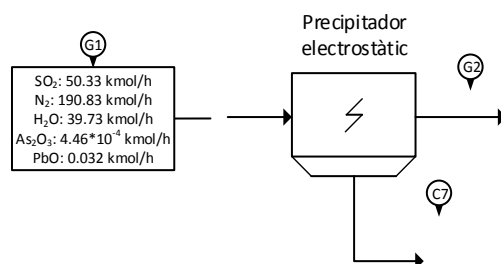


Figura 53: Diagrama de flux del precipitador electrostàtic de la primera línia.

Es poden establir directament els corrents:

Corrent de gasos (G1):

$$\text{SO}_2^{G1} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{G1} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{G1} = 39.73 \text{ kmol/h}$$

$$\text{As}_2\text{O}_3^{G1} = 4.46 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

$$\text{PbO}^{G1} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

Corrent de cendres (C7):

$$\text{PbO}^{C7} = 0.032 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos (G2):

$$\text{SO}_2^{G2} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{G2} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{G2} = 39.73 \text{ kmol/h}$$

$$\text{As}_2\text{O}_3^{G2} = 4.46 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.4 Balanç en el sistema humit de neteja de gasos.

El càlcul del balanç per al sistema de neteja és molt semblant al del precipitador de la primera línia, ja que en aquest cas es separa l'òxid d'arsenic del corrent G3; amb la diferència que el contacte amb l'aigua implica que el corrent G4 queda saturat de vapor d'aigua. Es considera que el corrent G3 manté la composició de G2, ja que només es diferencia d'aquest en la temperatura.

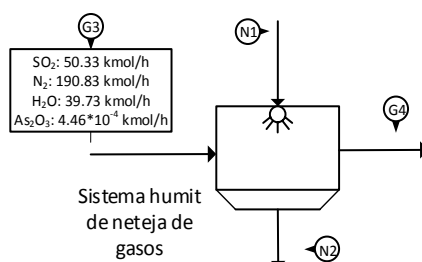


Figura 54: Diagrama de flux del sistema humit de neteja de gasos.

Es poden establir directament els corrents:

Corrent de gasos (G3):

$$\text{SO}_2^{\text{G3}} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G3}} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G3}} = 39.73 \text{ kmol/h}$$

$$\text{As}_2\text{O}_3^{\text{G3}} = 4.46 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

Corrent d'aigua (N1)

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{N1}} = 500 \text{ kmol/h}$$

El valor de N1 és només com a referència, ja que no s'ha trobat cap especificació sobre el nivell de recirculació que s'assoleix a l'equip. S'agafa un valor que permeti al corrent G4 quedar saturat d'aigua en les condicions en que es troba.

Abans d'especificar els corrents de sortida, cal establir la quantitat d'aigua que abandona l'equip amb el corrent G3.

Amb càlculs psicomètrics, s'ha establert que en condicions de saturació a  $70^\circ \text{C}$  i 1 atm, la humitat absoluta és de  $0.277 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{kg aire sec}$ .

$\text{H}_2\text{O}$  (kmols G4)

$$= \frac{0.277 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg aire sec}} * ((50.33 \text{ kmols SO}_2 * 64 \text{ kg/kmol}) + (190.83 \text{ kmols N}_2 * 28 \text{ kg/kmol})) * \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}{18 \text{ kg H}_2\text{O}} = 131.66 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos (G4):

$$\text{SO}_2^{\text{G4}} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G4}} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G4}} = 131.66 \text{ kmol/h}$$

La quantitat d'aigua de N2 en aquest cas es pot calcular amb un balanç simple.

$$\begin{aligned} H_2O (\text{kmols N2}) &= H_2O (\text{kmols N1}) + H_2O (\text{kmols G3}) - H_2O (\text{kmols G4}) \\ &= 500 + 39.73 - 131.66 = 408.07 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Corrent d'aigua (N2)

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{N2}} = 408.07 \text{ kmol/h}$$

$$\text{As}_2\text{O}_3^{\text{N2}} = 4.46 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.5 Càlcul de l'aigua purgada a l'intercanviador de calor.

La eliminació d'impureses del corrent de gasos de la primera línia deixa aquest amb una quantitat massa elevada d'aigua. És per això que es refreda el corrent per tal de condensar una part de l'aigua, de forma que aquesta pugui ser purgada del corrent.

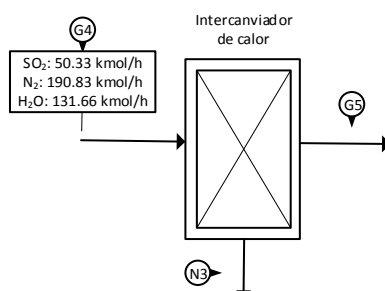


Figura 55: Diagrama de flux de l'intercanviador de calor amb purga d'aigua.

L'aigua que es mantindrà en el corrent G5 equivaldrà a la quantitat de vapor d'aigua pel gas saturat a 35 ° C i 1 atm. Per a aquestes condicions el valor de la humitat relativa és de 0.037 kg H<sub>2</sub>O/kg aire sec.

$$\begin{aligned} H_2O (\text{kmols G5}) &= \frac{0.037 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg aire sec}} * ((50.33 \text{ kmols SO}_2 * 64 \text{ kg/kmol}) + (190.83 \text{ kmols N}_2 \\ &* 28 \text{ kg/kmol})) * \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}{18 \text{ kg H}_2\text{O}} = 17.4 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

L'aigua restant és purgada com a N3.

$$\begin{aligned} H_2O (\text{kmols N3}) &= H_2O (\text{kmols G4}) - H_2O (\text{kmols G5}) = 131.66 - 17.4 \\ &= 114.26 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Ja es poden establir els corrents:



Corrent de gasos (G4):

$$\text{SO}_2^{\text{G4}} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G4}} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G4}} = 131.66 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos (G5):

$$\text{SO}_2^{\text{G5}} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G5}} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G5}} = 17.4 \text{ kmol/h}$$

Corrent d'aigua (N3)

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{N2}} = 114.26 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.6 Balanç en el segon equip de torrefacció.

A diferència del primer equip, per a realitzar el balanç de l'equip de torrefacció de la segona línia de procés, s'ha considerat que les cendres que abandonen l'equip en el corrent de gasos (G6) són les que no han estat retirades en el cicló de l'equip.

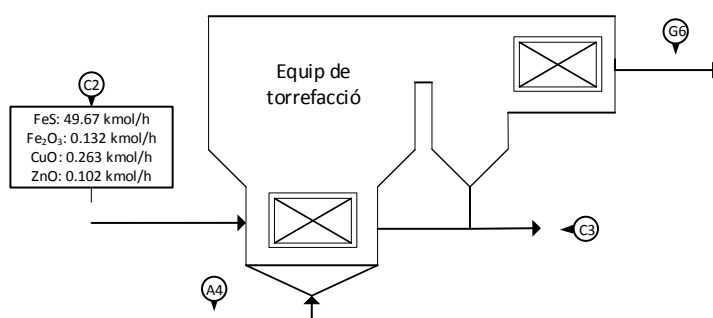


Figura 56: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció.

Partint dels següents corrents:

Entrada de cendra (C2):

$$\text{FeS}^{\text{C2}} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{C2}} = 0.132 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuO}^{\text{C2}} = 0.263 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO}^{\text{C2}} = 0.102 \text{ kmol/h}$$

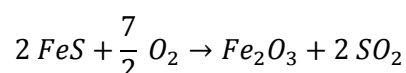
Entrada d'aire (A4):

En aquest cas s'ha calculat un excés d'aire que impliqui una quantitat d'oxigen sobrant equivalent a la que es dona en el procés a partir de sofre elemental.

Corrent de gasos a la sortida (G6) i corrent de cendres (C3):

Es considera que el corrent arrossega un 90% de la cendra del llit fuiditzat. En el cicló, un 90% d'aquesta cendra és retirada del corrent. D'aquesta manera un 9% de la cendra generada es manté al corrent G6, mentre que la resta és retirada com a C3.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, en el segon equip de torrefacció es produeix únicament la següent reacció:



En el segon equip el ferro que es mantenia com a sulfur reacciona a òxid. L'òxid total equival a la suma del ferro ja present com a òxid, amb el nou òxid format. No obstant, ja es pot repartir entre el 91% que es reté com a C3 i el 9% arrossegat per G6.

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (kmols C3)} &= 0.91 * (\text{FeS (kmols)} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (kmols C2)}) = 0.91 * (49.67 + 0.13) \\ &= 45.32 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (kmols G6)} &= 0.09 * (\text{FeS (kmols)} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (kmols C2)}) = 0.09 * (49.67 + 0.13) \\ &= 4.48 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

També es pot diferenciar entre els òxids de coure i zinc presents a C3 i G6.

$$\text{CuO (kmols C3)} = 0.91 * \text{CuO (kmols)} = 0.91 * 0.263 = 0.239 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuO (kmols G6)} = 0.09 * \text{CuO (kmols)} = 0.09 * 0.263 = 0.024 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO (kmols C3)} = 0.91 * \text{ZnO (kmols)} = 0.91 * 0.102 = 0.093 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO (kmols G6)} = 0.09 * \text{ZnO (kmols)} = 0.09 * 0.102 = 0.009 \text{ kmol/h}$$

La quantitat d'oxigen del corrent A4 ha estat calculat per a aconseguir, en el corrent P1, la mateixa quantitat d'oxigen que la que presenta P3 en el procés a partir de sofre elemental.

Primer cal calcular l'oxigen estequiomètric.

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ (kmols estequiomètric)} &= \text{FeS (kmols)} * \frac{(7/2) \text{ kmols O}_2}{2 \text{ kmols FeS}} = 49.67 * \frac{(7/2)}{2} \\ &= 86.92 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

En el procés a partir de sofre elemental, el corrent de gasos P3 que entra al reactor catalític conté 100 kmols de SO<sub>2</sub> i 110 kmols de O<sub>2</sub>. Per tant, l'aire que cal introduir al equip de torrefacció serà la suma de l'oxigen estequiomètric més els 110 que volem com a oxigen sobrant:

$$\text{O}_2 \text{ (kmols A4)} = \text{O}_2 \text{ (kmols estequiomètric)} + 110 = 86.92 + 110 = 196.92 \text{ kmol/h}$$

S'obté, per tant, un excés d'aire de:

$$\begin{aligned}\% \text{excés d'aire} &= \frac{O_2 \text{ (kmols A4)} - O_2 \text{ (kmols estequiomètric)}}{O_2 \text{ (kmols estequiomètric)}} * 100 \\ &= \frac{196.92 - 86.92}{86.92} * 100 = 126.55\%\end{aligned}$$

Si es té en compte la proporció de 79% N<sub>2</sub> a 21% O<sub>2</sub> es pot quantificar el nitrogen.

$$\begin{aligned}N_2 \text{ (kmols)} &= O_2 \text{ (kmols)} * \frac{\text{kmol aire}}{0.21 \text{ kmols } O_2} * \frac{0.79 \text{ kmols } N_2}{\text{kmol aire}} = 196.92 * \frac{0.79}{0.21} \\ &= 740.8 \text{ kmol/h}\end{aligned}$$

L'aigua que conté A4, equival a l'aigua que conté A3, que es troba a 20 ° C i un 60% d'humitat relativa. Per a simplificar el càlcul de l'aigua s'utilitza la proporció obtinguda en el balanç màssic per a la obtenció a partir de sofre elemental.

$$\begin{aligned}H_2O \text{ (kmols A4)} &= \frac{13.94 \text{ kmols } H_2O}{1000 \text{ kmols aire sec}} * (N_2 \text{ (kmols)} + O_2 \text{ (kmols)}) \\ &= \frac{13.94}{1000} * (740.8 + 196.92) = 13.07 \text{ kmol/h}\end{aligned}$$

Un cop calculats tots els compostos, es poden establir els corrents:

Entrada d'aire (A4):

$$O_2^{A4} = 196.92 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{A4} = 740.8 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{A4} = 13.07 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos a la sortida (G6):

$$SO_2^{G6} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$O_2^{G6} = 110 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{G6} = 740.8 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{G6} = 13.07 \text{ kmol/h}$$

$$Fe_2O_3^{G6} = 4.48 \text{ kmol/h}$$

$$CuO^{G6} = 0.024 \text{ kmol/h}$$

$$ZnO^{G6} = 0.009 \text{ kmol/h}$$

Corrent de cendres (C3):

$$Fe_2O_3^{C2} = 45.32 \text{ kmol/h}$$

$$CuO^{C2} = 0.239 \text{ kmol/h}$$

$$ZnO^{C2} = 0.093 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.7 Balanç en el precipitador electrostàtic de la segona línia.

En el cas del precipitador de la segona línia, només cal considerar que es separen les cendres arrossegades per G6, formant el corrent C4.

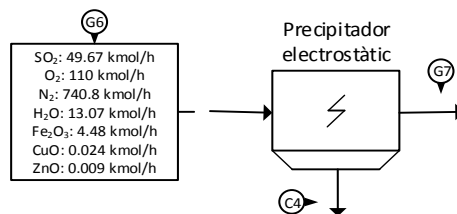


Figura 57: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció.

Es poden establir directament els corrents:

Corrent de gasos (G6):

$$\text{SO}_2^{\text{G6}} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\text{O}_2^{\text{G6}} = 110 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G6}} = 740.8 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G6}} = 13.07 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{G6}} = 4.48 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuO}^{\text{G6}} = 0.024 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO}^{\text{G6}} = 0.009 \text{ kmol/h}$$

Corrent de cendres (C4):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{C4}} = 4.48 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CuO}^{\text{C4}} = 0.024 \text{ kmol/h}$$

$$\text{ZnO}^{\text{C4}} = 0.009 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos (G7):

$$\text{SO}_2^{\text{G7}} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$\text{O}_2^{\text{G7}} = 110 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2^{\text{G7}} = 740.8 \text{ kmol/h}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{G7}} = 13.07 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.2.8 Càlcul del corrent de gasos P1.

El corrent de gasos P1 s'obté amb la mescla dels corrents G5 i G7, que manté les composicions de G7.

Partint dels següents corrents:

Corrent de gasos (G5):

$$SO_2^{G5} = 50.33 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{G5} = 190.83 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{G5} = 17.4 \text{ kmol/h}$$

Corrent de gasos (G7):

$$SO_2^{G7} = 49.67 \text{ kmol/h}$$

$$O_2^{G7} = 110 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{G7} = 740.8 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{G7} = 13.07 \text{ kmol/h}$$

El corrent P1 equival a la suma de G5 i G7.

$$SO_2 (\text{kmols P1}) = SO_2 (\text{kmols G5}) + SO_2 (\text{kmols G7}) = 50.33 + 49.67 = 100 \text{ kmol/h}$$

$$O_2 (\text{kmols P1}) = O_2 (\text{kmols G7}) = 110 \text{ kmol/h}$$

$$N_2 (\text{kmols P1}) = N_2 (\text{kmols G5}) + N_2 (\text{kmols G7}) = 190.83 + 740.8 = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O (\text{kmols P1}) = H_2O (\text{kmols G5}) + H_2O (\text{kmols G7}) = 17.4 + 13.07 = 30.48 \text{ kmol/h}$$

S'obté, per tant:

Corrent de gasos (P1):

$$SO_2^{P1} = 100 \text{ kmol/h}$$

$$O_2^{P1} = 110 \text{ kmol/h}$$

$$N_2^{P1} = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$H_2O^{P1} = 30.48 \text{ kmol/h}$$

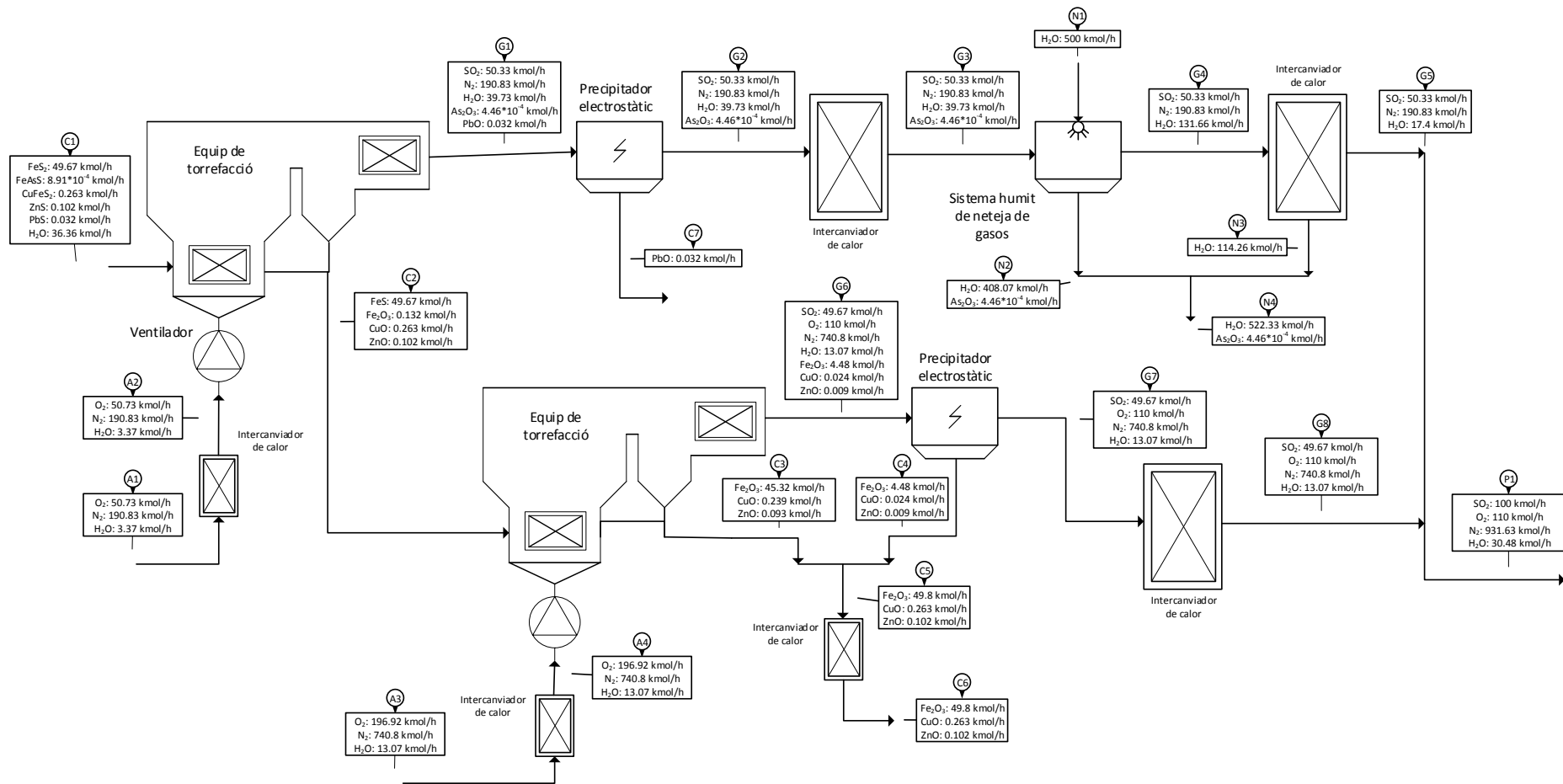


Figura 58: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb tots els corrents identificats.

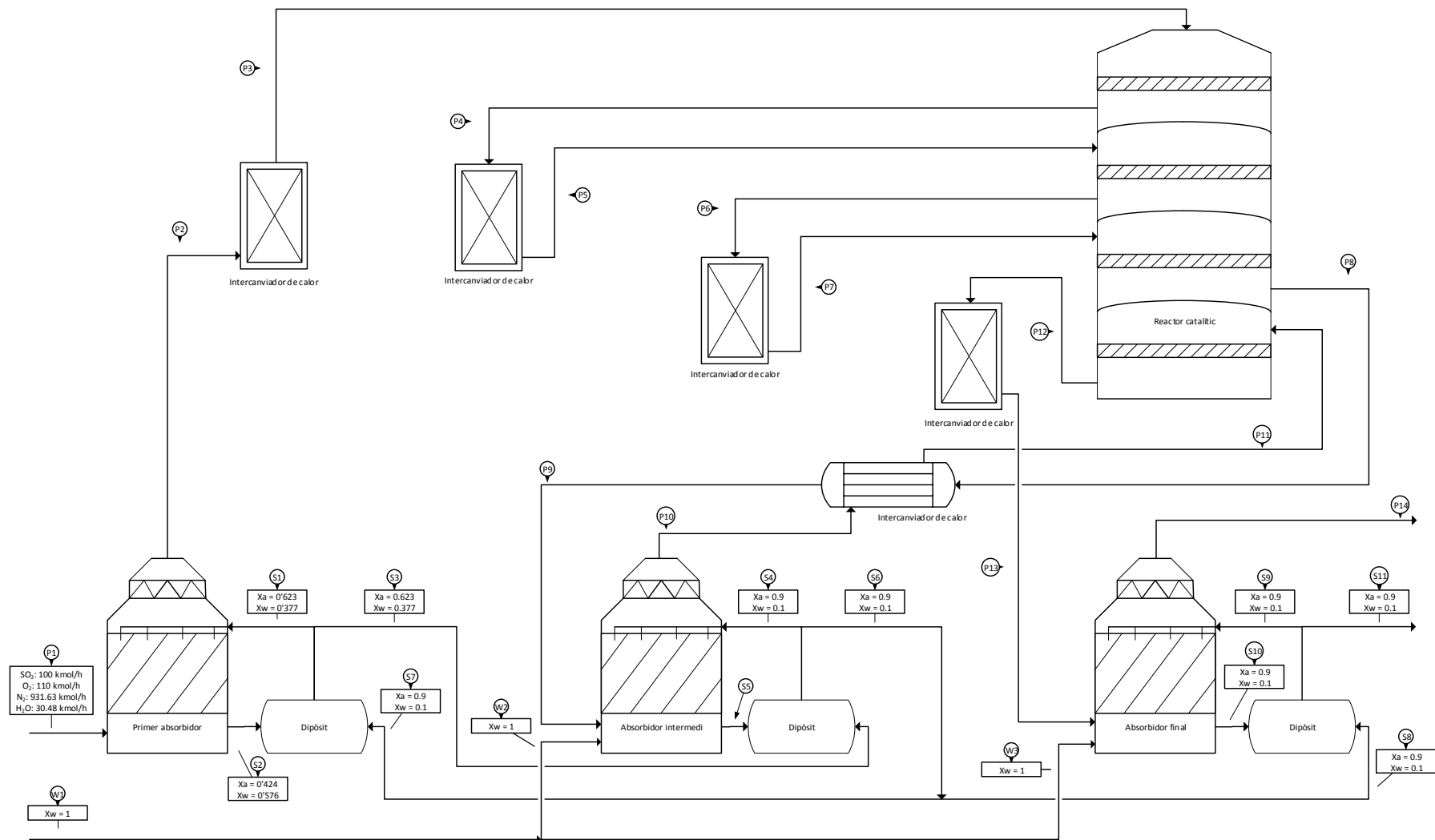


Figura 59: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç màssic.

### 5.4.3 Balanç màssic del procés a partir de pirita. Obtenció de l'àcid sulfúric.

#### 5.4.3.1 Càlcul dels fluxos d'àcid que operen a l'absorbidor (S1 i S2).

Per a calcular els corrents d'àcid a la entrada (S1) i a la sortida (S2) de l'absorbidor, s'utilitza un sistema format per el balanç molar general de l'absorbidor i el balanç molar respecte l'aigua de l'absorbidor.

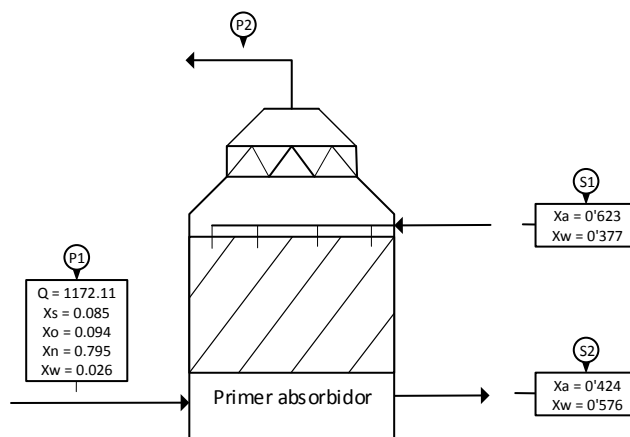


Figura 60: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.

Partint dels següents corrents:

Entrada de gasos (P1):

$$P1 = 1172.11 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{P1} = 0.085$$

$$Y_{\text{O}_2}^{P1} = 0.094$$

$$Y_{\text{N}_2}^{P1} = 0.795$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{P1} = 0.026$$

Sortida de gasos (P2):

Equival al corrent P1 sense aigua.

Entrada d'àcid (S1) amb les següents composicions:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S1} = 0.623$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S1} = 0.377$$

Sortida d'àcid (S2) amb les següents composicions:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S2} = 0.424$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S2} = 0.576$$



Primer cal establir el corrent P2.

$$P2 = P1 - H_2O \text{ (kmols P1)} = 1172.11 - 30.48 = 1141.63 \text{ kmols/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P2} = \frac{P1 * Y_{SO_2}^{P1}}{P2} = \frac{100}{1141.63} = 0.088$$

$$Y_{O_2}^{P2} = \frac{P1 * Y_{O_2}^{P1}}{P2} = \frac{110}{1141.63} = 0.096$$

$$Y_{N_2}^{P2} = \frac{P1 * Y_{N_2}^{P1}}{P2} = \frac{931.63}{1141.63} = 0.816$$

Sistema de balanços:

$$\begin{cases} S1 + P1 = S2 + P2 \\ X_{H_2O}^{S1} * S1 + Y_{H_2O}^{P1} * P1 = X_{H_2O}^{S2} * S2 + Y_{H_2O}^{P2} * P2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S1 + 1172.11 = S2 + 1141.63 \\ 0.377 * S1 + 0.026 * 1172.11 = 0.576 * S2 + 0 * 1141.63 \end{cases}$$

$$S1 = 64.68 \text{ kmol/h}$$

$$S2 = 95.16 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.3.2 Càlcul del flux de gasos de sortida de la primera etapa del reactor catalític (P4).

El càlcul del corrent P4 es realitza a partir del corrent a la entrada del reactor (P3). Es considera que el corrent P3 és igual al corrent P2 en termes màssics.

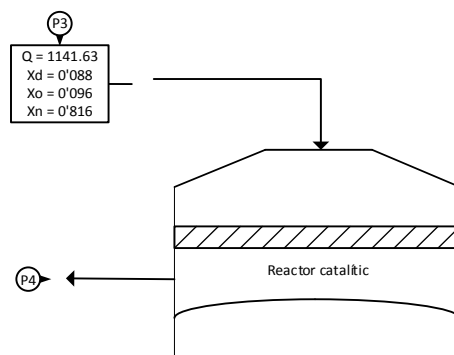


Figura 61: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P3) a la entrada del reactor catalític:

$$P3 = 1141.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P3} = 0.088$$

$$Y_{O_2}^{P3} = 0.096$$

$$Y_{N_2}^{P3} = 0.816$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la primera etapa, la conversió passa del 0% al 62% respecte del reactiu limitant, el diòxid de sofre, ja que l'oxigen encara es troba en excés respecte d'aquest (Segons Figura 10).

Taula 17: Reacció en la primera etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.62	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	100	110	0	931.63

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 100 * (1 - 0.62) = 38 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 110 - 100 * 0.62 * (-0.5/-1) = 79 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 100 * 0.62 * (1/-1) = 62 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 931.63 - 100 * 0.62 * (0/-1) = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$P4 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 38 + 79 + 62 + 931.63 = 1110.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P4} = \frac{A_1}{P4} = \frac{38}{1110.63} = 0.034$$

$$Y_{O_2}^{P4} = \frac{A_2}{P4} = \frac{79}{1110.63} = 0.071$$

$$Y_{SO_3}^{P4} = \frac{A_3}{P4} = \frac{62}{1110.63} = 0.056$$

$$Y_{N_2}^{P4} = \frac{A_4}{P4} = \frac{931.63}{1110.63} = 0.839$$

#### 5.4.3.3 Càlcul del flux de gasos de sortida de la segona etapa del reactor catalític (P6).

Per a calcular el corrent P6 es parteix del corrent d'entrada a la segona etapa (P5). Quan el corrent P4 surt de la primera etapa del reactor, s'envia a un intercanviador que en redueix la temperatura, mantenint les condicions màssiques.

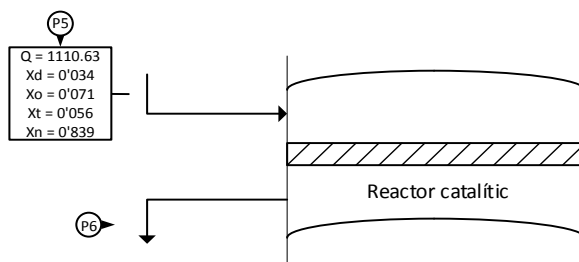


Figura 62: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P5) a la entrada de la segona etapa del reactor catalític:

$$P5 = 1110.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P5} = 0.034$$

$$Y_{O_2}^{P5} = 0.071$$

$$Y_{SO_3}^{P5} = 0.056$$

$$Y_{N_2}^{P5} = 0.839$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la segona etapa, la conversió passa del 62% al 87% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 25%.

Taula 18: Reacció en la segona etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.25	-	-	-
A	-1	-0.5	+1	0
A inicial	38	79	62	93163

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 38 * (1 - 0.25) = 13 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 79 - 38 * 0.25 * (-0.5/-1) = 66.5 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 62 - 38 * 0.25 * (1/-1) = 87 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 931.63 - 38 * 0.25 * (0/-1) = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$P6 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 13 + 66.5 + 87 + 931.63 = 1098.13 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P6} = \frac{A_1}{P6} = \frac{13}{1098.13} = 0.012$$

$$Y_{O_2}^{P6} = \frac{A_2}{P6} = \frac{66.5}{1098.13} = 0.061$$

$$Y_{SO_3}^{P6} = \frac{A_3}{P6} = \frac{87}{1098.13} = 0.079$$

$$Y_{N_2}^{P6} = \frac{A_4}{P6} = \frac{931.63}{1098.13} = 0.848$$

#### 5.4.3.4 Càlcul del flux de gasos de sortida de la tercera etapa del reactor catalític (P8).

Per a calcular el corrent P8 es parteix del corrent d'entrada a la tercera etapa (P7). Quan el corrent P6 surt de la segona etapa del reactor, s'envia a un intercanviador que en redueix la temperatura; mantenint, com en el cas anterior, les condicions màssiques.

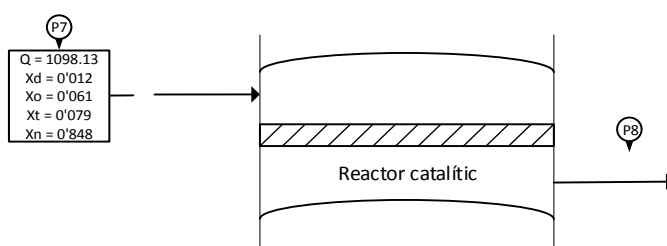


Figura 63: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P7) a la entrada de la tercera etapa del reactor catalític:

$$P7 = 1098.13 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P7} = 0.012$$

$$Y_{O_2}^{P7} = 0.061$$

$$Y_{SO_3}^{P7} = 0.079$$

$$Y_{N_2}^{P7} = 0.848$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la tercera etapa, la conversió passa del 87% al 95% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 8%.

Taula 19: Reacció en la tercera etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.08	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	13	66.5	87	931.63

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 13 * (1 - 0.08) = 5 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 66.5 - 13 * 0.08 * (-0.5/-1) = 62.5 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 87 - 13 * 0.08 * (1/-1) = 95 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 931.63 - 13 * 0.08 * (0/-1) = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$P8 = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 5 + 62.5 + 95 + 931.63 = 1094.13 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P8} = \frac{A_1}{P8} = \frac{5}{1094.13} = 0.005$$

$$Y_{O_2}^{P8} = \frac{A_2}{P8} = \frac{62.5}{1094.13} = 0.057$$

$$Y_{SO_3}^{P8} = \frac{A_3}{P8} = \frac{95}{1094.13} = 0.087$$

$$Y_{N_2}^{P8} = \frac{A_4}{P8} = \frac{931.63}{1094.13} = 0.85$$

#### 5.4.3.5 Càlcul del flux de gasos de sortida de la quarta etapa del reactor catalític (P12).

Un cop el corrent P8 abandona la tercera etapa del reactor, passa per un intercanviador de calor que en redueix la temperatura; i s'envia a l'absorbidor intermediari com a P9. Allà tot el triòxid és eliminat del corrent, que passa a ser P10. A la sortida de l'absorbidor torna a passar pel mateix intercanviador de calor on s'escalfa amb la energia que allibera el propi corrent al refredar-se prèviament, passant a P11. Aleshores passa per la quarta etapa on es realitza la última conversió de diòxid. P11 manté les mateixes quantitats que P8 excepte pel triòxid, que ha estat absorbit.

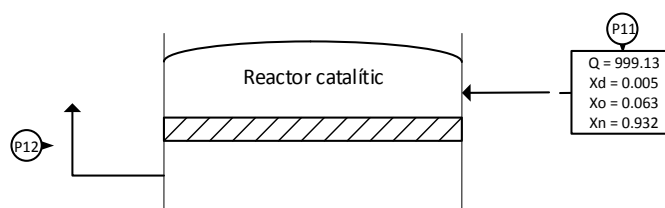


Figura 64: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.

Es parteix del següent corrent:

Corrent de gasos (P11) a la entrada de la quarta etapa del reactor catalític:

$$P11 = 999.13 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P11} = 0.005$$

$$Y_{O_2}^{P11} = 0.063$$

$$Y_{N_2}^{P11} = 0.932$$

La reacció que s'esdevé al reactor és :  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

En la quarta etapa, la conversió passa del 95% al 98% respecte el reactiu limitant, el diòxid de sofre (Segons Figura 10). Per als càlculs, s'aplica la diferència, del 3%.

Taula 20: Reacció en la quarta etapa del reactor catalític.

Component	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Denominació	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Rendiment (ρ)	0.03	-	-	-
α	-1	-0.5	+1	0
A inicial	5	62.5	0	931.63

$$A_1 = A_{1i} * (1 - \rho_1) = 5 * (1 - 0.03) = 2 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1) = 62.5 - 5 * 0.03 * (-0.5/-1) = 61 \text{ kmol/h}$$

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 5 * 0.03 * (1/-1) = 3 \text{ kmol/h}$$

$$A_4 = A_{4i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_4/\alpha_1) = 931.63 - 5 * 0.03 * (0/-1) = 931.63 \text{ kmol/h}$$

$$P_{12} = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 2 + 61 + 3 + 931.63 = 997.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P_{12}} = \frac{A_1}{P_{12}} = \frac{2}{1134.31} = 0.002$$

$$Y_{O_2}^{P_{12}} = \frac{A_2}{P_{12}} = \frac{61}{1134.31} = 0.061$$

$$Y_{SO_3}^{P_{12}} = \frac{A_3}{P_{12}} = \frac{3}{1134.31} = 0.003$$

$$Y_{N_2}^{P_{12}} = \frac{A_4}{P_{12}} = \frac{931.63}{1134.31} = 0.934$$

#### 5.4.3.6 Càlcul del flux de sortida del procés d'àcid sulfúric (S11) i del flux d'entrada d'aigua de procés (W1).

Per a calcular els corrents S11, que correspon al producte final; i el W1, que correspon a l'aigua de procés; s'utilitza un balanç per al subsistema que engloba el procés a partir del corrent P1; a diferència dels càlculs per al sofre elemental, on s'utilitzava el balanç global.

Es considera el corrent de gasos que abandona el subsistema com a residu com a el corrent P12 sense presència de triòxid de sofre. Tanmateix, s'utilitza P1 com a entrada al subsistema, el qual ja implica el sofre com a SO<sub>2</sub> i l'aigua que porta el corrent en forma de vapor.

Es parteix de les següents dades:

Entrada de gasos (P1):

$$P1 = 1172.11 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P1} = 0.085$$

$$Y_{O_2}^{P1} = 0.094$$

$$Y_{N_2}^{P1} = 0.795$$

$$Y_{H_2O}^{P1} = 0.026$$

Sortida de gasos (P14):

$$P14 = 994.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{SO_2}^{P14} = 0.002$$

$$Y_{O_2}^{P14} = 0.061$$

$$Y_{N_2}^{P14} = 0.937$$

Entrada d'aigua de procés (W1):

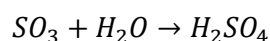
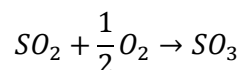
$$X_{H_2O}^{W1} = 1$$

Sortida del producte final (S11):

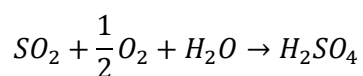
$$X_{H_2SO_4}^{S11} = 0.9$$

$$X_{H_2O}^{S11} = 0.1$$

Les reaccions que s'esdevenen al conjunt del subsistema són:



Si s'expressen les reaccions com a una reacció conjunta, s'obté:



Si es consideren els rendiments de les diferents reaccions per separat, obtenim que l'absorció i reacció del triòxid a àcid es considera un 100%. Per tant, l'únic rendiment que cal tenir en comte és el de la oxidació del diòxid a triòxid. En total, al reactor catalític s'assoleix una conversió del 98%. En el conjunt, aquest rendiment s'aplica al diòxid present a P1. El 2% restant surt del procés com a  $SO_2$ .

Taula 21: Evolució reactiva del conjunt del procés.

Component	$SO_2$	$H_2O$	$H_2SO_4$
Denominació	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Rendiment ( $\rho$ )	0.98	-	-
$\alpha$	-1	-1	+1
A inicial	100	-	0

$$A_3 = A_{3i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1) = 0 - 100 * 0.98 * (1/-1) = 98 \text{ kmol/h}$$

$$S_{11} = \frac{A_3}{X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S_{11}}} = \frac{98}{0.9} = 108.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = S_{11} * X_{\text{H}_2\text{O}}^{S_{11}} = 108.89 * 0.1 = 10.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = A_{2i} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1)$$

$$A_{2i} - 100 * 0.98 * (-1/-1) = 10.89 \text{ kmol/h}$$

$$A_{2i} = 108.89 \text{ kmol/h}$$

El conjunt d'aigua necessària per al procés serà de 108.89 kmol/h. No obstant, el corrent P1 ja suposa una quantitat d'aigua, concretament de 30.48 kmol/h. W1 serà aleshores l'aigua necessària un cop considerada l'aigua del corrent P1.

$$W1 = 108.89 - 30.48 = 78.41 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.3.7 Càlcul del corrent d'entrada d'àcid (S8) i del corrent d'entrada d'aigua (W3) al subsistema de l'absorbidor final.

Per a calcular els corrents S8 i W3 es realitza el balanç al subsistema de l'absorbidor final.

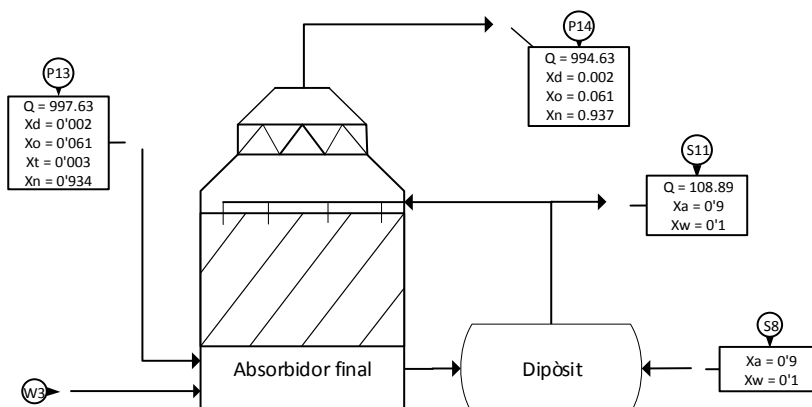


Figura 65: Diagrama de flux corresponent al subsistema de l'absorbidor final.

Es parteix de les següents dades obtingudes anteriorment:

Corrent de gasos a la entrada de l'absorbidor (P13):

$$P_{13} = 997.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{P_{13}} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{P_{13}} = 0.061$$

$$Y_{\text{SO}_3}^{P_{13}} = 0.003$$

$$Y_{\text{N}_2}^{P_{13}} = 0.934$$



Entrada d'aigua a l'absorbidor (W3):

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W3}} = 1$$

Sortida de gasos (P14):

$$P14 = 994.63 \text{ kmol/h}$$

$$Y_{\text{SO}_2}^{\text{P14}} = 0.002$$

$$Y_{\text{O}_2}^{\text{P14}} = 0.061$$

$$Y_{\text{N}_2}^{\text{P14}} = 0.937$$

Sortida del producte final (S11):

$$S11 = 108.89 \text{ kmol/h}$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S11}} = 0.9$$

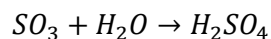
$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S11}} = 0.1$$

Entrada d'àcid al subsistema (S8):

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S8}} = 0.9$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S8}} = 0.1$$

La reacció que s'esdevé a l'absorbidor és:



Es considera un rendiment del 100%.

Per a l'àcid sulfúric, es consideren com a mols inicials els mols que entren al subsistema en el corrent S8. Així com a mols finals els que surten del corrent S11.

Per a l'aigua, es consideren com a mols inicials el corrent W3 més l'aigua continguda en el corrent S8. La quantitat de mols finals corresponen a la quantitat d'aigua que conté S11.

Els mols inicials de  $\text{SO}_3$  corresponen als mols calculats a la quarta etapa del reactor, concretament, 3 kmol/h.

Taula 22: Reacció a l'absorbidor final.

Component	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Denominació	1	2	3
Rendiment ( $\rho$ )	1	-	-
$\alpha$	-1	-1	+1
A inicial	3	W3 + 0.1*S8	0.9*S8

$$A_3 = S8 * X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S8}} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_3/\alpha_1)$$

$$0.9 * S8 - 3 * 1 * (1/-1) = 98 \text{ kmol/h}$$

$$S8 = 105.56 \text{ kmol/h}$$

$$A_2 = W3 + S8 * X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S8}} - A_{1i} * \rho_1 * (\alpha_2/\alpha_1)$$

$$A_2 = S11 * X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S11}}$$

$$W3 + 105.56 * 0.1 - 3 * 1 * (-1/-1) = (108.89 * 0.1) \text{ kmol/h}$$

$$W3 = 3.33 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.3.8 Càlcul del flux d'àcid a la entrada (S9) i a la sortida (S10) de l'absorbidor final.

Per a calcular el corrent S9, s'ha de considerar la concentració màxima a la que s'arriba a l'absorbidor, en aquest cas es tracta d'òleum al 30% en pes. S'ha de considerar que un cop el corrent d'àcid hagi absorbit tot el triòxid que conté el corrent, la composició serà d'àcid al 100% acompanyat de triòxid, que suposarà el 30% en pes del corrent. Tal i com s'ha realitzat el càlcul de W3, un cop reaccioni el corrent d'òleum amb aigua s'obtindrà àcid al 98% en pes.

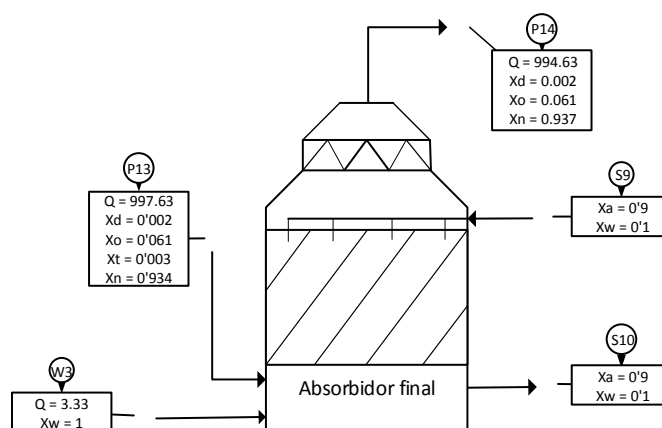


Figura 66: Diagrama de flux de l'absorbidor final.

$$\text{Mols de triòxid} = P13 * X_{\text{SO}_3}^{\text{P13}} = 997.63 * 0.003 = 3 \text{ kmol/h}$$

Expressat en concentracions molars, tenim que a l'òleum:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{S11}} = 0.731$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S11}} = 0.269$$

$$\text{Mols de triòxid} = 0.269 * \text{Òleum} - 0.1 * S9$$

$$\text{Òleum} = S9 + 3$$

$$S9 = \frac{3 - (0.269 * 3)}{0.269 - 0.1} = 13 \text{ kmols/h}$$

Per a calcular S10 es pot utilitzar un balanç global del subsistema format per S9, S10, S8 i S6.

$$S10 + S8 = S9 + S11$$

$$S10 + 105.56 = 13 + 108.89$$

$$S10 = 16.33 \text{ kmols/h}$$

#### 5.4.3.9 Càlcul del flux d'àcid a la sortida (S3) i a la entrada (S7) del subsistema del primer absorbidor.

Per a calcular els corrents S3 i S7 es realitza un sistema amb els corrents S1 i S2. S'utilitza un balanç global i un balanç respecte l'àcid. Es considera que les composicions de S3 són iguals que les de S1, ja que són una bifurcació de la mateixa sortida; així com que les composicions de S7 són les establertes per a l'absorbidor intermedi, on es porta l'àcid al 98% en pes.

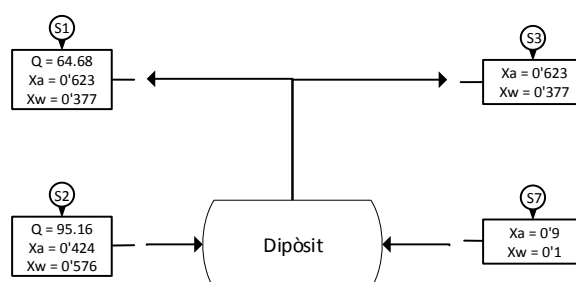


Figura 67: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial.

Es parteix de les següents dades:

Corrent d'àcid (S1) a la entrada del primer absorbidor:

$$S1 = 64.68 \text{ kmol/h}$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S1} = 0.623$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S1} = 0.377$$

Corrent d'àcid (S2) a la sortida del primer absorbidor:

$$S2 = 95.16 \text{ kmol/h}$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S2} = 0.424$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S2} = 0.576$$

Composicions del corrent S3:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{S3} = 0.623$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{S3} = 0.377$$

Composicions del corrent S7:

$$X_{H_2SO_4}^{S7} = 0.9$$

$$X_{H_2O}^{S7} = 0.1$$

Sistema de balanços:

$$\begin{cases} S7 + S2 = S3 + S1 \\ X_{H_2SO_4}^{S7} * S7 + X_{H_2SO_4}^{S2} * S2 = X_{H_2SO_4}^{S3} * S3 + X_{H_2SO_4}^{S1} * S1 \\ S7 + 95.16 = S3 + 64.68 \\ 0.9 * S7 + 0.424 * 95.16 = 0.623 * S3 + 0.623 * 64.68 \end{cases}$$

$$S3 = 99.05 \text{ kmol/h}$$

$$S7 = 68.57 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.3.10 Càlcul del flux d'àcid a la sortida (S6) i del flux d'aigua a la entrada (W2) del subsistema de l'absorbidor intermedi.

Per a calcular el corrent S6 només cal considerar que és el conjunt format per S7 i S8.

$$S7 = 68.57 \text{ kmol/h}$$

$$S8 = 105.56 \text{ kmol/h}$$

$$S6 = S7 + S8 = 68.57 + 105.56 = 174.13 \text{ kmol/h}$$

Per a calcular W2 només cal considerar que conjuntament amb W3 forma W1.

$$W1 = 78.41 \text{ kmol/h}$$

$$W3 = 3.33 \text{ kmol/h}$$

$$W2 = W1 - W3 = 78.41 - 3.33 = 75.08 \text{ kmol/h}$$

#### 5.4.3.11 Càlcul del flux d'àcid a la entrada (S4) i a la sortida (S5) de l'absorbidor intermedi.

Per a calcular el corrent S4, s'ha de considerar la concentració màxima a la que s'arriba a l'absorbidor, en aquest cas es tracta d'òleum al 30% en pes. Un cop el corrent d'àcid hagi absorbit tot el triòxid que conté el corrent, la composició serà d'àcid al 100% acompanyat de triòxid, que suposarà el 30% en pes del corrent. A diferència de l'absorbidor final, el corrent S5 és mesclat amb àcid al 90% en pes (S3), així que la concentració serà superior al 98% en pes.

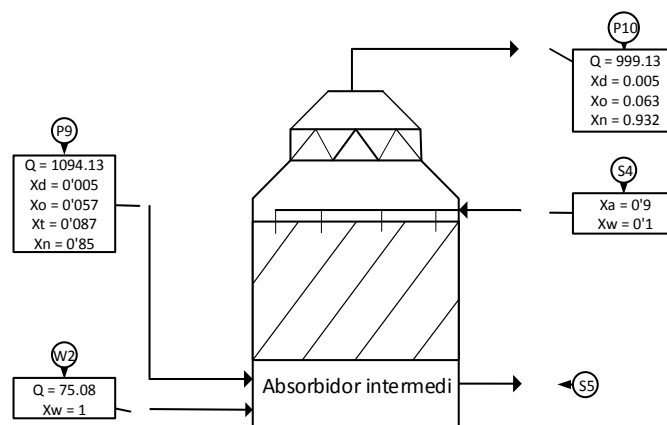


Figura 68: Diagrama de flux de l'absorbidor intermediari.

$$\text{Mols de triòxid} = P9 * X_{SO_3}^{P9} = 1094.13 * 0.087 = 95 \text{ kmol/h}$$

Expressat en concentracions molars, tenim que a l'òleum:

$$X_{H_2SO_4}^{S11} = 0.731$$

$$X_{H_2O}^{S11} = 0.269$$

$$\text{Mols de triòxid} = 0.269 * \text{òleum} - 0.1 * S4$$

$$\text{òleum} = S4 + 95$$

$$S4 = \frac{95 - (0.269 * 95)}{0.269 - 0.1} = 411.7 \text{ kmols/h}$$

Per a calcular S5 es pot utilitzar un balanç del subsistema format per S4, S5, S6 i S3.

$$\begin{cases} S5 + S3 = S4 + S6 \\ X_{H_2SO_4}^{S5} * S5 + X_{H_2SO_4}^{S3} * S3 = X_{H_2SO_4}^{S4} * S4 + X_{H_2SO_4}^{S6} * S6 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S5 + 99.05 = 411.7 + 174.13 \\ X_{H_2SO_4}^{S5} * S5 + 0.623 * 99.05 = 0.9 * 411.7 + 0.9 * 174.13 \end{cases}$$

$$S5 = 486.78 \text{ kmols/h}$$

$$X_{H_2SO_4}^{S5} = 0.956$$

Cal considerar que S5 es barreja amb S3, el qual es troba al 90% en pes; arribant a una concentració de la barreja del 98% en pes. És per aquest motiu que S5 estarà format per un 95.6% molar d'àcid, essent la resta triòxid.

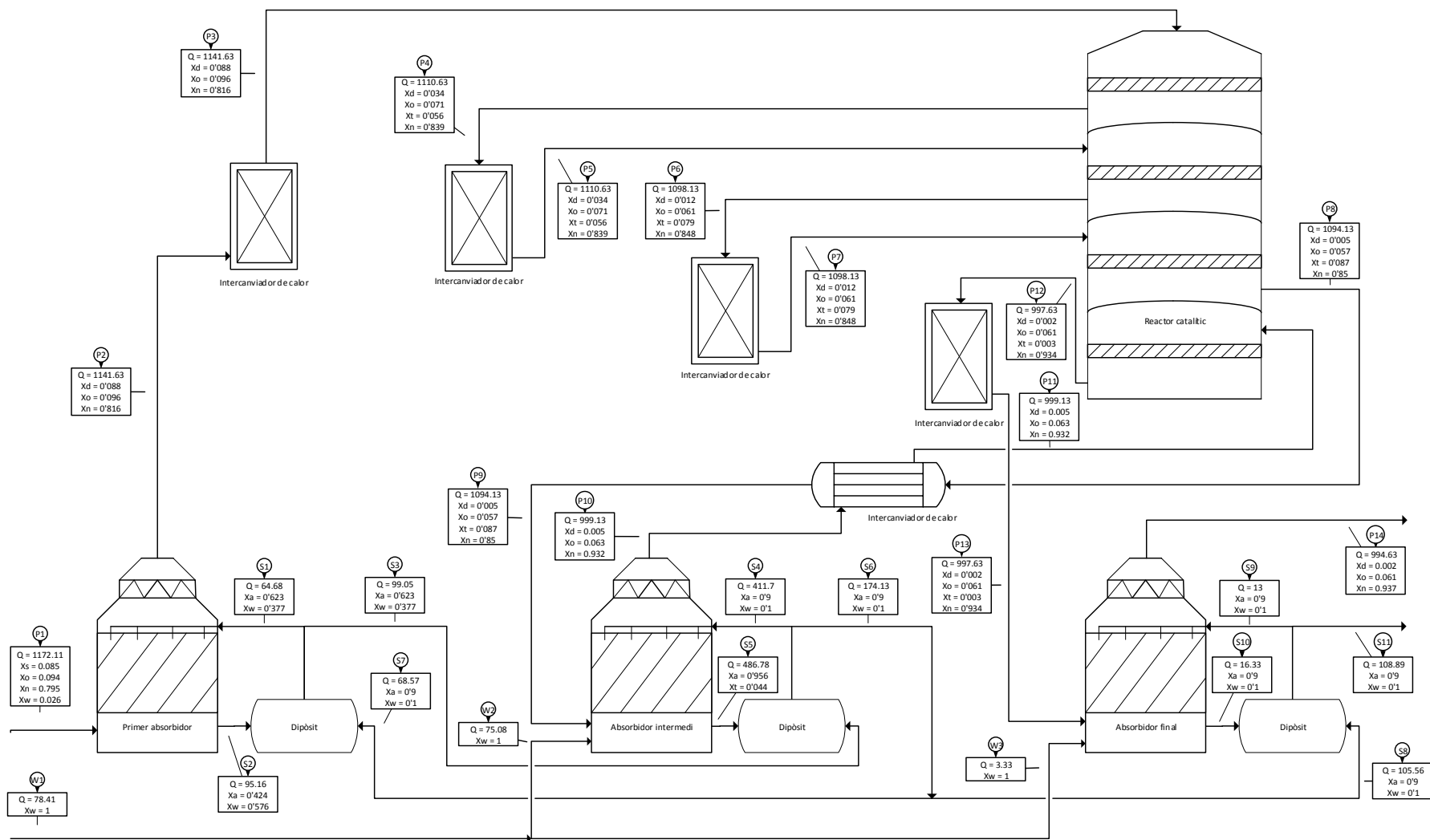


Figura 69: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb tots els corrents identificats.

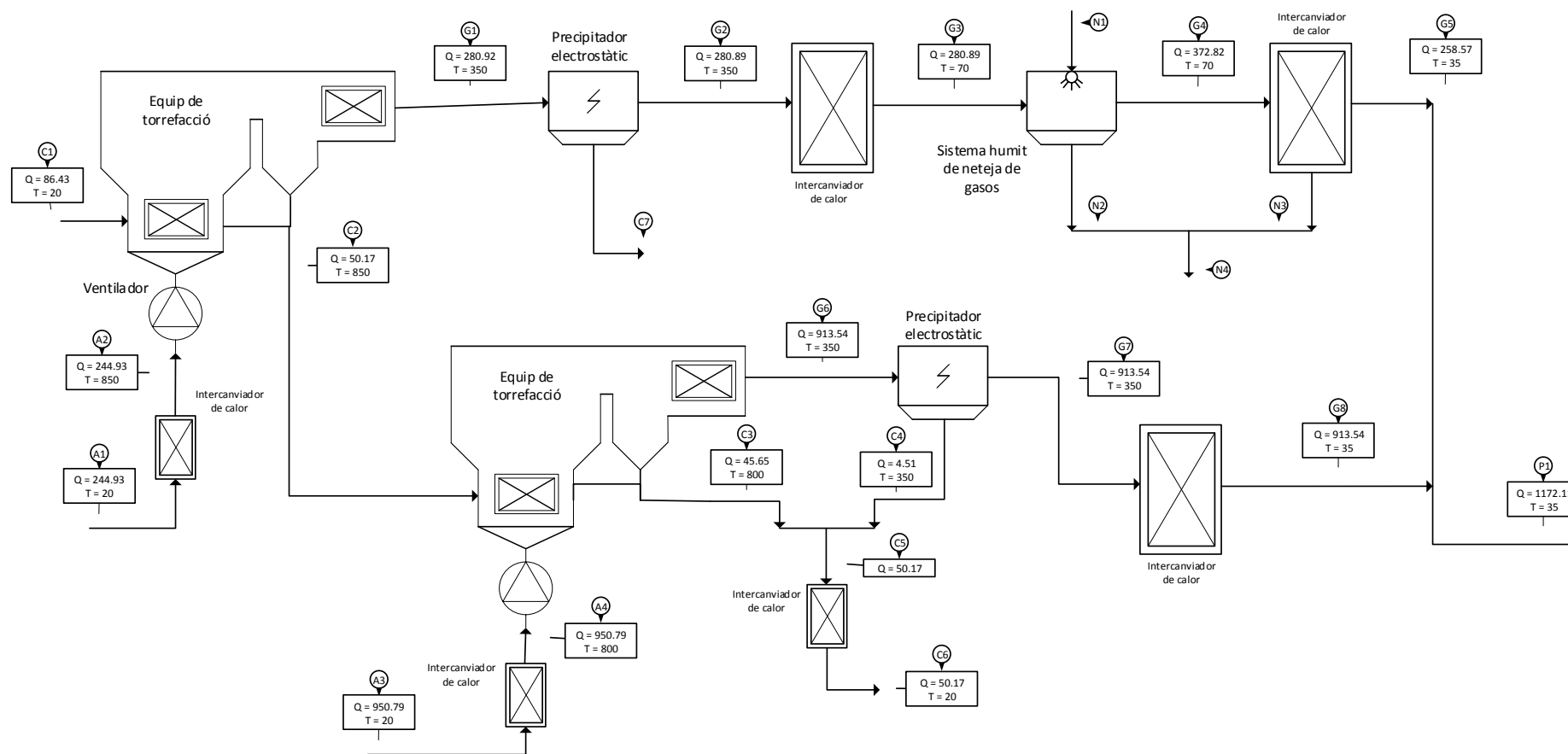


Figura 70: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç energètic.

#### 5.4.4 Balanç energètic del procés a partir de pirita. Obtenció del diòxid de sofre.

##### 5.4.4.1 Condicionament del corrent d'aire A2.

El corrent d'aire A2 és introduït al equip de torrefacció a la temperatura de 850 °C. Per tant, es calcula la calor que cal aplicar al corrent A1 per tal de portar-lo a aquesta temperatura.

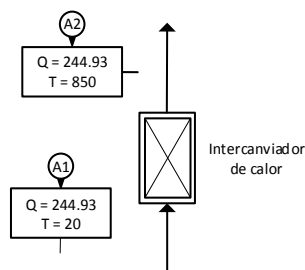


Figura 71: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'aire (A1):

$$A1 = 244.93 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A1} = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'aire (A2):

$$A2 = 244.93 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A2} = 850 \text{ }^\circ\text{C} = 1123 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{A1} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{A2}$$

$$\Delta H_{A1} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A1 s'utilitza la fórmula per als components de A1 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 293 - 1.005 * 10^{-6} * 293^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.96 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$



$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 293 - 6.9 * 10^{-8} * 293^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.86 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 293 + 4.59 * 10^{-8} * 293^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.91 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{A1} &= ((50.73 * 6.96) + (190.83 * 6.86) + (3.37 * 7.91)) * (293 - 298) \\ &= -8441.88 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{A2} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A2 s'utilitza la fórmula per als components de A2 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 1123 - 1.005 * 10^{-6} * 1123^2$$

$$Cp_{O_2} = 8.41 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 1123 - 6.9 * 10^{-8} * 1123^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 1123 + 4.59 * 10^{-8} * 1123^2$$

$$Cp_{H_2O} = 10.16 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{A2} &= ((50.73 * 8.41) + (190.83 * 7.93) + (3.37 * 10.16)) * (1123 - 298) \\ &= 1628459.23 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{A1} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{A2}$$

$$-8441.88 + \Delta H_{ap} = 1628459.23$$

$$\text{Calor aplicada en el condicionament de A1} = 1636901.11 \text{ kcal/h}$$

#### 5.4.4.2 Càlcul del consum del ventilador del primer equip de torrefacció.

Per a calcular la energia consumida per el ventilador que aplica velocitat a l'aire del primer equip de torrefacció, s'utilitza com a referència el valor de consum per als ventiladors dels equips de torrefacció trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002). Aquest valor és de 25-30 kWh/tona de pirita, prenent per als càlculs el valor mitjà, de 27,5 kWh/t pirita.

En el primer equip de torrefacció es tracten, com ja s'ha calculat en el balanç màssic, 6679.17 kg/h de pirita.

Amb factors de conversió es pot calcular el consum del ventilador del primer equip en kcal/h.

$$\text{Consum} = \frac{27.5 \text{ kWh}}{1000 \text{ kg pirita}} * \frac{6679.17 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{859.85 \text{ kcal}}{\text{kWh}} = 157934.74 \text{ kcal/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Energia consumida per el ventilador del primer equip de torrefacció} \\ = 157934.74 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

#### 5.4.4.3 Balanç energètic en el primer equip de torrefacció.

En el primer equip de torrefacció, es recupera calor en dos punts diferents. Al llit fluiditzat, per tal de controlar-ne la temperatura; i al gas de la sortida de l'equip. Per a poder realitzar el balanç de l'equip es considerarà cada punt on es retira calor com a un subsistema.

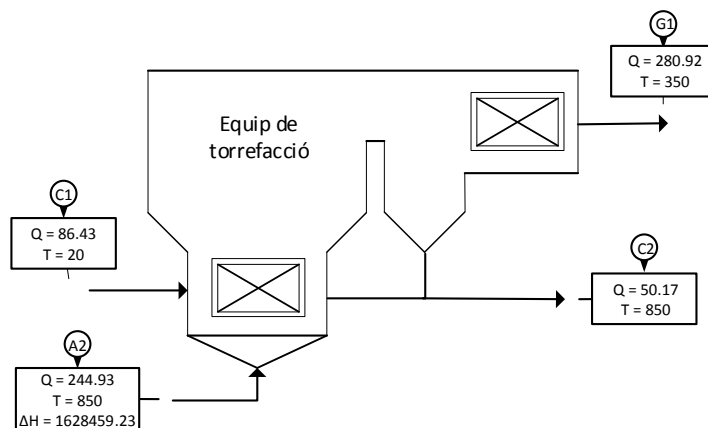


Figura 72: Diagrama de flux del primer equip de torrefacció.

El primer subsistema consisteix en el llit fluiditzat, i per a poder calcular el calor recuperable es considera un corrent de gasos G1', que equivaldrà màssicament a G1 però a una temperatura de 850 ° C. També cal considerar que per als corrents de cendra només es té en compte el component majoritari. En el cas de C1, el FeS<sub>2</sub>.

Per a realitzar els càlculs del primer subsistema es parteix dels següents corrents:

Corrent de pirita (C1):

$$\text{FeS}_2 = 49.67 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C1} = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'aire (A2):

$$A2 = 244.93 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A2} = 850^\circ \text{C} = 1123 \text{ K}$$

$$\Delta H_{A2} = 1628459.23 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (G1'):

$$G1' = 280.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G1'} = 850^\circ \text{C} = 1123 \text{ K}$$

Corrent de cendra (C2):

$$\text{FeS} = 49.67 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C2} = 850^\circ \text{C} = 1123 \text{ K}$$

Per a conèixer la entalpia recuperable al llit fluïditzat, es realitza un balanç per al subsistema.

$$\Delta H_{C1} + \Delta H_{A2} + G = \Delta H_{G1'} + \Delta H_{C2} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{C1} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C1 s'utilitza la Cp del FeS<sub>2</sub>, de valor 14.86 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.

$$\Delta H_{C1} = 49.67 * 14.86 * (293 - 298) = -3690.2 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{G1'} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G1' s'utilitza la fórmula per als components de G1' (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 1123 - 3.794 * 10^{-6} * 1123^2$$

$$Cp_{SO2} = 13.4 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 1123 - 6.9 * 10^{-8} * 1123^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 1123 + 4.59 * 10^{-8} * 1123^2$$

$$Cp_{H_2O} = 10.16 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

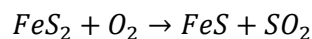
$$\begin{aligned} \Delta H_{G1'} &= ((50.33 * 13.4) + (190.83 * 7.93) + (39.73 * 10.16)) * (1123 - 298) \\ &= 2137874.97 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{C2} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C2 s'utilitza la Cp del FeS, de valor 12.08 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.

$$\Delta H_{C2} = 49.67 * 12.08 * (1123 - 298) = 494980.47 kcal/h$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid de sofre i els sulfurs de ferro.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacció} &= \Delta H_{fFeS}^o + \Delta H_{fSO_2}^o - \Delta H_{fFeS_2}^o = -100 + (-296.9) - (-178.2) \\ &= -218.7 kJ/mol FeS \end{aligned}$$

Es calcula per mols de FeS format, ja que el SO<sub>2</sub> es forma també a les altres reaccions.

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -218.7 \left( \frac{kJ}{mol FeS} \right) * \frac{1 kcal}{4.184 kJ} * \frac{1000 mols}{1 kmol} = -52270.6 \left( \frac{Kcal}{Kmol FeS} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 49.67 kmols/h de FeS:

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols FeS$$

$$G = -(-52270.6) * 49.67 = 2596256.91 Kcal/h$$

$$\Delta H_{C1} + \Delta H_{A2} + G = \Delta H_{G1'} + \Delta H_{C2} + \Delta H_{rec}$$

$$-3690.2 + 1628459.23 + 2596256.91 = 2137874.97 + 494980.47 + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} & \text{Calor recuperada al llit fluiditzat del primer equip de torrefacció} \\ & = 1588170.5 \text{ Kcal/h} \end{aligned}$$

El segon subsistema consisteix en la sortida de l'equip. La energia recuperada aquí consisteix en la que allibera el corrent de gasos G1', al refredar-se per passar a G1.

Per a realitzar els càlculs del primer subsistema es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (G1'):

$$G1' = 280.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G1'} = 850^\circ \text{ C} = 1123 \text{ K}$$

$$\Delta H_{G1'} = 2137874.97 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (G1):

$$G1 = 280.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G2} = 350^\circ \text{ C} = 623 \text{ K}$$

Per a conèixer la entalpia recuperable a la sortida de l'equip, es realitza un balanç per al subsistema.

$$\begin{aligned} \Delta H_{G1'} &= \Delta H_{G1} + \Delta H_{rec} \\ \Delta H_{G1} &= \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T \end{aligned}$$

Per a calcular la Cp de G1 s'utilitza la fórmula per als components de G1 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$\begin{aligned} Cp_{SO_2} &= 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2 \\ Cp_{SO_2} &= 6.945 + 0.01 * 623 - 3.794 * 10^{-6} * 623^2 \\ Cp_{SO_2} &= 11.71 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right) \end{aligned}$$

Nitrogen:

$$\begin{aligned} Cp_{N_2} &= 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2 \\ Cp_{N_2} &= 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 623 - 6.9 * 10^{-8} * 623^2 \\ Cp_{N_2} &= 7.3 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right) \end{aligned}$$

Vapor d'aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{H_2O}} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 623 + 4.59 * 10^{-8} * 623^2$$

$$C_{p_{H_2O}} = 8.8 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G1} &= ((50.33 * 11.7) + (190.83 * 7.3) + (39.73 * 8.8)) * (623 - 298) \\ &= 757604.18 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G1'} = \Delta H_{G1} + \Delta H_{rec}$$

$$2137874.97 = 757604.18 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a la sortida del primer equip de torrefacció = 1380270.79 kcal/h*

#### 5.4.4.4 Càlcul del consum del precipitador electrostàtic de la primera línia.

Per a calcular la energia consumida per el precipitador electrostàtic de la primera línia, s'utilitza com a referència el valor de consum per a l'equip trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002). Aquest valor és de 1.5-2.5 kWh/1000 m<sup>3</sup> de gas tractat, prenent per als càlculs el valor mitjà, de 2 kWh/1000 m<sup>3</sup>.

Per a calcular el consum cal calcular primer el cabal volumètric de G1. Per a fer-ho s'utilitzen els volums específics dels gasos que componen G1.

Diòxid de sofre:

$$V_e = 0.3754 m^3/kg$$

50.33 kmols SO<sub>2</sub>/h a G1.

$$SO_2(m^3) = \frac{50.33 kmol SO_2}{h} * \frac{64 kg SO_2}{kmol SO_2} * \frac{0.3754 m^3}{kg} = 1210.35 m^3/h$$

Nitrogen:

$$V_e = 0.8734 m^3/kg$$

190.83 kmols N<sub>2</sub>/h a G1.

$$N_2(m^3) = \frac{190.83 kmol N_2}{h} * \frac{28 kg N_2}{kmol N_2} * \frac{0.8734 m^3}{kg} = 4666.83 m^3/h$$

Vapor d'aigua:

$$V_e = 1.694 m^3/kg$$

39.73 kmols SO<sub>2</sub>/h a G1.

$$H_2O(m^3) = \frac{39.73 kmol H_2O}{h} * \frac{18 kg H_2O}{kmol H_2O} * \frac{1.694 m^3}{kg} = 1211.44 m^3/h$$

$$G1(m^3) = 1210.35 + 4666.83 + 1211.44 = 7088.61 m^3/h$$

Amb factors de conversió es pot calcular el consum del precipitador electrostàtic de la primera línia en kcal/h.

$$Consum = \frac{2 kWh}{1000 m^3} * \frac{7088.61 m^3}{h} * \frac{859.85 kcal}{kWh} = 12190.29 kcal/h$$

<p><i>Energia consumida per el precipitador electrostàtic de la primera línia</i> = 12190.29 kcal/h</p>
---

#### 5.4.4.5 Calor recuperada a l'intercanviador previ a l'equip humit de neteja de gasos.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia dels corrents G2 i G3.

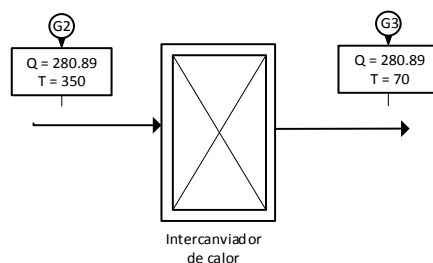


Figura 73: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (G2):

$$G2 = 280.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G2} = 350^\circ \text{C} = 623 \text{ K}$$

Corrent de gasos (G3):

$$G3 = 280.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G3} = 70^\circ \text{C} = 343 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{G2} = \Delta H_{G3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{G2} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G2 s'utilitza la fórmula per als components de G2 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 623 - 3.794 * 10^{-6} * 623^2$$

$$Cp_{SO_2} = 11.71 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 623 - 6.9 * 10^{-8} * 623^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.3 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 623 + 4.59 * 10^{-8} * 623^2$$

$$Cp_{H_2O} = 8.8 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G2} &= ((50.33 * 11.7) + (190.83 * 7.3) + (39.73 * 8.8)) * (623 - 298) \\ &= 757604.18 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G3 s'utilitza la fórmula per als components de G3 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 343 - 3.794 * 10^{-6} * 343^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 343 - 6.9 * 10^{-8} * 343^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 343 + 4.59 * 10^{-8} * 343^2$$



$$C_{p_{H_2O}} = 8.05 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G3} &= ((50.33 \cdot 9.93) + (190.83 \cdot 6.93) + (39.73 \cdot 8.05)) \cdot (343 - 298) \\ &= 96351.96 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G2} = \Delta H_{G3} + \Delta H_{rec}$$

$$757604.18 = 96351.96 + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador previ a l'equip de neteja de gasos} \\ = 661252.22 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

#### 5.4.4.6 Calor recuperada a l'intercanviador amb purga d'aigua.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal considerar, a més dels increments d'entalpia dels corrents G4 i G5, la energia que abandona el sistema en el corrent N3.

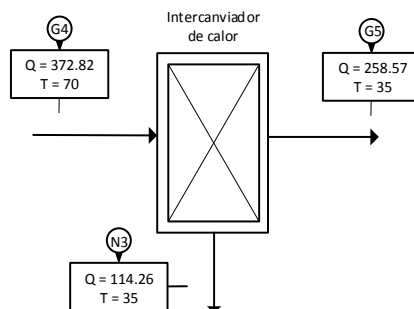


Figura 74: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (G4):

$$G4 = 372.82 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G4} = 70^\circ \text{C} = 343 \text{ K}$$

Corrent de gasos (G5):

$$G5 = 258.57 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G5} = 35^\circ \text{C} = 308 \text{ K}$$

Corrent d'aigua (N3):

$$N3 = 114.26 \text{ kmols/h}$$

$$T_{N3} = 35^\circ \text{C} = 308 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{G4} = \Delta H_{G5} + \Delta H_{N3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{G4} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G4 s'utilitza la fórmula per als components de G4 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 343 - 3.794 * 10^{-6} * 343^2$$

$$Cp_{SO2} = 9.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 343 - 6.9 * 10^{-8} * 343^2$$

$$Cp_{N2} = 6.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 343 + 4.59 * 10^{-8} * 343^2$$

$$Cp_{H2O} = 8.05 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G4} &= ((50.33 * 9.93) + (190.83 * 6.93) + (131.66 * 8.05)) * (343 - 298) \\ &= 129641.8 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G5} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G5 s'utilitza la fórmula per als components de G5 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 308 - 3.794 * 10^{-6} * 308^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.67 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 308 - 6.9 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.88 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 308 + 4.59 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.95 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G5} &= ((50.33 * 9.67) + (190.83 * 6.88) + (17.4 * 7.95)) * (308 - 298) \\ &= 19376.2 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{N3} = m * Cp * \Delta T$$

En el cas dels corrents d'aigua de procés només cal aplicar el canvi d'unitats corresponent.

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{N3} = 114.26 * 18 * (308 - 298) = 20566.4 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{G4} = \Delta H_{G5} + \Delta H_{N3} + \Delta H_{rec}$$

$$129641.8 = 19376.2 + 20566.4 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador amb purga d'aigua = 89699.2 kcal/h*

#### 5.4.4.7 Condicionament del corrent d'aire A4.

El corrent d'aire A4 és introduït al equip de torrefacció a la temperatura de 800 °C. Per tant, es calcula la calor que cal aplicar al corrent A3 per tal de portar-lo a aquesta temperatura.

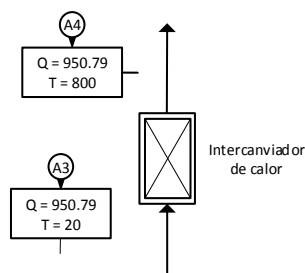


Figura 75: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'aire (A3):

$$A_3 = 950.79 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A3} = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'aire (A4):

$$A_4 = 950.79 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A4} = 800^\circ \text{C} = 1073 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia que cal aplicar es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{A3} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{A4}$$

$$\Delta H_{A3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A3 s'utilitza la fórmula per als components de A3 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 293 - 1.005 * 10^{-6} * 293^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.96 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 293 - 6.9 * 10^{-8} * 293^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.86 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 293 + 4.59 * 10^{-8} * 293^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.91 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{A3} &= ((196.92 * 6.96) + (740.8 * 6.86) + (13.07 * 7.91)) * (293 - 298) \\ &= -32771.03 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{A4} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de A4 s'utilitza la fórmula per als components de A4 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 1073 - 1.005 * 10^{-6} * 1073^2$$

$$Cp_{O_2} = 8.36 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 1073 - 6.9 * 10^{-8} * 1073^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.87 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 1073 + 4.59 * 10^{-8} * 1073^2$$

$$Cp_{H_2O} = 10.02 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{A4} &= ((196.92 * 8.41) + (740.8 * 7.87) + (13.07 * 10.02)) * (1073 - 298) \\ &= 5894248.87 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{A3} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{A4}$$

$$-32771.03 + \Delta H_{ap} = 5894248.87$$

*Calor aplicada en el condicionament de A3 = 5927019.91 kcal/h*

#### 5.4.4.8 Càlcul del consum del ventilador del segon equip de torrefacció.

Per a calcular la energia consumida per el ventilador que aplica velocitat a l'aire del segon equip de torrefacció, s'utilitza com a referència el valor de consum per als ventiladors dels equips de torrefacció trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002). Aquest valor és de 25-30 kWh/tona de pirita, prenent per als càlculs el valor mitjà, de 27,5 kWh/t pirita.

Per a calcular el consum cal calcular primer el cabal màssic de C2, ja que C2 equival a la pirita tractada per el segon equip de torrefacció.

Corrent de cendres (C2):

$$FeS (kg) = FeS(kmols) * \frac{87.91 \text{ kg } FeS}{kmol \text{ } FeS} = 49.67 * 87.91 = 4366.21 \text{ kg/h}$$

$$Fe_2O_3 (kg) = Fe_2O_3(kmols) * \frac{159.69 \text{ kg } Fe_2O_3}{kmol \text{ } Fe_2O_3} = 0.132 * 159.69 = 21.05 \text{ kg/h}$$

$$CuO (kg) = CuO(kmols) * \frac{79.55 \text{ kg } CuO}{kmol \text{ } CuO} = 0.263 * 79.55 = 20.9 \text{ kg/h}$$

$$ZnO (kg) = ZnO (kmols) * \frac{81.38 \text{ kg } ZnO}{kmol \text{ } ZnO} = 0.102 * 81.38 = 8.31 \text{ kg/h}$$

$$C2 = 4366.21 + 21.05 + 20.9 + 8.31 = 4416.47 \text{ kg/h}$$

Amb factors de conversió es pot calcular el consum del ventilador del segon equip en kcal/h.

$$Consum = \frac{27.5 \text{ kWh}}{1000 \text{ kg pirita}} * \frac{4416.47 \text{ kg pirita}}{h} * \frac{859.85 \text{ kcal}}{\text{kWh}} = 104431.37 \text{ kcal/h}$$

$$\begin{aligned} & \text{Energia consumida per el ventilador del segon equip de torrefacció} \\ & = 104431.37 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

#### 5.4.4.9 Balanç energètic en el segon equip de torrefacció.

En el segon equip de torrefacció, es recupera calor en dos punts diferents. Al lliit fluïditzat, per tal de controlar-ne la temperatura; i al gas de la sortida de l'equip. Per a poder realitzar el balanç de l'equip es considerarà cada punt on es retira calor com a un subsistema.

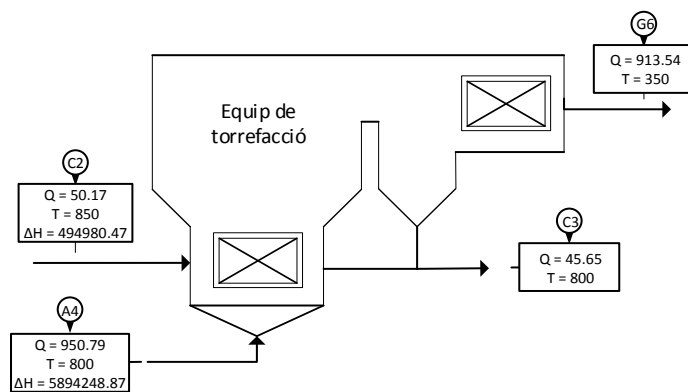


Figura 76: Diagrama de flux del segon equip de torrefacció.

El primer subsistema consisteix en el llit fluiditzat, i per a poder calcular el calor recuperable es considera un corrent de gasos G6', que equivaldrà màssicament a G6 però a una temperatura de 800 ° C. També cal considerar que per als corrents de cendra només es té en compte el component majoritari. En el cas de C2, el FeS. En el segon equip també cal considerar un corrent C4' a 800 ° C.

Per a realitzar els càlculs del primer subsistema es parteix dels següents corrents:

Corrent de pirita (C2):

$$\text{FeS} = 49.67 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C2} = 850 \text{ } ^\circ\text{C} = 1123 \text{ K}$$

$$\Delta H_{C2} = 494980.47 \text{ Kcal/h}$$

$$A4 = 950.79 \text{ kmols/h}$$

$$T_{A4} = 800 \text{ } ^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

$$\Delta H_{A4} = 5894248.87 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (G6'):

$$G6' = 913.54 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G6'} = 800 \text{ } ^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

Corrent de cendra (C4'):

$$\text{FeS} = 4.48 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C4'} = 800 \text{ } ^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

Corrent de cendra (C3):

$$\text{FeS} = 45.32 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C3} = 800 \text{ } ^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

Per a conèixer la entalpia recuperable al llit fluïditzat, es realitza un balanç per al subsistema.

$$\Delta H_{C2} + \Delta H_{A4} + G = \Delta H_{G6'} + \Delta H_{C4'} + \Delta H_{C3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{G6'} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G6' s'utilitza la fórmula per als components de G6' (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 1073 - 3.794 * 10^{-6} * 1073^2$$

$$Cp_{SO2} = 13.32 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 1073 - 1.005 * 10^{-6} * 1073^2$$

$$Cp_{O2} = 8.36 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 1073 - 6.9 * 10^{-8} * 1073^2$$

$$Cp_{N2} = 7.87 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 1073 + 4.59 * 10^{-8} * 1073^2$$

$$Cp_{H2O} = 10.02 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{G6'} = ((49.67 * 13.32) + (110 * 8.35) + (740.8 * 7.87) + (13.07 * 10.02)) * (1073 - 298) = 5843856.6 kcal/h$$

$$\Delta H_{C4'} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C4' s'utilitza la Cp del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de valor 24.82 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.



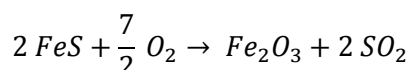
$$\Delta H_{C4'} = 4.48 * 24.82 * (1073 - 298) = 86218.56 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{C3} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C3 s'utilitza la Cp del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de valor 24.82 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.

$$\Delta H_{C3} = 45.32 * 24.82 * (1073 - 298) = 871765.41 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid de sofre i els sulfurs de ferro.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacció} &= \Delta H_{f\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 2 * \Delta H_{f\text{SO}_2}^0 - 2 * \Delta H_{f\text{FeS}}^0 = -1118.4 + 2 * (-296.9) - 2 * (-100) \\ &= -1512.2 \text{ kJ/mol Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -1512.2 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{1000 \text{ mols}}{1 \text{ kmol}} = -361424.47 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol Fe}_2\text{O}_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 49.8 kmols/h de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol FeS}$$

$$G = -(-361424.47) * 49.8 = 17999451.41 \text{ Kcal/h}$$

$$\Delta H_{C2} + \Delta H_{A4} + G = \Delta H_{G6'} + \Delta H_{C4'} + \Delta H_{C3} + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} 494980.47 + 5894248.87 + 17999451.41 \\ = 5843856.6 + 86218.56 + 871765.41 + \Delta H_{rec} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada al llit fluiditzat del segon equip de torrefacció} \\ = 17586840.19 \text{ Kcal/h} \end{aligned}$$

El segon subsistema consisteix en la sortida de l'equip. La energia recuperada aquí consisteix en la que allibera el corrent de gasos G6' i el corrent de cendra C4' arrossegat, al refredar-se per passar a G6 i C4.

Per a realitzar els càlculs del primer subsistema es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (G6'):

$$G6' = 913.54 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G6'} = 800^\circ \text{ C} = 1073 \text{ K}$$

$$\Delta H_{G6'} = 5843856.6 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de cendra (C4'):

$$\text{FeS} = 4.48 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C4'} = 800 \text{ }^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

$$\Delta H_{C4'} = 86218.56 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (G6):

$$G6 = 913.54 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G6} = 350 \text{ }^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$$

Corrent de cendra (C4):

$$\text{FeS} = 4.48 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C4} = 350 \text{ }^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$$

Per a conèixer la entalpia recuperable a la sortida de l'equip, es realitza un balanç per al subsistema.

$$\Delta H_{G6'} + \Delta H_{C4'} = \Delta H_{G6} + \Delta H_{C4} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{G6} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G6 s'utilitza la fórmula per als components de G6 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 623 - 3.794 * 10^{-6} * 623^2$$

$$Cp_{SO_2} = 11.71 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 623 - 1.005 * 10^{-6} * 623^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.7 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 623 - 6.9 * 10^{-8} * 623^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.3 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 623 + 4.59 * 10^{-8} * 623^2$$

$$Cp_{H_2O} = 8.8 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G6} &= ((49.67 * 11.7) + (110 * 7.7) + (740.8 * 7.3) + (13.07 * 8.8)) * (623 - 298) \\ &= 2258144.61 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{C4} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C4 s'utilitza la Cp del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de valor 24.82 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.

$$\Delta H_{C4} = 4.48 * 24.82 * (623 - 298) = 36156.17 kcal/h$$

$$\Delta H_{G6r} + \Delta H_{C4r} = \Delta H_{G6} + \Delta H_{C4} + \Delta H_{rec}$$

$$5843856.6 + 86218.56 = 2258144.61 + 36156.17 + \Delta H_{rec}$$

<i>Calor recuperada a la sortida del segon equip de torrefacció = 3635774.37 kcal/h</i>
---

#### 5.4.4.10 Càlcul del consum del precipitador electrostàtic de la segona línia.

Per a calcular la energia consumida per el precipitador electrostàtic de la segona línia, s'utilitza com a referència el valor de consum per a l'equip trobat a la bibliografia (Ullmann's, 2002). Aquest valor és de 1.5-2.5 kWh/1000 m<sup>3</sup> de gas tractat, prenent per als càlculs el valor mitjà, de 2 kWh/1000 m<sup>3</sup>.

Per a calcular el consum cal calcular primer el cabal volumètric de G6. Per a fer-ho s'utilitzen els volums específics dels gasos que componen G6.

Diòxid de sofre:

$$Ve = 0.3754 m^3/kg$$

49.67 kmols SO<sub>2</sub>/h a G6.

$$SO_2(m^3) = \frac{49.67 kmol SO_2}{h} * \frac{64 kg SO_2}{kmol SO_2} * \frac{0.3754 m^3}{kg} = 1194.46 m^3/h$$

Oxigen:

$$Ve = 0.7643 m^3/kg$$

110 kmols  $O_2$ /h a G6.

$$O_2(m^3) = \frac{110 \text{ kmol } O_2}{h} * \frac{32 \text{ kg } O_2}{\text{kmol } O_2} * \frac{0.7643 \text{ m}^3}{\text{kg}} = 2690.34 \text{ m}^3/h$$

Nitrogen:

$$V_e = 0.8734 \text{ m}^3/\text{kg}$$

740.8 kmols  $N_2$ /h a G6.

$$N_2(m^3) = \frac{740.8 \text{ kmol } N_2}{h} * \frac{28 \text{ kg } N_2}{\text{kmol } N_2} * \frac{0.8734 \text{ m}^3}{\text{kg}} = 18116.44 \text{ m}^3/h$$

Vapor d'aigua:

$$V_e = 1.694 \text{ m}^3/\text{kg}$$

13.07 kmols  $SO_2$ /h a G6.

$$H_2O(m^3) = \frac{13.07 \text{ kmol } H_2O}{h} * \frac{18 \text{ kg } H_2O}{\text{kmol } H_2O} * \frac{1.694 \text{ m}^3}{\text{kg}} = 398.59 \text{ m}^3/h$$

$$G1(m^3) = 1194.46 + 2690.34 + 18116.44 + 398.59 = 22399.82 \text{ m}^3/h$$

Amb factors de conversió es pot calcular el consum del precipitador electrostàtic de la segona línia en kcal/h.

$$Consum = \frac{2 \text{ kWh}}{1000 \text{ m}^3} * \frac{22399.82 \text{ m}^3}{h} * \frac{859.85 \text{ kcal}}{\text{kWh}} = 38520.97 \text{ kcal/h}$$

*Energia consumida per el precipitador electrostàtic de la segona línia*  
= 38520.97 kcal/h

#### 5.4.4.11 Calor recuperada a l'intercanviador situat a la sortida del precipitador electrostàtic.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia dels corrents G7 i G8.

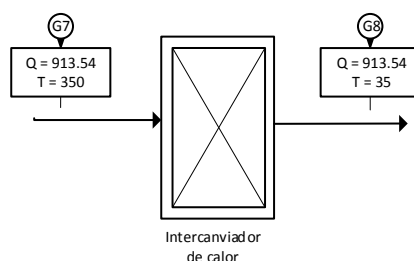


Figura 77: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (G7):

$$G7 = 913.54 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G7} = 350^\circ \text{C} = 623 \text{ K}$$

Corrent de gasos (G8):

$$G8 = 913.54 \text{ kmols/h}$$

$$T_{G8} = 35^\circ \text{C} = 308 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{G7} = \Delta H_{G8} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{G7} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G7 s'utilitza la fórmula per als components de G7 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 623 - 3.794 * 10^{-6} * 623^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 11.71 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 623 - 1.005 * 10^{-6} * 623^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.7 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 623 - 6.9 * 10^{-8} * 623^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 7.3 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 623 + 4.59 * 10^{-8} * 623^2$$

$$Cp_{H_2O} = 8.8 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G7} &= ((49.67 * 11.7) + (110 * 7.7) + (740.8 * 7.3) + (13.07 * 8.8)) * (623 - 298) \\ &= 2258144.61 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G8} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de G8 s'utilitza la fórmula per als components de G8 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 308 - 3.794 * 10^{-6} * 308^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.67 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 308 - 1.005 * 10^{-6} * 308^2$$

$$Cp_{O_2} = 7 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 308 - 6.9 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.88 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 308 + 4.59 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.95 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{G8} &= ((49.67 * 9.67) + (110 * 7) + (740.8 * 6.88) + (13.07 * 7.95)) * (308 - 298) \\ &= 64492.88 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{G7} = \Delta H_{G8} + \Delta H_{rec}$$

$$2258144.61 = 64492.88 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador situat a la sortida del precipitador electrostàtic de la segona línia = 2193651.74 kcal/h*

#### 5.4.4.12 Calor recuperada en el condicionament del subproducte C6.

Degut a que el corrent C5 presenta una quantitat de calor que pot ser recuperada, i donat que l'emmagatzematge del producte calent no és una pràctica freqüent, es refreda el producte a 20 ° C, (condició ambiental escollida per l'entrada de reactius). Per tant és un terme susceptible a considerar en el balanç global.

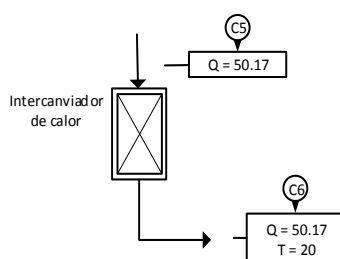


Figura 78: Diagrama de flux de l'intercanviador.

Per a poder calcular la energia recuperable cal primer conèixer la temperatura de C5, obtingut de la mescla de C3 i C4.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de cendra (C3):

$$\text{FeS} = 45.32 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C3} = 800 \text{ }^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

$$\Delta H_{C3} = 871765.41 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de cendra (C4):

$$\text{FeS} = 4.48 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C4} = 350 \text{ }^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$$

$$\Delta H_{C4} = 36156.17 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de cendra (C5):

$$\text{FeS} = 49.8 \text{ kmols/h}$$

Per a calcular la temperatura de C5 es realitza un balanç per a la mescla.

$$\Delta H_{C3} + \Delta H_{C4} = \Delta H_{C5}$$

$$871765.41 + 36156.17 = \Delta H_{C5}$$

$$\Delta H_{C5} = 907925.57 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{C5} = m * Cp * \Delta T$$

$$907925.57 = 49.8 * 24.82 * (T - 298)$$

$$T_{C5} = 795.5^\circ C$$

Un cop es coneix la entalpia de C5 ja es pot calcular la energia recuperable amb un balanç per a l'intercanviador.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de cendra (C5):

$$\text{FeS} = 49.8 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C5} = 795.5^\circ C = 1032.5 \text{ K}$$

$$\Delta H_{C5} = 907925.57 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de cendra (C6):

$$\text{FeS} = 49.8 \text{ kmols/h}$$

$$T_{C6} = 20^\circ C = 293 \text{ K}$$

Per a quantificar la calor recuperable es realitza un balanç per a l'intercanviador.

$$\Delta H_{C5} = \Delta H_{C6} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{C6} = m * Cp * \Delta T$$

Per a calcular la entalpia de C6 s'utilitza la Cp del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de valor 24.82 kcal/(kmol\*K). La quantitat molar s'ha calculat en el balanç màssic.

$$\Delta H_{C6} = 49.8 * 24.82 * (293 - 795.5) = -6180.54 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{C5} = \Delta H_{C6} + \Delta H_{rec}$$

$$907925.57 = -6180.54 + \Delta H_{rec}$$

<i>Calor recuperada en el condicionament del subproducte cendra = 914102.12 Kcal/h</i>
--



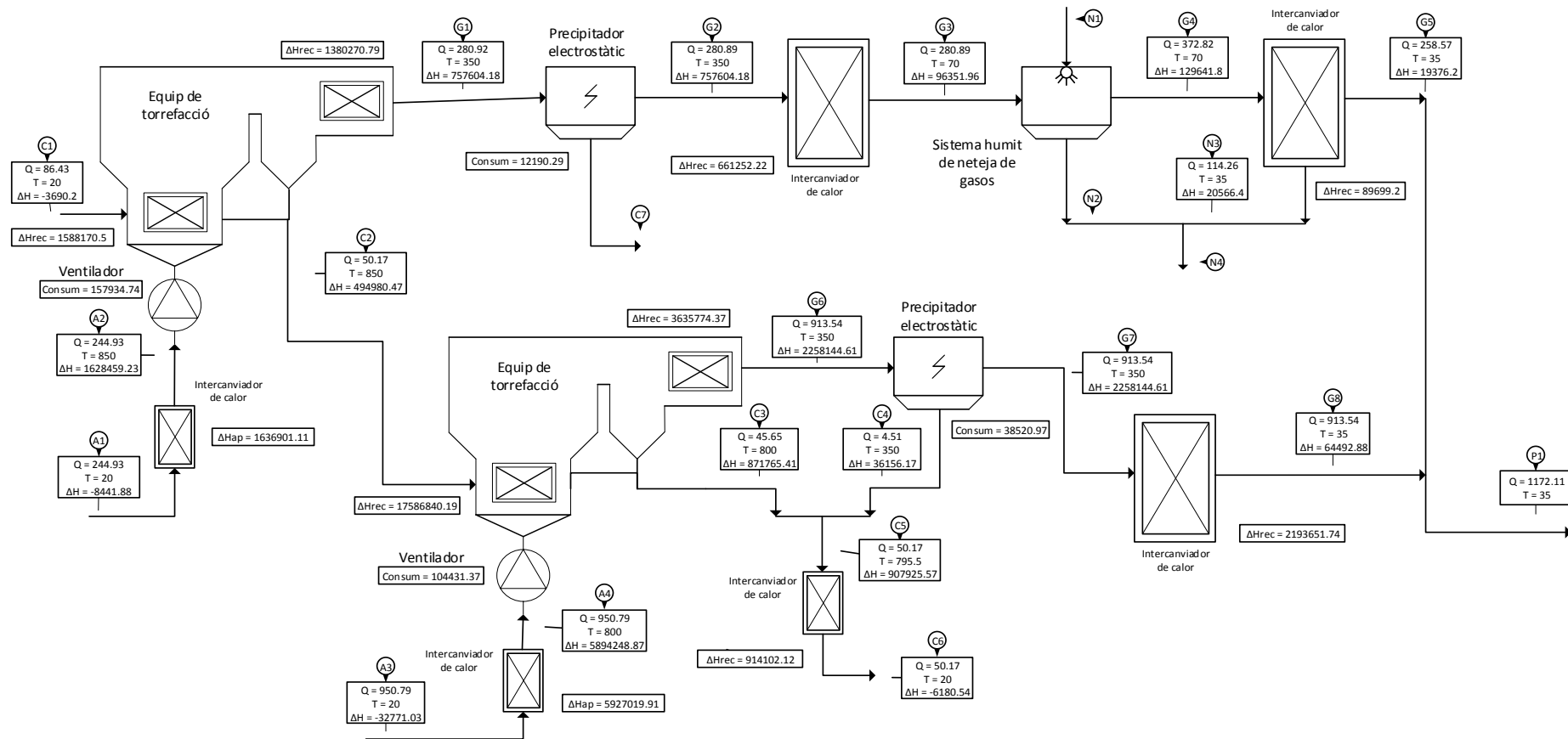


Figura 79: Diagrama de flux corresponent a la obtenció de diòxid de sofre a partir de pirita, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats.

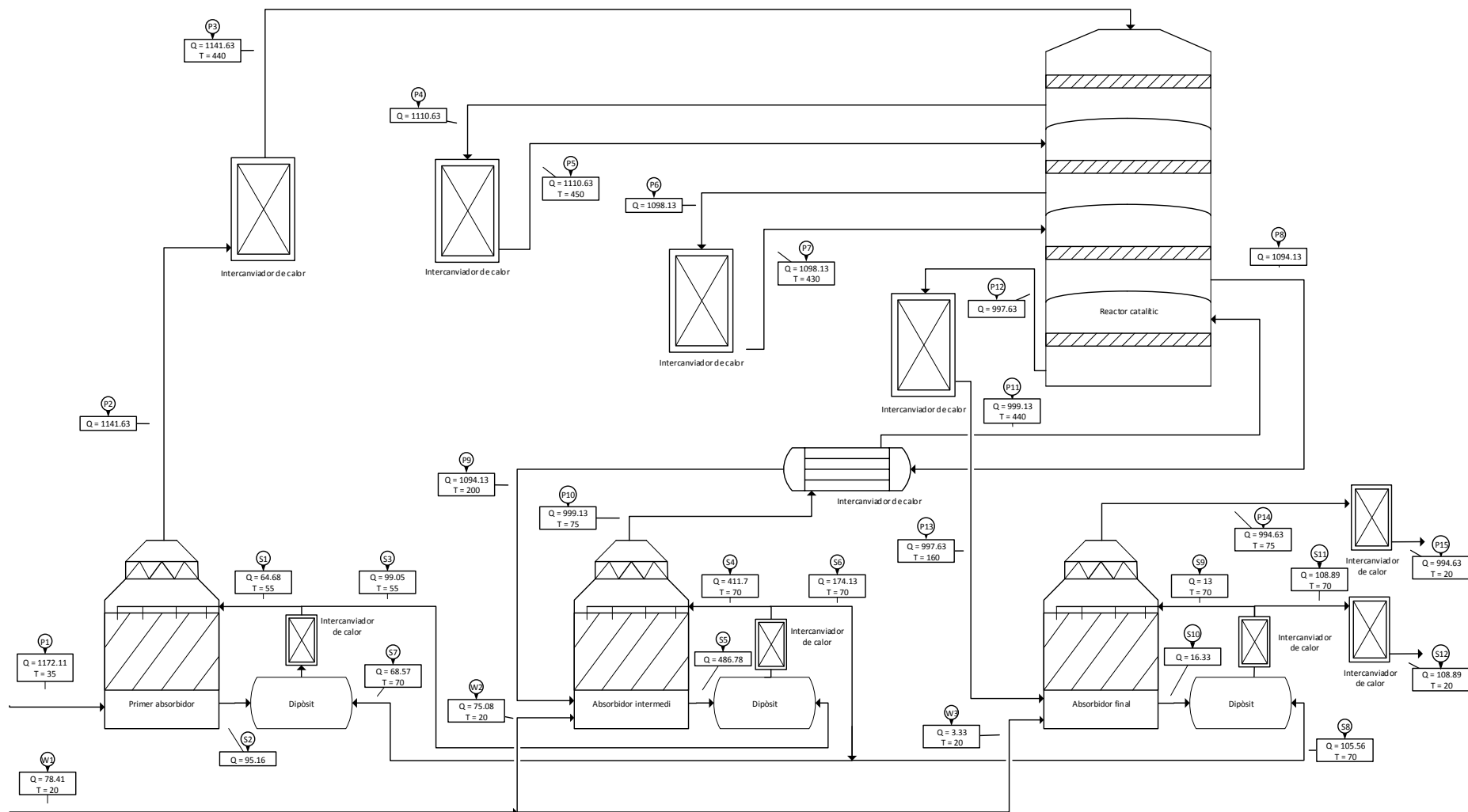


Figura 80: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les dades utilitzades per al balanç energètic.

## 5.4.5 Balanç energètic del procés a partir de pirita. Obtenció de l'àcid sulfúric.

### 5.4.5.1 Balanç de l'absorbidor inicial.

En l'absorbidor inicial, el corrent d'àcid S1 es dilueix absorbint l'aigua present en el corrent d'aire P1. La reducció de concentració que presenta l'àcid implica una generació de calor, la qual es quantificarà en el següent balanç. A diferència del procés a partir de sofre elemental, aquí no té sentit recuperar calor de l'absorbidor, ja que el corrent P2 haurà de ser escalfat. L'únic calor recuperable serà el que adquireixi S2, que es recuperarà al dipòsit de l'absorbidor.

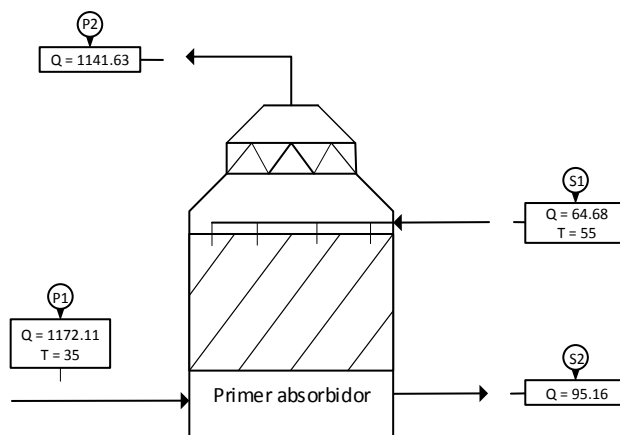


Figura 81: Diagrama de flux de l'absorbidor inicial.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P1):

$$P1 = 1172.11 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P1} = 35 \text{ }^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P2):

$$P2 = 1141.63 \text{ kmols/h}$$

Corrent d'àcid (S1):

$$S1 = 64.68 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S1} = 55 \text{ }^\circ\text{C} = 328 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S2):

$$S2 = 95.16 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer les temperatures de P2 i S2, es realitza un balanç per l'absorbidor.

$$\Delta H_{P1} + \Delta H_{S1} + G = \Delta H_{P2} + \Delta H_{S2}$$

$$\Delta H_{P1} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P1 s'utilitza la fórmula per als components de P1 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 308 - 3.794 * 10^{-6} * 308^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.67 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 308 - 1.005 * 10^{-6} * 308^2$$

$$Cp_{O_2} = 7 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 308 - 6.9 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.88 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Vapor d'aigua:

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * T + 4.59 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.136 + 2.64 * 10^{-3} * 308 + 4.59 * 10^{-8} * 308^2$$

$$Cp_{H_2O} = 7.95 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P1} &= ((100 * 9.67) + (110 * 7) + (931.63 * 6.88) + (30.47 * 7.95)) * (308 - 298) \\ &= 83869.07 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{S1} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S1 s'utilitza la fórmula per als components de S1 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 328$$

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.464 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.44 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S1} = ((40.3 * 45.44) + (24.38 * 18)) * (328 - 298) = 68103.34 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de hidratació de l'àcid sulfúric (Segons Figura 25).

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 \text{ kJ/Kg } H_2SO_4$$

$$\Delta H_{80\%} = 309.09 \text{ kJ/Kg } H_2SO_4$$

$$\Delta H_{90\% \text{ a } 80\%} = \Delta H_{80\%} - \Delta H_{90\%} = 309.09 - 163.64 = 145.45 \text{ kJ/kg } H_2SO_4$$

$$145.45 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{Kg } H_2SO_4} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 3406.92 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } H_2SO_4} \right)$$

$$G = \Delta H_{90\% \text{ a } 80\%} * \text{Kmol } H_2SO_4$$

$$G = 3406.92 * 40.3 = 137310.3 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la energia de P2 i S2.

$$\Delta H_{P1} + \Delta H_{S1} + G = \Delta H_{P2} + \Delta H_{S2}$$

$$83869.07 + 68103.34 + 137310.3 = \Delta H_{P2} + \Delta H_{S2}$$

$$\Delta H_{P2} + \Delta H_{S2} = 289282.71$$

Com que P2 i S2 surten a la mateixa temperatura, es pot realitzar el mateix càlcul amb excel que s'ha utilitzat per a calcular temperatures a partir de la entalpia, considerant P2 i S2 com a un únic corrent.

Per a calcular la temperatura de P2 i S2, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 23: Càlcul de temperatura dels corrents de sortida de l'absorbidor inicial.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P2	SO2	51,31	324,31	9,79230165	100	25763,5456
51,3102451	O2	51,31	324,31	7,03838691	110	20369,7956
	N2	51,31	324,31	6,90020938	931,632655	169132,793
S2	H2SO4	51,31	324,31	45,2993044	40,3033602	48034,5401
	H2O	51,31	324,31	18	54,8573513	25979,3444

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

Un cop establerta la temperatura, es poden calcular les entalpies dels corrents.

$$\Delta H_{P2} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P2 s'utilitza la fórmula per als components de P2 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 324.31 - 3.794 * 10^{-6} * 324.31^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 9.79 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 324.31 - 1.005 * 10^{-6} * 324.31^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.04 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 324.31 - 6.9 * 10^{-8} * 324.31^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6.9 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P2} &= ((100 * 9.79) + (110 * 7.04) + (931.63 * 6.9)) * (324.31 - 298) \\ &= 215266.13 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{S2} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S2 s'utilitza la fórmula per als components de S2 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 324.31$$

$$C_{p_{H_2SO_4}} = 0.464 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * K} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.3 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Aigua:

$$C_{p_{H_2O}} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * K} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

$$\Delta H_{S_2} = ((40.3 * 45.3) + (54.86 * 18)) * (324.31 - 298) = 74013.88 \text{ kcal/h}$$

#### 5.4.5.2 Balanç del dipòsit corresponent a l'absorbidor inicial.

En el dipòsit adjacent al absorbidor inicial es mesclen el corrent S2 diluït amb el corrent S7 concentrat. Es considera que la energia despesa per l'àcid concentrat al hidratar-se amb una molècula d'aigua és equivalent a la que absorbeix l'àcid diluït al deshidratar-se d'una molècula d'aigua. Per a quantificar aquesta calor recuperable es realitza un balanç per al dipòsit de l'absorbidor inicial.

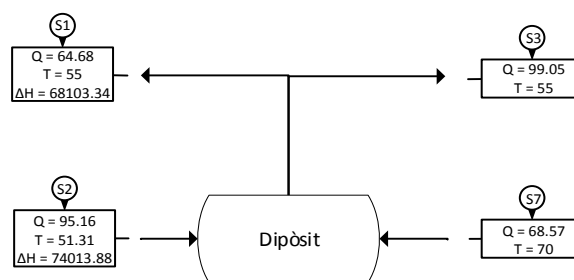


Figura 82: Diagrama de flux del dipòsit adjacent a l'absorbidor inicial.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'àcid (S1):

$$S1 = 64.68 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S1} = 55^\circ \text{C} = 328 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S1} = 68103.34 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S2):

$$S2 = 95.16 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S2} = 51.31^\circ \text{C} = 324.31 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S2} = 74013.88 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S3):

$$S3 = 99.05 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S3} = 55^\circ \text{C} = 328 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S7):

$$S7 = 68.57 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S7} = 70^\circ \text{C} = 343 \text{ K}$$

Per a quantificar la calor recuperable es realitza un balanç per al dipòsit.

$$\Delta H_{S2} + \Delta H_{S7} + G = \Delta H_{S1} + \Delta H_{S3} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{S3} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S3 s'utilitza la fórmula per als components de S3 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 328$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.46 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.44 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S3} = ((61.71 * 45.44) + (37.33 * 18)) * (328 - 298) = 104283.24 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S7} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S7 s'utilitza la fórmula per als components de S7 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.47 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 45.99 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$



$$\Delta H_{S7} = ((61.71 * 45.99) + (6.86 * 18)) * (343 - 298) = 133290.37 \text{ kcal/h}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de hidratació de l'àcid sulfúric (Segons Figura 25). Es diferencia la generació del corrent S7 de la energia absorbida per el corrent S2.

Considerant que el corrent S7 passa del 98% en pes al 90% en pes:

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 \text{ kJ/Kg H}_2\text{SO}_4$$

$$163.64 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2\text{SO}_4} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 3832.78 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol H}_2\text{SO}_4} \right)$$

$$G1 = \Delta H_{90\%} * \text{kmols H}_2\text{SO}_4$$

$$G1 = 3832.78 * 61.71 = 236538.27 \text{ kcal/h}$$

Considerant que el corrent S2 passa del 80% en pes al 90% en pes (Segons Figura 25):

$$\Delta H_{90\%} = 163.64 \text{ kJ/Kg H}_2\text{SO}_4$$

$$\Delta H_{80\%} = 309.09 \text{ kJ/Kg H}_2\text{SO}_4$$

$$\Delta H_{80\% \text{ a } 90\%} = \Delta H_{90\%} - \Delta H_{80\%} = 163.64 - 309.09 = -145.45 \text{ kJ/kg H}_2\text{SO}_4$$

$$-145.45 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2\text{SO}_4} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = -3406.92 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol H}_2\text{SO}_4} \right)$$

$$G2 = \Delta H_{80\% \text{ a } 90\%} * \text{Kmol H}_2\text{SO}_4$$

$$G2 = (-3406.92) * 40.3 = -137310.3 \text{ Kcal/h}$$

$$G = G1 + G2 = 236538.27 + (-137310.3)$$

$$G = 99227.97 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la calor recuperable.

$$\Delta H_{S2} + \Delta H_{S7} + G = \Delta H_{S1} + \Delta H_{S3} + \Delta H_{rec}$$

$$74013.88 + 133290.37 + 99227.97 = 68103.34 + 104283.24 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada al dipòsit de l'absorbidor inicial} = 134145.64 \text{ Kcal/h}$$

#### 5.4.5.3 Calor aplicada a l'intercanviador de la entrada del reactor catalític.

Per a conèixer la quantitat de calor aplicada a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P3, el qual s'ha de escalfar fins a la temperatura de treball de la primera etapa (Segons Figura 10).

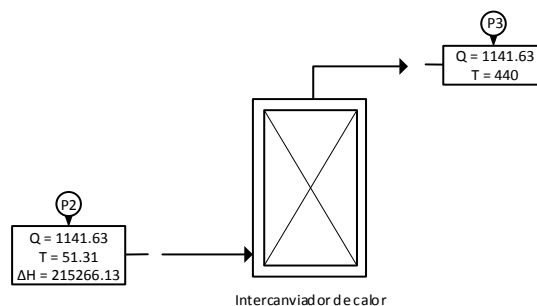


Figura 83: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida del forn.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P2):

$$P2 = 1141.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P2} = 51.31 \text{ } ^\circ\text{C} = 324.31 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P2} = 215266.13 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P3):

$$P3 = 1141.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P3} = 440 \text{ } ^\circ\text{C} = 713 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P2} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{P3}$$

$$\Delta H_{P3} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P3 s'utilitza la fórmula per als components de P3 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 713 - 3.794 * 10^{-6} * 713^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 12.15 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 713 - 1.005 * 10^{-6} * 713^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 7.86 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 713 - 6.9 * 10^{-8} * 713^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.41 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P_3} &= ((100 * 12.15) + (110 * 7.86) + (931.63 * 7.41)) * (713 - 298) \\ &= 3729155.59 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P_2} + \Delta H_{ap} = \Delta H_{P_3}$$

$$215266.13 + \Delta H_{ap} = 3729155.59$$

*Calor aplicada a l'intercanviador de la entrada del reactor = 3513889.46 kcal/h*

#### 5.4.5.4 Balanç de la primera etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P4. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la primera etapa.

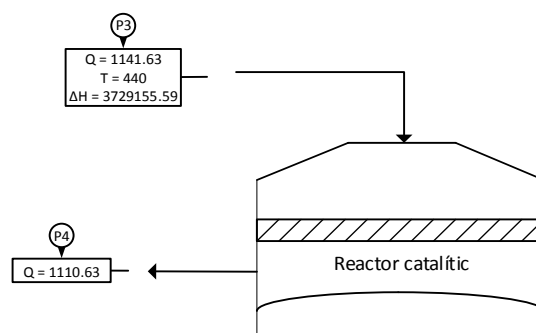


Figura 84: Diagrama de flux de la primera etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P3):

$$P_3 = 1141.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_3} = 440^\circ \text{C} = 713 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_3} = 3729155.59 \text{ Kcal/h}$$

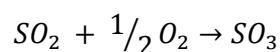
Corrent de gasos (P4):

$$P_4 = 1110.63 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P4 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P3} + G = \Delta H_{P4}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^{\circ} - \Delta H_{fSO_2}^{\circ} = -395.18 - (-296.9) = -98.28 \text{ kJ/mol } SO_3$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -98.28 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol } SO_3} \right) * \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} * \frac{1000 \text{ mols}}{1 \text{ kmol}} = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 62 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 62 = 1456348 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P4.

$$\Delta H_{P3} + G = \Delta H_{P4}$$

$$3729155.59 + 1456348 = \Delta H_{P4}$$

$$\Delta H_{P4} = 5185536.18 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P4, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 24: Càlcul de temperatura a la primera etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P4	SO2	578,59	851,59	12,7179861	38	267540,898
578,58652	O2	578,59	851,59	8,08515397	79	353592,971
	SO3	578,59	851,59	18,9382545	62	650009,754
	N2	578,59	851,59	7,58981933	931,632655	3914392,56

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.4.5.5 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la primera etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P5, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de la segona etapa (Segons Figura 10).

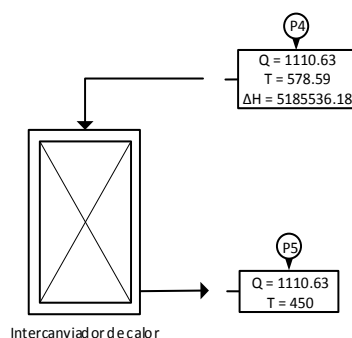


Figura 85: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la primera etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P4):

$$P4 = 1110.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P4} = 578.59 \text{ }^\circ\text{C} = 851.59 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P4} = 5185536.18 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P5):

$$P5 = 1110.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P5} = 450 \text{ }^\circ\text{C} = 723 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P4} = \Delta H_{P5} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P5} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P5 s'utilitza la fórmula per als components de P5 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 723 - 3.794 * 10^{-6} * 723^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.2 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 723 - 1.005 * 10^{-6} * 723^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.88 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 723 - 6.628 * 10^{-6} * 723^2$$

$$Cp_{SO_3} = 17.82 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 723 - 6.9 * 10^{-8} * 723^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.43 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P_5} &= ((38 * 12.19) + (79 * 7.88) + (62 * 17.82) + (931.63 * 7.41)) * (723 - 298) \\ &= 3871151.81 kcal/h \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P_4} = \Delta H_{P_5} + \Delta H_{rec}$$

$$5185536.18 = 3871151.81 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador de la primera etapa del reactor catalític*  
= 1314384.37 kcal/h

#### 5.4.5.6 Balanç de la segona etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P6. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la segona etapa.

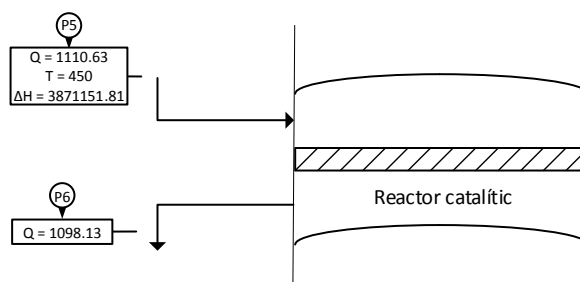


Figura 86: Diagrama de flux de la segona etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P5):

$$P5 = 1110.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P5} = 450 \text{ }^\circ\text{C} = 723 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P5} = 3871151.81 \text{ Kcal/h}$$

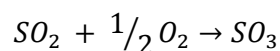
Corrent de gasos (P6):

$$P6 = 1098.13 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P6 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P5} + G = \Delta H_{P6}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^{\circ} - \Delta H_{fSO_2}^{\circ} = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 25 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 25 = 587237.09 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P6.

$$\Delta H_{P5} + G = \Delta H_{P6}$$

$$3871151.81 + 587237.09 = \Delta H_{P6}$$

$$\Delta H_{P6} = 4458339.48 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P6, degut a que la entalpia depèn de  $C_p$ , la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 25: Càlcul de temperatura a la segona etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P6	SO2	505,87	778,87	12,4399023	13	77765,6858
505,875331	O2	505,87	778,87	7,97400962	66,5	254991,723
	SO3	505,87	778,87	18,3329833	87	766973,005

	N2	505,87	778,87	7,49699238	931,632655	3358609,06
--	----	--------	--------	------------	------------	------------

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.4.5.7 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la segona etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P7, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de la tercera etapa (Segons Figura 10).

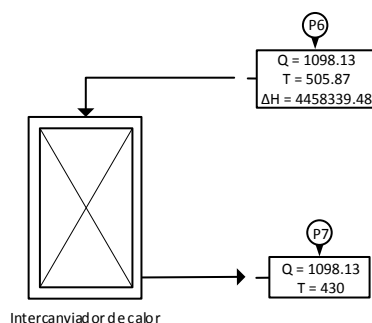


Figura 87: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la segona etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P6):

$$P_6 = 1098.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_6} = 505.87^\circ \text{C} = 778.87 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_6} = 4458339.48 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P7):

$$P_7 = 1098.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_7} = 430^\circ \text{C} = 703 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P_6} = \Delta H_{P_7} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P_7} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P7 s'utilitza la fórmula per als components de P7 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$



$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 703 - 3.794 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.11 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 703 - 1.005 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.85 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 703 - 6.628 * 10^{-6} * 703^2$$

$$Cp_{SO_3} = 17.63 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 703 - 6.9 * 10^{-8} * 703^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.4 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P7} &= ((13 * 12.11) + (66.5 * 7.85) + (87 * 17.63) + (931.63 * 7.4)) * (703 - 298) \\ &= 3688018.58 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P6} = \Delta H_{P7} + \Delta H_{rec}$$

$$4458339.48 = 3688018.58 + \Delta H_{rec}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor recuperada a l'intercanviador de la segona etapa del reactor catalític} \\ = 770320.9 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

#### 5.4.5.8 Balanç de la tercera etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P8. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la tercera etapa.

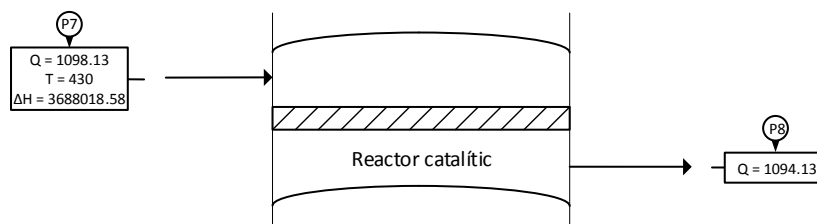


Figura 88: Diagrama de flux de la tercera etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P7):

$$P7 = 1098.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P7} = 430 \text{ }^\circ\text{C} = 703 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P7} = 3688018.58 \text{ Kcal/h}$$

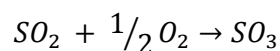
Corrent de gasos (P8):

$$P8 = 1094.13 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P8 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P7} + G = \Delta H_{P8}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^o - \Delta H_{fSO_2}^o = -23489.48 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 8 kmols/h de  $SO_3$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * \text{Kmol } SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 8 = 187915.87 \text{ Kcal/h}$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P8.

$$\Delta H_{P7} + G = \Delta H_{P8}$$

$$3688018.58 + 187915.87 = \Delta H_{P8}$$

$$\Delta H_{P8} = 3875915.46 \text{ Kcal/h}$$

Per a calcular la temperatura de P8, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en full excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 26: Càlcul de temperatura a la tercera etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P8	SO2	448,14	721,14	12,1905686	5	25791,5861
448,142073	O2	448,14	721,14	7,87820727	62,5	208349,039
	SO3	448,14	721,14	17,8025639	95	715632,803
	N2	448,14	721,14	7,4227805	931,632655	2926142,03

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.4.5.9 Balanç de l'intercanviador de calor dels gasos situat a la sortida de la tercera etapa.

En l'intercanviador de calor de gasos, el corrent P8 és refredat utilitzant el corrent P10. Comparant la calor cedida per P8 amb la calor absorbida per P10 es podrà determinar si es pot aprofitar calor sobrant o bé cal aportar-ne per complir els requisits de temperatures de treball (Segons Figura 10).

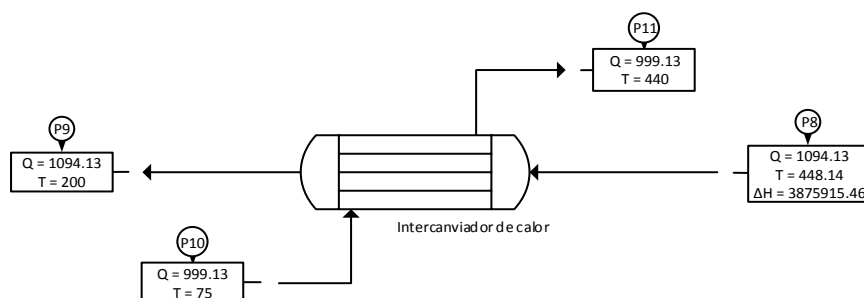


Figura 89: Diagrama de flux de l'intercanviador de gasos.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P8):

$$P8 = 1094.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P8} = 448.14 \text{ } ^\circ\text{C} = 721.14 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P8} = 3875915.46 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P9):

$$P9 = 1094.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P9} = 200 \text{ } ^\circ\text{C} = 473 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P10):

$$P_{10} = 999.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{10}} = 75^\circ \text{ C} = 348 \text{ K}$$

Corrent de gasos (P11):

$$P_{11} = 999.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{11}} = 440^\circ \text{ C} = 713 \text{ K}$$

Per a conèixer la energia que cedeix el corrent P8, es realitza el següent balanç.

$$\text{Calor cedida} = \Delta H_{P_8} - \Delta H_{P_9}$$

$$\Delta H_{P_9} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P9 s'utilitza la fórmula per als components de P9 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 473 - 3.794 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{SO_2} = 10.83 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 473 - 1.005 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.39 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 473 - 6.628 * 10^{-6} * 473^2$$

$$Cp_{SO_3} = 15.02 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 473 - 6.9 * 10^{-8} * 473^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{P9} = ((5 * 10.83) + (62.5 * 7.39) + (95 * 15.02) + (931.63 * 7.1)) * (473 - 298) \\ = 1497326.57 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Calor cedida} = \Delta H_{P8} - \Delta H_{P9}$$

$$\text{Calor cedida} = 3875915.46 - 1497326.57 = 2378588.89 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Calor absorbida} = \Delta H_{P11} - \Delta H_{P10}$$

$$\Delta H_{P10} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P10 s'utilitza la fórmula per als components de P10 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 348 - 3.794 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{SO2} = 9.97 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 348 - 1.005 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{O2} = 7.1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 348 - 6.9 * 10^{-8} * 348^2$$

$$Cp_{N2} = 6.93 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * K} \right)$$

$$\Delta H_{P10} = ((5 * 9.97) + (62.5 * 7.1) + (931.63 * 6.93)) * (348 - 298) = 347576.26 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{P11} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P11 s'utilitza la fórmula per als components de P11 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO2} = 6.945 + 0.01 * 713 - 3.794 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{SO_2} = 12.15 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 713 - 1.005 * 10^{-6} * 713^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.86 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 713 - 6.9 * 10^{-8} * 713^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.41 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P11} &= ((5 * 12.15) + (62.5 * 7.86) + (931.63 * 7.41)) * (713 - 298) \\ &= 3094986.4 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\text{Calor absorbida} = \Delta H_{P11} - \Delta H_{P10}$$

$$\text{Calor absorbida} = 3094986.4 - 347576.26 = 2747410.14 \text{ kcal/h}$$

Si es comparen la dues calors calculades, es pot observar com la calor que ha de adquirir el corrent P10 per arribar a la temperatura de treball de la quarta etapa (Figura9) és superior a la que cedeix el corrent P8.

Ja es pot procedir a determinar la calor que cal aplicar a l'intercanviador, realitzant un balanç on cal afegir la calor aportada:

$$\Delta H_{P8} + \Delta H_{P10} = \Delta H_{P9} + \Delta H_{P11} + \Delta H_{ap}$$

$$3875915.46 + 347576.26 = 1497326.57 + 3094986.4 + \Delta H_{ap}$$

$$\text{Calor aportada en l'intercanviador de gasos} = 368821.25 \text{ kcal/h}$$

#### 5.4.5.10 Balanç de l'absorbidor intermedi.

Per als absorbidors intermedi i final, el triòxid de sofre reacciona amb l'aigua per a formar sulfúric. Per a simplificar els càlculs, es realitza un subsistema que engloba l'absorbidor i el dipòsit corresponent. D'aquesta manera, la calor generada a l'absorbidor s'engloba amb la calor generada al barrejar les corrents d'àcid al dipòsit.

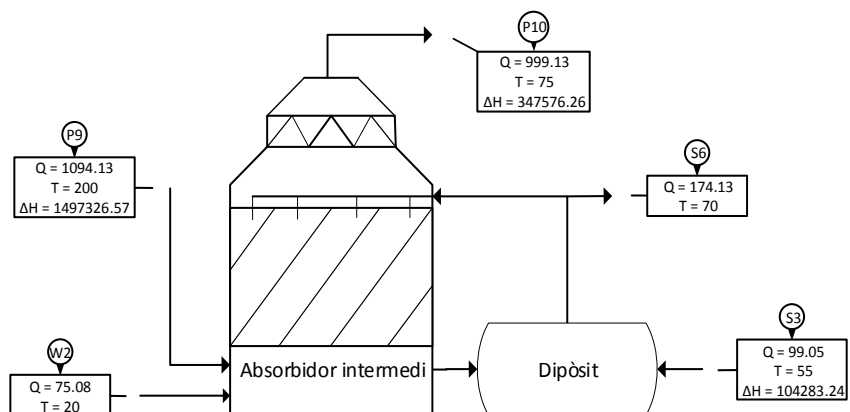


Figura 90: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor intermediari.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P9):

$$P9 = 1094.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P9} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C} = 473 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P9} = 1497326.57 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P10):

$$P10 = 999.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P10} = 75 \text{ }^{\circ}\text{C} = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P10} = 347576.26 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'aigua (W2):

$$W2: 75.08 \text{ kmols/h}$$

$$T_{W2} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S3):

$$S3 = 99.05 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S3} = 55 \text{ }^{\circ}\text{C} = 328 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S3} = 104283.24 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S6):

$$S6 = 174.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S6} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C} = 343 \text{ K}$$

Per a conèixer quanta calor es pot aprofitar es realitza un balanç per el subsistema.

$$\Delta H_{P9} + \Delta H_{W2} + \Delta H_{S3} + G = \Delta H_{P10} + \Delta H_{S6} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{W2} = m * Cp * \Delta T$$

En el cas dels corrents d'aigua de procés només cal aplicar el canvi d'unitats corresponent.

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{W2} = 75.08 * 18 * (293 - 298) = -6757.13 kcal/h$$

$$\Delta H_{S6} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S6 s'utilitza la fórmula per als components de S6 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H2SO4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

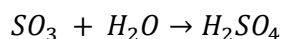
$$Cp_{H2SO4} = 0.469 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{98 kg}{1 kmol} = 45.99 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{S6} = ((156.71 * 45.99) + (17.41 * 18)) * (343 - 298) = 338470.36 kcal/h$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius.

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacció} &= \Delta H_{fH2SO4}^o - (\Delta H_{fSO3}^o + \Delta H_{fH2O}^o) = -814 - ((-395.18) + (-295.83)) \\ &= -132.99 \text{ kJ/mol } H_2SO_4 \end{aligned}$$

Aplicant el canvi d'unitats:

$$\Delta H_{reacció} = -132.99 \left( \frac{kJ}{mol H_2SO_4} \right) * \frac{1 kcal}{4.184 kJ} * \frac{1000 mols}{1 kmol} = -31785.37 \left( \frac{Kcal}{Kmol H_2SO_4} \right)$$



Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 95 kmols/h de  $H_2SO_4$ :

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols H_2SO_4$$

$$G = -(-31785.37) * 95 = 3019610.4 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a determinar la calor recuperable del subsistema.

$$\Delta H_{P9} + \Delta H_{W2} + \Delta H_{S3} + G = \Delta H_{P10} + \Delta H_{S6} + \Delta H_{rec}$$

$$1497326.57 + (-6757.13) + 104283.24 + 3019610.4 \\ = 347576.26 + 338470.36 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor intermedi} = 3928416.47 Kcal/h$$

#### 5.4.5.11 Balanç de la quarta etapa del reactor catalític.

En el reactor catalític el diòxid de sofre s'oxida a triòxid. La generació de calor derivada del caràcter exotèrmic de la reacció determinarà la temperatura del corrent P12. Així doncs, per a establir-ne la temperatura es realitza un balanç energètic per a la quarta etapa.

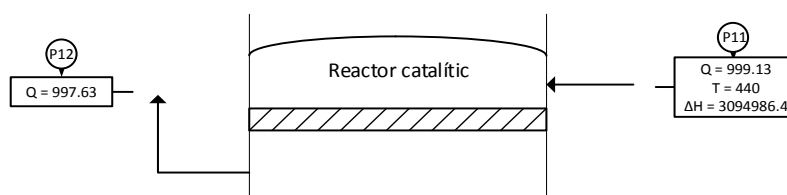


Figura 91: Diagrama de flux de la quarta etapa del reactor catalític.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P11):

$$P11 = 999.13 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P11} = 440^\circ \text{ C} = 713 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P11} = 3094986.4 \text{ Kcal/h}$$

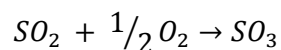
Corrent de gasos (P12):

$$P12 = 997.63 \text{ kmols/h}$$

Per a conèixer la temperatura del corrent P12 es realitza el següent balanç.

$$\Delta H_{P11} + G = \Delta H_{P12}$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius. En el cas d'aquesta reacció, només cal considerar el diòxid i el triòxid de sofre.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fSO_3}^{\circ} - \Delta H_{fSO_2}^{\circ} = -23489.48 \left( \frac{Kcal}{Kmol SO_3} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 3 kmols/h de SO<sub>3</sub>:

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols SO_3$$

$$G = -(-23489.48) * 3 = 70468.45 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a calcular la entalpia de P12.

$$\Delta H_{P11} + G = \Delta H_{P12}$$

$$3094986.4 + 70468.45 = \Delta H_{P12}$$

$$\Delta H_{P12} = 3165462.52 Kcal/h$$

Per a calcular la temperatura de P12, degut a que la entalpia depèn de Cp, la qual depèn alhora de la temperatura; s'han realitzat iteracions en fulla excel fins a establir una precisió centesimal. La temperatura establerta és:

Taula 27: Càlcul de temperatura a la quarta etapa del reactor catalític.

Corrent	Comp	T (°C)	T (K)	Cp	kmols	ΔH
P12	SO2	448,52	721,52	12,1922925	2	10327,3595
448,518974	O2	448,52	721,52	7,87885977	61	203548,136
	SO3	448,52	721,52	17,8061997	3	22623,8451
	N2	448,52	721,52	7,42327049	931,6326548	2928963,18

Al modificar la temperatura en que es basa el càlcul de la entalpia del corrent, es modifiquen les Cp, fet que modifica el càlcul que aïlla la temperatura de la entalpia total.

#### 5.4.5.12 Calor recuperada a l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa.

Per a conèixer la quantitat de calor recuperable a l'intercanviador, cal calcular l'increment d'entalpia del corrent P13, el qual s'ha de refredar fins a la temperatura de treball de l'absorbidor final.

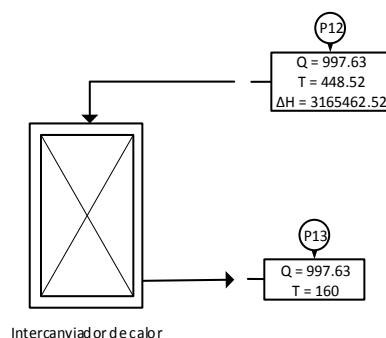


Figura 92: Diagrama de flux de l'intercanviador de la sortida de la quarta etapa.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P12):

$$P_{12} = 997.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{12}} = 448.52 \text{ } ^\circ\text{C} = 721.52 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_{12}} = 3165462.52 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P13):

$$P_{13} = 997.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{13}} = 160 \text{ } ^\circ\text{C} = 433 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P_{12}} = \Delta H_{P_{13}} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P_{13}} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P13 s'utilitza la fórmula per als components de P13 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 433 - 3.794 * 10^{-6} * 433^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 10.57 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Oxigen:

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{O_2}} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 433 - 1.005 * 10^{-6} * 433^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.3 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Triòxid de sofre:

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * T - 6.628 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_3} = 7.454 + 0.02 * 433 - 6.628 * 10^{-6} * 433^2$$

$$Cp_{SO_3} = 14.49 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 433 - 6.9 * 10^{-8} * 433^2$$

$$Cp_{N_2} = 7.05 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{P13} &= ((2 * 10.57) + (61 * 7.3) + (3 * 14.49) + (931.63 * 7.05)) * (433 - 298) \\ &= 954953.67 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{P12} = \Delta H_{P13} + \Delta H_{rec}$$

$$3165462.52 = 954953.67 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada a l'intercanviador de la quarta etapa del reactor catalític  
= 2210508.85 kcal/h*

#### 5.4.5.13 Balanç de l'absorbidor final.

Per als absorbidors intermedi i final, el triòxid de sofre reacciona amb l'aigua per a formar sulfúric. Per a simplificar els càlculs, es realitza un subsistema que engloba l'absorbidor i el dipòsit corresponent.

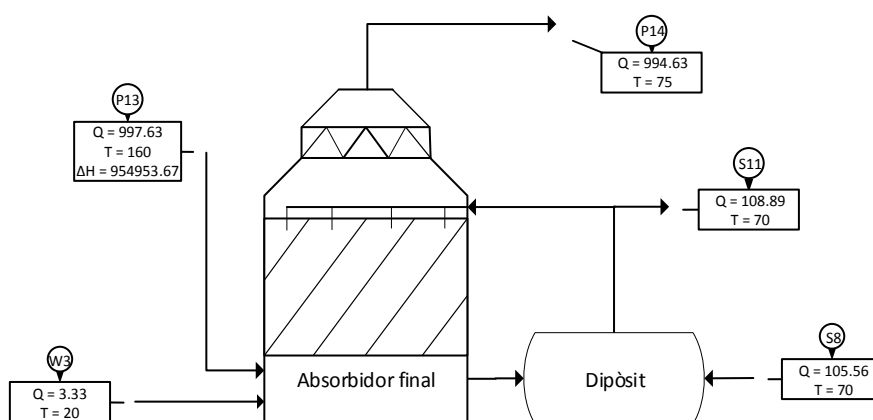


Figura 93: Diagrama de flux del subsistema de l'absorbidor final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P13):

$$P_{13} = 997.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{13}} = 160^\circ \text{ C} = 433 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P_{13}} = 954953.67 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P14):

$$P_{14} = 994.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P_{14}} = 75^\circ \text{ C} = 348 \text{ K}$$

Corrent d'aigua (W3):

$$W_3: 3.33 \text{ kmols/h}$$

$$T_{W_3} = 20^\circ \text{ C} = 293 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S8):

$$S_8 = 105.56 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S_8} = 70^\circ \text{ C} = 343 \text{ K}$$

Corrent d'àcid (S11):

$$S_{11} = 108.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S_{11}} = 70^\circ \text{ C} = 343 \text{ K}$$

Per a conèixer quanta calor es pot aprofitar es realitza un balanç per a la totalitat del subsistema.

$$\Delta H_{P_{13}} + \Delta H_{W_3} + \Delta H_{S_8} + G = \Delta H_{P_{14}} + \Delta H_{S_{11}} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{W_3} = m * Cp * \Delta T$$

En el cas dels corrents d'aigua de procés només cal aplicar el canvi d'unitats corresponent.

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{W_3} = 3.33 * 18 * (293 - 298) = -300 \text{ kcal/h}$$

$$\Delta H_{S_8} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S8 s'utilitza la fórmula per als components de S8 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.469 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{98 kg}{1 kmol} = 45.99 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{S_8} = ((95 * 45.99) + (10.56 * 18)) * (343 - 298) = 205179.99 kcal/h$$

$$\Delta H_{P14} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P14 s'utilitza la fórmula per als components de P14 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{SO_2} = 6.945 + 0.01 * 348 - 3.794 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.97 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 348 - 1.005 * 10^{-6} * 348^2$$

$$Cp_{O_2} = 7.1 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 348 - 6.9 * 10^{-8} * 348^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.93 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{P14} = ((2 * 9.97) + (61 * 7.1) + (931.63 * 6.93)) * (348 - 298) = 345548.61 kcal/h$$

$$\Delta H_{S11} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S11 s'utilitza la fórmula per als components de S11 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 343$$

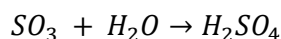
$$Cp_{H_2SO_4} = 0.469 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{98 kg}{1 kmol} = 45.99 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{kcal}{kg * K} \right) * \frac{18 kg}{1 kmol} = 18 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{S11} = ((98 * 45.99) + (10.89 * 18)) * (343 - 298) = 211659.36 kcal/h$$

Per a calcular la generació cal considerar la calor de reacció.



La calor de reacció es pot expressar com la suma de entalpies de formació estàndard dels productes menys la suma de entalpies de formació estàndard dels reactius.

$$\Delta H_{reacció} = \Delta H_{fH_2SO_4}^o - (\Delta H_{fSO_3}^o + \Delta H_{fH_2O}^o) = -31785.37 \left( \frac{Kcal}{Kmol H_2SO_4} \right)$$

Considerant, com s'ha calculat en el balanç màssic, que es formen 3 kmols/h de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$G = -\Delta H_{reacció} * Kmols H_2SO_4$$

$$G = -(-31785.37) * 3 = 95356.12 Kcal/h$$

Ja es pot procedir a determinar la calor recuperable del subsistema.

$$\Delta H_{P13} + \Delta H_{W3} + \Delta H_{S8} + G = \Delta H_{P14} + \Delta H_{S11} + \Delta H_{rec}$$

$$954953.67 + (-300) + 205179.99 + 95356.12 = 345548.61 + 211659.36 + \Delta H_{rec}$$

$$\text{Calor recuperada a l'absorbidor final} = 697981.82 Kcal/h$$

#### 5.4.5.14 Calor recuperada en el condicionament del producte final.

Degut a que el corrent S11 presenta una quantitat de calor que pot ser recuperada, i donat que l'emmagatzematge del producte calent no és una pràctica freqüent, es refreda el producte a 20 ° C, (condició ambiental escollida per l'entrada de reactius). Per tant és un terme susceptible a considerar en el balanç global.

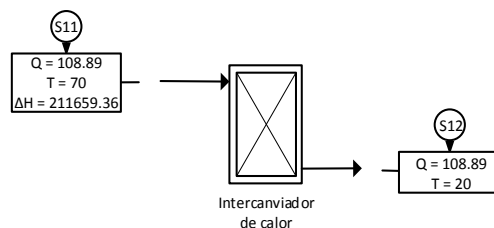


Figura 94: Diagrama de flux de l'intercanviador per al producte final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent d'àcid (S11):

$$S_{11} = 108.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S11} = 70^\circ \text{ C} = 343 \text{ K}$$

$$\Delta H_{S11} = 211659.36 \text{ Kcal/h}$$

Corrent d'àcid (S12):

$$S_{11} = 108.89 \text{ kmols/h}$$

$$T_{S11} = 20^\circ \text{ C} = 293 \text{ K}$$

Per a quantificar la calor recuperable es realitza un balanç per a l'intercanviador.

$$\Delta H_{S11} = \Delta H_{S12} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{S12} = \sum (m_i * Cp_i) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de S12 s'utilitza la fórmula per als components de S12 (Hougen, Watson, Ragatz). Cal considerar el canvi d'unitats. Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Àcid sulfúric:

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * T$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.339 + 3.8 * 10^{-4} * 293$$

$$Cp_{H_2SO_4} = 0.45 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{98 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 44.13 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

Aigua:

$$Cp_{H_2O} = 1 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg} * \text{K}} \right) * \frac{18 \text{ kg}}{1 \text{ kmol}} = 18 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} * \text{K}} \right)$$

$$\Delta H_{S12} = ((98 * 44.13) + (10.89 * 18)) * (293 - 298) = -22605.33 \text{ kcal/h}$$



Ja es pot procedir a calcular la calor recuperable.

$$\Delta H_{S11} = \Delta H_{S12} + \Delta H_{rec}$$

$$211659.36 = -22605.33 + \Delta H_{rec}$$

*Calor recuperada en el condicionament del producte final = 234264.69 Kcal/h*

#### 5.4.5.15 Calor recuperada en el condicionament del flux gasós residual de l'absorbidor final.

Es considera que el corrent P14 presenta una quantitat de calor que pot ser recuperada, i per tant considerada en el balanç global.

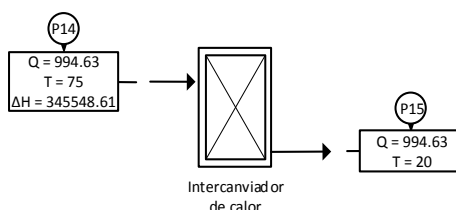


Figura 95: Diagrama de flux de l'intercanviador per al residu final.

Per a realitzar els càlculs es parteix dels següents corrents:

Corrent de gasos (P14):

$$P14 = 994.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P14} = 75^\circ \text{C} = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{P14} = 345548.61 \text{ Kcal/h}$$

Corrent de gasos (P15):

$$P15 = 994.63 \text{ kmols/h}$$

$$T_{P15} = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$$

Per a conèixer la quantitat d'energia recuperable es realitza un balanç per l'intercanviador.

$$\Delta H_{P14} = \Delta H_{P15} + \Delta H_{rec}$$

$$\Delta H_{P15} = \sum (m_i * C_{p_i}) * \Delta T$$

Per a calcular la Cp de P15 s'utilitza la fórmula per als components de P15 (Hougen, Watson, Ragatz). Les quantitats molars s'han calculat en el balanç màssic.

Diòxid de sofre:

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * T - 3.794 * 10^{-6} * T^2$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6.945 + 0.01 * 293 - 3.794 * 10^{-6} * 293^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.55 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Oxigen:

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * T - 1.005 * 10^{-6} * T^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.117 + 3.167 * 10^{-3} * 293 - 1.005 * 10^{-6} * 293^2$$

$$Cp_{O_2} = 6.96 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

Nitrogen:

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * T - 6.9 * 10^{-8} * T^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.457 + 1.389 * 10^{-3} * 293 - 6.9 * 10^{-8} * 293^2$$

$$Cp_{N_2} = 6.86 \left( \frac{kcal}{kmol * K} \right)$$

$$\Delta H_{P15} = ((2 * 9.55) + (61 * 6.96) + (931.63 * 6.86)) * (293 - 298) = -34163.84 kcal/h$$

$$\Delta H_{P14} = \Delta H_{P15} + \Delta H_{rec}$$

$$345548.61 = (-34163.84) + \Delta H_{rec}$$

<p><i>Calor recuperada en el condicionament del flux de gasos residual</i> <i>= 379712.45 kcal/h</i></p>
--

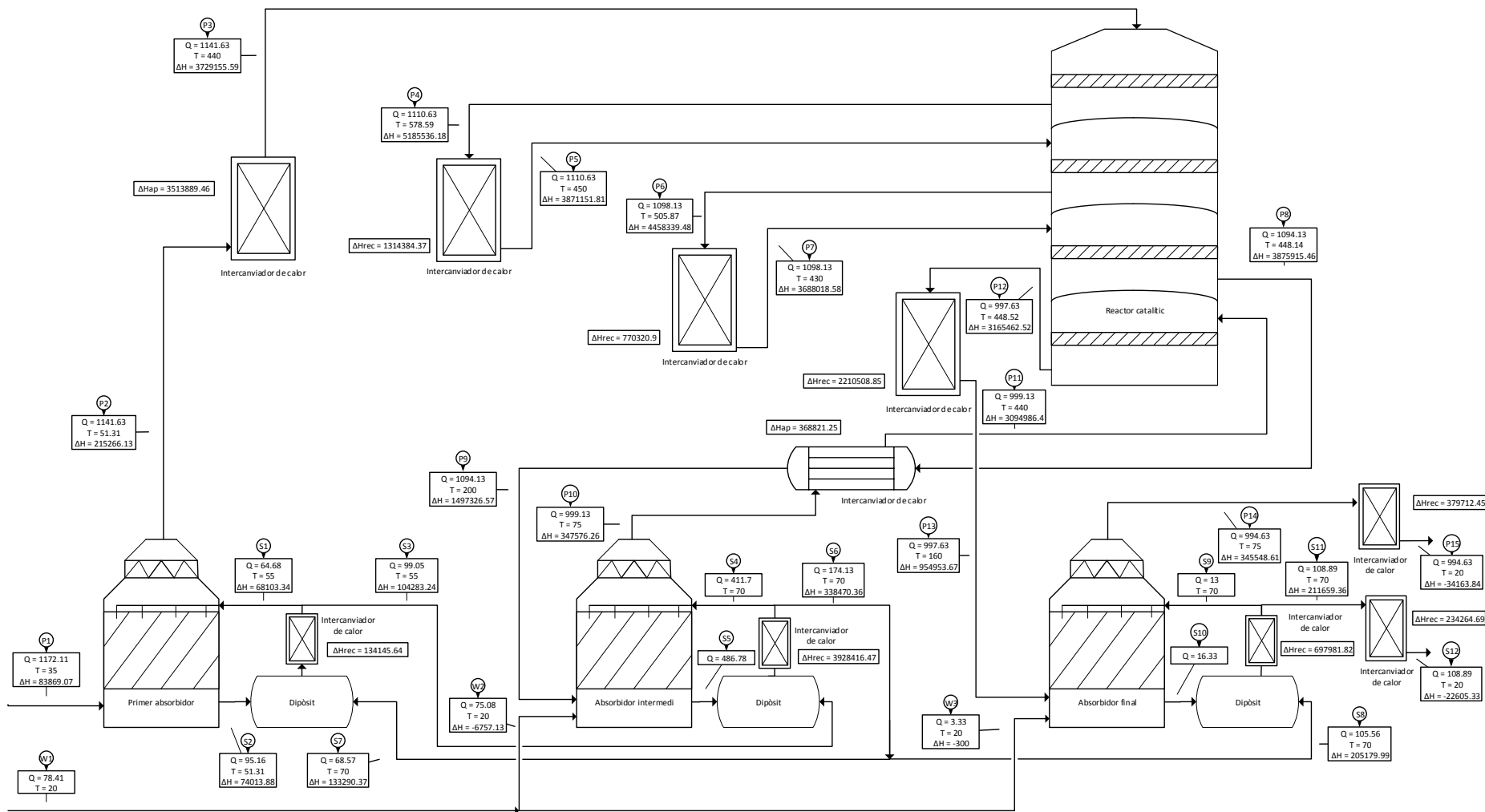


Figura 96: Diagrama de flux corresponent a la obtenció d'àcid sulfúric a partir de pirita, amb les temperatures i increments d'entalpia quantificats.

**5.4.5.16 Balanç global per a la producció d'àcid sulfúric a partir de sofre elemental.**

Un cop quantificades totes les quantitats de calor del procés, tant recuperables com aportades; es pot conèixer quanta energia és generada o consumida per a una quantitat concreta d'àcid sulfúric produït.

Cal distingir entre calors recuperables i calors aportades. Essent les recuperables:

*Calor recuperada al llit fluiditzat del primer equip de torrefacció*  
= 1588170.5 Kcal/h

*Calor recuperada a la sortida del primer equip de torrefacció* = 1380270.79 kcal/h

*Calor recuperada a l'intercanviador previ a l'equip de neteja de gasos*  
= 661252.22 kcal/h

*Calor recuperada a l'intercanviador amb purga d'aigua* = 89699.2 kcal/h

*Calor recuperada al llit fluiditzat del segon equip de torrefacció*  
= 17586840.19 Kcal/h

*Calor recuperada a la sortida del segon equip de torrefacció* = 3635774.37 kcal/h

*Calor recuperada a l'intercanviador situat a la sortida del precipitador electrostàtic de la segona línia* = 2193651.74 kcal/h

*Calor recuperada en el condicionament del subproducte cendra* = 914102.12 Kcal/h

*Calor recuperada al dipòsit de l'absorbidor inicial* = 134145.64 Kcal/h

*Calor recuperada a l'intercanviador de la primera etapa del reactor catalític*  
= 1314384.37 kcal/h

*Calor recuperada a l'intercanviador de la segona etapa del reactor catalític*  
*= 770320.9 kcal/h*

*Calor recuperada a l'absorbidor intermedi = 3928416.47 Kcal/h*

*Calor recuperada a l'intercanviador de la quarta etapa del reactor catalític*  
*= 2210508.85 kcal/h*

*Calor recuperada a l'absorbidor final = 697981.82 Kcal/h*

*Calor recuperada en el condicionament del producte final = 234264.69 Kcal/h*

*Calor recuperada en el condicionament del flux de gasos residual*  
*= 379712.45 kcal/h*

$$\text{Calor recuperable total} = \sum \Delta H_{rec} = 37719496.32 \text{ kcal/h}$$

Energies aportades al procés:

*Calor aplicada en el condicionament de A1 = 1636901.11 kcal/h*

*Energia consumida per el ventilador del primer equip de torrefacció*  
*= 157934.74 kcal/h*

*Energia consumida per el precipitador electrostàtic de la primera línia*  
*= 12190.29 kcal/h*

*Calor aplicada en el condicionament de A3 = 5927019.91 kcal/h*

*Energia consumida per el ventilador del segon equip de torrefacció*  
*= 104431.37 kcal/h*

*Energia consumida per el precipitador electrostàtic de la segona línia*  
*= 38520.97 kcal/h*

*Calor aplicada a l'intercanviador de la entrada del reactor = 3513889.46 kcal/h*

*Calor aportada en l'intercanviador de gasos = 368821.25 kcal/h*

$$\text{Calor aportada total} = \sum \Delta H_{ap} = 11759709.1 \text{ kcal/h}$$

Calor total del procés = Calor recuperable total – Calor aportada total

$$\text{Balanç global del procés} = 37719496.32 - 11759709.1 = 25959787.22 \text{ kcal/h}$$

Si es refereix la calor total del procés per unitat de sulfúric generat, s'obté el resum energètic del procés per al sofre elemental:

$$\frac{25959787.22 \text{ kcal/h}}{108.89 \text{ kmol/h}} = 238406.21 \text{ kcal/kmol de H}_2\text{SO}_4 \text{ al 98\% en pes}$$

## 6 DISCUSSIÓ

### 6.1 Comparació energètica dels dos processos productius.

En els processos productius de sulfúric pel mètode de contacte s'obté una gran quantitat de calor. De fet, a part de l'obtenció del propi producte, ambdós van encaminats a aprofitar una gran quantitat d'energia. Així com en el cas d'utilització de pirita, on també s'obtenen cendres com a subproducte aprofitable per metal·lúrgia. En els diagrames de flux dels dos processos productius es poden detectar diferents punts on aquest calor pot ser recuperat.

Tal com es pot observar en el diagrama de flux del procés a partir de sofre elemental, es retira calor en diferents punts. En el forn d'oxidació, la reacció que s'esdevé aporta al corrent de gasos una temperatura molt superior a la temperatura de treball del reactor catalític, permetent una gran recuperació de calor. En el reactor catalític també s'hi porta a terme una reacció de caràcter exotèrmic que permet una gran recuperació de calor, provocant de fet que la reacció s'hagi de separar en etapes per tal de no superar els límits de les temperatures de treball. Pel que fa als absorbidors, tant la dilució de l'àcid al captar la humitat de l'aire com la absorció del triòxid de sofre i la seva respectiva reacció amb l'aigua per formar àcid sulfúric alliberen grans quantitats de calor, que es recupera en els respectius equips. Finalment, el condicionament tant del producte final com del corrent de gasos residuals implica una recuperació energètica.

Pel que fa al procés a partir de pirita, es diferencia en el tractament necessari per a obtenir el diòxid de sofre; tal i com es pot observar en els diagrames de flux. S'obté, per tant, que a més de les recuperacions en el reactor catalític i els absorbidors; també es recupera una gran quantitat de calor en el tractament de la pirita. Per una banda, en els equips de torrefacció les reaccions realitzades tenen un caràcter molt més exotèrmic que la reacció del sofre elemental, remarcant sobretot la reacció del sulfur de ferro per a formar l'òxid. La resta de intercanviadors del tractament de la pirita recuperen energia alhora que redueixen les temperatures dels corrents de gasos, ja que el sistema de neteja de gasos treballa a una temperatura relativament baixa per tal d'assegurar la condensació dels components que ha de retirar del corrent. Alhora, es busca que el corrent final de diòxid de sofre es trobi a una temperatura baixa, per tal d'afavorir la eficàcia de la absorció de l'aigua en l'absorbidor.

Dels balanços energètics elaborats per a cada procés productiu, calculant els mateixos a un règim estacionari, permanent o continu, s'ha arribat al càlcul d'una quantitat d'energia global obtinguda per a cada kmol de sulfúric comercial obtingut (98%). D'aquesta forma s'ha pogut comparar quin dels dos processos és capaç de generar més energia per a una mateixa quantitat de producte.

Dels resultats obtinguts del balanç energètic per a la producció de l'àcid sulfúric a partir de sofre elemental, s'ha pogut comptabilitzar que per cada kmol de sulfúric comercial (98%) obtingut hi ha un superàvit energètic global de 110810.07 kcal.

Per altra banda, dels resultats obtinguts per al balanç energètic per a la producció de l'àcid sulfúric a partir de pirita, s'ha pogut comptabilitzar que per cada kmol de sulfúric comercial (98%) obtingut hi ha un superàvit energètic global de 238406.21 kcal.

## 6.2 Anàlisi de seguretat.

Des del punt de vista de seguretat industrial, la comparativa dels dos processos s'hauria d'iniciar des de la entrada de la matèria primera fins a la obtenció del diòxid de sofre. Ja que la resta d'equips, per a una mateixa producció, serien els mateixos i tindrien les mateixes dimensions.

El treballar amb sofre elemental implica la utilització d'una matèria primera més pura, i per tant poc conflictiva des del punt de vista del seu condicionament. Mentre que la pirita, tot i que en aquest estudi comparatiu s'ha partit de pirita flotada, exigeix tota una sèrie de tractaments previs abans de la obtenció del diòxid de sofre.

Des del punt de vista de la seguretat, s'ha de tenir en compte que el procés a partir de sofre elemental només suposa la utilització de un forn d'oxidació que funciona en continu; implicant un risc menor que el procés a partir de pirita, on hi ha la presència de dues línies de procés, amb els respectius equips de torrefacció, que operen amb un corrent d'aire primari limitat a la estequiometria i un corrent secundari en excés; els precipitadors electrostàtics que treballen amb un rang de voltatge de 10-80 kV i el sistema de neteja de gasos, tot i que aquest últim no impliqui un gran risc addicional.

La resta del procés no es compara ja que és el mateix per als dos processos. Això no implica que estigui lliure de risc, sinó que al tractar-se de una comparació i ser comú per als dos casos no permet distingir diferències en aquesta part.

En els dos processos productius hi ha la presència de quatre elements conflictius, comptant el procés a partir de pirita amb l'òxid d'arsènic com a cinquè element. Tenim doncs, cinc elements els quals s'han de considerar especialment des del punt de vista de la seguretat. Són l'àcid sulfúric, l'òleum, el diòxid de sofre, el triòxid de sofre i el triòxid d'arsènic.

### Àcid sulfúric

L'àcid sulfúric està catalogat com a perillós i corrosiu, provoca cremades greus a la pell i lesions oculars greus. Els efectes corrosius en la pell i els ulls es poden manifestar fins i tot al cap de dies després a la exposició i el mal es pot produir sense sensació de dolor. Les diferents vies d'absorció de l'àcid són la ingesta, la inhalació, el contacte amb els ulls i el contacte amb la pell. En tots els casos s'ha de reaccionar amb la ingesta o neteja amb aigua abundant, i en qualsevol cas s'ha de obtenir atenció mèdica immediata.

Els diferents estudis realitzats no proposen cap classificació cancerígena ni mutagènica per a l'àcid com a dilució. Els estudis individuals són imprecisos i sovint no tenen en compte els cofactors, però la falta d'exposició sistemàtica a la substància fa que no siguin necessaris estudis més específics. En el cas de boires i vapors d'àcid sulfúric, al estar formats per triòxid de sofre, si que poden ser considerades com a cancerígens.

No és inflamable, però reacciona amb la majoria dels metalls alliberant hidrogen gas extremadament inflamable i explosiu. Reacciona amb hipoclorits, clorits, clorats, cianurs o sulfurs desprenent gasos tòxics. Degut al seu caràcter oxidant fort, reacciona violentament amb materials combustibles i reductors. Reacciona violentament amb àlcalis, aigua i



compostos orgànics desprenent calor. Al escalfar-se es formen gasos irritants o tòxics de òxids de sofre.

L'àcid sulfúric presenta un valor límit ambiental d'exposició diària (VLA.ED) de  $1 \text{ mg/m}^3$ , i un valor límit ambiental d'exposició curta (VLA.EC) de  $3 \text{ mg/m}^3$ . La toxicitat aguda oral DL50 en rates és de  $2140 \text{ mg/kg}$ . La toxicitat aguda per inhalació CL50 en rates és de  $375 \text{ mg/m}^3$ .

Per a evitar la exposició, s'ha d'emmagatzemar l'àcid en llocs frescos i ventilats; que disposin de terres resistents a l'àcid i un bon sistema de desaigna. Si les operacions generen fums, vapors o boires; s'han de realitzar a l'aire lliure o amb ventilació. S'han de utilitzar mesures tècniques que assegurin que la exposició del treballador als contaminants en l'aire es manté per sota dels límits recomanats. S'han de mantenir les fonts d'ignició lluny de la zona d'emmagatzematge, manipulació i equips de transport. En els llocs de treball es requereix la instal·lació de dutxes i rentadors per als ulls d'emergència. Per a la seva manipulació s'han de portar guants, robes, ulleres i màscares de protecció. En el cas d'explosió s'ha de trucar immediatament a un centre de informació toxicològica o a un metge.

## Òleum

L'òleum està catalogat com a perillós, corrosiu i irritant; provoca cremades i lesions oculars greus. Pot irritar les vies respiratòries. Les diferents vies d'absorció de l'òleum són la inhalació, el contacte amb la pell, el contacte amb els ulls i la ingesta. En tots els casos s'ha de reaccionar amb la ingesta o neteja amb aigua abundant, i en qualsevol cas s'ha de obtenir atenció mèdica immediata. L'òleum està considerat com a cancerigen, al alliberar vapors de triòxid de sofre. Hi ha indicis de que les boires d'àcid sulfúric causen càncer de pulmó i laringe en humans.

L'òleum presenta un valor límit ambiental d'exposició diària (VLA.ED) de  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , referit a les boires d'àcid sulfúric. La toxicitat aguda oral DL50 en rates és de  $2140 \text{ mg/kg}$ . La toxicitat aguda per inhalació CL50 en rates és de  $510 \text{ mg/m}^3$ .

L'emmagatzematge de l'òleum s'ha de realitzar amb tancs dissenyats específicament per a l'òleum, els quals s'han de poder aïllar suficientment com per a evitar l'alliberament de vapors de triòxid de sofre. En espais confinats es pot acumular gas hidrogen, per tant, els contenidors de metall han de disposar de sistemes de ventilació i purga. Per a evitar la exposició, s'ha d'emmagatzemar l'òleum en llocs frescos i ventilats; que disposin de terres resistents i un bon sistema de desaigna. En els llocs de treball es requereix la instal·lació de dutxes i rentadors d'emergència per a ulls.

En cas d'incendi, s'han d'utilitzar agents químics secs i diòxid de carboni. S'han d'evitar els fums i vapors generats, ja sigui amb màscares específiques o allunyant-se'n en contra del vent. En el cas de només disposar d'aigua per a apagar l'incendi, s'ha d'assegurar que sigui en quantitat suficient com per a evitar la reacció violenta amb l'àcid.

Si s'ha de manipular l'òleum s'han d'utilitzar mesures de protecció específiques. S'ha de utilitzar protecció respiratòria contra gasos i vapors inorgànics. S'han de utilitzar guants i peces de protecció per evitar el contacte amb la pell. Si es poden produir esquitxades, s'han d'utilitzar ulleres de seguretat per agents químics o pantalla facial.

## Diòxid de sofre

El diòxid de sofre està catalogat com a tòxic. En exposicions de duració curta, el contacte amb el líquid pot produir congelació; la inhalació pot provocar reaccions asmàtiques, sobretot en persones que ja tenen asma; el contacte amb els ulls pot provocar irritació. En exposicions de duració llarga o repetida pot originar asma. Les diferents vies d'absorció del diòxid de sofre són la inhalació, el contacte amb la pell i el contacte amb els ulls. En tots els casos s'ha de reaccionar amb la neteja amb aigua abundant, i en qualsevol cas s'ha de obtenir atenció mèdica immediata.

El diòxid de sofre presenta un valor límit ambiental d'exposició diària (VLA.ED) de  $1.32 \text{ mg/m}^3$ , i un valor límit ambiental d'exposició curta (VLA.EC) de  $2.64 \text{ mg/m}^3$ .

L'emmagatzematge s'ha de realitzar en llocs secs i amb ventilació a ran del terra. S'ha d'evitar el contacte directe del diòxid amb l'aigua. En cas d'incendi, s'ha de utilitzar un medi d'extinció adequat. En cas de fuga s'ha de utilitzar protecció personal addicional: vestit de protecció completa incloent un equip autònom de respiració.

## Triòxid de sofre

El triòxid de sofre està catalogat com a cancerigen. Hi ha indicis de que les boires d'àcid inorgànic fort que continguin àcid sulfúric causen càncer de pulmó i laringe en humans. Podria tenir el potencial de causar danys a la salut reproductiva en humans, tot i que no s'han realitzat proves que ho demostrin. És corrosiu i pot produir irritacions i cremades greus a la pell i als ulls amb possibles lesions oculars. Les diferents vies d'absorció del triòxid de sofre són la inhalació, el contacte amb la pell i el contacte amb els ulls. En tots els casos s'ha de reaccionar amb la neteja utilitzant aigua abundant, i en qualsevol cas s'ha de sotmetre a atenció mèdica immediata. En el cas d'inhalació, es poden produir aturades de respiració i aturades cardíques; requerint les respectives reanimacions.

El triòxid de sofre, com a cancerigen, no presenta un límit d'exposició propi ja que es considera que no existeix un límit segur d'exposició a una substància cancerígena. Per tant, s'ha de reduir al mínim tot contacte possible.

El triòxid de sofre reacciona de forma violenta amb l'aigua, amb materials orgànics, bases fortes i agents reductors; alliberant calor, causant incendis i formar gasos tòxics. El triòxid de sofre és sensible a l'aire. S'ha d'emmagatzemar en recipients ben tancats en una àrea fresca i ben ventilada, lluny del calor i materials combustibles.

En cas d'incendi, s'han d'utilitzar agents químics secs i diòxid de carboni. S'han d'evitar els fums i vapors generats, ja sigui amb màscares específiques o allunyant-se'n en contra del vent. El triòxid de sofre no és combustible però és un oxidant fort que accelera les combustions d'altres substàncies, podent encendre els materials combustibles.

Si s'ha de manipular el triòxid de sofre s'han d'utilitzar mesures de protecció específiques. S'ha de utilitzar protecció respiratòria contra gasos i vapors inorgànics. S'han de utilitzar guants i peces de protecció per evitar el contacte amb la pell, de materials que no siguin permeables ni puguin ser degradats per el triòxid. Si es poden produir esquitxades, s'han d'utilitzar ulleres de

seguretat per agents químics o pantalla facial, amb protecció contra impactes i amb ventilació indirecta.

### **Triòxid d'arsènic**

El triòxid d'arsènic està catalogat com a tòxic. Irrita els ulls, la pell i l'aparell respiratori. Pot tenir efectes sobre òrgans interns (ronyons, fetge, sistema nerviós, cardiovascular i hematopoètic). La exposició pot produir la mort. Els efectes poden aparèixer de forma no immediata, pel que es recomana vigilància mèdica.

Les diferents vies d'absorció del triòxid d'arsènic són la inhalació de l'aerosol i la ingesta. La evaporació a 20 ° C és negligible, però es pot assolir ràpidament una concentració nociva de partícules en l'aire.

El triòxid d'arsènic presenta un valor límit ambiental d'exposició diària (VLA.ED) de 0.01 mg/m<sup>3</sup>, i un valor límit ambiental d'exposició curta (VLA.EC) de 0.2 mg/m<sup>3</sup>.

No és una substància inflamable. En cas d'incendi en l'entorn estan permesos tots els agents extintors. En cas d'explosió, el personal de seguretat han d'utilitzar sistemes autònoms de respiració.

D'aquesta comparació es pot concloure que el procés productiu més perillós des del punt de vista de seguretat és el de la pirita, degut tant a la presència de més equips i per tant un risc addicional, com a la presència del triòxid d'arsènic com a component del procés; essent considerat el més perillós dels diferents elements conflictius implicats.

### 6.3 Comparació mediambiental dels dos processos productius.

En la comparativa dels dos processos productius des del punt de vista medi ambiental, s'observa que la manipulació del sofre elemental és més neta que la manipulació de la pirita, la qual implica la presència de més agents contaminants fins i tot en el cas de haver estat flotada per a reduir la quantitat d'aquests.

Cal diferenciar entre els residus generats en el desenvolupament del propi procés i els que es poden presentar en cas d'accident, com a escapaments gasosos o vessaments de líquid.

El procés d'obtenció d'àcid sulfúric per el mètode de contacte ja és de per si contaminant, ja que pot suposar alliberaments de diòxid de sofre i triòxid. Ambdós compostos precursors de la pluja àcida. També es poden produir vessaments d'àcid sulfúric o d'òleum.

En la producció a partir de sofre elemental, el procés presenta les entrades del sofre elemental com a matèria primera, l'aire d'oxidació i l'aigua de procés. A més de la sortida del producte final, hi ha la presència de la possible contaminació atmosfèrica produïda tant per el corrent residual generat (amb contingut de diòxid de sofre). També es poden produir els escapaments i vessaments ja anomenats anteriorment.

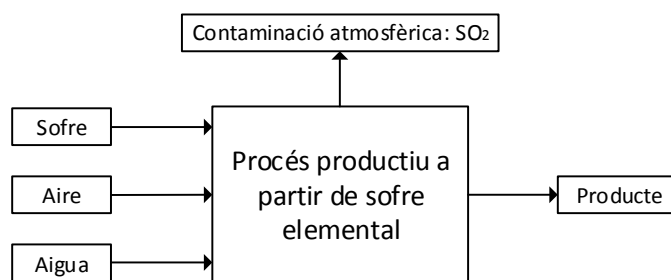


Figura 97: Contaminants que intervenen en el procés a partir de sofre elemental.

El procés productiu a partir de pirita presenta els mateixos elements que el de sofre elemental, amb alguns contaminants afegits. Consta de la entrada de pirita com a matèria primera, l'aire d'oxidació i l'aigua de procés. A la sortida del producte final s'hi ha d'afegir la sortida de les cendres com a subproducte, format principalment per el triòxid de ferro amb la presència dels òxids de coure i zinc. A més del corrent de gasos residuals (amb presència de diòxid de sofre), el procés implica també la presència del plom com a residu sòlid i el triòxid d'arsènic com a residu aquós.

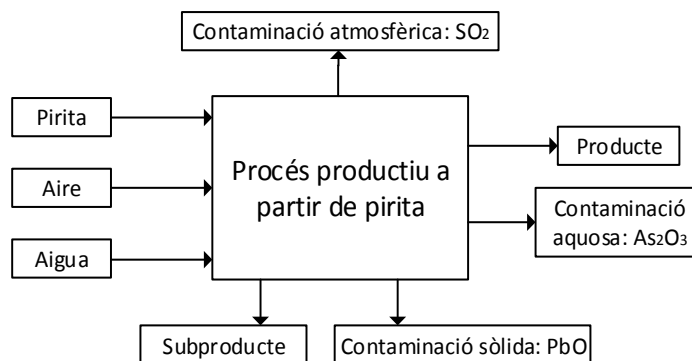


Figura 98: Contaminants que intervenen en el procés a partir de pirita.

Els valors límit permissibles d'emissió dels diferents contaminants implicats en el procés estan definits per la LLEI 16/2002, d'1 de juliol, de prevenció i control integrats de la contaminació. («BOE» 157, de 2-7-2002.). Tal i com està indicat en l'apartat 4.2.b. de l'annex 1, les instal·lacions químiques per a la fabricació de productes químics inorgànics de base, com l'àcid sulfúric i l'àcid sulfúric fumant; tenen els valors límit referits, amb caràcter general, a les capacitats de producció o als rendiments.

Les emissions vénen també determinades per el REGLAMENT (CE) 166/2006 DEL PARLAMENT EUROPEU I DEL CONSELL de 18 de gener de 2006. El reglament és relatiu a l'establiment de un registre europeu d'emissions i transferències de contaminants.

## 7 CONCLUSIONS

Del treball desenvolupat s'han pogut extreure les següents conclusions:

1. Des del punt de vista energètic, la producció d'àcid sulfúric per el mètode de contacte és un procés amb un caràcter exotèrmic. El fet que presenti una major quantitat de punts en el sistema on es produeix una generació de calor, en comparació amb els punts on s'ha d'aportar calor, el converteix en un procés interessant de cares a realitzar-ne un anàlisi energètic.  
Si s'observen els resultats obtinguts, es pot comprovar com la comparació entre els dos processos productius presenten valors més favorables en el procés de sulfúric a partir de pirita, amb una energia recuperable de 238406.21 kcal per cada kmol de sulfúric comercial (98%) produït. En canvi, el procés productiu de sulfúric a partir de sofre elemental presenta una calor recuperable de 110810.07 kcal per cada kmol del mateix producte.
2. Des del punt de vista mediambiental, tot i que en el procés de obtenció de sulfúric a partir de pirita es treballa amb pirita flotada, aquesta presenta restes d'arsènic en aigües residuals que pot comprometre els posteriors tractaments. S'ha de partir de la consideració que ambdós processos ja impliquen un risc mediambiental, degut a la presència d'òxids de sofre i a la manipulació del propi producte, tant si es tracta de àcid sulfúric com si es tracta d'una producció d'òleum. En el procés es poden produir escapaments de gasos amb contingut de diòxid i/o triòxid de sofre, així com vessaments de àcid sulfúric i/o òleum. Així doncs, tot i que en els dos casos hi ha risc mediambiental, es pot afirmar que el procés productiu a partir de pirita implica un risc major. Aquest fet es deu tant al tractament addicional que implica la pirita, amb un major nombre d'equips i components, com a la generació de més residus, que impliquen un major risc mediambiental, al tractar-se de components d'arsènic i plom.
3. Des del punt de vista de seguretat, totes dues produccions es presenten com processos amb punts crítics prou apreciats com per tenir en compte la seguretat tant dels fluxos que s'estan processant com dels productes obtinguts. Com ja s'ha pogut comprovar, els dos processos tenen la presència d'elements amb un elevat grau de perillositat. Aquest fet implica la utilització tant d'equips específics, que resisteixin la corrosió i evitin l'escapament dels gasos del procés; com de material de seguretat que assegurin una manipulació segura. Com en el cas mediambiental, el major nombre d'equips, així com el major nombre d'elements conflictius converteix el procés productiu a partir de pirita en el menys favorable des del punt de vista de la seguretat.

A Girona, Juny de 2016

Jordi Ortiz Masegosa

43636127K

## 8 PLANIFICACIÓ

Per tal d'efectuar la planificació s'ha realitzat un diagrama de Gantt, amb una dedicació de 25 hores setmanals de treball.

Les diferents tasques s'han dividit en tres blocs:

1. Tasques referents a la cerca d'informació.
2. Tasques destinades al procés, elaboració de diagrames i càlcul dels balanços.
3. Tasques de redacció del projecte.

A la cerca i estructuració d'informació sobre les matèries primeres s'hi ha destinat un període de dues setmanes.

La temporització per a la redacció de la informació referent a matèries primeres és també de dues setmanes.

S'han emprat tres setmanes en la cerca i estructuració d'informació sobre la producció d'àcid sulfúric, pel mètode de contacte, a partir de les diferents matèries primeres.

La redacció de la informació sobre la producció d'àcid sulfúric, pel mètode de contacte, a partir de les matèries primeres, ha ocupat un període de tres setmanes.

S'ha destinat una setmana a la elaboració dels diagrames de flux i la divisió del procés en els respectius subsistemes.

S'han necessitat cinc setmanes per al càlcul dels balanços màssics.

I un període de quatre setmanes per a la redacció d'aquests balanços.

S'han emprat cinc setmanes en el càlcul dels balanços energètics.

I un període de quatre setmanes en la redacció dels balanços energètics.

S'ha destinat una setmana a l'etiquetatge final.

La detecció de punts crítics i la realització de les comparatives sobre els processos des del punt de vista de la seguretat ha tingut una durada de dues setmanes.

S'han destinat dues setmanes a la comparació mediambiental.

S'ha emprat una setmana en la elaboració de conclusions.

En total, s'ha realitzat aquest projecte en el transcurs de trenta-cinc setmanes, seguint el següent diagrama de Gantt.

Taula 28: Diagrama de Gantt per a l'elaboració del projecte.

Activitat	Nom	2015				2016							
		9	10	11	12	1	2	3	4	5	6		
A	Cerca d'informació de matèries primeres.	A											
B	Redacció sobre matèries primeres.		B										
C	Cerca d'informació sobre la producció d'àcid sulfúric a partir de les matèries primeres.	C											
D	Redacció sobre els processos.		D										
E	Elaboració de diagrames i subsistemes.		E										
F	Càlcul dels balanços màssics.		F										
G	Redacció dels balanços màssics.			G									
H	Càlcul dels balanços energètics.			H									
I	Redacció dels balanços energètics.				I								
J	Etiquetatge final.					J							
K	Detecció de punts crítics.						K						
L	Comparació medi ambiental.							L					
M	Elaboració de conclusions.									M			



## 9 PRESSUPOST

Per a quantificar el pressupost del present projecte només es tenen en compte les despeses personals, ja que no s'ha realitzat cap activitat que impliqués un cost directe.

S'ha assignat un valor monetari diferent per a cada tipus d'activitat realitzada. Així doncs, s'han considerat les tasques d'estudi del procés i elaboració de càlculs com aquelles que requereixen d'un grau de coneixement més elevat; assignant a aquestes un valor de 20 €/h. Les tasques de cerca d'informació s'han considerat com les següents en exigències de coneixement, amb un valor assignat de 17 €/h. Finalment es troben les tasques de redacció, amb un valor de 15 €/h.

En base a les setmanes de duració de cada tasca, així com el valor assignat; s'ha realitzat el pressupost del projecte.

Taula 29: Pressupost del projecte.

Activitat	Nom	Hores	€/Hora	€
A	Cerca d'informació de matèries primeres.	50	17	850
B	Redacció sobre matèries primeres.	50	15	750
C	Cerca d'informació sobre la producció d'àcid sulfúric a partir de les matèries primeres.	75	17	1275
D	Redacció sobre els processos.	75	15	1125
E	Elaboració de diagrames i subsistemes.	25	20	500
F	Càlcul dels balanços màssics.	125	20	2500
G	Redacció dels balanços màssics.	100	15	1500
H	Càlcul dels balanços energètics.	125	20	2500
I	Redacció dels balanços energètics.	100	15	1500
J	Etiquetatge final.	25	20	500
K	Detecció de punts crítics.	50	20	1000
L	Comparació medi ambiental.	50	20	1000
M	Elaboració de conclusions.	25	20	500

S'obté, en total, que el pressupost del projecte és de:

**Quinze mil cinc-cents euros (15.500 €)**

Impostos no repercutits.

## 10 BIBLIOGRAFIA

- Calleja, G., García, F., Martínez, A.L., Prats, D. i Rodríguez, J.M. (1999). *Introducción a la Ingeniería Química*. Madrid: Editorial Síntesis.
- Felder, R.M. i Rousseau, R.W. (2003). *Principios elementales de los procesos químicos* (3a ed.). México D.F.: Limusa Wiley.
- Fernández, C.J., Moreiras, D. i Paniagua, A. (1984). *La cristalografía de los disulfuros con la estructura tipo pirita*. Universidad de Oviedo: Trabajos de Geología.
- Greenewalt, C.H. (1926). *Absorption of Water Vapor by Sulfuric Acid Solutions*. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY.
- Henley, E.J. i Rosen, E.M. (1978). *Cálculo de balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté.
- Hougen, O.A., Watson, K. M., Ragatz, R. A. (1964). *Principios de los procesos químicos: Parte I Balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté.
- Perrin, R. i Scharff, J.P. (2002). *Chimie Industrielle* (2a ed.). Paris: DUNOD.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química* (7a ed.). México D.F.: McGraw-Hill.
- Tegeder, F. i Mayer, L. (1980). *Métodos de la Industria Química: Parte 1.ª: Inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Ullmann's. (2002). *Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6a ed.). Weinheim: WILEY-VCH.
- Vian Ortuño, A. (1994). *Introducción a la química industrial* (2a ed.). Barcelona: Reverté.

Air Liquide. Gas Encyclopedia. Recuperat de <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=27#GeneralData> Data de consulta: Febrer 2016.

Air Liquide. Gas Encyclopedia. Recuperat de <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=5#GeneralData> Data de consulta: Febrer 2016.

Air Liquide. Gas Encyclopedia. Recuperat de <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=48#GeneralData> Data de consulta: Febrer 2016.

Atlas Copco. *Compresores de aire centrifugos con accionamiento de velocidad variable*. Recuperat de <http://www.atlascopco.com.mx/mxes/products/compresores-de-aire-y-gas/1473156/1519841/> Data de consulta: Febrer 2016.

Boletín oficial del estado. Recuperat de [https://www.boe.es/boe\\_catalan/dias/2002/08/01/pdfs/A02001-02017.pdf](https://www.boe.es/boe_catalan/dias/2002/08/01/pdfs/A02001-02017.pdf) Data de consulta: Juny 2016.

Diario oficial de la unión europea. Recuperat de <http://www.prtr-es.es/data/images/Reglamento%20166-2006%20E-PRTR-ODEBBAEAD5CC0B6A.pdf> Data de consulta: Juny 2016.

Fichas internacionales de seguridad química. ICSC 0074. Consulta Juny del 2016.

Millán, J.A. *Software Cálculos Psicrométricos*. Recuperat de <http://www.sc.ehu.es/nmwmigaj/CartaPsy.htm#> Data de consulta: Novembre 2015.

Servicio Geominero Argentino. Recuperat de <http://www.segemar.gov.ar/bibliotecaintemin> Data de consulta: Setembre 2015.

Shuai, I. i Meisen, A. (1995). Technology New correlations predict physical properties of elemental sulfur. *Oil & Gas Journal*. University of British Columbia.

ThermExcel. Steam characteristics. Recuperat de  
[http://www.thermexcel.com/english/tables/vap\\_eau.htm](http://www.thermexcel.com/english/tables/vap_eau.htm) Data de consulta: Febrer 2016.