

	
Universidad Politécnica de Madrid	
<h2>Tecnología Química Industrial</h2>	
<h1>Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes</h1>	
	Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid	Email: jizubi@etsii.upm.es.

Tecnología Química Industrial	2
Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes	
Propiedades y aplicaciones del ácido sulfúrico	
<ul style="list-style-type: none">• El producto de mayor producción-consumo a nivel mundial<ul style="list-style-type: none">Ácido fuerte: en disolución 1M:<ul style="list-style-type: none">- 1^{er} H⁺ disociado 100%- 2^o H⁺ disociado 1,3%• Cuando está muy concentrado, actúa como deshidratante: $C_{11}H_{22}O_{11}(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow C(s) + H_2O + H_2SO_4(aq)$• Cuando se calienta, actúa como oxidante: $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$• Precio bajo.• Reactivo químico (fertilizantes, explosivos, fibras sintéticas etc.)• Purificación y refinado de la industria metalúrgica.	

3

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Usos del ácido sulfúrico

Uso	Porcentaje
Fertilizantes	68
Refinación petróleo	8
Metalurgia	5
Compuestos inorgánicos	5
Compuestos orgánicos	5
Pulpa y papel	3
Tratamiento de agua	2
Otros	4



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

4

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

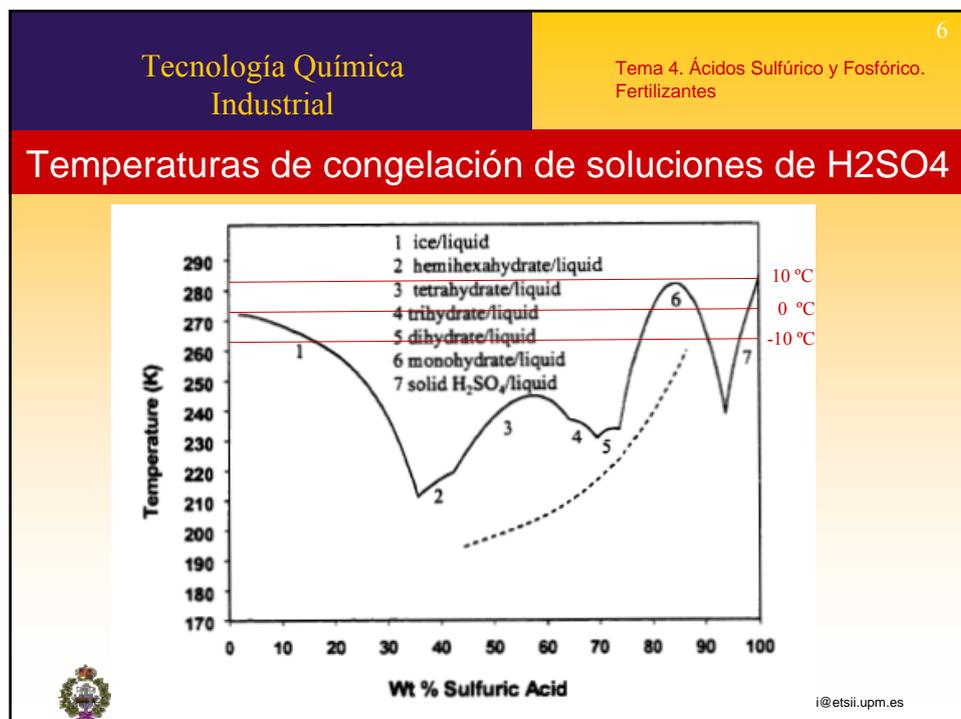
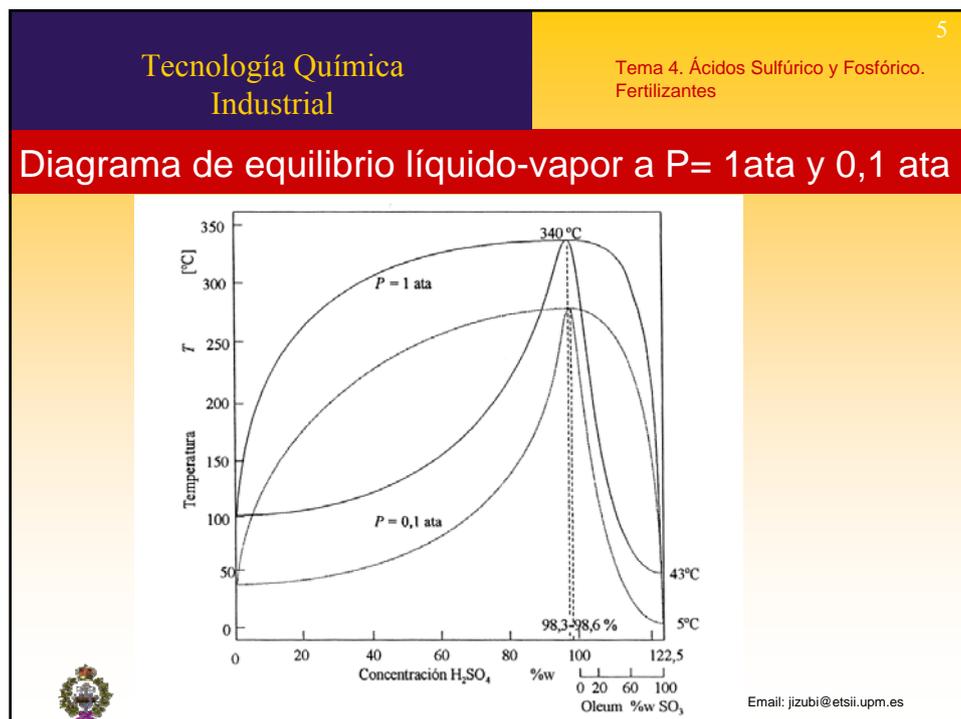
Calidad en su comercialización

- Concentración: 98-99 %w. Ventaja: tanques de acero al carbono. Hay azeótropos (P_v mínima) al 98,3-98,6 %w
- También en forma de oleum. Disoluciones de SO_3 en ácido sulfúrico.
 - Ejemplo: Oleum del 20% SO_3 libre
Significa déficit de $H_2O = 20 \cdot 18/80 = 4,5\%$
Total sulfúrico equivalente = $80 + 20 + 4,5 = 104,5$
 - El agua no se adiciona realmente, se calcula para determinar el peso de H_2SO_4 realmente obtenido:
 - 1 kg de oleum del 20% SO_3 es equivalente a 1,045 kg de H_2SO_4 100% o $1,045/0,98 = 1,066$ kg de ácido sulfúrico del 98%.
- A veces se comercializan ácidos residuales metalúrgicos o procedentes de nitraciones orgánicas de una calidad del 70-78 %w.



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es



7

Tecnología Química Industrial

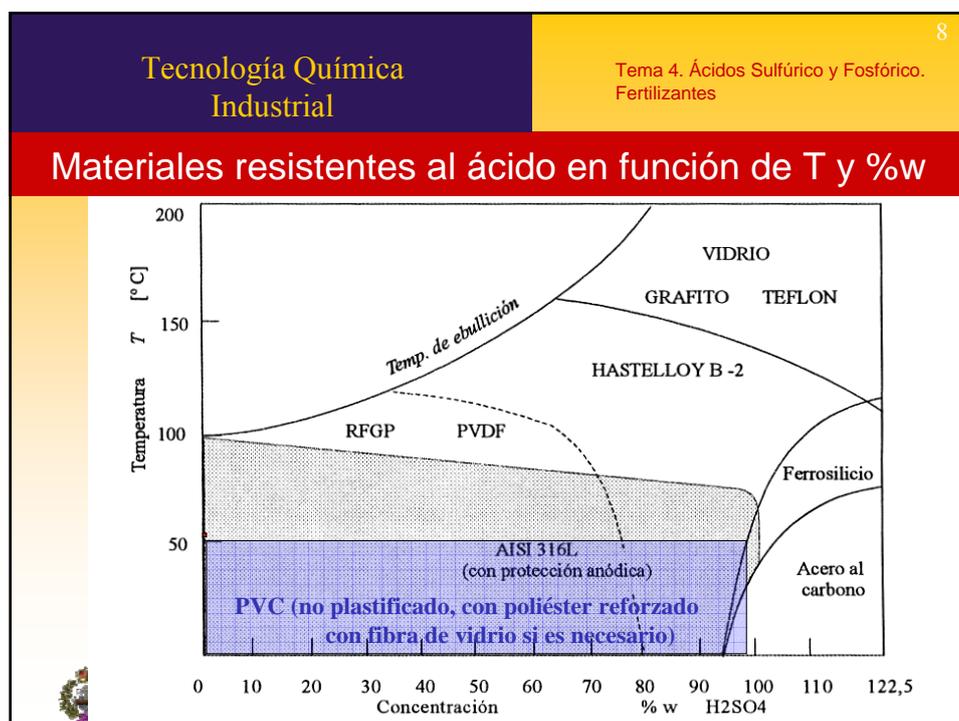
Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Almacenamiento y transporte

- Se transporta en buques tanque de hasta 200.000 Tm
- Se almacena a temperatura ambiente en tanques de acero al carbono, generalmente cilíndricos verticales de techo cónico en cubetos de hormigón revestidos de ladrillo de gres antiácido .
- Deben estar dotados de tubería de puesta al aire para ventilar el hidrógeno que se pueda formar en la interfase líquido-aire y para la carga y descarga.



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es



Tecnología Química Industrial

9

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Dilución de ácido sulfúrico con agua

Al mezclar sulfúrico del 98% con agua se alcanzan altas temperaturas por encima de la ebullición de la mezcla.

Intercambiadores: Material: grafito aglomerado con resinas furánicas

Los balances de materia y energía de mezclas de ácido sulfúrico agua y sus disoluciones se facilitan con ayuda del diagrama entalpía-concentración

Tecnología Química Industrial

10

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Diagrama entalpía concentración del ácido sulfúrico y oleum

Entalpía del Gas Phase			Entalpía of the Gas Phase		
H ₂ O	SO ₃		H ₂ O	SO ₃	
(%)	(wt-%)	(kcal/kg)	(%)	(wt-%)	(kcal/kg)
0	100.0	0.0	0	100.0	0.0
10	88.2	18.2	10	88.2	18.2
20	76.4	36.4	20	76.4	36.4
30	64.6	54.6	30	64.6	54.6
40	52.8	72.8	40	52.8	72.8
50	41.0	91.0	50	41.0	91.0
60	29.2	109.2	60	29.2	109.2
70	17.4	127.4	70	17.4	127.4
80	5.6	145.6	80	5.6	145.6
90	-6.2	163.8	90	-6.2	163.8
100	-18.0	182.0	100	-18.0	182.0

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial	11 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Esquema de fabricación	
<ul style="list-style-type: none">• Obtención de $\text{SO}_2(\text{g})$, a partir de:<ul style="list-style-type: none">– Azufre– Sulfuros de hierro y de metalurgias no-ferrosas– Ácido sulfhídrico (gas natural y petróleo)– Reciclaje de ácido sulfúrico residual• Oxidación $\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$<ul style="list-style-type: none">– Método de las cámaras de plomo (Obsoleto)– Método de contacto• Absorción de $\text{SO}_3(\text{g})$ por agua	
	Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial	12 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Materias primas: Azufre	
Azufre <ul style="list-style-type: none">• Estado natural• Elemental (4%)<ul style="list-style-type: none">– Depósitos sedimentarios y volcánicos• Combinado<ul style="list-style-type: none">– Sulfuros metálicos (4%)– Combustibles fósiles (87%)– Gas natural (5%)– Sulfatos (yeso)	Proceso Claus <ul style="list-style-type: none">• Materia prima<ul style="list-style-type: none">– H_2S (gas natural, depuración de gases residuales de utilización o procesamiento de combustibles fósiles)• Alto rendimiento (96-98%) y elevada pureza del azufre obtenido• Por regulaciones ambientales, en la actualidad representa aproximadamente el 50% del azufre producido
	Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Reacciones del proceso Claus

$$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$4 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{S}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$6 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{S}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

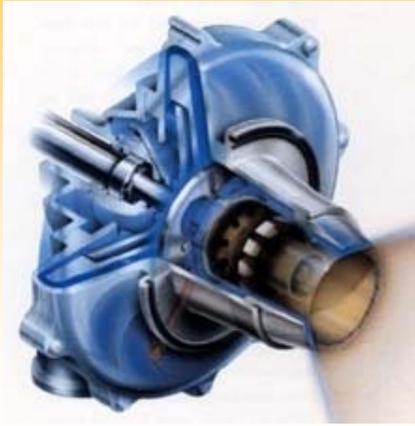
Proceso de fabricación de H₂SO₄ a partir de azufre fundido

15

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Combustión del azufre líquido en un quemador



- El azufre líquido se alimenta al quemador a presión prácticamente atmosférica de tal modo que se evita la necesidad de bombas y de tuberías de alta presión costosas.
- La copa que gira en el quemador, rotando a alta velocidad, asegura la atomización del azufre en gotas.
- Un sistema de paletas-guía ajustables imparte un componente de velocidad tangencial al aire de combustión.
- La trayectoria espiral que describen los gases a través del horno permite no sólo una mejor eficacia de combustión de la llama sino que evita simultáneamente que las gotitas sin vaporizar de azufre impacten con la pared del horno.



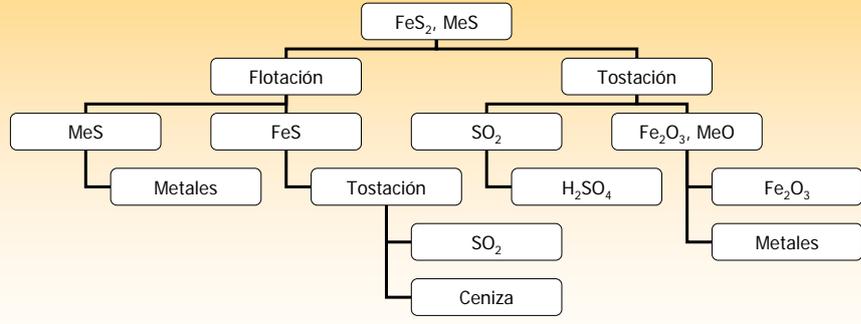
Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

16

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Aprovechamiento de minerales piríticos



```
graph TD; A[FeS2, MeS] --> B[Flotación]; A --> C[Tostación]; B --> D[MeS]; B --> E[FeS]; D --> F[Metales]; E --> G[Tostación]; G --> H[SO2]; G --> I[Ceniza]; C --> J[SO2]; C --> K[Fe2O3, MeO]; J --> L[H2SO4]; K --> M[Fe2O3]; K --> N[Metales];
```



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

17

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Producción de SO₂ por tostación

- **Minerales piríticos**
 - FeS₂ Pirita
 - ZnS Esfalerita o blenda
 - CuFeS₂ Calcopirita
 - FeS Pirrotita
 - FeZnS₂ Esfalerita
 - PbS Galena
 - HgS Cinabrio
 - Cu₂S Calcosina
 - CuS Covellita
 - Cu₃FeS₃ Bornita
 - AsFeS Mispiquel
- La pirita (FeS₂) pulverizada se quema en presencia de aire a temperaturas cercanas a 1000 °C y se produce SO₂ y óxidos de hierro
- El SO₂ producido se encuentra contaminado con polvo, humedad. El gas debe ser sometido a varias etapas de purificación antes de alimentarlo a oxidación catalítica.



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

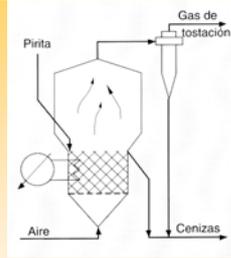
18

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Hornos de tostación de lecho fluido

- **Reacciones**
 - $2\text{FeS}_2 + 11/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + 411.1 \text{ Kcal}$
 - $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2 + 585.8 \text{ Kcal}$
- **Dos objetivos**
 - Obtener gas y cenizas
 - Recuperar el calor generado



Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial	19 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Método de fabricación de H_2SO_4 a partir de SO_2	
<ul style="list-style-type: none">• La Oxidación del SO_2 se favorece termodinamicamente si se efectúa a bajas temperaturas• Todo el SO_2 debe convertirse en lo posible por consideraciones medioambientales.• Se realiza la oxidación catalítica en reactores de lechos fijos de catalizador, en donde se hace pasar la mezcla de SO_2, aire y se va produciendo SO_3.• Se realiza la oxidación mediante lechos múltiples con enfriamiento intermedio.• El calor de la combustión del azufre se recupera como vapor de alta presión – Son siempre <u>plantas cogeneradoras de energía eléctrica por su alta recuperación del calor con generación de vapor: 1,4 t vapor/t H_2SO_4</u>	
	<small>Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es</small>

Tecnología Química Industrial	20 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Método de contacto para la obtención de H_2SO_4	
<ul style="list-style-type: none">• Es el utilizado actualmente. Antiguamente el proceso era el de las cámaras de plomo.• Produce ácido de riqueza 98-99%• Oxidación de SO_2 a SO_3 en reacción catalítica heterogénea, con V_2O_5 como catalizador• Tres etapas<ul style="list-style-type: none">– Depuración de gases de entrada– Reacción catalítica– Absorción de SO_3	
	<small>Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es</small>

Tecnología Química Industrial

21
 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
 Fertilizantes

Proceso de fabricación de ácido sulfúrico

Proceso moderno de Contacto

- La mayoría del ácido sulfúrico producido se realiza mediante el **Proceso de Contacto**, un proceso que utiliza la oxidación catalítica del SO₂ a SO₃.
- El azufre sólido, S(s), licuado se quema con aire para formar dióxido de azufre SO₂

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$
- Los gases mezclados con un exceso de aire se limpian luego en un precipitador electrostático para eliminar las partículas existentes en el seno del gas
- La mezcla de SO₂ y aire calentada a 450 °C y a una presión de 1 - 2 atmósferas absolutas en presencia de un catalizador de vanadio (V₂O₅) se oxida a SO₃(g), con un rendimiento del 98%.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$
- El SO₃(g) se disuelve en ácido sulfúrico, H₂SO₄ 98% (18M), para producir ácido disulfúrico o piro sulfúrico, también conocido como ácido sulfúrico fumante o oleum, H₂S₂O₇.

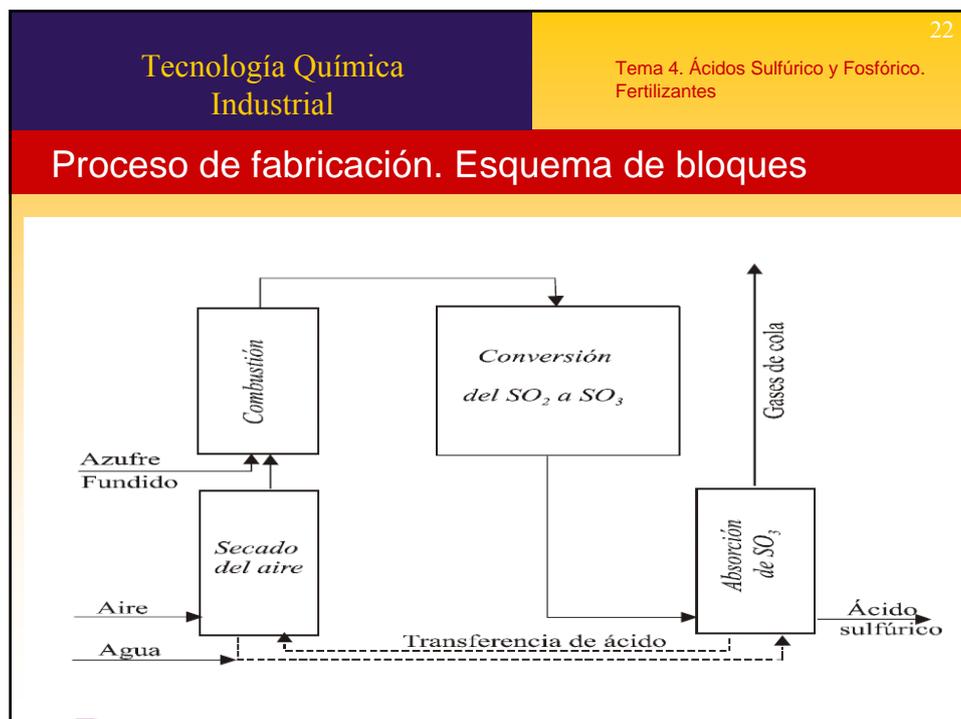
$$SO_3(g) + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

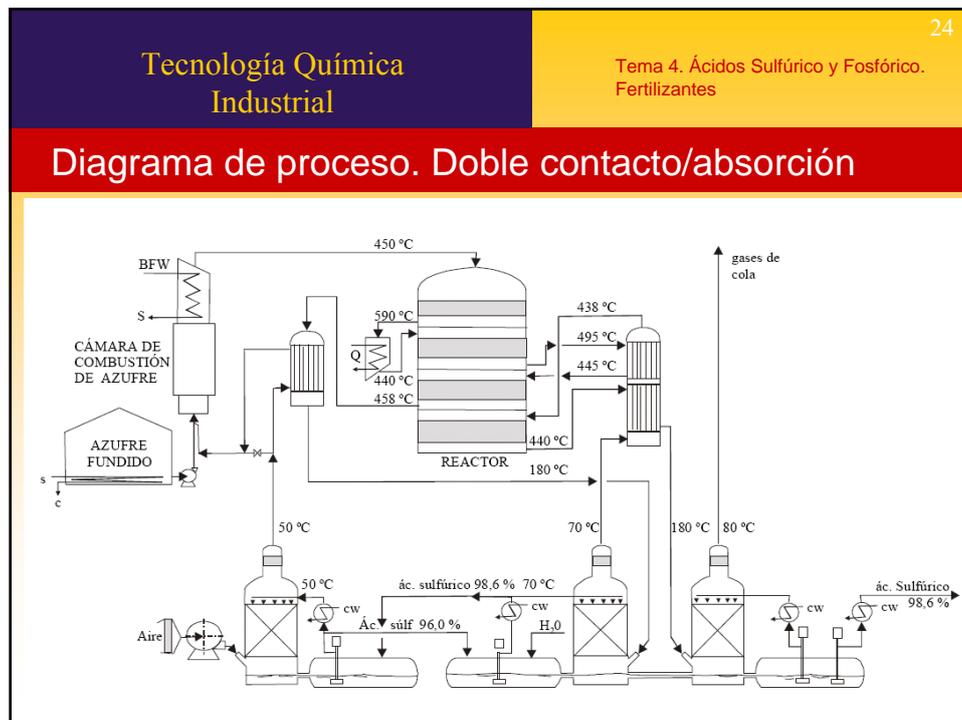
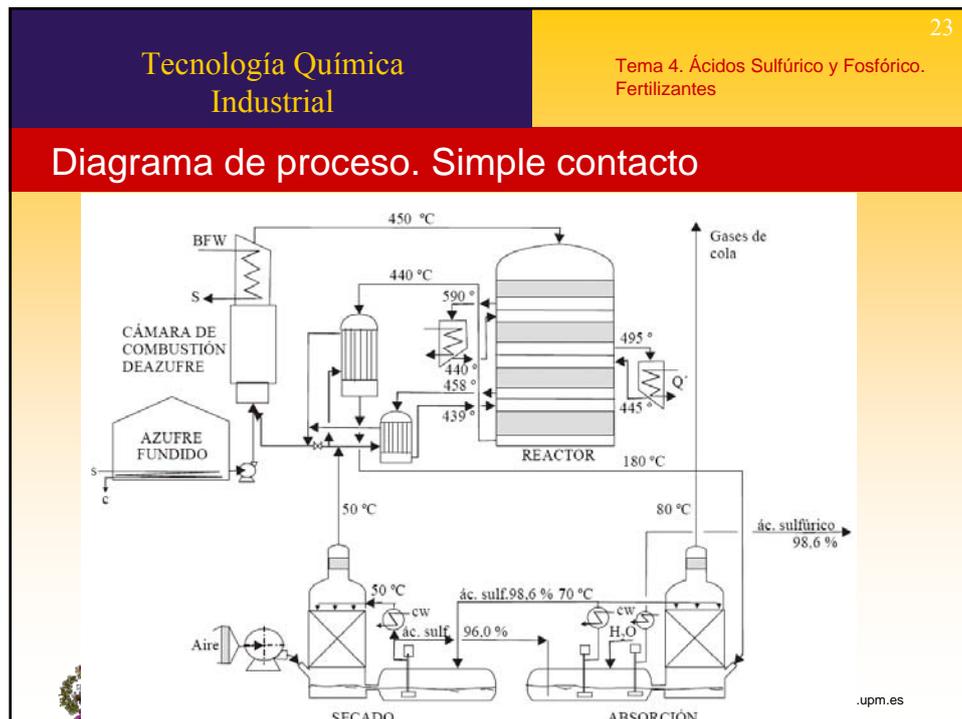
Esto se hace así porque si se añade agua directamente al SO₃ para producir ácido sulfúrico

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

la reacción es lenta, se desprende mucho calor, hierve el agua y tiende a formarse una niebla en la que las gotas no coalescen fácilmente y resultan difíciles de separar.
- El agua, por lo tanto, se añade después al oleum, H₂S₂O₇ para producir H₂SO₄

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(l)$$





Tecnología Química Industrial

25

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Convertidor

- Reacción:

$$\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$$

$$\Delta H^\circ = -95.5 \text{ kJ/mol}$$
- Constante de equilibrio

$$K_P = p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}$$
- La conversión es función:
 - presión
 - temperatura
 - velocidad

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

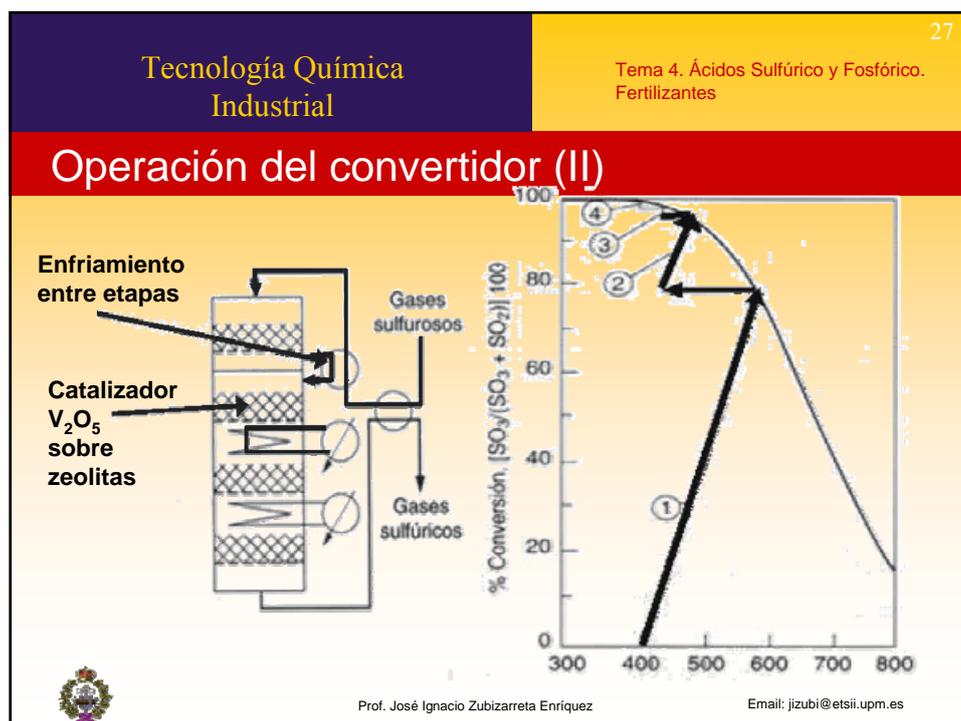
26

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Operación del convertidor (I)

SO₂ 410-430°C

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es



28

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Absorción de SO_3

- **Reacción:**
 - $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$
 - $\Delta H^\circ = -89 \text{ kJ/mol}$
 - La reacción directa no se utiliza, porque el fuerte desprendimiento de calor lleva a ebullición la solución
- El SO_3 se absorbe en ácido sulfúrico 98%
- En exceso de SO_3 , puede formarse $H_2SO_4 \cdot SO_3$ (óleum 20%)



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

29

Tecnología Química Industrial

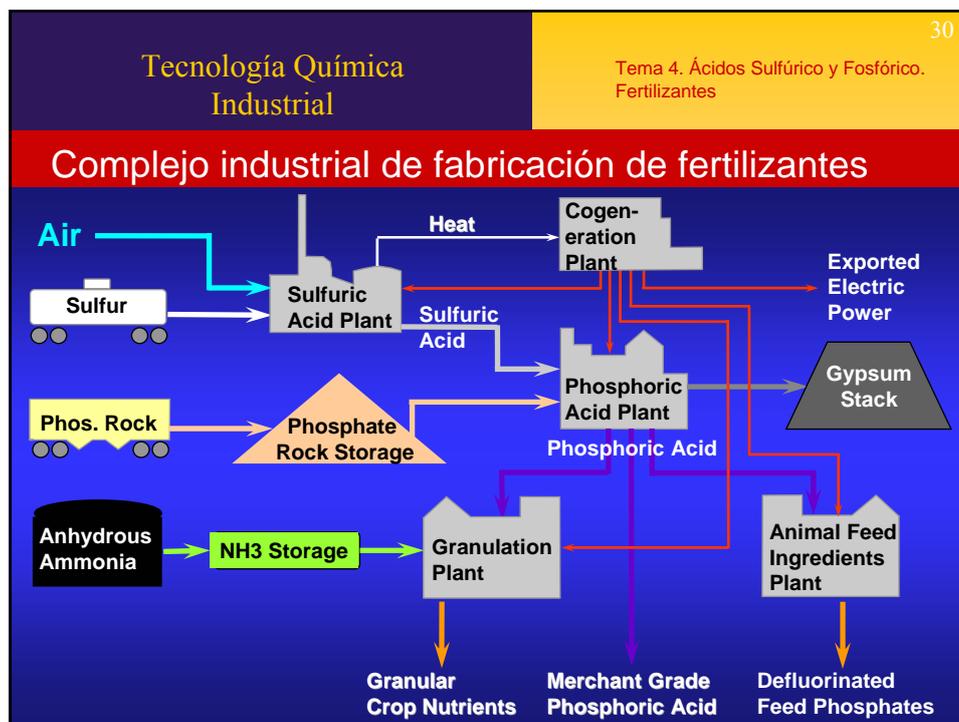
Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Aspectos ambientales

- Las emisiones de $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ y vapor de H_2SO_4 representan los principales riesgos ambientales
- En todos los casos, pueden contribuir a la lluvia ácida
- Se toma como referencia de contaminación la cantidad de SO_2/SO_3 liberado a la atmósfera, por unidad de producción de ácido sulfúrico (1,5 kg $\text{SO}_2/\text{t H}_2\text{SO}_4$ 100%).
- En escala global, las plantas de producción de ácido sulfúrico no representan la contribución principal a la lluvia ácida
 - Las plantas de generación de energía eléctrica que utilizan combustibles fósiles son la fuente principal



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es





32

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Fosfato roca

- Derivado de minerales de la familia del apatito. Básicamente fluorapatito: fosfato tricálcico y fluoruro cálcico en relación 3:1
- $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{F}_2\text{Ca} = \text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$
- La reacción de formación de ácido fosfórico es:

$$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$$

- Existe sílice residual en el mineral, que reacciona con el HF para dar ácido fluosilícico, H_2SiF_6 que se recupera para su uso en la fluoración de aguas potables, en países que lo realizan.
- El ácido fosfórico debe separarse del sulfato cálcico hidratado
- La reacción no se completa del todo debido a la precipitación de los sólidos (sulfato cálcico) que bloquean el ataque ácido.

Tecnología Química Industrial	33 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Obtención de fósforo elemental	
<ul style="list-style-type: none">• Se requiere un proceso con alto consumo de energía• Apatito, sílice y coque se calientan en un horno a 1400-1500 °C.• La sílice y el apatito reaccionan con el coque reduciendo el fosfato a fósforo molecular elemental (4 átomos) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \longrightarrow \text{P}_4 + 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO}$	
	Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial	34 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
Utilización de los compuestos de fósforo	
<ul style="list-style-type: none">• El ácido fosfórico (52% P_2O_5) es una 'commodity' y existe un comercio internacional de este producto. Se usa como aditivo tal cual o para la fabricación de fosfatos o polifosfatos.• Su uso principal es como materia prima en la fabricación de fertilizantes principalmente en forma de sal amónica o diamónica.• El ácido fosfórico se convierte también fácilmente en su sal sódica.<ul style="list-style-type: none">– La sal sódica Na_3PO_4 se usa como aditivo en detergentes.– Rebaja la dureza del agua precipitando los cationes 'duros' como fosfatos de Ca y Mg.• Las sales de polifosfatos (TPP) se usan como detergentes y en la industria de la alimentación como soluciones amortiguadoras de pH y para ampliar el tiempo necesario para la degradación de los alimentos.	

Ácido Fosfórico

35

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

La mayoría del ácido se utiliza en la producción de fertilizantes, siendo el resto utilizado para aditivos en detergentes, agentes de limpieza, producción de insecticidas, y aditivos para piensos para animales. El método comercial de obtención es la adición *de ácido sulfúrico* al fosfato roca mineral

$$3\text{H}_2\text{SO}_4(l) + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) + 6\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{PO}_4(s) + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$$

...o fluoroapatito,

$$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + 3\text{H}_3\text{PO}_4$$

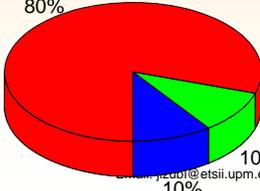
El otro "proceso seco" forma ácido fosfórico quemando fósforo elemental a pentóxido de fósforo, $4\text{P}(s) + 5\text{O}_2(g) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(s)$ $\Delta H_f^\circ = -3008 \text{ kJ mol}^{-1}$

Fosfato amónico, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Tripolifosfato sódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Ablandadores del agua dura

- Fertilizers
- Detergents
- Miscellaneous



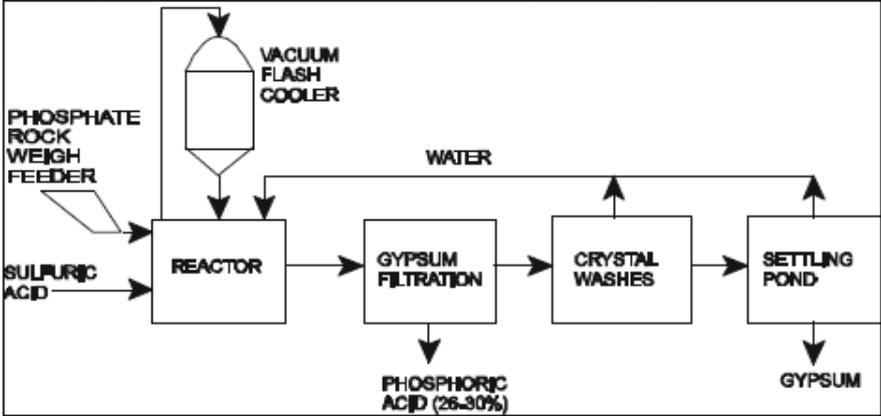
Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez

Tecnología Química

36

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.

- **Phosphatic Fertilizers**
 - **Phosphoric Acid (Wet Process)**



Source: Adapted from United States EPA, 1993a.

37

- **Phosphatic Fertilizers**
 - **Phosphoric Acid (Wet Process)**

Typical Vacuum Evaporator

Source: United States EPA, 1993a

.upm.es

38

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Química del proceso

- El fosfato roca (principalmente fosfato tricálcico) finamente molido se convierte con ácido sulfúrico concentrado en ácido fosfórico:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$$
- La reacción es autolimitante porque se forma una capa insoluble de sulfato cálcico en la superficie de las partículas que dificulta la reacción por lo que se recircula ácido fosfórico para realizar la conversión a fosfato monocálcico soluble y después se precipita el Ca con ácido sulfúrico

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

$$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CaSO}_4 + 6\text{H}_3\text{PO}_4$$

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

Sulfato Cálcico

- El sulfato cálcico se encuentra presente en diferentes estados cristalinos en función de la temperatura y el contenido de ácido fosfórico
- El CaSO_4 no se filtra fácilmente, los otros sí, pero peor el $1/2\text{H}_2\text{O}$.
- Hay dos tipos de procesos:
- El hemihidrato 40-52% P_2O_5 a 90-110 °C
- El dihidrato 26-32% P_2O_5 a 70-80 °C

39

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Dependencia cristalina del CaSO_4 en función del P_2O_5 y la temperatura

Prof. José Ignacio Zubizar

Tecnología Química Industrial

Impurezas en el fosfato roca

- Fluor presente hasta en un 2-4%. Se libera al acidular la roca como HF o H_2SiF_6 volátiles.
- Arsénico
- Cadmio
- Cobre
- Plomo
- Níquel
- Zinc
- Mercurio
- Uranio y derivados de la desintegración radioactiva

40

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

41

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

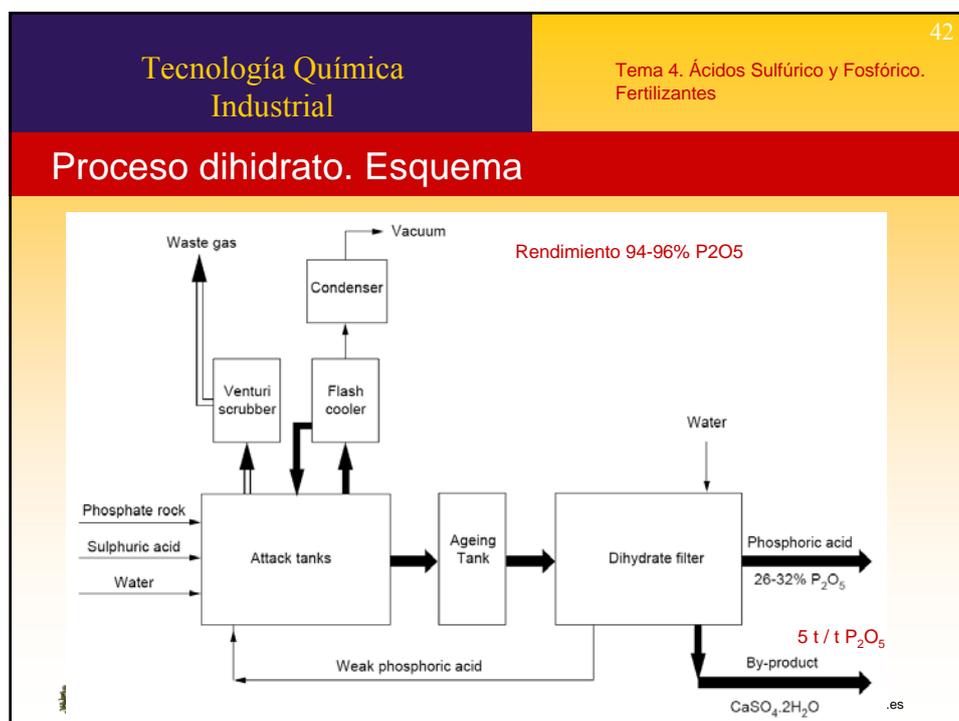
Proceso dihidrato

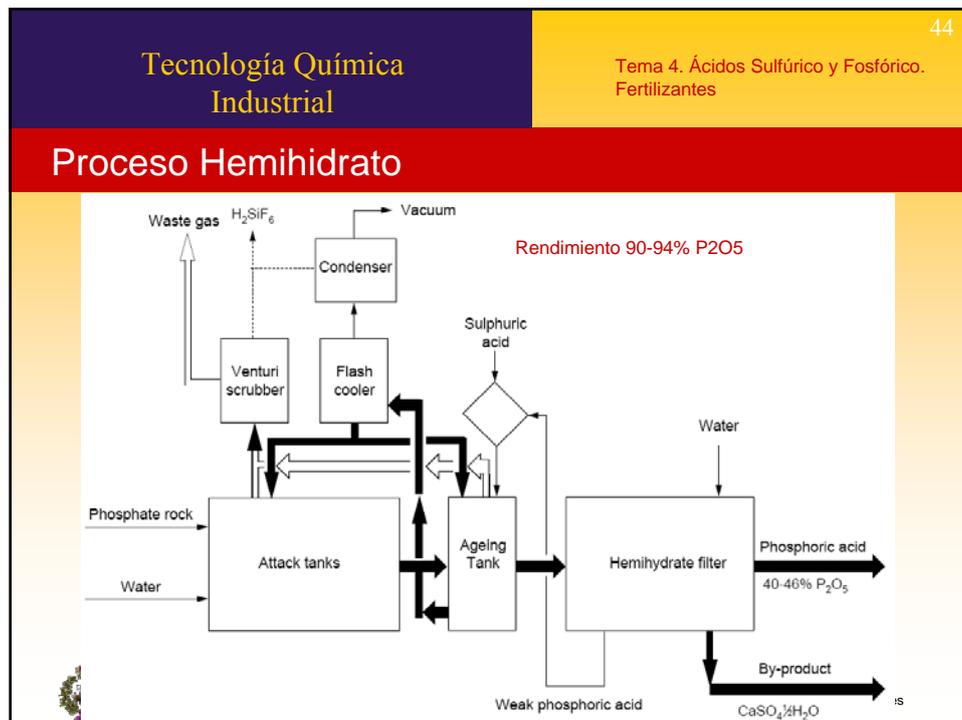
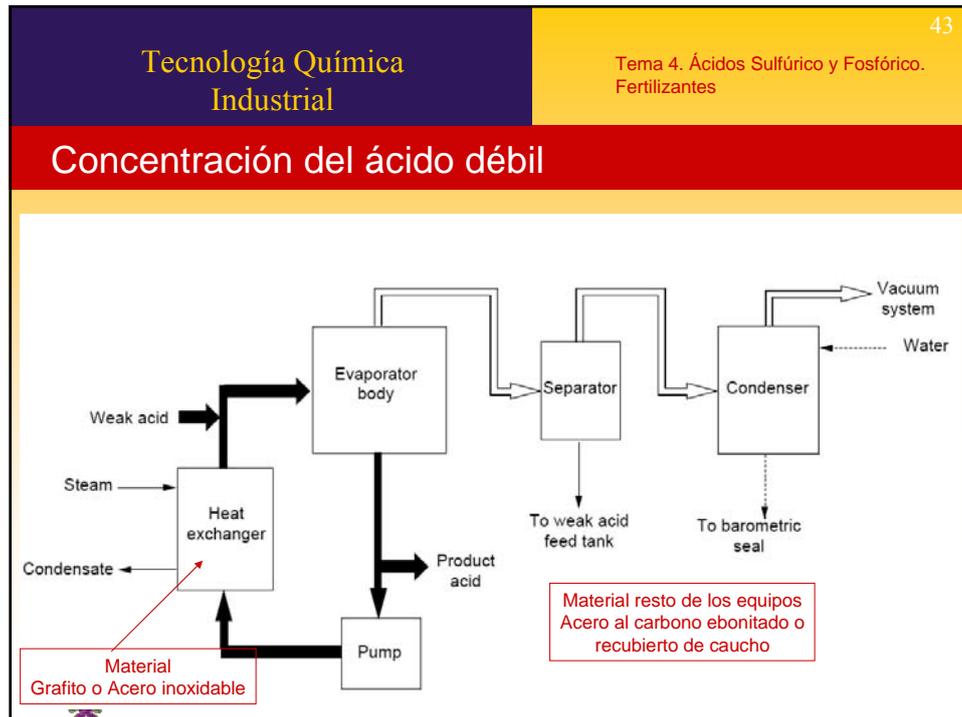
- Es el proceso más difundido.
- Ventajas:
 - No hay limitaciones a la calidad de la roca fosfórica
 - Las temperaturas de operación son bajas.
 - La puesta en marcha y parada son fáciles.
 - Se puede usar roca sin secar ahorrando los costes del secado
 - Mayor rendimiento y menores pérdidas de P_2O_5 4-6% co-cristalizadas con el yeso
- Desventajas:
 - Producción del ácido relativamente débil (26-32% P_2O_5)
 - Alto consumo de energía para concentrar el ácido.
 - El ácido tiene niveles altos de F y Al
 - Puede ser necesario moler la roca.



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez

Email: jizubi@etsii.upm.es





45

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Concentración y refrigeración a vacío de la solución

Jet exhauster
Barometric condenser
Vapour path
Vacuum cooler
Overflow
Liquid return
Vacuum cooler feed

mail: jizubi@etsii.upm.es

46

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Filtro de yeso

Slurry feed
Product Acid
Dilute H_3PO_4 wash sol'n
Dil. acid
Wash water
Suction boxes
Filter cloth
Cloth washing
Disposal, gypsum slurry
Water

Diagrama que ilustra el modo de operación de un filtro móvil de banda para obtener recuperación del ácido fosfórico con lavado a contracorriente del yeso filtrado producto.

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

47
 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
 Fertilizantes

Fertilizantes. Introducción



- Todos nosotros, y 6.000 millones de personas más, dependemos de las plantas para sobrevivir.
- Las plantas dependen a su vez de nutrientes minerales para su crecimiento y desarrollo.
- Además del C, H y O hay 13 elementos químicos que son indispensables para el crecimiento de las plantas y se denominan NUTRIENTES.
- Los fertilizantes incorporan algunos de estos NUTRIENTES para el desarrollo de los cultivos de los que directa o indirectamente nos alimentamos.



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

48
 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
 Fertilizantes

Nutrientes de las plantas

Elemento	Forma de absorción	Retirada por un cultivo de trigo (5 t/ha) (en kg/Ha)
N	NH_4^+ , NO_3^-	105
P	H_2PO_4^-	18
K	K^+	15
S	SO_4^{2-}	8
Mg	Mg^{2+}	6
Ca	Ca^{2+}	2
Cl	Cl^-	3
Fe	Fe^{2+}	0,2
Mn	Mn^{2+}	0,2
Zn	Zn^{2+}	0,2
Cu	Cu^{2+}	0,03
B	H_3BO_3	0,02
Mo	MoO_4^{2-}	-



49

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Fertilizantes granulares NPK

Fertilizer granules	prills,	compactates
		

- N se expresa en % N
- P se expresa en % P_2O_5
- K se expresa en % K_2O
- Por ejemplo 20-10-5 es 20% N, 10% P_2O_5 , y 5% K_2O



Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

50

Tecnología Química Industrial

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
Fertilizantes

Fertilizantes derivados de la amonización del ácido fosfórico

- Los fosfatos amónicos se forman por reacción del ácido fosfórico (orto- o poli-) con amoníaco.
- La primera producción importante en los EEUU comenzó en los años 1920 (MAP).
- En 1954 comenzó la producción de DAP.
- La fabricación del tercer miembro del grupo, polifosfatos amónicos (APP), comenzó en serio en los últimos años de la década de 1950.
- El APP es generalmente fluido, mientras que el MAP y DAP son granulares.

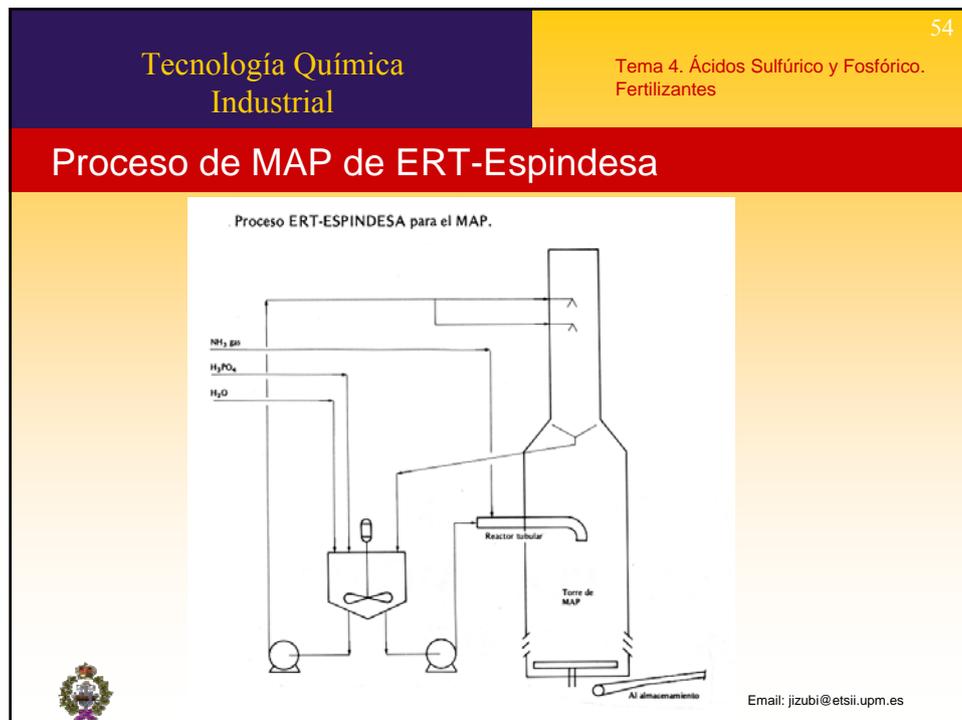
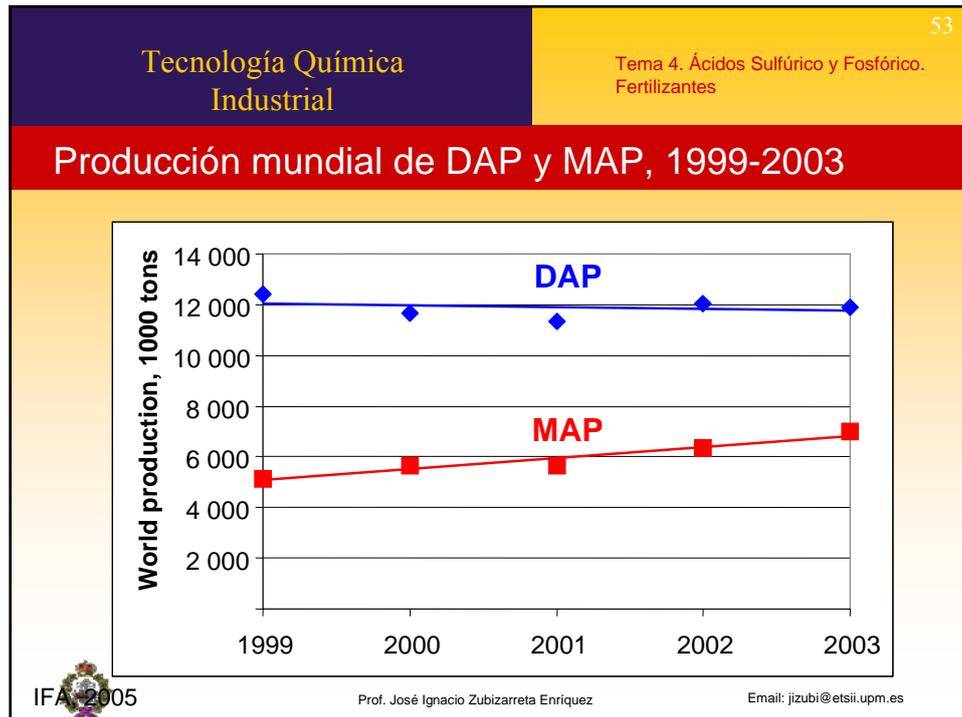


Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial	51 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
DAP (Diammonium phosphate) Fosfato diamónico	
<ul style="list-style-type: none">• El grado reconocido en el mercado mundial es el 18-46-0. Análisis más bajos no se pueden vender como DAP.• El proceso básico para la producción implica la amonización del ácido fosfórico... $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$• La primera molécula de amoníaco reacciona fácilmente pero la segunda requiere presión o un gran exceso de amoníaco para desplazar la reacción a la derecha por lo que hay que recuperar y reciclar el exceso de amoníaco.• Se requiere también que en el ácido fosfórico el nivel de impurezas sea relativamente bajo.	
	<small>Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es</small>

Tecnología Química Industrial	52 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes
MAP (Monoammonium phosphate) Fosfato monoamónico	
<ul style="list-style-type: none">• No hay para el MAP un grado definido para esta 'commodity'.• Puede variar... 10-50-0, 11-51-0, 11-55-0, y otros.• El proceso básico para la producción implica la amonización del ácido fosfórico... $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$• Se puede usar en la producción del MAP una calidad más baja del ácido fosfórico y por lo tanto mayor contenido de impurezas.	
	<small>Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez Email: jizubi@etsii.upm.es</small>



Tecnología Química Industrial

55

Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Características del MAP y DAP

	MAP	DAP
Water solubility, % of total P	90-100	90-100
Saturated solution		
pH	3.5	8.0
P, moles/l	2.9	3.8
NH₄, moles/l	2.9	7.6
Partial pressure of NH₃, mm Hg (0.1 M solution)		
75 C	---	0.9
100 C	---	5.6
125 C	0.05	28.8

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

56

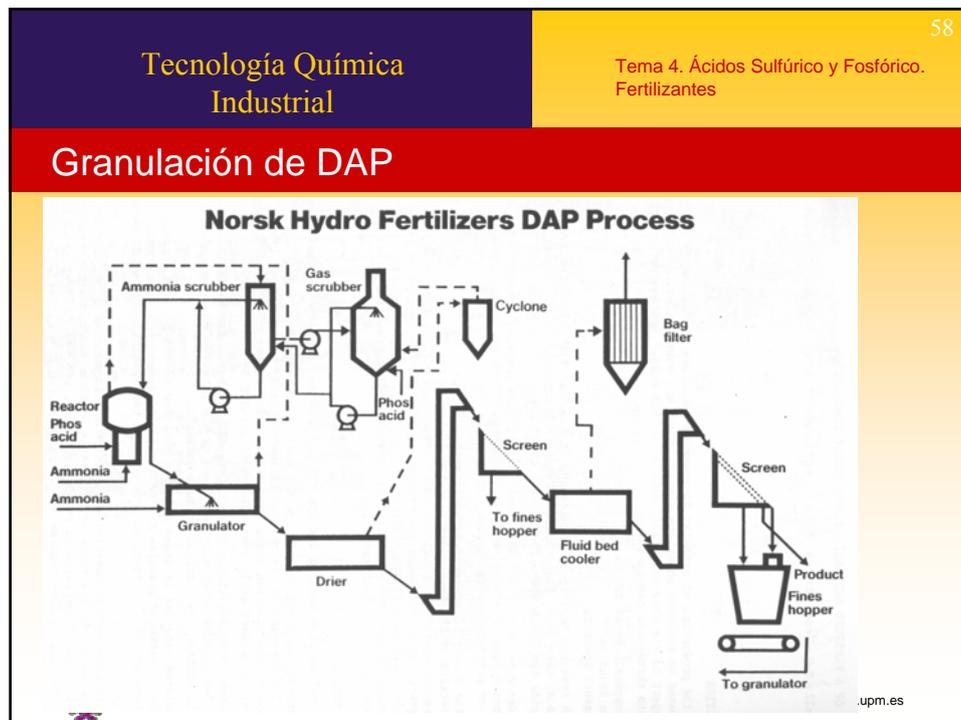
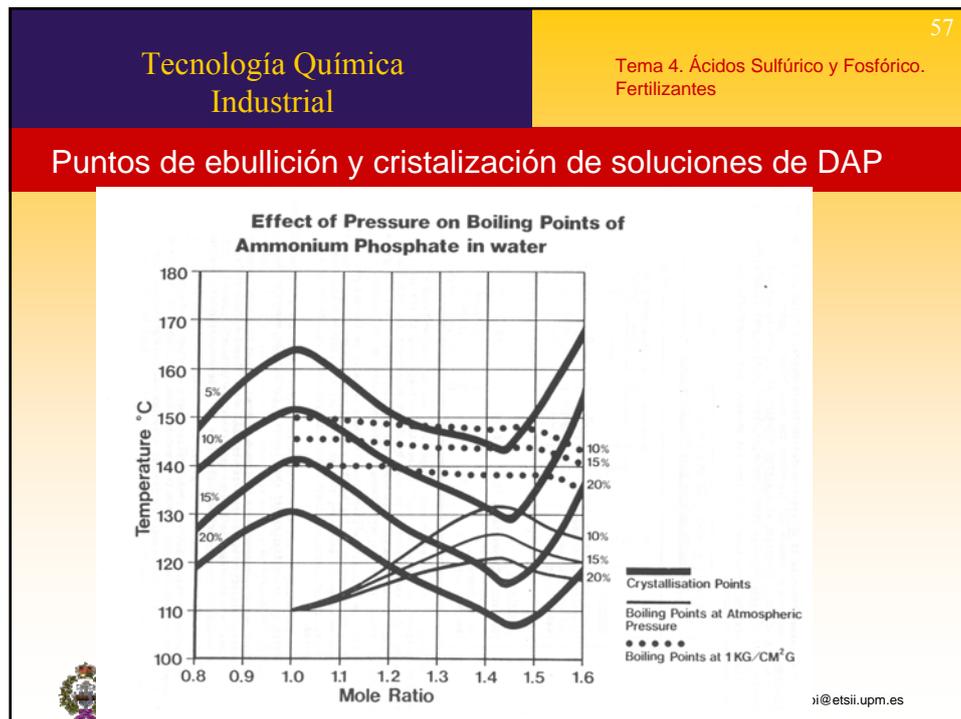
Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico. Fertilizantes

Reactor de DAP tipo cámara y reactor en T

Norsk Hydro Fertilizers Draught Tube Reactor

of. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es



Tecnología Química Industrial

59
 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
 Fertilizantes

Condiciones de operación en la granulación

Table Reactor/Granulator Operating Conditions

	Pressure	Atmospheric
Reactor		
Operating Pressure, bar g	1.0	0
Operating Temperatura, °C	142-145	120
N:P Molar Ratio	1.5:1	1.4:1
Water Content, %	12-15	20
Granulator		
Operating Temperature, °C	80-85	85
N:P Molar Ratio	1.8-1.85:1	1.8-1.85:1
Water Content, %	2-2.5	3
Recycle Ratio	4:1	6:1

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enriquez
Email: jizubi@etsii.upm.es

Tecnología Química Industrial

60
 Tema 4. Ácidos Sulfúrico y Fosfórico.
 Fertilizantes

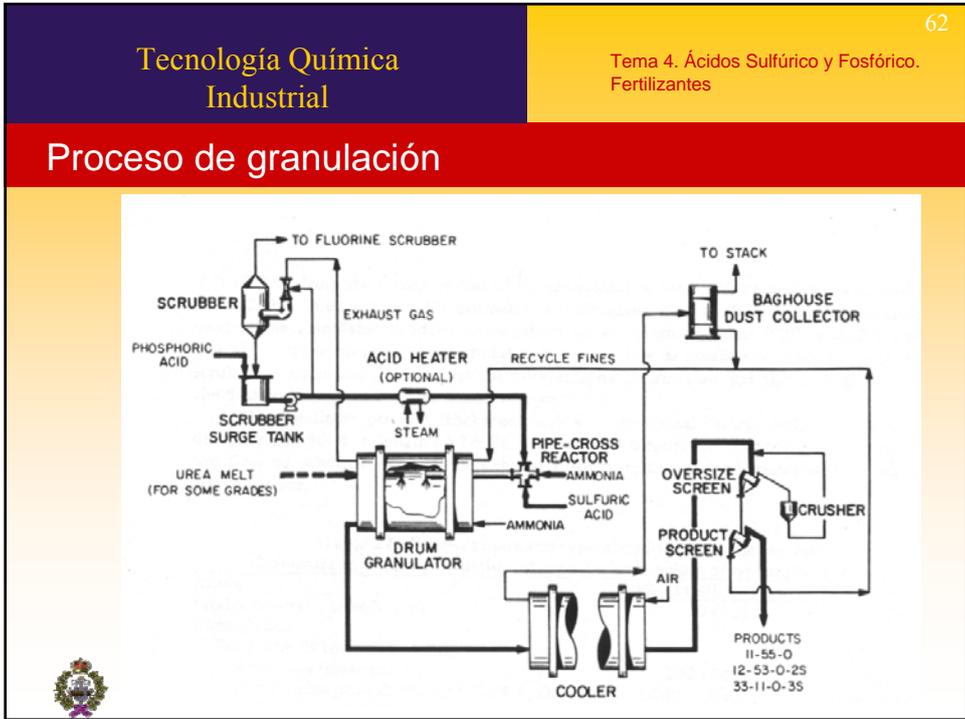
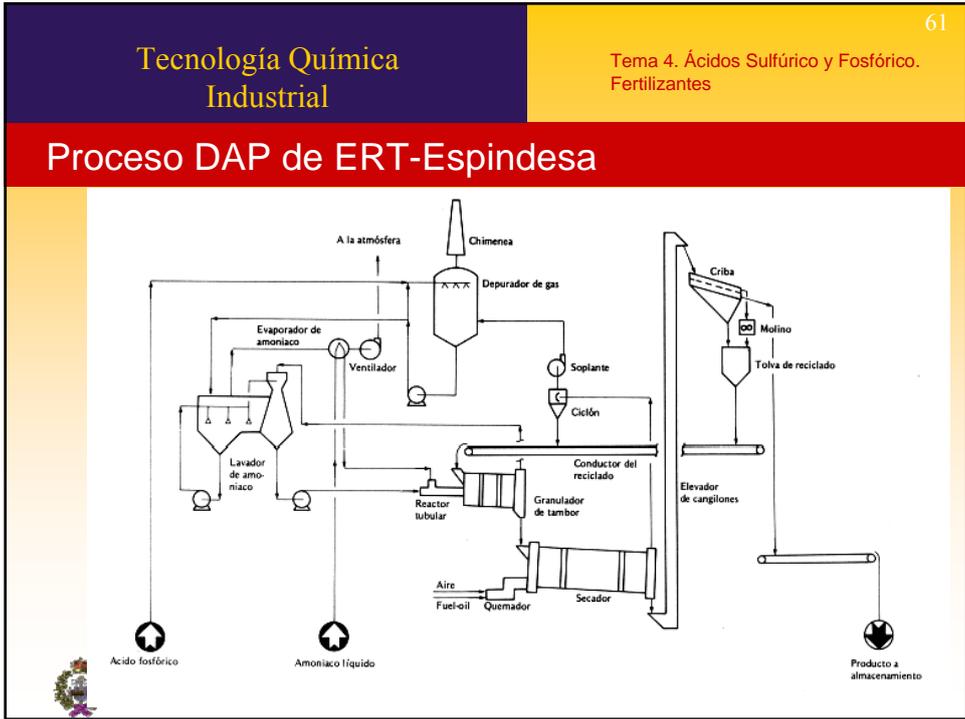
Esquema de proceso de granulación de DAP y NPK

DAP_ NPK PRODUCTION _ GRANULATION LOOP

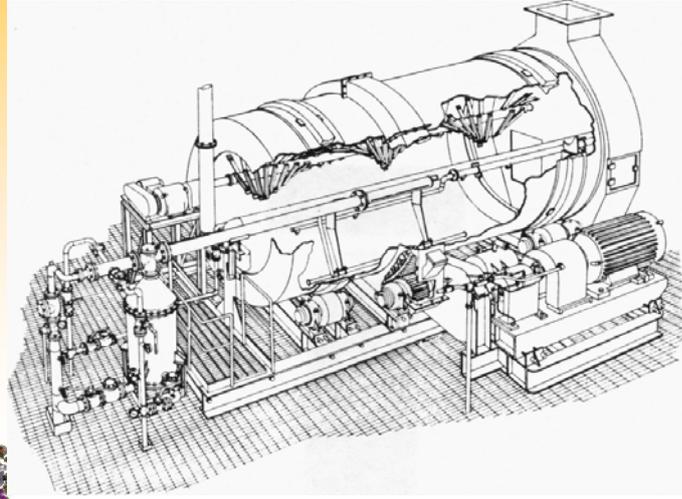
```

        graph TD
            Raw[LIQUID and SOLID RAW MATERIALS] --> Gran[GRANULATOR]
            Ammonia[AMMONIA] --> Gran
            Phosphoric[PHOSPHORIC ACID] --> Gran
            Gran --> Dryer[DRYER]
            Dryer --> Screen[SCREEN]
            Screen --> Production[PRODUCTION]
            Screen --> Crusher[CRUSHER]
            Crusher --> Gran
            Gran --> Effluents[LIQUID EFFLUENTS]
            Effluents --> Gran
    
```

i.upm.es



Granulador



f: jizubi@etsii.upm.es