



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

109

# ACIDO ORTOFOSFORICO

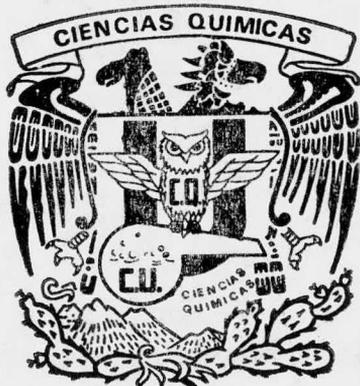
T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

José Antonio Hernández Alvarez



México, D. F.

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CLAS TESIS 1979  
ABQ M. T. 166  
FECHA \_\_\_\_\_  
PREG \_\_\_\_\_



Jurado asignado originalmente según el tema.

PRESIDENTE	<u>ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO</u>
VOCAL	<u>JOSE E. GALINDO FUENTES</u>
SECRETARIO	<u>GUILLERMO BARRAZA ORTEGA</u>
1er.SUPLENTE	<u>GUILLERMO ALCAYDE LACORTE</u>
2do.SUPLENTE	<u>ALFONSO FRANZUTTI ALTAMIRANO</u>

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química; Biblioteca de PEMEX; Biblioteca del Centro de Información Científica y Humanística; Biblioteca de la SIC; Biblioteca del IMCE.

Nombre completo y firma del sustentante:

JOSE ANTONIO HERNANDEZ ALVAREZ.



Nombre completo y firma del asesor del tema:

GUILLERMO BARRAZA ORTEGA.



A MI MADRE.

Por su inmenso amor y ternura;  
y porque a ella debo todo lo -  
que soy.

A LA MEMORIA DE MI PADRE.

A MIS HERMANOS JUANITA Y NICO.

Por el cariño y la confianza que me tienen y por su gran - ayuda, sin la cual no hubiera conseguido tan preciada meta.

A EVA MARIA Y ANA LAURA.

Por su inocencia y porque su presencia en la familia significa "AMOR".

A MI PRIMO CARLOS.

Por lo que muestra - estimación significa. Y porque estoy seguro que encontrará su -- camino.

A LA MEMORIA DE MI ABUELITA JUANITA.

Por todo lo que ha significado para  
los que la quisimos.

A MI ABUELITO JERO.

Por ser un gran hombre.

A LA FAM. HERNANDEZ ALVAREZ

Por su estimación y apoyo.

A LA FAM. BOBADILLA ALVAREZ.

Por su aprecio y respeto.

AL Q. GUILLERMO BARRAZA ORTEGA.

Por haberme enseñado el camino a seguir.  
Y con mi más sincero agradecimiento por  
su enorme ayuda brindada a lo largo de -  
toda mi carrera.

## C O N T E N I D O

CAPITULO I	pag.
INTRODUCCION.	9
CAPITULO II	
GENERALIDADES.	13
A. OXIDOS, OXIACIDOS, Y SALES MAS IMPORTANTES DEL FOSFORO.	14
1.- OXIDOS.	14
2.- OXIACIDOS.	14
2.1.- ACIDO ORTOFOSFORICO.	19
3.- ORTOFOSFATOS.	25
CAPITULO III	
PROPIEDADES.	28
A. PROPIEDADES FISICAS.	29
B. PROPIEDADES QUIMICAS.	50
CAPITULO IV	
PROCESOS DE MANUFACTURA.	54
A. CONSIDERACIONES GENERALES.	55
B. OBTENCION EN EL LABORATORIO.	58
C. PROCESOS INDUSTRIALES DE MANUFACTURA.	59
1.- METODO DEL HORNO ELECTRICO.	59
2.- METODO HUMEDO.	63
2.1.- ACIDULACION CON ACIDO SULFURICO.	64
2.2.- ACIDULACION CON ACIDO CLORHIDRICO.	72
2.3.- ACIDULACION CON ACIDO NITRICO.	83

CAPITULO V	pag.
USOS Y APLICACIONES.	89
A. EN LA FABRICACION DE FERTILIZANTES.	90
B. EN LA FABRICACION DE FOSFATOS.	91
C. RESISTENCIA A LA FLAMA Y AL CALOR.	93
D. EN REFRACTARIOS.	94
E. EN EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS.	94
F. EN SINTESIS ORGANICA Y DEL PETROLEO.	97
G. MISCELANEOS.	100
 CAPITULO VI	
MERCADO NACIONAL.	102
A. MERCADO EN MEXICO.	103
B. NORMAS Y ESPECIFICACIONES.	104
C. EXPORTACIONES.	105
D. IMPORTACIONES.	112
E. SITUACION LEGAL.	117
F. INDUSTRIAS CONSUMIDORAS	118
 CAPITULO VII	
CONCLUSIONES.	119
 CAPITULO VIII	
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.	124

CAPITULO I

INTRODUCCION

## I N T R O D U C C I O N

La multiplicación demográfica y la acelerada industrialización significan demandas crecientes de alimentos y de materias primas que el sector rural activo debe satisfacer. La modernización de la explotación de los fundos rurales y la elevación de sus rendimientos son solución para aumentar la producción agropecuaria apoyando a los agricultores con servicios técnicos y sociales, entre los que se encuentra la industria básica y necesaria de los fertilizantes, que con recursos naturales y humanos propios está en capacidad de fabricar los nutrientes que la tierra mexicana exige imperiosamente y ponerlos al alcance de quienes la hacen fructificar. Entre los productos que ésta industria obtiene se encuentra, entre los más importantes, el ácido ortofosfórico que es materia prima para la obtención de una serie de productos finales.

El desarrollo agropecuario presume la producción suficiente y distribución de fertilizantes. La industria de los fertilizantes comerciales es relativamente joven en comparación con la industria agrícola a la cuál sirve. Los fertilizantes ayudan a obtener mejores cosechas, a acelerar la madurez de las plantas, a disminuir el costo de los alimentos, a incrementar el rendimiento de la tierra y a reducir la necesidad de alimentos importados y de más productos de cosecha.

Con todo, la industria de los fertilizantes desempeña un papel indispensable en la vida de cualquier comunidad, en la cuál no puede prescindirse de los productos de la tierra. De aquí, que merezca ser fomentada e impulsada por la sociedad en general, encaminada al bienestar de la nación.

El creciente desarrollo industrial de la República Mexicana como el más importante paso en su emancipación económica, así como la reducción del consumo de azufre en la fabricación de fertilizantes y el agudo aumento en la demanda de los mismos que está fuera de toda proporción con el crecimiento de la población agrícola activa, son los principales incentivos de este trabajo.

Este estudio tiene por objeto, alentar la expansión de la industria de los fertilizantes y su empleo racional en nuestro país, donde la óptima productividad en agricultura se ha considerado como uno de los factores de mayor importancia para asegurar el desarrollo económico continuo y para alcanzar un alto nivel de vida para la población, principalmente la campesina, que en nuestro país alcanza un alto porcentaje.

El ácido ortofosfórico fué descubierto por Marggraf en 1743; pero no fué, sino hasta 1870-72, en Alemania, cuando se empleó en la fabricación de fertilizantes. Comercialmente, el ácido ortofosfórico, se prepara por la disolución de la roca fosfórica por medio del ácido sulfúrico; habiéndose desarrollado a la fecha varios cambios en el proceso de manufactura.

La tendencia de la industria, debido al crecimiento de la industria de los fertilizantes, se ha enfocado hacia el desarrollo de nuevos procesos y/o de mejoras a los procesos existentes para obtener un ácido ortofosfórico más barato y de mejor calidad.

Se seleccionó el presente trabajo sobre el ácido ortofosfórico, debido a las posibilidades de aumentar su producción en nuestro país y así poder lograr mayores exportaciones, y por consiguiente elevar el nivel económico y social, con lo cuál se logra--

ría un mayor progreso de México.

En el presente trabajo se hace una recopilación de los -- datos más importantes, existentes en la bibliografía de nuestro -- país hasta la fecha, correspondientes a las propiedades del ácido- ortofosfórico, a sus diferentes procesos de obtención, y a sus a-- plicaciones; y por lo tanto sirve como base para los estudios que- se quieran hacer sobre mejoras a los procesos ya existentes ó como evaluación de los diferentes procesos en la selección del más prác- tico.

## C A P I T U L O   I I

### G E N E R A L I D A D E S

#### A. OXIDOS, OXIACIDOS Y SALES MAS IMPORTANTES DEL FOSFORO.

1.- OXIDOS.

2.- OXIACIDOS.

2.1.- ACIDO ORTOFOSFORICO.

3.- ORTOFOSFATOS.

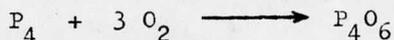
## GENERALIDADES

### A. OXIDOS, OXIACIDOS Y SALES MAS IMPORTANTES DEL FOSFORO.

#### 1.- OXIDOS. REACCION DEL FOSFORO CON OXIGENO.

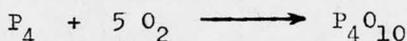
Existen tres óxidos del fósforo :  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$  y  $P_2O_4$ ; de los cuáles solamente los dos primeros son de importancia.

Cuando el fósforo reacciona en un suministro limitado de oxígeno, el producto es principalmente el óxido fosforoso ó trióxido de fósforo  $P_4O_6$  (a menudo descrito como  $P_2O_3$ ), contaminado por fósforo sin reaccionar:



En este óxido, el fósforo tiene un número de oxidación de 3+.

Cuando el fósforo reacciona en un suministro amplio de oxígeno, el producto es el óxido fosfórico ó pentóxido de fósforo -  $P_4O_{10}$  (a menudo descrito como  $P_2O_5$ ) :



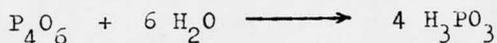
En este óxido, el fósforo funciona con número de oxidación 5+.

Las fórmulas  $P_4O_6$  y  $P_4O_{10}$ , en comparación con las fórmulas empíricas  $P_2O_3$  y  $P_2O_5$ , parecen ser las correctas, como es indicado por sus estructuras moleculares. Ambos óxidos reaccionan con el agua para formar los llamados oxiaácidos.

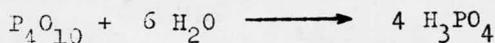
#### 2.- OXIACIDOS. REACCION DE LOS OXIDOS CON AGUA.

El óxido fosforoso  $P_4O_6$  se disuelve lentamente en agua fría formando ácido fosforoso, por lo que éste óxido es el anhídrido

do fosforoso:



El óxido fosfórico  $P_4O_{10}$  se disuelve fácilmente en el agua formando el ácido fosfórico, por lo que éste óxido es el anhídrido fosfórico:



El fósforo forma una serie de oxiácidos además de los que se basan directamente en los óxidos como anhídridos y que se conocen en estado libre ó en forma de sales. Se conocen varios oxiácidos con diversos estados de oxidación, desde 1+, 3+, 4+, 5+.

El resumen dado en la tabla # 1, nos dá una lista de los oxiácidos del fósforo.

De los numerosos oxiácidos que forma el fósforo, los más importantes son los oxiácidos del fósforo III y del fósforo V.

#### OXIACIDOS DEL FOSFORO III.

El más importante oxiácido del fósforo III es el ácido ortofosforoso  $H_3PO_3$ , que usualmente se llama ácido fosforoso.

#### OXIACIDOS DEL FOSFORO V.

Los oxiácidos del fósforo V ó ácidos fosfóricos y sus sales se forman a partir del óxido  $P_4O_{10}$  por diferentes grados de hidratación. La unión del óxido con el agua no involucra una oxidación ni una reducción; en consecuencia el número de oxidación del fósforo en estos ácidos, es de 5+.

El más importante de los distintos ácidos que contienen al fósforo en su estado de máxima oxidación de 5+ es el ácido ortofosfórico,  $H_3PO_4$ , al que generalmente se le llama ácido fosfórico.

T A B L A I

OXIACIDOS DEL FOSFORO.

Fórmula	Nombre	Estado de oxidación del fósforo.	Estructura probable	Preparación
$H_3PO_2$	Acido hipofosforoso	+1	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	Acido, sales
$H_3PO_3$	Acido ortofosforoso (ácido fosforoso)	+3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	Acido, sales
$HPO_2$	Acido metafosforoso	+3	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}::\ddot{\text{O}}\text{:}$	Acido, sales
$H_4P_2O_5$	Acido pirofosforoso	+3	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	Acido, sales
$H_4P_2O_6$	Acido hipofosfórico	+4	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Acido, sales
$H_3PO_4$	Acido Ortofosfórico	+5	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array}$	Acido, sales
$HPO_3$	Acido metafosfórico	+5	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	Sales
$H_4P_2O_7$	Acido pirofosfórico	+5	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array}$	Acido, sales

OXIACIDOS DEL FOSFORO.

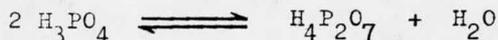
(Continuación)

Fórmula	Nombre	Estado de oxidación del fósforo.	Estructura probable.	Preparación
$H_5P_3O_{10}$	Acido trifosfórico (ac. tripolifosfórico)	+5	$  \begin{array}{c}  & & H & & \\  & & :O: & & :O: \\  & & :O: & & :O: \\  H: & :O: & P: & O: & P: & O: & P: & O: & H \\  & & :O: & & :O: & & :O: & & \\  & & H & & & & H & &   \end{array}  $	Sales
$H_3PO_5$	Acido peroximonofosfórico.	+5	$  \begin{array}{c}  & & :O: & & \\  & & :O: & & \\  H: & :O: & P: & O: & O: & H \\  & & :O: & & \\  & & H & &   \end{array}  $	Sales
$H_4P_2O_8$	Acido peroxidifosfórico.	+5	$  \begin{array}{c}  & & & & H & & \\  & & :O: & & :O: & & \\  & & :O: & & :O: & & \\  H: & :O: & P: & O: & O: & P: & O: & H \\  & & :O: & & :O: & & :O: & \\  & & H & & & & H &   \end{array}  $	Sales

El ortácido es el oxiácido formado con la mayor cantidad de agua.

Además del ácido ortofosfórico y sus sales, se conocen - también otros ácidos fosfóricos y sus sales ó solamente las sales- de algunos de éstos, que pueden considerarse derivados del ácido - ortofosfórico ó de sus sales mediante reacciones de condensación - que tienen lugar con eliminación de agua.

Los ácidos polifosfóricos son aquellos que contienen dos ó más átomos de fósforo en su molécula; se derivan del ácido fosfó rico por eliminación de agua, es decir, por hidrólisis entre dos - moléculas del ácido; entonces se forma el ácido pirofosfórico:



El ácido pirofosfórico es considerablemente más fuerte - que el ortoácido. En general, cuanto más condensado sea el ácido,- tanto más fuerte es.

Si se verifica la condensación de las moléculas de ácido ortofosfórico más allá del estadio correspondiente a la formación- del ácido pirofosfórico, se obtiene una substancia de composición-  $(\text{HPO}_3)_n$  (donde  $n=6$ ), llamada ácido exametafosfórico. El ácido tri- fosfórico  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  y otros ácidos lineales de peso molecular más al- to se forman como productos intermedios entre el piroácido y el me- taácido.

Es decir, que ácidos más complejos que el ácido pirofos- fórico se pueden formar por hidrólisis de dos moléculas de agua en- tre tres de ácido fosfórico; tres de agua en cuatro de ácido y así sucesivamente.

Los metafosfatos son los productos de condensación con - estructura anular. Los que tienen cadenas simples P-O-P son los de

nominados frecuentemente polifosfatos.

La unidad estructural común a todos los ácidos fosfóricos y a los fosfatos es la unidad tetraédrica  $PO_4$ , es decir, todas las estructuras de los ácidos fosfóricos y sus sales, se basan en tetraedros  $PO_4$ . Pero solamente en los ortofosfatos es donde se encuentran grupos discretos  $PO_4$ . Por contener estos grupos tetraédricos  $PO_4$ , de gran estabilidad, es por lo que los oxiácidos del fósforo son estables.

Los llamados ácidos fosfóricos concentrados, es decir, - los que contienen más óxido de fósforo V de lo que corresponde al ortoácido (más del 72.4 %), son mezclas de ácidos condensados. El análisis de dichas mezclas, permite conocer las cantidades relativas de ácidos orto-, piro-, tri-, y exametafosfóricos, así como pone de relieve la existencia de un compuesto de composición  $(HPO_3)_x$  (donde  $x < 6$ ), que varían en la concentración en anhídrido, tal como se indica en la figura 2.1.

La deshidratación del ácido ortofosfórico ó el tratamiento del anhídrido con la cantidad adecuada de agua dá origen a la formación de los metaácidos, pero estos no pueden aislarse en forma de sustancias puras.

## 2.1.- ACIDO ORTOFOSFORICO.

El ácido ortofosfórico puro es un sólido cristalino que se presenta en prismas de la singonía ortorrómbica, incoloros, delicuescentes; p. esp.: 1.38; que funde de  $42.35^{\circ}C$  a  $42.45^{\circ}C$ , dando lugar a un líquido con una fuerte tendencia a sobreenfriarse. Es muy soluble en agua - 670 gramos de ácido se disuelven en 100 g de agua a  $25^{\circ}C$  - ; ionizándose en solución N/10 el 12 % de sus moléculas. Fórmula molecular:  $H_3PO_4$  ; P.M. : 98 .

# Composición de los ácidos fosfóricos "concentrados"

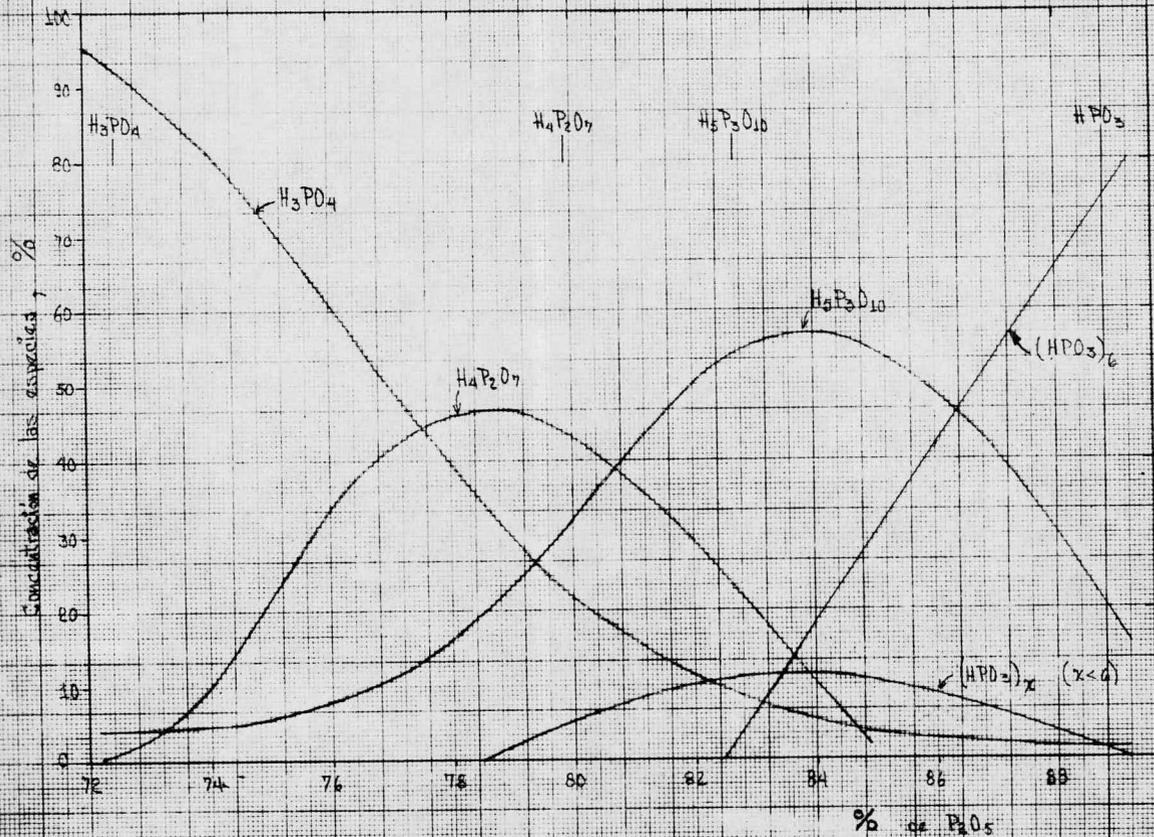


FIGURA 2.1

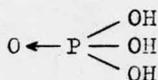
Furberg (1955) asignó a la molécula del ácido la forma tetraédrica con el átomo P en el centro; ángulo O-P-OH :  $112^{\circ}$ ; y ángulo HO-P-OH :  $106^{\circ}$ ; con distancias P-O, una de  $1.52 \text{ \AA}$  y tres de  $1.57 \text{ \AA}$ , la distancia O-H es de  $0.96 \text{ \AA}$ ; esto es, con el tetraedro  $\text{PO}_4$  distorsionado.

El ión fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , examinado por Bacon y Pease (1955) (por difracción neutrónica en el dihidrogenofosfato de potasio, --  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), es también tetraédrico: distancias P-O,  $1.508 \text{ \AA}$  y  $1.583 \text{ \AA}$  y con dos ángulos O-P-O, opuestos, de  $110^{\circ}$ ; por tanto, también, -- con cierta distorsión del tetraedro  $\text{PO}_4$ .

La estructura del ácido ortofosfórico se muestra en la figura 2.2, en la cuál los tres hidrógenos están unidos al oxígeno

La forma tetraédrica del ácido y sus iones, se muestran en la figura 2.3 .

De acuerdo con las estructuras dichas, la fórmula desarrollada del ácido ortofosfórico es:



El ácido ortofosfórico es molecular en sus tres estados -- y tanto en el sólido que posee a la temperatura ordinaria, como -- fundido, así como también en sus hidratos, presenta puentes de hidrógeno de enlace entre los grupos  $\text{PO}_4$ ; a continuación se presenta la estructura del ácido ortofosfórico anhídrido:

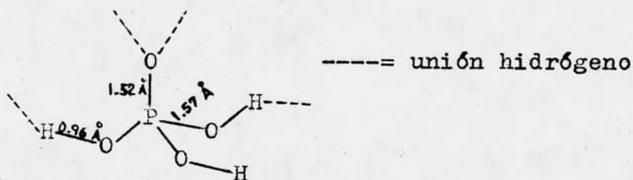


FIGURA 2.2

Estructura electrónica del Acido Ortofosfórico y del ión ortofosfato.

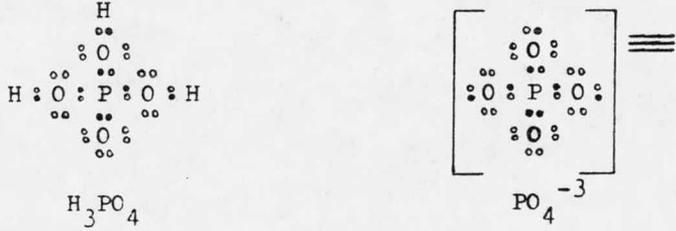
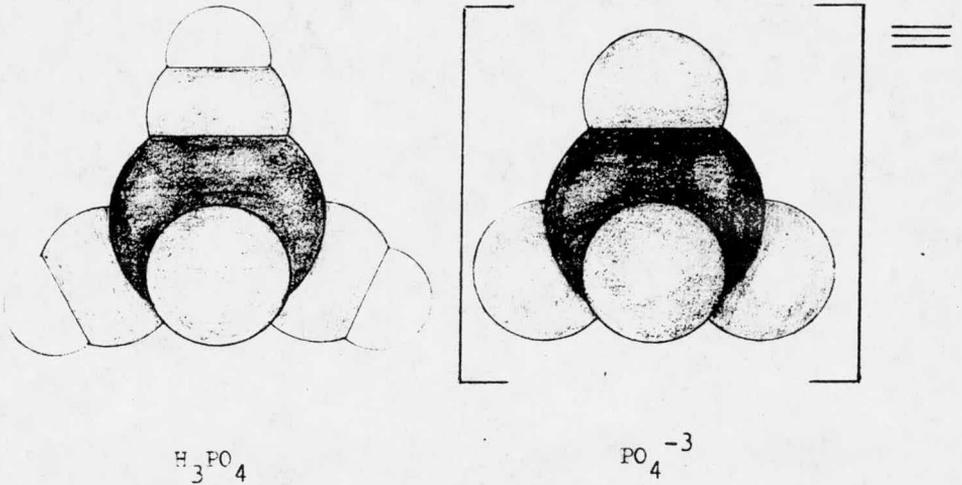


FIGURA 2.3

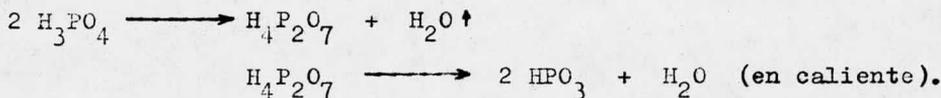
Moléculas del Acido Ortofosfórico y del ión Ortofosfato.



Este tipo de ordenamiento persiste como tal en soluciones concentradas, lo que se refleja en la consistencia sirupsa de las mismas. Cuando la concentración del ácido es menor que  $\approx 50\%$ , los aniones fosfatos se encuentran unidos mediante enlaces hidrógeno a moléculas de agua y no entre sí, como sucede en soluciones concentradas.

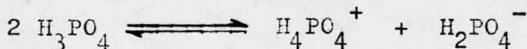
Como todos los ácidos fosfóricos, el ortoácido no es reductor; y, prácticamente, apenas tiene poder oxidante. El ácido puro ataca a los metales nobles como oro y platino.

El ácido ortofosfórico es estable y no posee propiedades oxidantes por debajo de los  $350-400^{\circ}\text{C}$ ; aunque calentado a  $250^{\circ}\text{C}$  se descompone y da ácido pirofosfórico:



Desde el punto de vista químico, e independiente de sus funciones como ácido, se debe considerar al ácido fosfórico como una sustancia poco reactiva a la temperatura ambiente. Lo mismo se podría decir de los demás ácidos fosfóricos. A temperaturas elevadas, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , es bastante reactivo frente a los metales, los que lo reducen; también ataca al cuarzo.

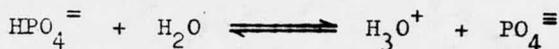
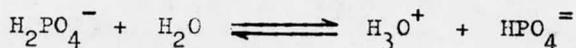
El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  recientemente fundido presenta inicialmente una conductividad iónica apreciable, lo que sugiere la existencia de autoprotólisis:



El ácido ortofosfórico es un ácido tripótico, por tener tres hidrógenos reemplazables; cada uno de los hidrógenos reempla-

zables ó protones que pueden cederse están unidos por enlace covalente compartiendo un par de electrones entre el hidrógeno y el oxígeno.

La energía de ionización del ácido tribásico  $H_3PO_4$ , representando las reacciones de equilibrio etapa por etapa, son:



La constante de la primera ionización  $K_1$ , es la siguiente:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.52 \times 10^{-3}$$

El  $H_3PO_4$  es un ácido semifuerte, de acuerdo con su primera constante de ionización ( $K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$ ).

Para los tres valores de la constante de ionización del ácido fosfórico, a  $25^\circ C$ , se tiene :

$$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 2.20 \times 10^{-13}$$

Comparando estos tres valores se ve que, aún cuando es un ácido triprótico, solamente se disocia con intensidad en su primera fase de disociación.

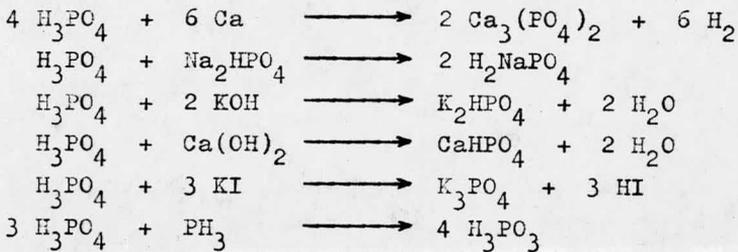
A  $25^\circ C$  los valores de los distintos pK son :

$$pK_1 = 2.15 \quad ; \quad pK_2 = 7.10 \quad ; \quad pK_3 = 12.4$$

El carácter tribásico del ácido ortofosfórico, en la primera, segunda y tercera ionización, indica que puede formar tres clases de sales, por ejemplo:

POSFATO monosódico	POSFATO disódico	POSFATO trisódico
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$
sódico primario sódico monobásico	sódico secundario sódico dibásico	sódico terciario sódico normal (neutro)

Se indican algunas reacciones con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :



### 3.- ORTOFOSFATOS.

Se conocen sales derivadas de la substitución progresiva de los tres átomos de hidrógeno:  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{M}_2\text{HPO}_4$ , y  $\text{M}_3\text{PO}_4$ , que son denominadas de ordinario ortofosfatos primarios, secundarios y terciarios, respectivamente. Estos últimos son los más difíciles de obtener como consecuencia de la naturaleza débilmente ácida del tercer átomo de hidrógeno. Los dos primeros tipos son fosfatos ácidos.

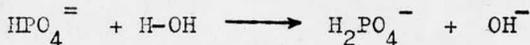
Las sales del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  son, en general, hidrolizables. De los fosfatos secundarios y terciarios solamente tienen una solubilidad considerable en el agua los derivados de los metales alcalinos. Los fosfatos primarios son en general los más solubles de los

tres tipos de sales.

Las disoluciones acuosas de los ortofosfatos terciarios— son frecuentemente alcalinas como consecuencia de la hidrólisis — del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  :

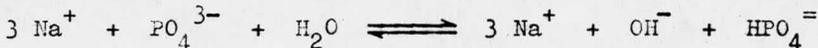
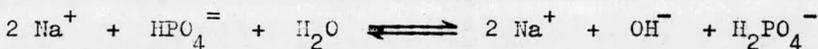
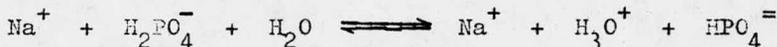


Los fosfatos secundarios como el  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dan disoluciones ligeramente alcalinas debido a que la hidrólisis provoca la siguiente reacción :



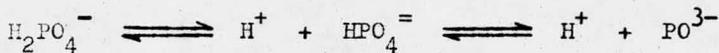
Originando un exceso de iones  $\text{OH}^-$  con relación a los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la disolución.

Los fosfatos primarios, por ejemplo los de los metales — alcalinos  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , dan en el agua soluciones ligeramente ácidas :



Las ecuaciones anteriores indican que la concentración — de iones  $\text{H}^+$  cambia el equilibrio y la concentración de los iones —  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{=}$ , y  $\text{PO}_4^{3-}$  depende de la acidez de la solución.

El siguiente esquema indica ésta relación :



$\xrightarrow{\text{aumenta el ión OH}^-}$   
 $\xleftarrow{\text{aumenta el ión H}^+}$

es decir:

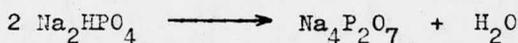
$\xrightarrow{\text{pH creciente}}$   
 $\xleftarrow{\text{pH decreciente}}$

Es probable que las reacciones de precipitación den ordinariamente ortofosfatos básicos ó sales que contengan los grupos  $\text{HPO}_4^-$  ó  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Los ortofosfatos obtenidos por precipitación química se presentan en masas de aspecto coloidal, que pasado cierto tiempo se convierten en polvo cristalino; cambio que también se logra por ebullición. Tienen color diverso según sea el catión.

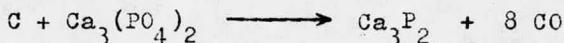
Las mezclas de los ortofosfatos con un hidrógeno no sustituido, y con dos, son reguladores de pH bien conocidos. Estos compuestos son útiles para la preparación de los fosfatos condensados. Son frecuentes los poliácidos derivados de los ortofosfatos.

Los ortofosfatos terciarios poseen altos puntos de fusión ( $1670^\circ\text{C}$ , el  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $849^\circ\text{C}$  el  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ); muy superiores a las temperaturas de fusión de los fosfatos secundarios, ó de los hidratados;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  funde a  $252^\circ\text{C}$ ; y  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se descompone a  $25^\circ\text{C}$ .

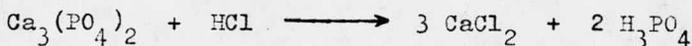
Los ortofosfatos primarios, por fusión se convierten generalmente, en metafosfatos; y los ortofosfatos secundarios, en pirofosfatos:



Los ortofosfatos terciarios son estables frente a los reactivos; para su reducción se les mezcla con carbón (al rojo vivo):



Los ortofosfatos terciarios en general, reaccionan con los ácidos inorgánicos diluidos:



C A P I T U L O   I I I

P R O P I E D A D E S

- A. PROPIEDADES FISICAS.
- B. PROPIEDADES QUIMICAS.

# P R O P I E D A D E S

## A. PROPIEDADES FISICAS.

### a).- PUNTO DE CONGELACION.

Ross y Jones dan una serie de datos sobre los puntos de congelación (temperatura abajo de la cuál se presenta la cristalización) de ácido ortofosfórico y agua. Se presenta la tabla # 1 sobre dichos puntos de congelación para el sistema  $H_3PO_4 - H_2O$  :

Tabla # 1

% de $H_3PO_4$	Punto de congel. ( $^{\circ}C$ )	Punto de congel. ( $^{\circ}C$ )	Fase sólida
0	0.0	32.0	hielo
5	- 0.8	30.6	hielo
10	- 2.1	28.2	hielo
15	- 3.8	25.2	hielo
20	- 6.0	21.2	hielo
25	- 8.6	16.5	hielo
30	- 11.8	10.8	hielo
35	- 15.9	3.4	hielo
40	- 21.9	- 7.4	hielo
45	- 30.0	- 22.0	hielo
50	- 41.9	- 43.5	hielo
55	- 58.6	- 73.5	hielo
60	- 76.1	- 105.0	hielo
62.5'	- 85.0	- 121.0	hielo + $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
65	- 70.5	- 94.9	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
70	- 43.0	- 45.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
75	- 17.5	0.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
80	4.6	40.3	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Tabla # 1 (cont.)

% de $H_3PO_4$	Punto de congel. (°C)	Punto de congel. (°C)	Fase sólida
85	21.1	70.0	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
90	28.8	83.9	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
91.6''	29.3	84.7	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
92.5	28.6	83.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
94.8'''	23.5	74.3	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
95	24.7	76.5	$H_3PO_4$
97.5	34.3	93.8	$H_3PO_4$
100''	42.4	108.4	$H_3PO_4$
105'''	16.0	60.8	$H_3PO_4$

' eutéctico, hielo y hemihidrato.

'' punto de fusión del hemihidrato.

''' eutéctico,  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + H_3PO_4$

'' punto de fusión del ácido anhídrido.

'''  $H_3PO_4$  puro cristalizado lentamente (sobreenfriado).

b).- PUNTO DE FUSION.

El verdadero punto de fusión del ácido ortofosfórico es difícil de determinar debido a la depresión que sufre por la presencia de trazas de agua absorbida por los cristales higroscópicos.

Los valores encontrados por diferentes autores para dicho punto de fusión, se presentan en la tabla # 2.

Tabla # 2

Autor	Punto de fusión (°C)
Thompsen	38.6
Borodowsky	36.6
Berthelot	41.75
Smith y Menzies	42.3
Ross y Jones	42.35

c).- PUNTO DE EBULLICION.

Los diferentes puntos de ebullición en base a la concentración de  $H_3PO_4$ , se presentan en la tabla # 3.

Tabla # 3

Valores del punto de ebullición

Concentración		Punto de ebullición (°C)
% $H_3PO_4$	% $P_2O_5$	
0	0.0	100.0
5	3.62	100.1
10	7.24	100.2
20	14.49	100.8
30	21.73	101.8
50	36.22	108.0
75	54.32	135.0
85	61.57	158.0
100	72.43	261.0

d).- DENSIDAD.

Las densidades a incrementos uniformes de concentración se muestran en la tabla # 4.

Tabla # 4

Densidades para soluciones de ácido fosfórico.

% en peso $H_3PO_4$	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
	$\rho$ (g/ml)				
0	0.9991	0.9971	0.9922	0.9832	0.9718
5	1.0268	1.0241	1.0189	1.0097	0.9977
10	1.0553	1.0523	1.0468	1.0373	1.0247
15	1.0852	1.0819	1.0759	1.0661	1.0531
20	1.1165	1.1129	1.1065	1.0963	1.0829
25	1.1493	1.1453	1.1385	1.1280	1.1142
30	1.1837	1.1794	1.1721	1.1611	1.1472
35	1.2198	1.2151	1.2070	1.1960	1.1818
40	1.2577	1.2527	1.2444	1.2326	1.2183
45	1.2974	1.2920	1.2834	1.2710	1.2566

Tabla # 4 (cont.)

% en peso $H_3PO_4$	15°C $\rho$ (g/ml)	25°C $\rho$ (g/ml)	40°C $\rho$ (g/ml)	60°C $\rho$ (g/ml)	80°C $\rho$ (g/ml)
50	1.3391	1.3334	1.3242	1.3114	1.2969
55	1.3828	1.3767	1.3672	1.3539	1.3392
60	1.4287	1.4223	1.4122	1.3985	1.3836
65	1.4768	1.4700	1.4596	1.4453	1.4303
70	1.5271	1.5200	1.5092	1.4945	1.4792
75	1.5798	1.5725	1.5613	1.5462	1.5305
80	1.6350	1.6275	1.6150	1.6003	1.5843
85	1.6928	1.6850	1.6732	1.6572	1.6406
90'	1.7532	1.7452	1.7331	1.7168	1.6996
95'	1.8163	1.8082	1.7959	1.7792	1.7612
100'	1.8823	1.8741	1.8616	1.8446	1.8257

' extrapolando.

e).- VISCOSIDAD.

Tabla # 5

Viscosidad de soluciones de ácido ortofosfórico, en centipoises.

Concentra. (% $H_3PO_4$ )	20°C $\mu$	30°C $\mu$	40°C $\mu$	60°C $\mu$	80°C $\mu$	100°C $\mu$	140°C $\mu$	180°C $\mu$
0	1.0	0.8	0.66	0.47	0.36	0.28	0.19	0.14
5	1.1	0.9	0.75	0.55	0.42	0.33	0.22	0.15
10	1.3	1.0	0.87	0.63	0.48	0.38	0.26	0.18
20	1.8	1.4	1.20	0.86	0.65	0.52	0.34	0.24
30	2.6	2.0	1.6	1.2	0.91	0.72	0.49	0.37
50	5.7	4.4	3.4	2.4	1.8	1.4	1.0	0.82
75	24.0	16.0	12.0	7.4	5.1	3.8	2.4	1.80
85	47.0	32.0	23.0	13.0	8.4	5.8	3.5	2.40
100	263.0	151.0	99.0	46.0	26.0	17.0	8.1	4.70
115	2300.0	1100.0	570.0	195.0	93.0	55.0	21.0	9.80

f).- INDICE DE REFRACCION.

En la tabla # 6 se presentan los diferentes valores del índice de refracción en base a la concentración de  $H_3PO_4$  a 17.5°C- y con luz de sodio.

Tabla # 6

% de $H_3PO_4$	$\eta$ $17.5^\circ C$ D
0	1.33320
5	1.33775
10	1.34203
20	1.35032
30	1.35846

El índice de refracción de las soluciones de ácido ortofosfórico están en relación lineal con la concentración.

g).- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

Tabla # 7

Concentración		Conductividad Eléctrica a $18^\circ C$	
% de $H_3PO_4$	% de $P_2O_5$	Específica K (mhos)	Equivalente A (mhos)
0	0.0	- - -	113.0
5	3.62	- - -	- - -
10	7.24	0.0566	17.6
20	14.49	0.1129	16.6
30	21.73	0.1654	15.3
50	36.22	0.2073	10.2
75	54.32	0.1209	3.65
85	61.57	0.0780	1.78

Se presentan las figuras 3.1 y 3.2; la primera de ellas da la conductividad eléctrica del ácido ortofosfórico a bajas temperaturas, y la segunda da la conductividad eléctrica a altas temperaturas.

h).- CONDUCTIVIDAD TERMICA.

Son difíciles de encontrar datos sobre la conductividad térmica del ácido ortofosfórico. Un estudio de transferencia de calor del fosfórum (ácido fosfórico al 105 %) muestra que la conduc

FIGURA 3.1  
Conductividad eléctrica de soluciones de ácido ortofosfórico  
a baja temperatura.

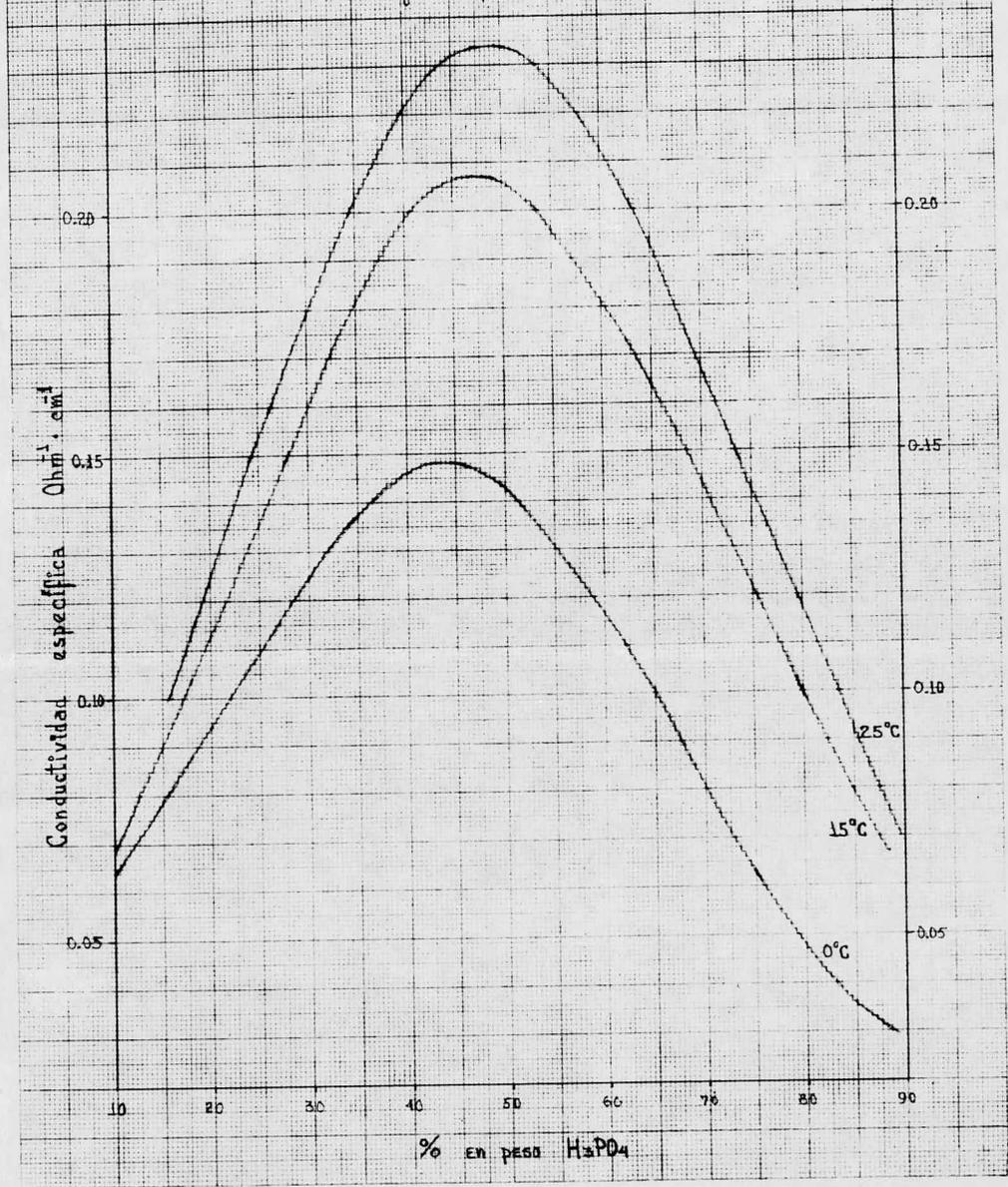
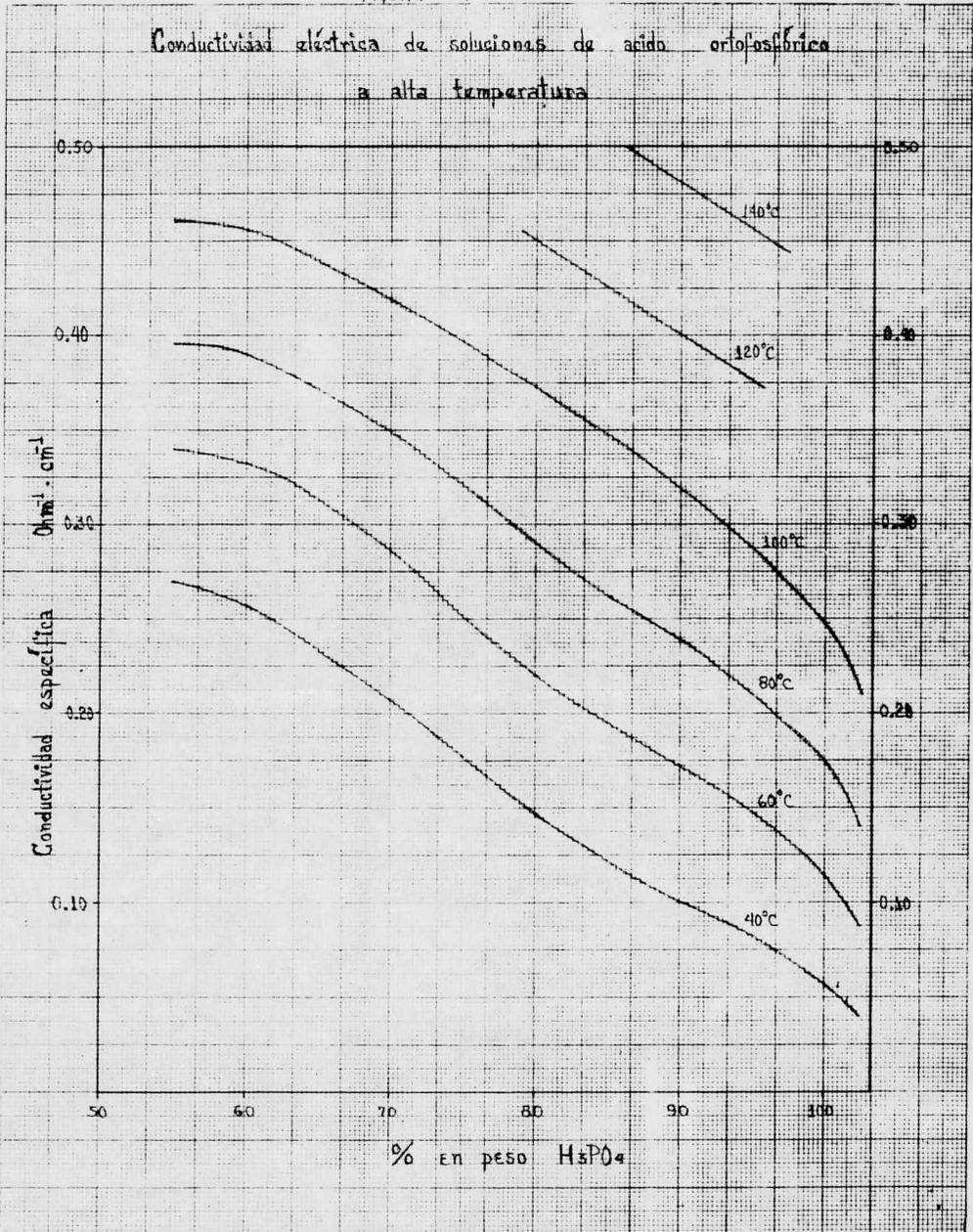


FIGURA 3.2

Conductividad eléctrica de soluciones de ácido ortofosfórico  
a alta temperatura



tividad térmica promedio del  $H_3PO_4$  al 105 %, entre  $80^{\circ}C$  y  $120^{\circ}C$ , - es de: 0.2 BTU/hr.ft. $^{\circ}F$ .

El número de Prandtl ( $Cp \cdot \mu / k$ ) para  $H_3PO_4$  al 105 % alcanza alrededor de 130 a  $80^{\circ}C$  y 160 a  $120^{\circ}C$ .

i).- DISOCIACION EN AGUA.

El ácido ortofosfórico es un ácido tribásico, el cuál es muy fuerte con respecto a la primera constante de disociación, moderadamente con respecto a la segunda y débil con respecto a la tercera.

La determinación exacta de la constante de disociación - del ácido ortofosfórico requiere que la concentración del ión hidrógeno sea establecida con mayor exactitud debido a que es un ácido muy fuerte.

En la tabla # 3 se citan valores de la constante de ionización, de calores de disociación y energías libres, para la primera disociación:



Tabla # 3

Temperat. $^{\circ}C$	Constante de Ionización $K_1 \times 10^3$	Cambio en la Energía Libre $\Delta F^{\circ}$ (Kcal)	Calor de Disociación $\Delta H^{\circ}$ (Kcal)	Cambio de Entropía $\Delta S^{\circ}$ (cal/ $^{\circ}$ )
0	8.79	2.569	- - -	- - -
10	8.17	2.704	- - -	- - -
20	7.96	2.850	- 1.645	- 15.34
25	7.52	2.927	- 1.328	- 15.96
30	6.75	3.010	- 2.013	- 16.58
40	5.97	3.184	- 2.393	- 17.80
50	5.28	3.365	- - -	- - -
60	4.59	3.561	- - -	- - -

En las tablas # 9 y # 10 aparecen valores para la segunda y la tercera disociación.

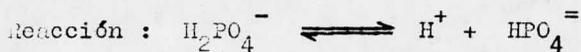


Tabla # 9

Temperat. °C	Constante de Ionización $K_2 \times 10^3$	Cambio en la Energía Libre $\Delta F^0$ (Kcal)	Calor de Disociación $\Delta H^0$ (Kcal)	Cambio de Entropía $\Delta S^0$ (cal/°)
0	4.35	9.139	2.284	- 25.1
10	5.57	9.399	1.799	- 26.9
20	6.12	9.677	1.256	- 28.7
25	6.23	9.833	0.987	- 29.6
30	6.45	9.973	0.714	- 30.5
40	6.57	10.288	0.155	- 32.4
50	6.54	10.620	- 0.432	- 34.2
60	6.36	10.971	- 1.019	- 36.0

Los signos negativos indican que la energía es desprendida durante la reacción.

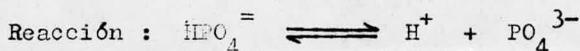


Tabla # 10

Tem. °C	$K_3 \times 10^{13}$	$\Delta F^0$ (cal)	$\Delta H^0$ (cal)	$\Delta S^0$ (cal/°)
18	3.43	- - -	- - -	- -
25	4.73	16 300	3 500	- 43.0
37	6.61	- - -	- - -	- -

Los valores del calor de disociación indican que la primera disociación es exotérmica y las posteriores (segunda y tercera) son endotérmicas.

El calor de solución del ácido ortofosfórico aparece en la tabla # 11, empleando 400 moles de agua para disolver el peso molecular en gramos de ácido.

Tabla # 11

	Calor de solución (400 moles de agua)
$H_3PO_4$	2.79 Kcal/mol
$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	- 0.10 Kcal/mol

j).- CURVAS DE TITULACION.

Küster y colaboradores determinaron los puntos de neutralización del ácido ortofosfórico por mediciones de la conductividad. La curva dada por Clark muestra la concentración del ión hidrógeno durante el proceso de la titulación de 50 ml de  $H_3PO_4$  0.1 M con KOH 0.1 N.

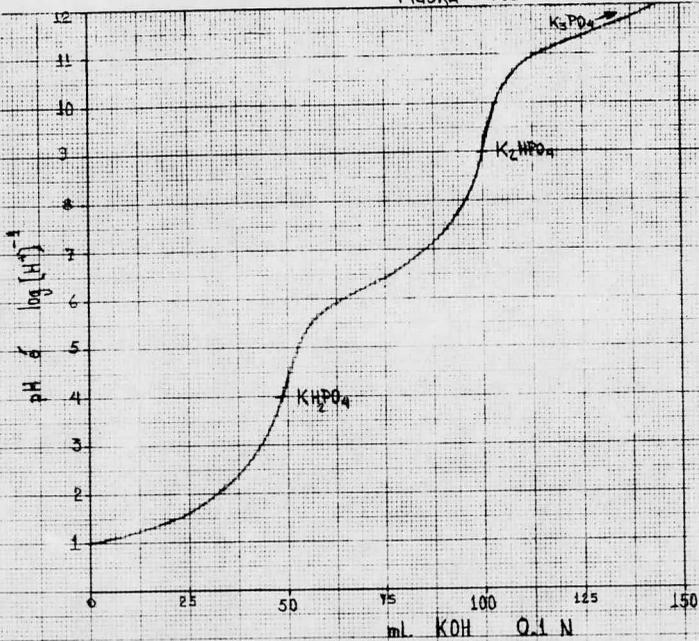
Los indicadores anaranjado de metilo (sensible a los iones hidrógeno en el intervalo de pH de 3.1 a 4.4) y fenolftaleína (sensible en el intervalo de pH de 8.3 a 10.0) se emplearon en las etapas  $KH_2PO_2$  y  $K_2HPO_4$  respectivamente, lo que se muestra en la figura 3.3 .

Cuando el ácido ortofosfórico es titulado con un álcali se obtiene una curva parecida a la mostrada en la figura 3.3 . Dos cambios de dirección en la curva se presentan en un pH de 4 y de 9 y corresponden a la primera y segunda constantes de disociación.

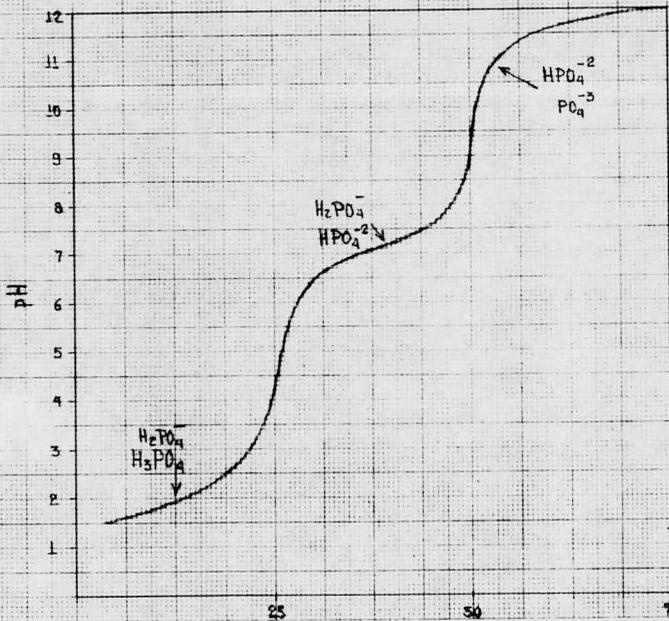
k).- CALOR LATENTE DE VAPORIZACION.

Los calores latentes de vaporización aparecen en la figura 3.4. Los datos en el intervalo de alta concentración son promedios sobre un intervalo de temperatura para una concentración particular del ácido. El calor latente de vaporización comienza a aumentar muy rápidamente alrededor de 70 % de  $P_2O_5$  indicando despreñ

FIGURA 3.3



Concentración del ión hidrógeno durante la titulación de ácido ortofosfórico con álcali.

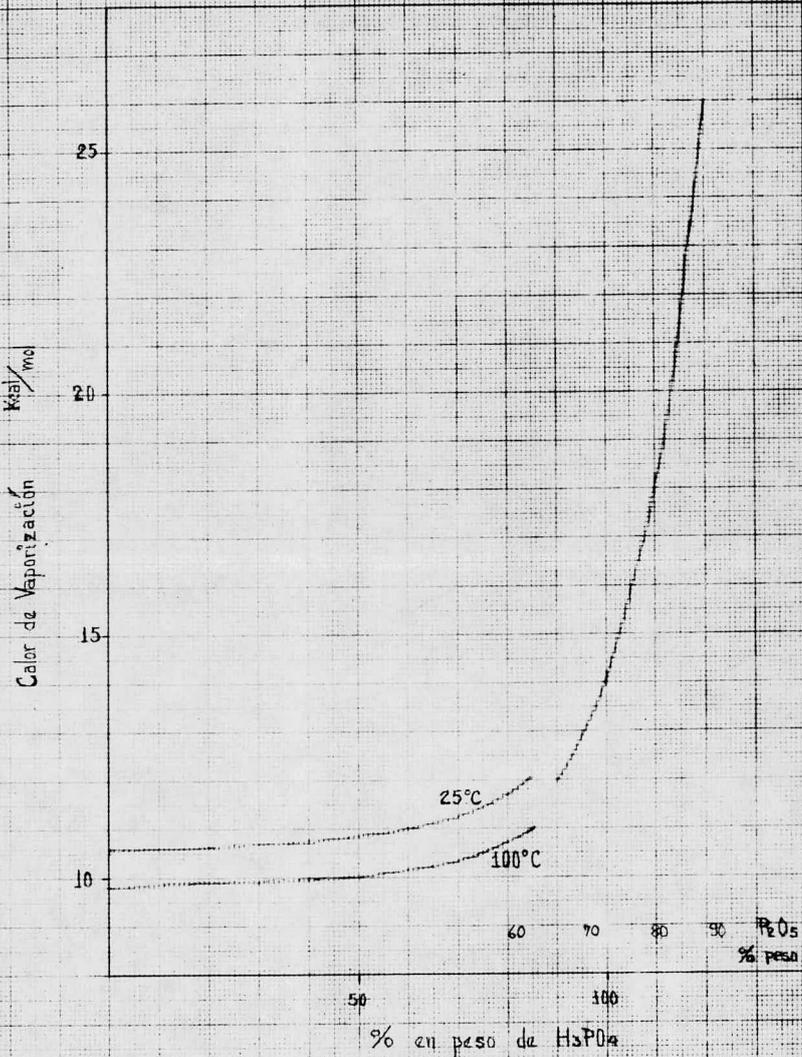


Curva de titulación del ácido ortofosfórico, mostrando las principales especies en solución.

Volumen de NaOH 0.1 M equivale a 25 ml de  $H_3PO_4$  0.1 M.

FIGURA 3.4

Calor Latente de Vaporización



dimiento de  $P_2O_5$  de los ácidos hirviendo.

1).- ENTALPIA-CONCENTRACION.

La entalpía del ácido ortofosfórico de diversas concentraciones a  $25^{\circ}C$  está dada en la figura 3.5, tomando como referencia el ácido fosfórico a dilución infinita. Así, la gráfica muestra el calor desprendido cuando un ácido de concentración particular es diluido a una concentración infinitamente pequeña. En la misma forma la diferencia de entalpías, entre dos concentraciones, es el calor desprendido cuando el ácido de mayor concentración es diluido a una concentración menor.

El calor de dilución de 85 % y 105 % de  $H_3PO_4$  llega a ser :

85 % de $H_3PO_4$	3.88 Kcal/mol
105 % de $H_3PO_4$	6.70 Kcal/mol

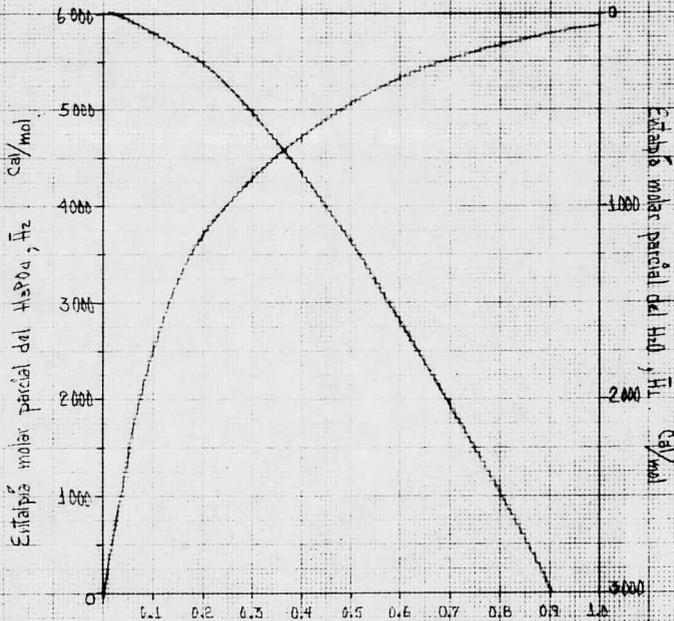
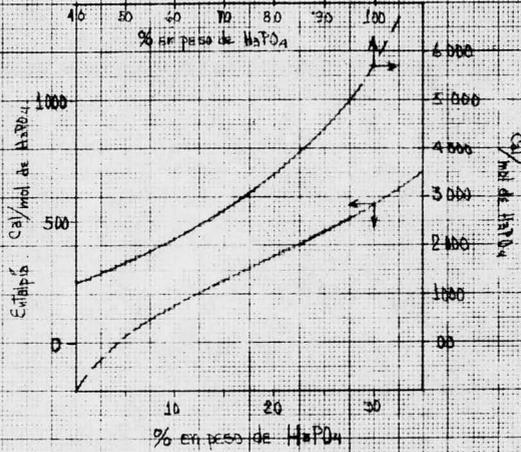
Las entalpías molares parciales del ácido ortofosfórico,  $\bar{H}_2$ , y agua,  $\bar{H}_1$ , se presentan en la misma figura 3.5, sobre la base de fracción mol.

m).- CALORES DE FORMACION.

En la tabla # 12 se dan los calores y energías libres de formación y las entropías a  $25^{\circ}C$ , en tres estados de referencia :  $H_3PO_4$  infinitamente diluido ( $\infty H_2O$ ),  $H_3PO_4$  líquido puro y  $H_3PO_4$  cristalino.

FIGURA 3.5

Entalpías de soluciones de ácido ortofosfórico



Entalpías molares parciales de soluciones de ácido ortofosfórico a 25°C (referencia: agua pura y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a dilución infinita)

Tabla # 12

Calores y energías libres de formación y entropías del ácido ortofosfórico a 25°C.

Estado	$-\Delta F_f^0$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_f^0$ (Kcal/mol)	$\Delta S^0$ (cal/°·mol)
$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (c)	--	340.4'	--
$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (l)	--	336.5	--
$H_3PO_4$ (c)	--	306.2	--
$H_3PO_4$ (l)	268.73	303.57	38.3
$H_3PO_4$ ( $\infty H_2O$ )	274.40	309.44	37.6
10 %	--	309.10	--
20 %	--	308.89	--
30 %	--	308.66	--
50 %	--	307.78	--
60 %	--	307.29	--
70 %	--	306.71	--
80 %	--	306.00	--
90 %	--	305.03	--

' valores a 18°C.

n).- PROPIEDADES (ENERGIA LIBRE Y ENTROPIA) MOLARES PARCIALES.

En la tabla # 13 se presenta la energía libre molar parcial y las entropías del ácido ortofosfórico como una función de la fracción mol.

Tabla # 13

fracción mol $H_3PO_4, N_2$	$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^0$ (cal)	$\bar{F}_2 - \bar{F}_2^0$ (cal)	$\bar{S}_2 - \bar{S}_2^0$ (cal/grado)
0.0	0	- 2 900	9.73
0.05	- 19.3	830	- 1.48

Tabla # 13 (cont.)

fracción mol $H_3PO_4, N_2$	$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^0$ (cal)	$\bar{F}_2 - \bar{F}_2^0$ (cal)	$\bar{S}_2 - \bar{S}_2^0$ (cal/grado)
0.1	- 104	1 630	- 2.45
0.2	- 321	2 360	1.38
0.3	- 626	3 790	0.91
0.4	- 982	4 440	0.67
0.5	- 1 360	4 900	0.54
0.6	- 1 710	5 220	0.54
0.7	- 2 130	5 430	0.60
0.8	- 2 570	5 570	0.64
0.9	- 2 980	5 650	0.64
1.0	- 3 350	5 670	0.67

M).- CALOR ESPECIFICO.

Tabla # 14

Calores específicos de soluciones de ácido ortofosfórico.

% $H_3PO_4$	$C_p$   21.3°C	$C_p$   medio	Intervalo de temperaturas, °C
5	0.970	0.973	100 - 20
10	0.929	0.939	100 - 20
15	0.889	0.905	100 - 20
20	0.849	0.871	100 - 20
25	0.810	0.837	100 - 20
30	0.772	0.798	100 - 20
35	0.735	0.760	100 - 20
40	0.700	0.723	100 - 20
45	0.666	0.689	100 - 20
50	0.633	0.656	100 - 20
55	0.602	0.625	100 - 20
60	0.571	0.594	100 - 20
65	0.541	0.591	118 - 20
70	0.514	0.568	120 - 20
75	0.488	0.542	130 - 20
80	0.465	0.518	140 - 20
85	0.442	0.493	150 - 21
90	0.420	0.476	150 - 22

$C_p$  |  $21.3^{\circ}\text{C}$  = calor específico a presión constante a  $21.3^{\circ}\text{C}$ , en cal/  
/g $\cdot^{\circ}\text{C}$  ó BTU/lb $\cdot^{\circ}\text{F}$

$C_p$  | medio = calor específico a presión constante, bajo el intervalo  
de temperaturas mostrado, en cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$  ó BTU/lb $\cdot^{\circ}\text{F}$

o).- VOLUMEN MOLAR PARCIAL.

En las tablas # 15 y # 16 se dan valores de volúmenes mo-  
lares parciales de ácido ortofosfórico, para intervalos de concen-  
tración de 10 % ; así como los volúmenes parciales relativos de a-  
gua en soluciones de ácido fosfórico.

Tabla # 15

% en peso de $\text{H}_3\text{PO}_4$	Volúmen molar parcial ( $\bar{V}_2$ ), en cc/mol de $\text{H}_3\text{PO}_4$ -				
	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
10	46.64	47.12	47.77	48.26	49.16
20	47.47	47.92	48.52	49.09	49.63
30	48.28	48.63	49.23	49.80	50.20
40	49.08	49.43	49.91	50.48	50.83
50	49.85	50.16	50.59	51.14	51.52
60	50.57	50.84	51.24	51.75	52.13
70	51.19	51.43	51.81	52.30	52.78
80	51.66	51.90	52.25	52.74	53.26
90	51.96	52.18	52.54	53.03	53.57
100	52.06	52.29	52.64	53.13	53.68

Tabla # 16

% en peso de $\text{H}_3\text{PO}_4$	Volúmen molar parcial relativo, en cc/mol de $\text{H}_2\text{O}$				
	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
10	0.0164	0.0099	0.0104	0.0115	0.0080
20	0.0434	0.0360	0.0347	0.0380	0.0235
30	0.0932	0.0827	0.0780	0.0820	0.0586
40	0.1730	0.1570	0.1462	0.1495	0.1222
50	0.2893	0.2674	0.2489	0.2691	0.2264
60	0.4517	0.4209	0.3948	0.3875	0.3756
70	0.6639	0.6233	0.5896	0.5761	0.5815
80	0.9247	0.8814	0.8347	0.8190	0.8477
90	1.2427	1.1827	1.1377	1.1161	1.1719
100	1.5825	1.5112	1.4900	1.4880	1.5014

p).- CALOR DE FUSION.

Thompsen dió - 2.52 Kcal/mol para el calor de fusión -- del ácido ortofosfórico.

Joly dá - 7.28 Kcal/mol para el calor de fusión del hemihidrato.

q).- CALOR DE NEUTRALIZACION.

Favre y Silberman dieron 323.9 Kcal para el calor de neutralización de un gramo de una solución de hidróxido de potasio -- con ácido ortofosfórico; y 480.1 Kcal para el caso de hidróxido de sodio.

Thompsen encontró los siguientes valores para el calor -- de neutralización de una mol de ácido ortofosfórico con n moles de hidróxido de sodio:

n . . . . .	0.5	1.0	2.0	3.0
Calor de neutralización . . .	7.3	14.8	27.1	34.0 Kcal

r).- VELOCIDAD DE DIFUSION.

Graham encontró la velocidad de difusión del ácido ortofosfórico obteniendo como resultado que en 8 días: 9.1 g del ácido se difunden en una solución de 0.2592 g en 100g de agua a 15.6°C.

Cholm encontró para soluciones 3 N, 2 N, 1 N, y 0.25 N a 20°C los siguientes valores respectivos:

0.644 , 0.656 , 0.692 y 0.772 cm/seg

s).- COEFICIENTE DE EXPANSION CUBICA.

El coeficiente de expansión térmica es algunas veces definido como coeficiente de volumen para distinguirlo de los coeficientes lineales; los cuáles son, quizás, empleados con mayor fre-

cuencia. Los coeficientes empleados aquí corresponden al cambio de volumen por cambio de la temperatura, y son tres veces más grandes que el coeficiente lineal correspondiente.

Los valores para el coeficiente de expansión cúbica que aparecen en la tabla # 17 fueron determinados por Forch, Thürner y Schiff.

Tabla # 17

%	0 - 5°C	5° - 10°C	10° - 15°C	15° - 20°C
4.8	48	109	164	220
17.8	188	228	267	304

%	20° - 25°C	25° - 30°C	30° - 35°C	35° - 40°C
4.8	265	309	352	387
17.8	337	371	399	430

t).- DATOS RAMAN.

El ácido ortofosfórico exhibe un modelo Raman característico de cuatro líneas, como aparece en la tabla # 18. Las frecuencias de estas cuatro líneas cambian muy poco cuando se va de 10 a 100 % de  $H_3PO_4$ .

Tabla # 18

Datos raman sobre el ácido ortofosfórico.

% en peso de $H_3PO_4$	Valores de frecuencia, $cm^{-1}$			
	$A_1$	E	$F_2$	$F_2$
100	910	359	1 079	496
84	910	368	1 062	496
40	898	372	1 054	494
30	893	374	1 052	496
10	888	370	1 054	495

Las cuatro frecuencias observadas corresponden a: una vibración totalmente simétrica (especies  $A_1$ ) apareciendo alrededor - de  $900\text{ cm}^{-1}$ , una vibración doblemente degenerada (especies E) alrededor de  $360\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  y dos vibraciones triplemente degeneradas - (especies  $F_2$ ) alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Este espectro es consistente con una molécula de 5 áto--mos, del tipo  $XY_4$ , de simetría tetraédrica.

#### u).- MAGNETISMO NUCLEAR-ESPECTRO DE RESONANCIA.

El núcleo  $P^{31}$  puede ser detectado por Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución. Las medidas son hechas comúnmente a frecuencias de radio, de 16.2 ó 24.3 megaciclos por segundo en un campo magnético de 9 395 ó 14 092 gauss, respectivamente. El ácido ortofosfórico dá una sola señal aguda cuya intensidad es proporcional a la concentración de núcleos de fósforo en la muestra.

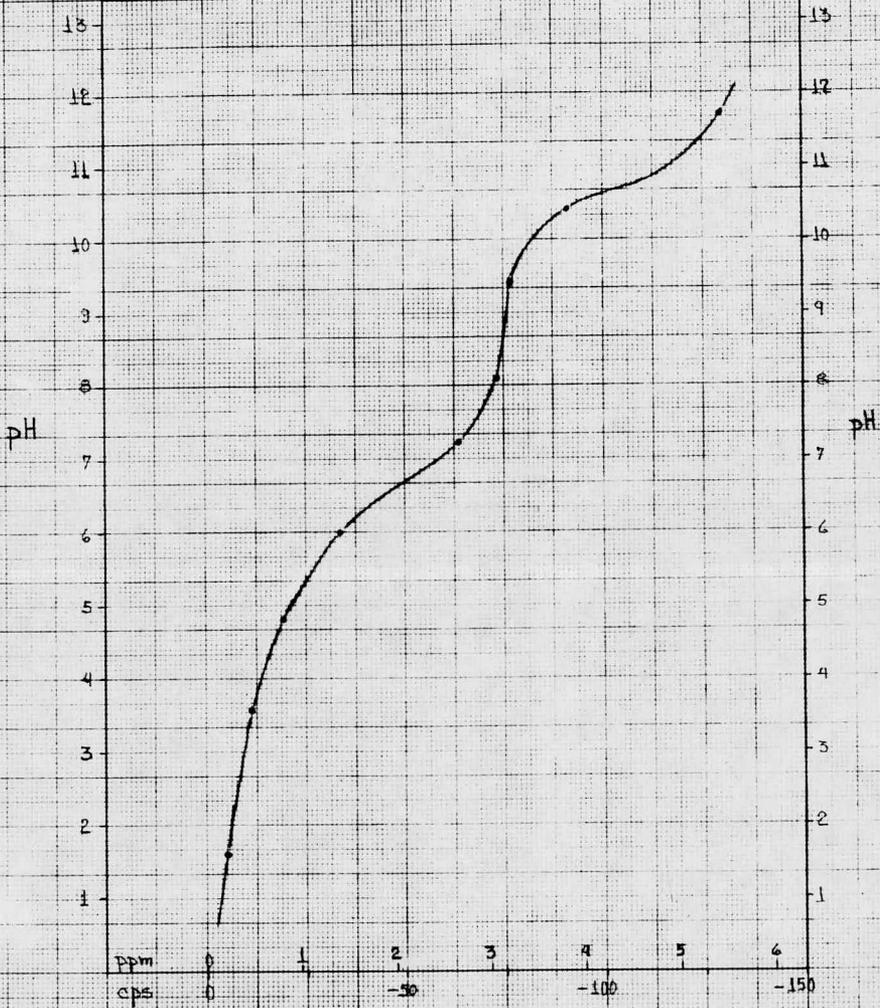
Por convención, a la modificación de  $H_3PO_4$  al 85 % se le asignó arbitrariamente el valor de 0 partes por millón. Las modificaciones de otros compuestos de fósforo se miden en relación a él.

En los ácidos fosfóricos concentrados aparecen picos separados de los grupos finales e intermedios a + 11.5 y a + 24 ppm sobre el ácido ortofosfórico. Las intensidades de estos picos proveen un método conveniente de análisisde ácidos piro y polifosfóricos de cadena grande. Ellos también pueden ser empleados para calcular la longitud promedio de la cadena de los ácidos polifosfóricos.

El espectro de resonancia magnética nuclear de los ortofosfatos, está dado en la figura 3.6 . El  $P^{31}$  modelo químico cps a 24.3 megaciclos por segundo es presentado como una función del pH.

FIGURA 3.6

Resonancia Magnética Nuclear del ortofosfato.



Cambio químico a 29.3 mc.

v).- ESPECTRO INFRAROJO.

Los iones ortofosfato exhiben una banda de absorción ancha, muy fuerte, entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

w).- DATOS DE RAYOS "X".

Han sido llevados a cabo estudios por difracción de rayos "X" en los ácidos ortofosfóricos anhídrido y hemihidrato. Las constantes cristalinas de las dos formas sólidas están dadas en la tabla # 19.

Tabla # 19

Constantes cristalinas del ácido ortofosfórico.

Forma del cristal	Constantes cristalinas			
	a	b	c	$\beta$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	5.80 A	4.85 A	4.85 A	$95^\circ 20'$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	7.94 A	12.94 A	7.38 A	$109^\circ 25'$

B. PROPIEDADES QUIMICAS.

El ácido ortofosfórico es mucho más moderado que el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico; disuelve a los metales lentamente. Esta propiedad encuentra numerosas aplicaciones en la industria de terminado de metales como conservación y abrillantamiento de los mismos. A elevadas temperaturas, sin embargo, el ácido ortofosfórico es muy activo hacia la mayoría de los metales y sus óxidos, atacando a algunos óxidos refractarios como el cuarzo. Esta última propiedad deberá ser evitada en el diseño del equipo. Cuando el ácido ortofosfórico reacciona con las superficies metálicas, la superficie se cubre con una capa de fosfato; ésta resulta ser -

una capa protectora y adherente a la pintura.

El producto resultante del ataque del ácido ortofosfórico sobre los óxidos refractarios es un lodo que contiene, en forma coloidal, ortofosfatos cristalinos ó amorfos, los cuáles están algunas veces contaminados con sales amorfas de ácido ortofosfórico-condensado, cuando la temperatura es lo suficientemente alta.

El ácido ortofosfórico concentrado tiene propiedades catalíticas y es un poderoso deshidratante, aún cuando su naturaleza química es débil. No reacciona en forma violenta con muchos compuestos orgánicos, por esta razón se emplea como catalizador en síntesis, ya que frecuentemente conduce a menos reacciones y se obtiene un rendimiento mayor de los productos deseados, que cuando se emplean otros agentes, tal como ácido sulfúrico ó fluoruro de hidrógeno. Alcoholes sintéticos, productos del petróleo, y polímeros alifáticos se fabrican comercialmente empleando ácido ortofosfórico como catalizador.

El ácido ortofosfórico es poco volátil y por lo tanto es estable a altas temperaturas. También exhibe propiedades fuertemente ácidas a través de un intervalo amplio de temperaturas, por debajo del punto de ebullición azeotrópico de  $364^{\circ}\text{C}$ .

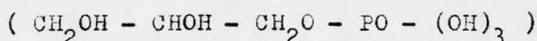
La reducción del ácido ortofosfórico por agentes reductores energéticos, tal como hidrógeno ó carbón, no se presenta a velocidad medible a temperaturas menores de  $350 - 400^{\circ}\text{C}$ .

El ácido ortofosfórico siruposo absorbe el óxido nítrico y forma una masa cristalina cuando se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Descompone al ioduro de nitrógeno produciendo amoníaco.

Cuando el ácido ortofosfórico es tratado con pentacloru-

ro de fósforo, a temperatura ambiente, se forma cloruro de fosforilo y ácido clorídrico; el tricloruro de fósforo dá ácidos metafosfórico y fosforoso; el cloruro de fosforilo no tiene ninguna acción a baja temperatura, cuando se calienta forma ácido metafosfórico si se encuentra presente en exceso y ácido fosforoso si se encuentra es-casamente.

Si se calienta ácido ortofosfórico glacial con glicerol a 100°C, el producto neutralizado con carbonato de bario y la solución filtrada se descompone con una cantidad calculada de ácido sulfúrico, se forma el ácido glicerofosfórico:



El ácido ortofosfórico ataca al aluminio con desprendimiento de hidrógeno. Forma tres tipos de sales, primarias, secundarias, y terciarias, según se substituye uno, dos, ó tres átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por diferentes radicales. Las sales terciarias son fuertemente alcalinas, las sales secundarias son débilmente alcalinas y las primarias son débilmente ácidas.

El ácido ortofosfórico forma tres series de ésteres: trietilfosfato ó éster fosfórico, que es un líquido insoluble en agua; dietilfosfato ó ácido dietilfosfórico, que actúa como un ácido monobásico; y fosfato de monoetilo, que actúa como un ácido dibásico.

Balareff encontró que el ácido ortofosfórico es parcialmente convertido a ácido pirofosfórico cuando se mantiene en un secador sobre óxido fosfórico ó sobre ácido sulfúrico.

Se encontró que la conversión de ácido ortofosfórico a -

pirofosfórico es completa a 255 - 260°C ; la formación de ácido -- metafosfórico empieza entre 290 - 300°C.

Se encontró también, que alrededor del 2.14 % del ácido se pierde cuando éste se calienta al rojo oscuro y 2.08. % a un rojo brillante, siempre y cuando el calentamiento se haga lentamente ya que la pérdida aumentaría por arrastre mecánico, si se hace que la ebullición se presente rápidamente.

Størsen, Steinacher y Stromeyer notaron que la cristalización espontánea ocurre si el líquido viscoso se deja en reposo - algunos días. Los cristales transparentes son prismas de cuatro caras ó prismas de seis caras con cimas cuadriláteros. Joly dijo que los cristales forman un sistema rómbico.

## CAPITULO IV

### PROCESOS DE MANUFACTURA

- A. CONSIDERACIONES GENERALES.
- B. OBTENCION EN EL LABORATORIO.
- C. PROCESOS INDUSTRIALES DE MANUFACTURA.
  - 1.- METODO DEL HORNO ELECTRICO.
  - 2.- METODO HUMEDO.
    - 2.1.- ACIDULACION CON ACIDO SULFURICO.
    - 2.2.- ACIDULACION CON ACIDO CLORHIDRICO.
    - 2.3.- ACIDULACION CON ACIDO NITRICO.

## PROCESOS DE MANUFACTURA

### A. ~~CONSIDERACIONES GENERALES.~~

Actualmente se cuenta con varias alternativas industriales comerciales para obtener el ácido ortofosfórico. Las principales razones de la existencia de éstos métodos son: económicas y de contaminación.

Dichos métodos de obtención del ácido ortofosfórico son dos, y ambos son a partir del fosfato mineral:

- 1).- Método del horno eléctrico.
- 2).- Método Húmedo.

El método del horno eléctrico produce primero fósforo, - que es convertido en decaóxido y por último en solución acuosa de ácido ortofosfórico, de concentración máxima del 85 %. Se alimenta al horno, además de las rocas fosfatadas, junto con arena silícea, hierro viejo. En el horno, que está a altas temperaturas (1300 - - 1400°C), junto a vapores de fósforo, que se desprenden, se produce escoria y ferrofósforo. El vapor de fósforo es condensado, oxidado, y por último hidratado.

El método húmedo consiste en la acidulación del fosfato mineral para la obtención del ortoácido. Hay varias alternativas - de acidulación de dicha roca fosfórica:

- a).- acidulación con ácido sulfúrico.
- b).- acidulación con ácido clorhídrico.
- c).- acidulación con ácido nítrico.

En el método húmedo se hacen reaccionar las rocas de fosfato de calcio con ácido fosfórico diluido, de la propia fabricación, y luego con un ácido inorgánico, recuperando el ácido fluoro silícico que se obtiene por impureza del mineral utilizado. La sal

de calcio que se produce se separa. La solución acuosa del ácido - se concentra por evaporación.

El tipo de la sal de calcio producido y la concentración del ácido ortofosfórico obtenido, influyen en las diferencias que hay entre los varios procesos. Debido a que el control es más fácil y las condiciones de operación menos críticas, los procesos -- que comprenden la formación de yeso son de los que más se utilizan ampliamente en la actualidad.

Waggaman dá una comparación del costo de producción del ácido ortofosfórico de vía húmeda y de horno eléctrico. Aunque los números están obsoletos las relaciones no han cambiado grandemente. El ácido de horno eléctrico es más caro que el ácido de vía húmeda, pero ésto se balancea en un grado considerable por la alta pureza del ácido de horno y por el hecho de los ahorros en fletes que son posibles por los embarques de fósforo, los cuáles permiten el uso eficiente de operaciones de extracción de roca y de horno de gran-escala.

A menos de que exista un cambio drástico en el costo relativo de la energía eléctrica y del azufre, la situación actual - continuará por muchos años. El ácido de vía húmeda será el que pre- domine en el mercado de fertilizantes y el ácido de horno eléctri- co en la venta de sales de fosfatos.

La mayoría de los fertilizantes fosfatados se obtienen a partir de roca fosfórica. Como el fósforo en la roca fosfórica se encuentra formando compuestos insolubles en agua ó en citrato de a monio, no es metabolizado por las plantas, y es necesario solubili- zarlo. Gran parte de los tratamientos usados dependen de la forma- ción de fosfato monocálcico,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y parte de fosfato di- cálcico,  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4$ .

Se hace referencia a la cantidad de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  disponible co-

mo el A.P.A. de un fertilizante, dado como el % de  $P_2O_5$ , para definir la cantidad de fósforo en él.

Aproximadamente el 90 % del ácido ortofosfórico usado en la agricultura se presenta como superfosfato, producto que se obtiene tratando roca fosfórica con  $H_2SO_4$ , lo que da una mezcla de fosfato monocálcico y sulfato de calcio, y con un A.P.A. de 18 % a 21 %, que depende del tipo de roca usada.

Al tratar la roca fosfórica con ácido fosfórico en vez de ácido sulfúrico, pueden obtenerse productos con un A.P.A. de 43 % a 50 %, ó sea, superfosfato doble y triple. El ácido ortofosfórico que se usa en la manufactura de superfosfato doble y triple puede obtenerse por varios procesos. No es necesario un ácido de gran pureza, por lo cuál se sigue el procedimiento de vía húmeda, en que la roca fosfórica se trata con suficiente  $H_2SO_4$  para convertirlo en  $H_3PO_4$  y  $CaSO_4$ , que se separa por filtración.

ROCA FOSFORICA, llamada comercialmente FOSFORITA, es el término usado para designar los fosfatos minerales usados en la industria de fertilizantes, y una de las más usadas es la de la Florida; es un producto natural no cristalino y consiste principalmente de fluorapatita  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ ; sus impurezas son principalmente materia orgánica, óxidos de fierro y magnesio, y pequeñas cantidades de sodio, cromo y cobre.

La composición de la fosforita se presenta en la tabla # 20.

Tabla # 20

COMPUESTO	% COMPOSICION	COMPUESTO	% COMPOSICION
$P_2O_5$	30 - 36	CaO	46 - 50
$Fe_2O_3$	0.7 - 2.6	MgO	0.04 - 0.6
$Al_2O_3$	0.7 - 1.1	F	3.8 - 4.0

Tabla # 20 (cont.)

COMPUESTO	% COMPOSICION	COMPUESTO	% COMPOSICION
Cl	0.003 - 0.03	ZnO	0.0005
I	0.0008 - 0.002	SnO <sub>2</sub>	0.002
SiO <sub>2</sub>	2 - 10	MoO <sub>3</sub>	0.002
MnO	0.002 - 0.05	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	trazas - 0.02
Na <sub>2</sub> O	0.05 - 0.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	trazas - 0.015
K <sub>2</sub> O	0.05 - 0.5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002 - 0.01
SO <sub>3</sub>	0.2 - 1.5	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001 - 0.005
TiO <sub>2</sub>	0.03 - 0.08	Se	trazas
BaO	trazas	CO <sub>2</sub>	1.5 - 4.4
CuO	0.0005 - 0.003	Corgan.	0.25 - 0.4
NiO	0.003	N	0.005 - 0.02

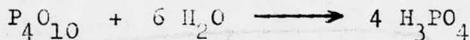
B. OBTENCION EN EL LABORATORIO.

a).- El ácido ortofosfórico se puede obtener por la acción del fósforo sobre un iodato, periodato, bromato, clorato, perclorato, y nitrato.

b).- Buen método de laboratorio es oxidar el fósforo blanco puro - con ácido nítrico de densidad 1.2 a 1.25, evaporando poste -- riormente la solución para que cristalice. La reacción que ocurre se muestra a continuación:

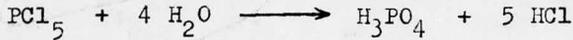


c).- Se produce ácido ortofosfórico hirviendo el decaóxido en solución acuosa:



d).- El ácido ortofosfórico puede obtenerse por tratamiento de los fosfatos con ácidos minerales.

e).- La hidrólisis de haluros de fosforilo (tales como  $PF_5$ ,  $POF_3$ ,  $PCl_5$ ,  $POCl_3$ ,  $PBr_5$ ,  $POBr_3$ ) dan ácido ortofosfórico bastante puro:



El ácido volátil se elimina por calentamiento en un disco de platino.

f).- Según el método de Liljenroth, 1923, se produce ácido ortofosfórico por la acción del vapor de agua sobre el fósforo:



### C. PROCESOS INDUSTRIALES DE MANUFACTURA.

#### 1.- METODO DEL HORNO ELECTRICO. OBTENCION A PARTIR DE FOSFORO ELEMENTAL.

El primer esfuerzo para obtener ácido ortofosfórico de horno fué en el año de 1914 operando bajo las patentes de Heckenbleikner; esta planta consistía de un horno de 4000 Kw provista de electrodos múltiples. La carga precalentada, en un calcinador rotatorio horizontal, se alimenta entre los electrodos del horno. Los gases que se desprenden son  $CO_2$  y  $P_2O_5$ , el cuál a su vez se hidrata en torres empacadas para producir el ortoácido.

A diferencia de los procesos actuales, el ácido se obtenía en un solo paso; posteriormente lo que se hizo fué que al fósforo que se desprende se condensa en su estado elemental y eventualmente se oxida para producir el anhídrido y el ácido por una operación separada.

Básicamente, la fabricación del ácido ortofosfórico a partir de fósforo elemental implica la combustión del fósforo fundido en presencia de aire en una cámara adecuada y la hidratación-

del  $P_2O_5$  para formar soluciones ácidas.

La combustión del fósforo es muy exotérmica y se han hecho grandes esfuerzos para aprovechar el calor generado. Sin embargo, no se ha tenido éxito en convertir este calor en energía mecánica ó cualquier energía útil, debido principalmente a la naturaleza extremadamente corrosiva del ácido.

En la manufactura del ácido ortofosfórico a partir de fósforo elemental, están involucradas tres etapas fundamentales:

- a).- Combustión del fósforo,
- b).- Hidratación del  $P_2O_5$  resultante de la combustión, y
- c).- Recolección de los vapores formados.

En la mayoría de las plantas, el fósforo elemental es quemado como un líquido. La construcción de un quemador para fósforo líquido se complica por el hecho de que el fósforo rojo tiende a formarse a temperaturas elevadas y como consecuencia obstruye el quemador y colorea de rojo al ácido resultante. La formación de fósforo rojo se evita generalmente por el diseño de un quemador en el cual la atomización del fósforo sea rápida.

Se muestra, en la figura 4.1, el diagrama de flujo de una planta para producir ácido ortofosfórico a partir de fósforo elemental.

La cámara de combustión está construída de bloques de grafito. El enfriamiento de la cámara se efectúa con agua que corre por su exterior descendiendo por la pared. El gas producto que sale de la cámara de combustión se enfría adicionalmente pasándolo a través de un cambiador de calor construído de grafito, empleando agua como medio de enfriamiento. Para evitar la formación de ácido fosfórico vídrioso, en los tubos de enfriamiento, se atomiza una pequeña cantidad de agua en su interior.

De ahí, pasa el  $P_2O_5$  a un hidratador cuyas paredes están

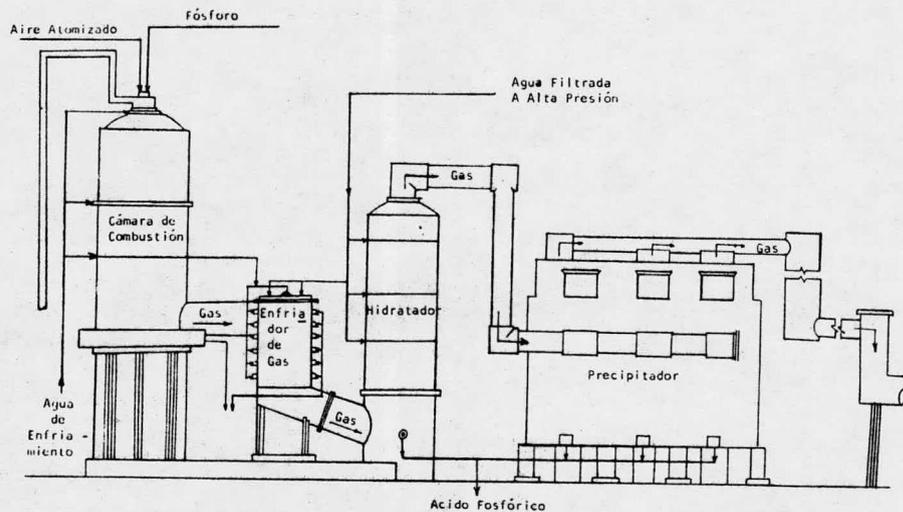


DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO  $H_3PO_4$ /FOSFORO

FIGURA 4.1

construidas a prueba de ácido y eonstruidas de arcilla dura calcinada y ladrillo de cieno espeso con un revestimiento de ladrillo de carbón, para que soporten altas temperaturas. Tres hileras con seis boquillas de aspersión cada una se emplean para atomizar el agua en el interior del hidratador. Ahí empieza a precipitar el ácido ortofosfórico formado y los gases pasan a un precipitador electrostático, el cuál contiene alrededor de 100 tubos de carbón, abajo en el centro de cada uno corre un alambre de acero inoxidable.

En la hidratación del pentóxido de fósforo generalmente se encuentra que la absorción de sus vapores aumenta con el aumento de la concentración del ácido empleado como absorbente. Se puede lograr una alta concentración de ácido absorbiendo pentóxido de fósforo en ácido fosfórico.

Algunos datos de operación representativos se muestran a continuación:

Fósforo quemado (lb/hr).	2 157
Temperatura (°F).	
final de cámara de combustión.	1 015
final del hidratador.	230
más baja.	215
Producción de ácido del hidratador.	
velocidad (gal/min).	5.05
concentración de $P_2O_5$ (%).	54.32
$P_2O_5$ contenido (lb/hr).	2 940
temperatura (°F).	460
Condiciones mínimas.	
velocidad (gal/min).	5.0
concentración de $P_2O_5$ (%).	51.4
$P_2O_5$ contenido (lb/hr).	1 995
temperatura (°F).	212

Se obtiene un ácido ortofosfórico de aproximadamente 75-  
%. Un análisis del producto indica la composición dada en la tabla  
# 21.

Tabla # 21

COMPUESTO	%	COMPUESTO	%
$P_2O_5$	54.32	Cr	0.2
$Na_2O$	0.02	Pb	0.2
Fe	2.0	Cu	0.1
Cl	2.0	$H_2S$	0.1
$Fe_2O_3$	0.8	$As_2O_3$	0.05
Mg	0.8	$Al_2O_3$	0.08
F	0.4	$SiO_2$	0.08

El método térmico tiene dos inconvenientes fundamenta--  
les: la inversión ha de ser mayor y las secciones de horno y ácido  
consumen 5900 Kw-kr por tonelada de  $P_2O_5$ . No se puede producir áci-  
do ortofosfórico económicamente por el método térmico sino cuando-  
la electricidad tiene un costo bajo.

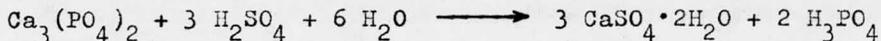
Debido a ese abundante consumo de energía hay que contar  
con un gran suministro, por ejemplo: el consumo aproximado de elec-  
tricidad de una fábrica de 100 toneladas diarias de  $H_3PO_4$  es de --  
22 000 Kw-hr.

## 2.- METODO HUMEDO.

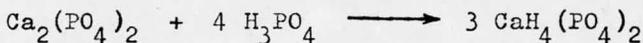
El ácido ortofosfórico obtenido del procesamiento de ro-  
ca fosfórica con un ácido inorgánico en medio acuoso se conoce con  
el nombre de "Acido de Vía Húmeda" ó "Acido Húmedo". En este proce-  
so de vía húmeda se produce ácido ortofosfórico y la sal de calcio  
del ácido empleado.

## 2.1.- ACIDULACION CON ACIDO SULFURICO.

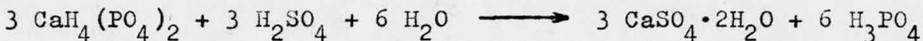
Bajo condiciones normales, el fosfato tricálcico de la roca fosfórica, el ácido sulfúrico y el agua reaccionan para producir ácido ortofosfórico y yeso de acuerdo con la reacción total:



La roca pulverizada puede reaccionar también con gran cantidad de ácido ortofosfórico presente; efectuando la reacción por etapas, que incluye la descomposición del fosfato tricálcico por el ácido fosfórico, para producir fosfato monocálcico en solución:



El fosfato monocálcico puede entonces reaccionar con el ácido sulfúrico para dar ácido ortofosfórico y yeso:



La reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico es exotérmica, y en la práctica deben acondicionarse medios para retirar el excesivo calor y controlar la temperatura de reacción. Las temperaturas en los reactores son de 165° a 175°F.

En la práctica ésta reacción se lleva a cabo por la adición continua de ácido sulfúrico y roca fosfórica finamente molida, en una suspensión de reactivos y productos, con suficiente volumen de ácido ortofosfórico diluido recirculado para mantener la consistencia de fluido. A los tanques en donde procede la reacción se les llama digestores. Después de la digestión, la suspensión se filtra, se lava, y los lavados se regresan al digestor. La torta del filtro se deshecha ó se procesa.

Se ha establecido que los principales objetivos en un -- proceso de ácido ortofosfórico de vía húmeda por medio de acidula-- ción con ácido sulfúrico son los siguientes:

- 10.- Extraer la máxima cantidad de  $P_2O_5$  de la roca.
- 20.- Precipitar un sulfato de calcio que sea rápido de filtrar y - fácil de lavar.
- 30.- Producir un ácido ortofosfórico con el mayor contenido posi-- ble de  $P_2O_5$ .
- 40.- Una producción continua por periodos largos empleando la máxi-- ma capacidad de diseño.
- 50.- Costo de operación, mano de obra y mantenimiento mínimos.
- 60.- Una operación segura de la planta, limpia y sin contaminación de aire y de agua.

Se muestra en la figura 4.2 el diagrama de flujo del pro-- ceso de obtención del ácido ortofosfórico a partir de roca fosfóri-- ca usando ácido sulfúrico como medio acidulante.

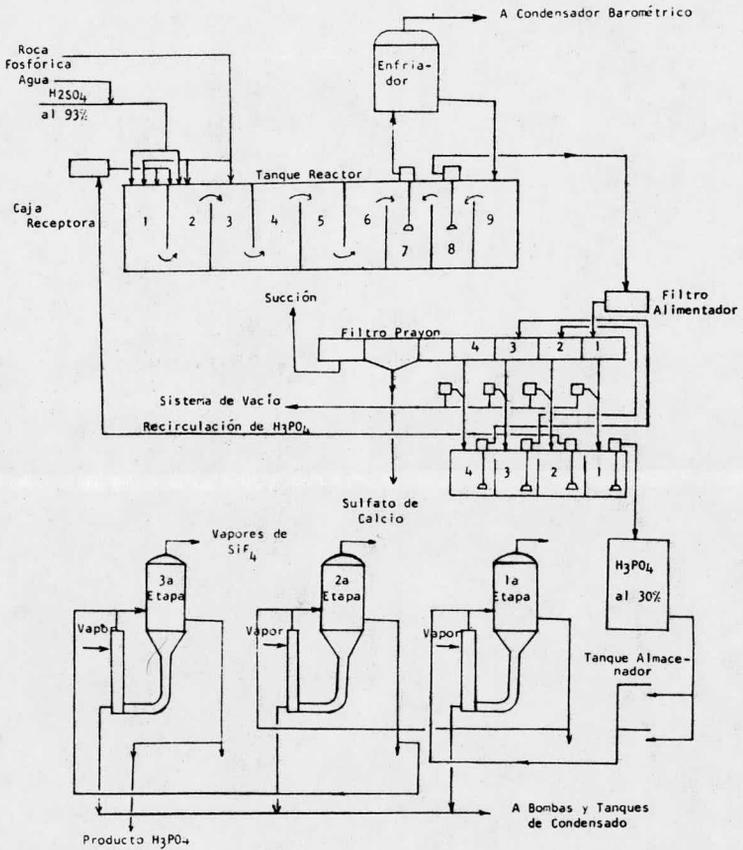
En la manufactura del ácido ortofosfórico a partir de ro-- ca fosfórica y ácido sulfúrico se llevan a cabo cuatro pasos funda-- mentales:

- a).- Molienda de la roca fosfórica.
- b).- Reacción.
- c).- Separación del ácido y del sulfato de calcio por filtración.
- d).- Concentración del ácido.

a).- Esta sección tiene por objeto tratar físicamente la roca fosfórica en un molino de rodillos hasta reducir su tamaño a un 60 % menor de malla 200 con lo cuál se logra un ataque óptimo por par-- te del ácido sulfúrico y la máxima extracción del fósforo. La roca se mueve a través del sistema con una corriente de aire caliente - reduciéndose así su humedad de aproximadamente 7 a 1 % lo cuál evi-- ta problemas de taponamiento en los ductos.

FIGURA 4.2

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO  $H_3PO_4/H_2SO_4$



b).- La roca fosfórica es, entonces, alimentada continuamente en el primer compartimiento de los tanques de ataque (tanque reactor). Una corriente de ácido ortofosfórico débil (22 a 24 % de  $P_2O_5$ ) la cuál es recirculada del filtro, y ácido sulfúrico son alimentados en cualesquiera de los compartimientos 1, 2, 3, y 4, dependiendo de la temperatura de ataque, de la formación de espuma, etc.

El flujo recirculado es relativamente grande comparado con el flujo de materias primas; la temperatura constante y la concentración de ácido son condiciones favorables para la precipitación del sulfato de calcio en una forma fácil de filtrar.

Por la parte superior de los digestores se extraen los gases subproducto de la reacción para ser lavados y expulsados a la atmósfera. De la lechada formada en el reactor una parte se pasa a un tanque alimentador de filtro en el cuál se termina la cristalización del sulfato de calcio y la otra parte se bombea a un enfriador de vacío del cuál pasa nuevamente al tanque reactor.

El enfriador de vacío tiene por objeto evitar el sobrecalentamiento de los productos de la reacción, que es exotérmica. -- Del compartimiento de ataque final, usualmente el séptimo de los nueve compartimientos, en los dos tanques de ataque, la corriente es bombeada hacia dicho enfriador donde una cantidad substancial del agua contenida es evaporada; tal evaporación tiene por objeto primordial, la producción de un ácido más concentrado. La temperatura en los tanques de ataque fluctúa entre  $65.6^{\circ}$  y  $71.1^{\circ}C$ .

c).- La lechada acumulada en el tanque alimentador se bombea al filtro; éste es un filtro Prayon circular, dividido en cuatro secciones, que opera con vacío. La lechada se alimenta a la primera sección, separándose ahí el ácido concentrado; el yeso que permanece en las charolas es sometido a tres lavados.

El filtrado que resulta del tercer lavado, el cuál se efectúa con agua caliente, contiene de 6 a 8 % de  $P_2O_5$  y es el que se usa para el segundo lavado obteniéndose entonces un filtrado -- que tiene una concentración de 12 a 15 % de  $P_2O_5$ . Asimismo el filtrado del segundo lavado es usado para el primer lavado y éste último filtrado contiene de 20 a 24 % de  $P_2O_5$ . Este filtrado final -- es enviado al tanque de ataque para que intervenga en la disolución de la roca fosfórica y se pueda alcanzar una concentración de 30 a 32 % de  $P_2O_5$ .

La recuperación de  $P_2O_5$  soluble en la filtración es de más del 99 %. En esta etapa del proceso, se garantiza una recuperación total del 96 % del  $P_2O_5$  contenido en la roca fosfórica, en forma de una solución de 30 a 32 % de  $P_2O_5$  (antes de su concentración). El ácido concentrado obtenido de la filtración se pasa a un tanque clarificador que tiene por objeto la separación de los lodos antes de pasar al concentrador.

d).- El filtrado concentrado de la etapa anterior, conteniendo de 30 a 32 % de  $P_2O_5$ , es alimentado al concentrador Prayon. Este es una torre de acero con recubrimiento de plomo y recubierto interiormente de ladrillos a prueba de ácido. Un sistema de distribución, hecho de acero inoxidable y de hierro forjado resistente al ácido, está diseñado para rociar gotas relativamente grandes -- del domo de la torre en contracorriente con los gases calientes -- que suben por la torre. Un gran volumen de ácido es circulado a través de la torre teniendo como objeto producir una mayor superficie de contacto entre el líquido y el gas caliente. Continuamente se alimenta ácido débil al circuito y se extrae ácido fuerte (50 % de  $P_2O_5$ ).

Los gases de salida son pasados a través de un separador para eliminar los líquidos arrastrados, y a través de un lavador --

para eliminar los compuestos de flúor y otros vapores nocivos. Los gases calientes usados en esta operación de concentración pueden ser gases de combustión, de carbón, de aceite, etc., ó un gas caliente, subproducto de otro proceso.

Una vez concentrado el ácido, se manda a los tanques de almacenamiento.

Con frecuencia, los cristales de sulfato de calcio producidos en este proceso, empaacan el medio filtrante, lo que conduce a una filtración lenta y costosa. El tener cristales fácilmente filtrables en la producción de ácido fosfórico es, por supuesto, importante para la economía del proceso en una planta que se produce ácido fosfórico de alta concentración.

Al estudiarse la masa filtrable de licor madre concentrado, se vió que las condiciones de filtrado de ésta dependían básicamente de la forma de los cristales de sulfato de calcio, que se dá en tres formas:

- a).- anhidro:  $\text{CaSO}_4$
- b).- dihidrato:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- c).- hemihidrato:  $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El tipo de cristales producidos depende de la temperatura de la masa y de la concentración de ácido ortofosfórico al precipitar. Se encuentran cristales estables en todas las formas cristalinas, pero si las condiciones se encuentran en el límite entre una y otra forma de cristal, se forman suficientes cristales inestables, que eventualmente recrystalizan en el filtro, haciendo impenetrable al líquido de lavado a través de éste.

Con el objeto de tener una masa fácilmente filtrable, la reacción debe efectuarse de tal forma que el sulfato de calcio forme cristales estables y grandes (ó aglomerados). La formación de -

cristales estables con diferentes cantidades de agua de cristalización depende básicamente de la concentración de ácido ortofosfórico en la masa, y de la temperatura de reacción.

En base a los tipos de cristales de sulfato de calcio, existen tres procesos de obtención de ácido ortofosfórico por vía húmeda usando ácido sulfúrico como medio acidulante; tales procesos son:

- a).- Proceso al dihidrato.
- b).- Proceso a la anhídrita.
- c).- Proceso al hemihidrato.

#### 2.1.1.- PROCESO AL DIHIDRATO.

El proceso al dihidrato es comercialmente el más importante debido a las condiciones de operación menos severas, temperaturas más bajas, menor corrosión y un control más fácil.

Brevemente, el proceso incluye la digestión de la roca fosfórica finamente molida con un ácido sulfúrico concentrado y ácido ortofosfórico diluido recirculado, por un periodo de 6 a 8 horas, que es el tiempo requerido para un desarrollo completo de cristales de yeso filtrables y lavables.

La medición exacta de las materias primas es esencial. Puede emplearse uno ó varios tanques de reacción. La suspensión se extrae continuamente, se enfría y se filtra. El yeso se lava con un licor que contiene de 2 a 5 % de  $P_2O_5$ , el yeso lavado que se retira del filtro puede transformarse a yeso para recubrimientos ó sulfato de amonio.

Con este proceso se obtiene un ácido ortofosfórico de 32 a 33 % de  $P_2O_5$ . Ya que el ácido de 54 % de  $P_2O_5$  es el producto comercial, puede parecer ventajoso producirlo de ésta concentración en una sola etapa. Sin embargo, la práctica comercial ha sido pro-

ducir un ácido de 32 - 33 % de  $P_2O_5$  y concentrarlo hasta 54 % de  $P_2O_5$  en una etapa separada. Las razones son las siguientes:

- 1).- Los cristales de yeso son pequeños, lo cuál daría problemas en la filtración y lavado.
- 2).- Requiere un excesivo enfriamiento.
- 3).- La filtración y el lavado con ácidos de viscosidades y densidades mayores.

### 2.1.2.- PROCESO A LA ANHIDRITA.

El ácido ortofosfórico de 40 a 50 % de  $P_2O_5$  se puede producir directamente, sin evaporación, empleando el proceso a la anhidrita, en el cuál el sulfato de calcio se produce sin agua de cristalización. Sin embargo, esto requiere una operación a  $266^{\circ}F$ , siendo calentados los reactores indirectamente con vapor.

La corrosión es más severa en este proceso a la anhidrita, la filtración más difícil y se requiere un lavado adicional. - Nordengren efectuó un trabajo considerable sobre este proceso y algunas plantas se construyeron empleando un filtro de bandas de ch<sup>u</sup>rolas de Nordengren.

El proceso a la anhidrita no ha sido un método comercial practicado para la producción de ácido ortofosfórico debido a problemas de corrosión, temperatura, filtración y lavado.

Son tres los factores importantes en este proceso: temperatura, concentración y tiempo.

### 2.1.3.- PROCESO AL HEMIHDRATO.

En el Japón, el proceso al hemihidrato se desarrolló con el objeto de tener un yeso de alta pureza como un subproducto que se pueda vender para los productores de yeso para recubrimientos. En este proceso el hemihidrato se convierte al dihidrato por siem-

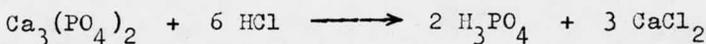
bra. El proceso japonés está basado sobre el trabajo original original del profesor Hori y Murakani de la Universidad de Tohoku.

Otro logro, tal como el proceso Singmaster & Breyer, es la producción de un ácido de 42 % de  $P_2O_5$  sin concentración. Otra vez, el hemihidrato es recristalizado al dihidrato. Otra ventaja es que éste método incluye tiempos de reacción menores debido a -- las temperaturas mayores; estas temperaturas mayores resultan en -- una viscosidad menor y una filtración más rápida. También los rendimientos pueden ser mayores ya que el  $P_2O_5$  contenido en el precipitado de yeso es menor, la reacción es más rápida y la concentración del ácido es mayor, lo cuál puede resultar en un equipo de -- reacción más pequeño.

Las desventajas en el proceso al hemihidrato incluyen un incremento en la corrosión como resultado de las temperaturas mayores (pero menos severas que en el proceso a la anhídrita) y dificultades en la filtración.

## 2.2.- ACIDULACION CON ACIDO CLORHIDRICO.

La adición de ácido clorhídrico a la roca fosfórica resulta en una serie de reacciones complejas, que se complican con -- las impurezas presentes. La principal reacción es:



Varios procesos se han sugerido para la descomposición -- del fosfato de calcio con ácido clorhídrico. Algunos de ellos conducen a la formación de mezclas de fosfato de calcio, cloruro de -- calcio, y ácido ortofosfórico que no tienen aplicación comercial. Sin embargo, se ha desarrollado un método industrial muy importante que viene a dar una forma de obtención del ácido fosfórico con -- ciertas ventajas. A continuación se presentan los dos procesos co-

1970 6-10

mercialmente más importantes de éste tipo; usan un método que logra la descomposición completa del fosfato con ácido clorhídrico y la recuperación del ácido fosfórico.

### 2.2.1.- PROCESO " ISRAEL MINING INDUSTRIES " ( I.M.I. )

El proceso ha sido desarrollado en Israel por Abraham Baniel, Ruth Blumberg y Alexander Alon (U.S.P. 3 311 450 de 1967). - El proceso incluye la disolución de la roca fosfórica con ácido clorhídrico y posteriormente la extracción con un solvente que puede ser alcohol con 4 a 5 átomos de carbón, una cetona ó una amida-orgánica. El solvente se recupera por destilación ó evaporación.

El invento consiste en un proceso para la separación del ácido ortofosfórico acuoso, en donde el fosfato tricálcico se descompone con ácido clorhídrico en un sistema de reacción acuoso, — preferiblemente con un exceso de ácido clorhídrico. El ácido fosfórico libre se extrae de la mezcla de reacción acuosa por medio de un solvente que sea capaz de disolver al ácido fosfórico concentrado y que tenga una miscibilidad limitada con el agua, aún en la ausencia de ácido fosfórico y en la presencia de éste con cloruro de calcio. La fase solvente se separa de la fase acuosa, el ácido fosfórico concentrado se separa del solvente y éste último se recupera.

La extracción se puede llevar a cabo en forma intermitente ó en forma continua. En forma intermitente con repetidas extracciones, y en forma continua a contracorriente, en cascadas, ó cualquier forma adecuada.

La solubilización de los componentes fosfatados procedentes del fosfato mineral mediante el ácido clorhídrico, en lugar — del ácido sulfúrico, se había tenido por comercialmente impracticable, porque la gran solubilidad del cloruro de calcio no permite — separar éste, por medios mecánicos, del ácido ortofosfórico.

El proceso utilizado por la Industria Minera Israelí solventa la dificultad de separar el cloruro de calcio al introducir, en el sistema, una fase adicional de un disolvente orgánico que -- tiene buena capacidad de ácido ortofosfórico, pero que no extrae -- el cloruro de calcio.

Al incorporar ésta nueva tecnología para la producción -- de ácido ortofosfórico, por medio del ataque del ácido clorhídrico sobre la roca fosfórica, se ha introducido un sistema eficiente de separación por medio de la extracción con solvente, ya que las separaciones clásicas como son destilación, filtración, ó cristaliza--ción, no se pueden utilizar.

Este nuevo procedimiento ha hecho posible obtener, en -- forma económica y eficiente, ácido ortofosfórico de alta calidad -- con una concentración del 95 % virtualmente exento de cuerpos ex--traños, similar al ácido térmico y base de fertilizantes fosfata--dos de alta concentración y virtualmente libres de lastre.

Asimismo, la importancia que representa la utilización -- del ácido clorhídrico es aprovechar un recurso que en muchas loca--lidades ó plantas se obtiene como producto de desecho ó subproduc--to, como es en el caso del proceso de obtención de sosa.

El ácido clorhídrico se emplea en el proceso como solu--ción al 20 % ó más. El consumo depende de la composición del mine--ral; generalmente el consumo medio es de 2 toneladas de HCl por to--nelada de  $P_2O_5$ .

Pueden utilizarse varios disolventes para la extracción. Los preferidos son alcohol butílico ó alcohol isoamílico ó una mez--cla de ambos. El disolvente es sólo parcialmente miscible en agua; al extraer el ácido ortofosfórico de las mezclas de reacción alte--ra el equilibrio en el sentido deseado.

Las pérdidas de disolvente al aplicar ésta técnica apenas hacen aumentar el costo de producción, ya que más del 95 % del disolvente está en ciclo cerrado a la temperatura ambiente sin destilación alguna, y jamás sale del sistema, siendo la pérdida de disolvente apenas de 4 Kg/ton de  $P_2O_5$ , es decir, la recuperación del disolvente es de 95 % aproximadamente.

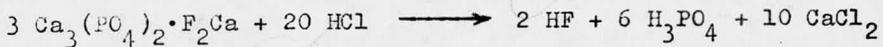
En la figura 4.3 se observa el diagrama de flujo del proceso I.M.I. para producir ácido ortofosfórico a partir de roca fosfórica y ácido clorhídrico.

#### Descripción del proceso.-

Las fases principales del proceso son:

- 10.- Disolución del fosfato mineral por el ácido clorhídrico, dando como resultado una solución acuosa de cloruro de calcio -- ( $CaCl_2$ ) y ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ).
- 20.- Contacto líquido-líquido mediante una serie de etapas de extracción del disolvente para obtener una solución de ácido ortofosfórico substancialmente puro.
- 30.- Concentración del ácido para producir  $H_3PO_4$  al 95 %.

La disolución de la roca fosfórica es, en esencia, la descomposición de la fluorapatita por el ataque del ácido clorhídrico con arreglo a la siguiente ecuación:



llevandose a cabo la descomposición simultánea de componentes ácidosolubles del mineral, como el  $CaCO_3$ .

Del silo de almacenamiento la roca es llevada a los reactores (100), por medio de un alimentador rotatorio ajustable con un separador de rejilla magnética que separa la carga de fierro. - El ácido clorhídrico se adiciona llevandose a cabo la disolución -

# DIAGRAMA DE FLUJO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
 FACULTAD DE QUIMICA  
 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO. PLANTA DE ACIDO  
 FOSFORICO POR EL PROCESO IMI

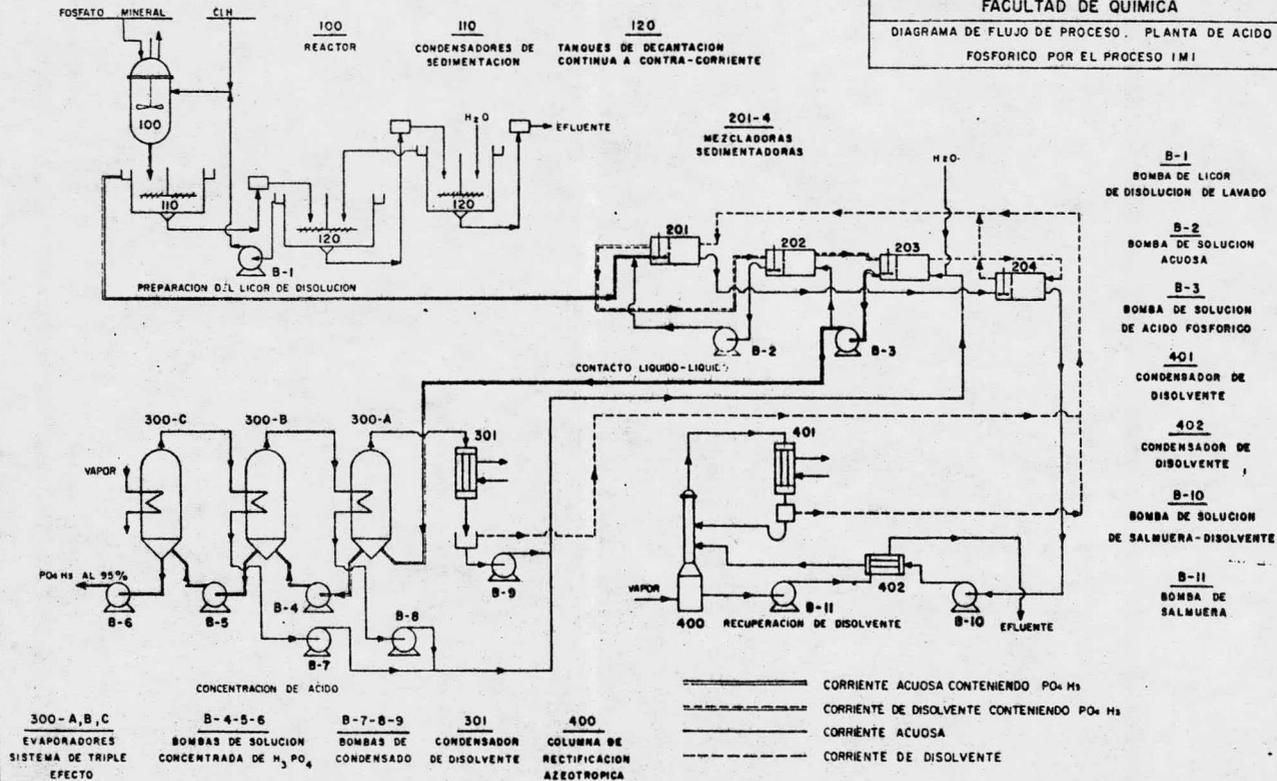


FIGURA 4.3

de la roca, que es simple y rápida. Los disolvedores proveen el tiempo de retención requerido que es de 10 a 15 min.

De los disolvedores, la mezcla de disolución fluye por gravedad a los condensadores de sedimentación (110). El residuo insoluble, que representa una pequeña porción del mineral bruto y consiste sobre todo en silicatos, materia orgánica insoluble, etc., se separa en los condensadores y se manda a los tanques de decantación continua a contracorriente para su lavado. La elección del método adecuado para separar los sólidos depende de la índole del residuo insoluble y de factores económicos.

La concentración de  $P_2O_5$  y  $CaCl_2$  en el líquido de disolución son una función del grado de roca, de la concentración del ácido y del balance de agua en el sistema. En suma, todos están limitados por efectos de solubilidad mutua. El líquido de disolución, después del tiempo requerido para la sedimentación de insolubles, es conducido a la fase subsiguiente.

El proceso se fundamenta, en esta segunda etapa "contacto líquido-líquido", en cuatro operaciones:

- |                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| a).- extracción   | c).- lavado            |
| b).- purificación | d).- arranque químico. |

Las dos principales son la extracción del ácido ortofosfórico para separarlo del cloruro de calcio por contacto a contracorriente del licor de disolución con el disolvente elegido (201), y el lavado del extracto del solvente para regresar el ácido ortofosfórico a un medio acuoso y así tener el disolvente libre para su recirculación (203); el disolvente que sale de ésta fase está virtualmente libre de ácido.

En la extracción, el ácido ortofosfórico pasa selectivamente, desde el licor acuoso de disolución a la fase de disolvente orgánico, dando el extracto y una salmuera ó refinado de cloruro -

de calcio que contiene sobre todo, impurezas como flúor y hierro.

Además existen dos operaciones secundarias: purificación final del extracto del disolvente (202), antes de la separación y lavado del ácido clorhídrico residual proveniente de los residuos de la salmuera de  $\text{CaCl}_2$  (204). El disolvente extraído que contiene pequeñas cantidades de calcio y otras impurezas, es purificado por contacto a contra-corriente con una fase acuosa.

La operación de extracción de disolvente ha sido fijada sobre la base de variación de los coeficientes de distribución de los componentes particulares, como una función de la composición de la solución, usando recirculación y reflujo para conseguir los efectos deseados.

La corriente de disolvente exento de ácido extrae los ácidos residuales (HCl) presentes en el refinado y pasa en reciclaje a la extracción.

Los ácidos acuosos diluidos que salen del lavado (203) consisten en una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HCl y algo de disolvente y forman la alimentación que va a los evaporadores donde el solvente y el ácido clorhídrico son recuperados para su recirculación y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es concentrado desde un 15 % hasta un 95 %. El requisito principal de esta operación es que el gasto de calor sea moderado, por lo cuál se utiliza un evaporador de efecto múltiple (300), que además economiza combustible y energía. La cantidad de vapor utilizada es inferior a 0.5 % ton/ton de  $\text{H}_2\text{O}$  que se evapora.

La total ausencia de sólidos disueltos en la solución -- que se concentra permite mantener altos coeficientes de termotransferencia. Todas las corrientes volátiles procedentes del sistema -- pasan en reciclaje a las etapas anteriores del proceso.

Finalmente el proceso entra en una segunda etapa ú opera



ción de destilación. La salmuera residual que sale de la fase de a rranque químico contiene algo de disolvente que conviene recuperar por razones de economía. Los disolventes que se proponen (alcoho— les de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>) forman una mezcla azeotrópica con el agua en la — rectificación, por lo que el sistema más sencillo que se usa es la extracción por vapor ó destilación (400); aquí se separa el solvente disuelto de la solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> antes de la descarga. — El disolvente recobrado pasa nuevamente a la fase de contacto lí— quido-líquido (201) y la salmuera se desecha.

Por medio de este proceso I.M.I. se obtiene una solución acuosa que contiene:

Acido ortofosfórico	95 %
Disolvente	3 %
Acido clorhídrico	1 %
Agua	1 %

El análisis del producto dió la composición presentada — en la tabla # 22.

Tabla # 22

Compuesto	Fórmula	%
Pentóxido de fosfóro	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69
Metales pesados	(Pb)	0.002 - 0.01
Oxido de calcio	CaO	0.008 - 0.04
Oxido de fierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003 - 0.05
Oxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	indicios
Magnesio	Mg	indicios
Acido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	indicios
Sílice	SiO <sub>2</sub>	indicios
Flúor	F	indicios

El ácido ortofosfórico obtenido por el proceso I.M.I. es rico y tiene una concentración del 95 % de  $H_3PO_4$  (69 % de  $P_2O_5$ ); - se pueden conseguir fácilmente altas concentraciones hasta llegar al ácido superfosfórico (70-72 % de  $P_2O_5$ ), sin que se formen precipitados. En cambio utilizando ácido ortofosfórico obtenido por vía del ácido sulfúrico sólo se puede obtener un ácido superfosfórico del 44 al 46 % de  $P_2O_5$ .

El ácido ortofosfórico procedente del tratamiento con ácido clorhídrico tiene algunas ventajas sobre el obtenido mediante ácido sulfúrico. Al contrario que éste, no contiene componentes incrustantes y su composición y calidad son prácticamente independientes del tipo de fosfato mineral que se haya utilizado. El ácido fosfórico que es obtenido tiene una pureza mayor que el que se obtiene en el proceso convencional (con  $H_2SO_4$ ). Únicamente algo de metales pesados tales como fierro, cromo, y uranio se extraen junto con el ácido clorhídrico. El fluoruro de hidrógeno junto con el exceso de clorhídrico se separa del ácido ortofosfórico en la etapa de recuperación del solvente.

Otra ventaja es el hecho de que la acidulación con ácido clorhídrico y una subsecuente extracción con solvente puede producir un producto de grado alimenticio competitivo con el ácido de horno. También, el tiempo de lixiviación se reduce considerablemente, la roca no se tiene que moler finamente como se requiere para una digestión con ácido sulfúrico. Se requiere un equipo menor para filtración y evaporación.

La inversión en una fábrica de ácido ortofosfórico a partir del método térmico llega a ser más del doble de la inversión de una fábrica que utiliza el ácido clorhídrico, siendo de la misma capacidad.

El inconveniente del ácido ortofosfórico obtenido por el

método del ácido clorhídrico es que sólo se puede producir económicamente si se dispone de ácido clorhídrico. Dicho inconveniente se solventa debido al empleo del HCl que se obtiene como subproducto en el proceso de fabricación de sosa cáustica, de la cuál, los países en desarrollo, como México, emplean mayores cantidades que las que corresponden a su otro producto, el ácido clorhídrico.

Cuando se dispone de electricidad barata, y el HCl como subproducto no es barato, entonces resulta competitivo producir el ácido térmico.

Por último, el proceso del ácido ortofosfórico por el método del ácido clorhídrico puede adquirir creciente importancia si se consigue dar viabilidad económica a la descomposición del cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para regenerar el ácido clorhídrico.

#### 2.2.2.- PROCESO " DOW CHEMICAL COMPANY ".

La Dow Chemical Company tiene un proceso algo similar al proceso I.M.I., sin embargo emplea como solvente un fosfato de trialquilo (preferiblemente fosfato de tributilo); aunque el fosfato de trialquilo tiene un precio mayor que los alcoholes empleados en el proceso I.M.I. y ellos pueden descomponerse bajo condiciones ácidas, la recuperación del solvente es más simple de separar y recircular para una posterior extracción.

El proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: la roca fosfórica se acidula con ácido clorhídrico acuoso y el ácido ortofosfórico resultante se extrae con fosfato de trialquilo, la extracción del ácido fosfórico del extracto se logra empleando agua.

Para la acidulación de la roca fosfórica se emplea HCl - 7 M. En concentraciones menores de alrededor de 4 molar no es conveniente debido a que se tiene una extracción pobre del ácido ortofosfórico con el solvente. Un ácido clorhídrico de concentración -

mayor, alrededor de 8 molar, no es deseable debido a que se forma clorofosfato de calcio.

Puede emplearse cualquier tipo de roca fosfórica. El tiempo de digestión varía de 5 a 60 minutos. Puede emplearse un tiempo de digestión mayor pero no es conveniente debido a que muchas impurezas presentes pueden disolverse.

Para la recuperación del ácido ortofosfórico de la mezcla de reacción acuosa, se emplea como solvente fosfato de tributilo. Sin embargo, también puede emplearse etil propil butil fosfato, trietil fosfato, tripentilfosfato, trihexil fosfato, trioctil fosfato, etil dioctil fosfato, y similares. La extracción puede llevarse a cabo en un sistema múltiple mezclador-acentador ó en extractores a contracorriente, a temperaturas de alrededor de 50° a 77°F ó menores por un período de alrededor de 5 a 1 minutos. La relación de solvente orgánico a mezcla de reacción acuosa se prefiere que sea de 3:1 .

El ácido ortofosfórico se separa del extracto orgánico empleando agua desmineralizada, en una etapa múltiple a contracorriente. El tiempo de extracción puede variar de 5 a 10 minutos. La temperatura se prefiere que sea de 140 a 212°F. La relación de fases de agua a extracto no es crítica, aunque para alcanzar la máxima concentración del ácido ortofosfórico como producto es preferible que se emplee la mínima cantidad de agua necesaria para una extracción completa del ácido ortofosfórico de la fase orgánica.

El ácido ortofosfórico que se obtiene es de una alta pureza encontrándose substancialmente libre de flúor y conteniendo únicamente una pequeña cantidad de cloruro de calcio como principal impureza.

### 2.3.- ACIDULACION CON ACIDO NITRICO.

Económicamente este proceso es competitivo con el proceso convencional de acidulación con ácido sulfúrico, cuando se une a una planta que produce compuestos nitrogenados y amoníaco.

El proceso básico se puede separar en cuatro partes:

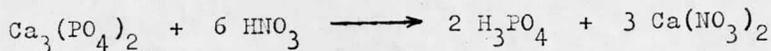
- a).- Acidulación de la roca, con eliminación del flúor.
- b).- Eliminación del nitrato de calcio por cristalización.
- c).- Eliminación del calcio y nitrato residuales y la concentración del producto.
- d).- Conversión del nitrato de calcio tetrahidratado en un fertilizante nitrogenado que se pueda vender, generalmente nitrato de amonio.

La producción de ácido ortofosfórico con ácido nítrico está basada en los siguientes conceptos:

- 1o.- El flúor de la roca se debe eliminar en las primeras etapas del proceso por algún medio que no produzca contaminación del ácido ortofosfórico final.
- 2o.- El nitrato de calcio tetrahidratado deberá eliminarse por cristalización, observando las condiciones óptimas del proceso; esto es necesario para mantener el ácido sulfúrico requerido para la eliminación del calcio residual en un mínimo absoluto.
- 3o.- El nitrato residual deberá eliminarse evitando una temperatura alta de destilación del ácido ortofosfórico y nítrico contaminados con compuestos de flúor, para evitar la corrosión.
- 4o.- El nitrato de calcio tetrahidratado debe convertirse económicamente a nitrato de amonio y separarlo del carbonato de calcio con el fin de obtener un fertilizante con un contenido alto de nitrógeno.

La acidulación consiste en mezclar roca fosfórica con ácido nítrico de concentración de 40 a 70 %, precalentado, con un exceso que puede ir de 10 a 100 % basado en el contenido de óxido de calcio de la roca. El ácido nítrico se calienta por contacto contracorriente con la salida del reactor. El calor de reacción aumenta la temperatura de la mezcla hasta el punto de ebullición para una operación autosuficiente.

Las reacciones que toman lugar son muchas y muy variadas, sin embargo la principal es la siguiente:



Las reacciones adicionales son la disolución de los fosfatos de fierro y aluminio para producir nitratos de fierro y aluminio y ácido ortofosfórico. El fluoruro de calcio con el ácido nítrico y la sílice forma ácido fluorosilícico, el cuál se descompone a alta temperatura dando tetrafluoruro de silicio y fluoruro de hidrógeno.

Para obtener una reacción completa del flúor, se agrega una pequeña cantidad de sílice finamente molido. Además, también se agrega aire a la cámara de reacción. El aire reduce grandemente la tendencia a la formación de espuma en el líquido, especialmente si se emplea roca fosfórica sin calcinar. Además, el oxígeno del aire sirve como agente oxidante para convertir los productos de descomposición del ácido nítrico a óxido de nitrógeno que se puede recuperar más fácilmente. Una pequeña cantidad de descomposición del ácido nítrico y el bióxido de nitrógeno formado se reabsorbe rápidamente por el carbonato de sodio en la sección de eliminación del flúor.

Además, el aire actúa para arrastrar los gases y ayuda en la liberación del tetrafluoruro de silicio. Debido a que la mezcla acidulada se encuentra en su punto de ebullición, se despresen--

den cantidades considerables de agua, vapores de ácido nítrico y vapores de tetrafluoruro de silicio, los cuáles se hacen pasar por un absorbedor en donde el ácido nítrico y el vapor de agua se condensan totalmente y el tetrafluoruro de silicio se absorbe.

El ácido nítrico condensado, el ácido nítrico formado en la reacción de tetrafluoruro de silicio, y el ácido nítrico formado por la reacción del dióxido de nitrógeno con carbonato de sodio se recuperan recirculando parte del líquido de la sección absorbedora al evaporador. En la sección absorbedora, la mezcla de ácido nítrico y agua a una concentración de aproximadamente 20 a 30 %, se evapora y se condensa enviándose posteriormente al reactor ó a la sección de nitrato de amonio. La cantidad de ácido nítrico recirculado dependerá del ácido nítrico que se agregue para la acidulación de la roca.

Aparece en la figura 4.4, el diagrama de flujo de una planta para la producción de ácido ortofosfórico a partir de roca fosfórica y ácido nítrico, empleando el nitrato de calcio en la producción de nitrato de amonio.

La cristalización del nitrato de calcio toma lugar en dos ó tres cristalizadores, después de que se ha enfriado el ácido ortofosfórico que lo contiene. La alimentación entra en contacto con una pequeña cantidad de núcleos de cristales en la gran masa de líquido sobreenfriado. De esta forma los cristales grandes precipitan y se pueden separar por medio de centrifugación. Es conveniente operar con dos cristalizadores; en el primero se elimina aproximadamente el 60 % del nitrato de calcio tetrahidratado presente en el ácido ortofosfórico, en la segunda etapa se elimina aproximadamente 35 %. Normalmente queda un 5 % de nitrato de calcio como residuo.

El nitrato de calcio tetrahidratado se lava con ácido ní

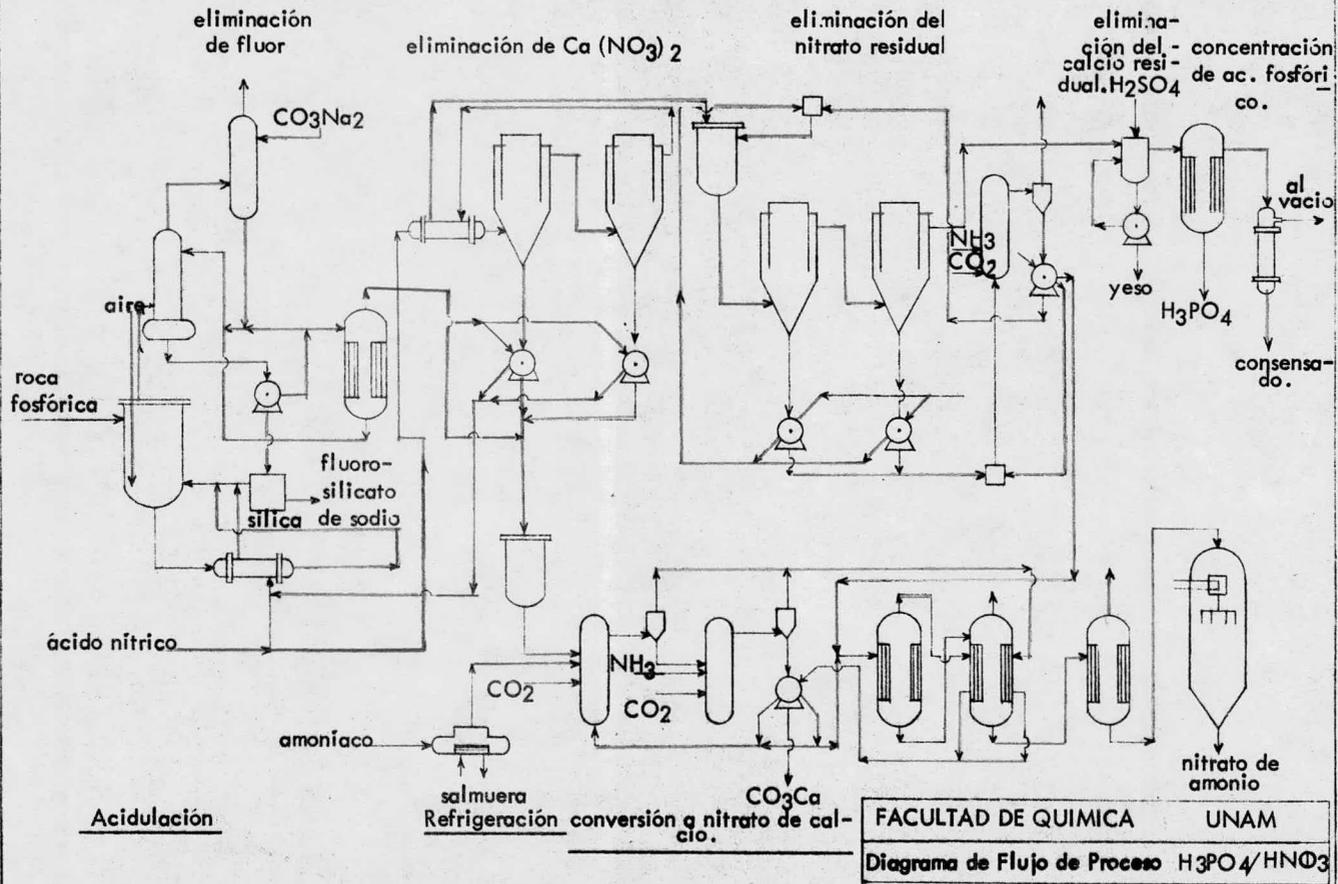


FIGURA 4.4

trico limpio para recuperar el contenido de fosfato, éste ácido nítrico se recircula al reactor y los componentes de la roca no disueltos permanecen en los cristales de nitrato de calcio. El enfriamiento inicial se logra por contacto del ácido que sale del segundo cristalizador con el ácido de alimentación para la acidulación en el reactor, enfriando por lo tanto la corriente de alimentación.

Esta corriente se alimenta a la sección de eliminación del nitrato residual, en donde el nitrato de calcio presente en el ácido ortofosfórico se hace reaccionar con una suspensión acuosa de carbonato de bario, formando nitrato de bario y carbonato de calcio. El nitrato de bario es insoluble en ácido concentrado, se ha encontrado que a un pH menor de 2 el fosfato de bario no precipita, sin embargo con una adición estequiométrica de bario se efectúa la precipitación casi completa del nitrato.

El nitrato de bario, que es aproximadamente del 98 al 99 % del nitrato que se encontraba presente en el ácido ortofosfórico, se envía a una sección de conversión en donde el nitrato de bario reacciona con amoníaco, y dióxido de carbono bajo presión, para formar nitrato de amonio y carbonato de bario; éste último es insoluble en el licor de nitrato de amonio. El carbonato de bario se filtra y se lava para regresarlo al recipiente de reacción. El nitrato de amonio se concentra posteriormente con el obtenido de la conversión del nitrato de calcio.

El producto, que contiene ácido ortofosfórico, fosfato de calcio y agua, se alimenta a una sección para eliminar el calcio por medio de la adición de una cantidad mínima de ácido sulfúrico, para la formación del sulfato de calcio que se puede separar por filtración.

El ácido ortofosfórico después de la eliminación del cal

cio tiene una concentración de 27 a 35 % de  $P_2O_5$ . Posteriormente se concentra hasta 54 % de  $P_2O_5$  en un evaporador de película.

El nitrato de calcio tetrahidratado se disuelve con amoníaco y se alimenta junto con una corriente de recirculación de nitrato de amonio, a un reactor vertical agitado. Se agrega amoníaco y dióxido de carbono, se disminuye la presión para evaporar el agua. La corriente de nitratos, carbonato de calcio, y agua se filtran a través de un filtro a presión. El carbonato de calcio se lava a contracorriente para eliminar el nitrato de amonio.

Se ha encontrado que para obtener un carbonato de calcio filtrable, aproximadamente la mitad de la corriente del filtro se recircula al reactor, para diluir el carbonato de calcio producto de la reacción. Se diluye hasta el punto en que pueda ser filtrado fácilmente con los tamaños de partícula, lo suficientemente grandes para permitir un lavado a contracorriente efectivo.

La evaporación de doble efecto, empleando el vapor extraído del reactor agitado, convierte al nitrato de amonio en una concentración de 83 % ó mayor.

## C A P I T U L O   V

### U S O S   Y   A P L I C A C I O N E S

- A. EN LA FABRICACION DE FERTILIZANTES
- B. EN LA FABRICACION DE FOSFATOS
- C. RESISTENCIA A LA FLAMA Y AL CALOR
- D. EN REFRACTARIOS
- E. EN EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS
- F. EN SINTESIS ORGANICA Y DEL PETROLEO
- G. MISCELANEOS

## U S O S Y A P L I C A C I O N E S

### A. EN LA FABRICACION DE FERTILIZANTES.

El principal uso industrial del ácido ortofosfórico es - la manufactura de materias primas para la fabricación de ferti--zantes, siendo las principales: fosfatos de amonio y superfosfatos dobles y triples.

Algunos de los fertilizantes de baja concentración pue--den obtenerse del ácido procedente del proceso húmedo, pero en és--te caso se requiere una purificación costosa del ácido utilizado,- lo que no ocurre cuando se emplea ácido ortofosfórico obtenido por medio de la acidulación con ácido clorhídrico.

En la actualidad el 80 % de la fabricación del  $H_3PO_4$  se--emplea en la manufactura de:

- a).- Acido superfosfórico cuya concentración de  $P_2O_5$  es superior - al 72 %.
- b).- Superfosfato concentrado que contiene del 54 al 55 % de  $P_2O_5$ .
- c).- Fosfato diamónico que contiene 75 % de nutrientes.
- d).- Fertilizante líquido claro 11-37-0
- e).- Polifosfato amónico 15-60-0

Todos son fertilizantes concentrados y pueden producirse a partir del ácido ortofosfórico obtenido por vía húmeda, existien--do las ventajas ya citadas si se utiliza el  $H_3PO_4$  obtenido con HCl.

### FERTILIZANTES LIQUIDOS Y CONCENTRADOS.

Una de las principales desventajas de los fertilizantes--compuestos líquidos es la concentración relativamente baja de ele--mentos nutrientes. Una manera de aumentarla consiste en emplear á--cido ortofosfórico con más del 70 % de  $P_2O_5$ , y esto sólo es posi--ble a partir del método de acidulación con HCl.

Existe una gran tendencia a producir fertilizantes fosfados, teniendo como materia prima fosfatos potásicos, como el fosfato monopotásico y el fosfato monoamónico. Estos fosfatos potásicos obtenidos a partir del ácido ortofosfórico del método de acidulación con HCl tienen una gran importancia para fabricantes de abonos, por ser de alta concentración, completamente solubles en agua, virtualmente exentos de lastre alguno y adecuados para toda clase de cultivos en suelos de cualquier tipo.

#### B. EN LA FABRICACION DE FOSFATOS.

Otro de los principales usos del ácido ortofosfórico es en la obtención de fosfatos; los cuáles tienen una gran variedad de usos en la industria. La mayoría del ácido que no se emplea en la fabricación de fertilizantes, ya sean sólidos ó líquidos, se emplea para obtener sales de fosfatos que se obtienen a partir de otras sales cristalinas. Los principales son: el de sodio y el de potasio; los más importantes son: fosfato de potasio, fosfato disódico, fosfato ácido de potasio, fosfato diácido de potasio, fosfato diácido de sodio, fosfato ácido de sodio, fosfato de sodio hidratado con sosa, tripolifosfato de sodio, pirofosfato tetrasódico, pirofosfato ácido de sodio y pirofosfato tetrapotásico.

#### APLICACIONES DE LOS FOSFATOS.

##### a).- FOSFATOS EN JABONES Y DETERGENTES.

Los detergentes fabricados con fosfatos muestran un mayor poder detergente que el promedio de los detergentes constituidos por detergente y constructor cuando se usan solos.

Los fosfatos incrementan la eficiencia de los compuestos de lavado en la siguiente forma:

1.- Por el efecto sinérgico con el jabón y los detergentes sintéticos.

- 2.- Por el ablandamiento del agua.
- 3.- por emulsificación de aceites y grasas.
- 4.- Peptización de partículas orgánicas.
- 5.- Acción amortiguadora de control de pH (buffer).
- 6.- Contribución a la alcalinidad disponible.

A continuación aparecen algunas de las aplicaciones de los fosfatos en los detergentes y jabones, y como contribuye a cada una de ellas:

1. Productos para el hogar.

Detergentes sólidos y líquidos, blanqueadores, polvos limpiadores, artículos de tocador. El fosfato actúa como constructor -- del detergente, ablandador del agua y tiene un efecto de amortiguación en el pH.

2. Productos industriales.

En la industria también se emplean detergentes, pero éstos difieren de los productos del hogar en que las superficies por -- limpiar son de otro tipo y mayores; los problemas de la suciedad son diferentes. Las principales aplicaciones son: en el tratamiento de metales para obtener una superficie limpia antes de un tratamiento posterior, como podría ser pintura; en saneamiento industrial para evitar contaminaciones.

b).- FOSFATOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA.

Las principales funciones que tienen los fosfatos en la industria alimenticia son:

- 1.- Control del pH produciendo una acción amortiguadora.
- 2.- Como acidulante para impartir un sabor ácido ó para darle acidez a las reacciones producidas.
- 3.- Como emulsificante, coagulante ó peptizante en el proceso de -- productos alimenticios.
- 4.- Para problemas de iones complejos tales como el fierro, los --

cuáles catalizan el desarrollo de lo rancio y el desarrollo de color en los productos.

Las principales aplicaciones son: en la fabricación de queso, leche evaporada, leches malteadas en polvo, en los productos para hornear, mezclas de pasteles, buñuelos, masas que necesitan fermentación ácida, cereales, procesamiento de frutas y vegetales, preparación de carnes frías, productos empacados de pescado, budines instantáneos, jaleas, gelatinas, mermeladas, bebidas suaves, condimentos de ensaladas, aceites y grasas vegetales, etc.

#### C. RESISTENCIA A LA FLAMA Y AL CALOR.

La estabilidad a altas temperaturas y las características ácidas, hacen al ácido ortofosfórico una sustancia útil como inhibidor al fuego, resistente a la flama e incandescencia. En estas aplicaciones el ácido fosfórico a altas temperaturas cataliza la combustión, retardando la propagación de la flama al producir cantidades menores de sustancias volátiles ó productos fácilmente combustibles.

##### a).- FIBRAS DE CELULOSA RESISTENTES A LA FLAMA.

Entre los productos más durables retardadores al fuego para tratamiento de textiles, las mezclas de ácido ortofosfórico y urea han probado ser muy efectivas en impartir resistencia contra la flama y altas temperaturas. Aunque la urea sola tiene poco valor como agente resistente a la flama y el ácido fosfórico no se puede emplear por sí sólo debido a su acción deterioradora sobre las fibras de celulosa, mezclas de éstos compuestos han probado ser adecuadas para impregnar textiles.

##### b).- PLASTICOS RETARDADORES AL FUEGO.

Las reacciones ocurren entre el ácido ortofosfórico y un

polihidróxifenol, tal como un resorcinol, para formar resinas alternadas fosfato fenólicas las cuáles se cree que tienen una estabilidad térmica tal, mayor que las fenólicas disponibles. Esta aplicación es de interés en la fabricación de cubiertas de frenos, embragues, materiales de aislamiento, y otros materiales que requieren una estabilidad térmica alta, combinada con rigidez.

#### D. EN REFRACTARIOS.

El ácido ortofosfórico, obtenido del horno eléctrico, es un excelente agente de unión para productos refractarios de alta alúmina. Debido a la naturaleza de la reacción entre el ácido fosfórico y los óxidos de aluminio en los refractarios se ha puesto especial atención y por lo tanto ha sido tema de estudio. La unión se forma por reacción del ácido con la alúmina en el agregado del refractario, dando un cemento de fosfato de aluminio. Estos refractarios tienen gran resistencia abrasiva lo cuál los hace útiles en ramificaciones hidráulicas y también para el recubrimiento de unidades catalíticas en el cracking del aceite.

El ácido ortofosfórico también se puede emplear en otros refractarios a base de magnesio, circonio y carbón.

#### E. EN EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS.

##### a).- ANODIZACION DEL ALUMINIO ANTES DE LA GALVANOPLASTIA.

Cuando el aluminio es anodizado en un baño de ácido ortofosfórico, en vez de un baño de ácido sulfúrico que comunmente se emplea, se forma una cubierta de óxido poroso, siendo los poros de un diámetro relativamente grande. Esto es una ventaja cuando el metal se va a galvanizar.

##### b).- ABRILLANTAMIENTO DEL ALUMINIO.

Los baños con ácido ortofosfórico y nítrico se emplean -

para pulir al aluminio antes de anodizarlo, por fabricantes y extrusores. El reactivo pulidor químico ataca selectivamente las protuberancias de la superficie del metal, dando como efecto una superficie nivelada.

c).- ABRILLANTAMIENTO QUIMICO DE COBRE Y BRONCE.

El ácido ortofosfórico se emplea en una extensión limitada en el abrillantamiento químico de cobre y bronce en la fabricación de productos metálicos. Los baños conteniendo ácido sulfúrico y nítrico y pequeñas cantidades de clorhídrico son más ampliamente usados para éste propósito. Sin embargo, se obtienen mejores abrillantamientos con los baños de ácido fosfórico.

d).- LIMPIEZA DE CALENTADORES.

Los calentadores se pueden limpiar con ácido ortofosfórico para eliminar el aceite, grasas ó incrustaciones de carbonatos. Cuando se emplea un inhibidor el sistema se puede hervir a presión atmosférica libre de vapores corrosivos que ataquen al metal del evaporador. La superficie del calentador no únicamente se limpia sino que también adquieren por medio de la fosfatización una pequeña resistencia.

e).- PULIDO ELECTROLITICO DE ACERO INOXIDABLE.

El pulido electrolítico abrillanta al metal por un ataque corrosivo selectivo sobre protuberancias de la superficie. El metal funge como ánodo en un baño de ácido ortofosfórico ó una mezcla de ácido ortofosfórico y sulfúrico, el cuál puede también contener aditivos orgánicos tales como anilinas ó morfolina. El acero inoxidable, cromo-níquel, de la serie 300, son más fácil de pulir y dan un grado de abrillantamiento mayor que las aleaciones inoxidables de cromo (serie 400). Las formulaciones para el abrillantamiento de acero al cromo incluyen mezclas de ácido sulfúrico y cí-

trico y soluciones de ácido fosfórico y butanol.

f).- MOLIENDA ELECTROQUIMICA DE ACERO INOXIDABLE.

Mezclas de ácidos fosfórico, nítrico y clorhídrico se emplean en la molienda electroquímica de las partes de acero inoxidable. El ánodo es fabricado de acero en un baño ácido altamente corrosivo.

g).- UNA CUBIERTA DE ESMALTADO.

Una técnica de limpieza del acero con ácido ortofosfórico ha sido desarrollada y permite la eliminación de la capa azulada, evitando así un astillamiento de la capa de esmalte vítreo --- blanco sobre el metal base. Una sola cubierta de esmalte de los refrigeradores y estufas dará un costo de manufactura menor y una mayor continuidad en la producción.

h).- CONSERVACION DEL ACERO.

Las láminas de acero se desincrustan ó conservan antes - del enrollamiento, por un tratamiento ácido para disolver la in---crustación de óxidos. El ácido ortofosfórico es un buen agente conservador, cubre con una película delgada de fosfato. Esto es útil - en algunos casos cuando se requiere una resistencia al herrumbe, - pero se considera poco satisfactorio si el acero se va a galvani--zar después de la conservación. La velocidad de conservación puede ser más lenta con ácido ortofosfórico que con otras soluciones ácidas y se requiere calentamiento para obtener una velocidad de conservación satisfactoria.

Nuevos desarrollos en las resinas intercambiadoras de iones pueden hacer estas técnicas más económicas y practicables para conservar el acero con ácido fosfórico y entonces regenerar al ácido pasando el licor a través del lecho intercambiador de iones. Este se puede reactivar tratandolo con ácido sulfúrico. El licor de-

desperdicio de la conservación origina problemas y también debe re  
ducirse con ácido ortofosfórico.

#### F. EN SINTESIS ORGANICAS Y DEL PETROLEO

##### CATALIZADOR EN POLIMERIZACION Y EN SINTESIS ORGANICA Y DEL PE-- TROLEO.

El ácido ortofosfórico concentrado tiene propiedades ca-  
talíticas y es un poderoso deshidratante, aún cuando su naturaleza  
química es débil. No reacciona en forma violenta con muchos com---  
puestos orgánicos, por esta razón se emplea como catalizador en --  
síntesis, ya que frecuentemente conduce a menos reacciones y se ob-  
tiene un rendimiento mayor de los productos deseados que cuando se  
emplean otros agentes, tal como ácido sulfúrico ó fluoruro de hi--  
drógeno. El ácido fosfórico se utiliza en ciclizaciones, acilacio-  
nes, esterificaciones, alcoxilaciones, y espumas de poliuretano. -  
Alcoholes sintéticos, productos del petróleo, y polímeros alifáti-  
cos se fabrican comercialmente empleando ácido ortofosfórico como-  
catalizador.

##### a).- CICLIZACION.

La ciclización es importante principalmente en las indus-  
trias farmacéuticas y de colorantes, en donde se emplean cantida--  
des considerables de  $H_3PO_4$  de 105 a 115 % (ácido polifosfórico). -  
Un ejemplo típico es la conversión de lactonas a ciclopentanonas.-  
El rendimiento de ésta reacción con  $P_2O_5$  es de 20 a 50 %; el rendi-  
miento con ácido polifosfórico es de 90 a 97 %.

##### b).- ACILACION.

La acilación de compuestos aromáticos se presenta fácil-  
mente en la presencia de ácido polifosfórico. Es especialmente ú--  
til en la acilación ácida de sistemas sensitivos tales como éteres  
de aril alquilo. Un ejemplo típico sería la reacción del éter tri-

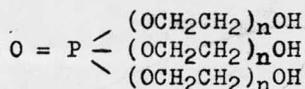
metil pirogalol con anhídrido acético, que en la presencia de ácido fosfórico (de 105-115 %) a 45°C se obtiene 2,3,4-trimetoxi-acetofenona, con un rendimiento de 93 %.

c).- ESTERIFICACION.

Son reacciones de un ácido polibásico con un anhídrido - que reacciona con agua reteniéndola. Los ésteres obtenidos son mezclas de mono y difosfatos y a menos que se purifiquen contienen algo de ácido ortofosfórico. No obstante del hecho de que no se tienen compuestos puros hay muchos usos comerciales para estos productos, por ejemplo se puede citar la preparación de sustancias tensoactivas y poliuretanos a base de fósforo.

d).- ALCOXILACION.

Es un caso especial relacionado con la esterificación, - en donde el ácido fosfórico concentrado reacciona con óxido de etileno ú homólogos mayores para producir triésteres del tipo:



Dicha reacción procede con  $P_2O_5$  ó con ácido polifosfórico. Los productos resultantes se emplean como lubricantes, aditivos para aceites, tensoactivos, etc.. Se hace mención de esto debido a que es una técnica útil para neutralizar la acidez libre indeseable en algunos de los ésteres obtenidos como producto, especialmente polioles fosforilados.

e).- FABRICACION DE ETANOL SINTETICO POR HIDRATAACION CATALITICA DE ETILENO.

Se ha desarrollado un proceso por la Shell Oil Company - para la fabricación de alcohol etílico empleando ácido ortofosfórico como catalizador, impregnado sobre un lecho sólido inerte, tal como celita ó tierra de diatomáceas. El ácido ortofosfórico emplea

do es de 75-85 %.

La Union Oil Company of California y Eastman Kodak Corporation tienen patentes sobre el empleo de ácido ortofosfórico como catalizador en la fabricación de alcoholes sintéticos a partir del etileno.

f).- POLIMERIZACION DE OLEFINAS EN HIDROCARBUROS COMBUSTIBLES - LIQUIDOS Y DETERGENTES INTERMEDIOS.

La gasolina "poli gas" se obtiene por polimerización de olefinas empleando ácido ortofosfórico como catalizador soportado en un lecho sólido. El ácido fosfórico como catalizador también se emplea para fabricar cumeno y tetrámero de propileno, un intermedio de detergentes.

g).- DIVERSAS SINTESIS CATALITICAS.

- Un proceso catalítico emplea ácido ortofosfórico y trifluoruro de boro para polimerizar hidrocarburos olefinicos con 5 a 9 átomos de carbono, obteniendo hidrocarburos de un peso molecular mayor teniendo de 13 a 16 átomos de carbono para emplearse en detergentes.

- Un catalizador de ácido ortofosfórico y fosfato de bismuta se emplea en la deshidrogenación del n-butileno e iso-amileno para obtener butadieno e isopreno.

- Síntesis de mercaptanos empleando ácido ortofosfórico como catalizador, ha sido descrito en la patente U.S.P. 2,950,323 atribuida a Pennsalt Chemicals Corporation (1960).

- La patente U.S.P. 2,579,433 describe un catalizador de polimerización a base de ácido ortofosfórico y cuarzo. El proceso usa un reactor empacado con cuarzo (mallas 10 y 20) el cuál se satura con ácido fosfórico al 85 %.

## G. MISCELANEOS.

### a).- LIXIVIACION ACIDA DE LAS ARCILLAS DEL PAPEL.

El caolín de Georgia se emplea ampliamente como un pigmento para las cubiertas de papel. Una cubierta de papel pigmentada aumenta la brillantez y se puede obtener por calcinación de la arcilla y lixiviación de la misma con ácido ortofosfórico de horno ó una mezcla de los ácidos fosfórico y sulfúrico para disolver la alúmina como fosfato ó sulfato de aluminio, lixiviando después un residuo de sílice, se neutraliza con sal, la cuál formará un precipitado insoluble. El fosfato ó sulfato de calcio resultantes se emplean como el pigmento del papel. El residuo de sílice también se puede emplear como blanqueador ácido, catalizador y llenador para la adición a la pulpa del papel.

### b).- ESTABILIZACION DE LA TIERRA.

El ácido ortofosfórico reacciona con los suelos que contienen arcilla, para producir, a temperatura ambiente, una masa unida resistente a los efectos destructivos del agua. El suelo tratado y compactado es adecuado para emplearse como subsuelo en la construcción de carreteras.

### c).- MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES FISICAS DE GRASAS LUBRICANTES.

Una patente asignada a ESSO recomienda el uso de 2 a 10% en peso de ácido ortofosfórico de 85 % en las grasas lubricantes. Un alto punto de goteo y una carga extraordinaria son propiedades atribuidas a esta fórmula grasa.

### d).- REFINACION DE AZUCAR.

En la refinación del azúcar cruda, las impurezas se eliminan en una etapa del proceso llamada "defecación". El licor de azúcar calentado se trata con ácido ortofosfórico y cal en un tan-

que largo poco profundo, en la presencia de aire, introducido por el fondo del tanque. El precipitado del fosfato de calcio, junto con los insolubles y precipitados que no son azúcares, se arrastra a la superficie para formar una espuma que se separa mecánicamente. El contenido de azúcar de la espuma se recupera por filtración.

e).- OPERACIONES MICROBIOLÓGICAS.

El ácido ortofosfórico y las sales de fosfato se emplean como nutrientes y agentes amortiguadores en operaciones microbiológicas tales como la producción de hígado y antibióticos.

f).- OTROS USOS.

- Como acondicionamiento de los barros de perforación de los pozos petroleros, manteniendo los lodos de alta densidad a una viscosidad mínima para que se puedan bombear fácilmente.

- En la fabricación de cementos, ya que promueve la dispersión de los polvos, la tierra caliza y la pizarra, en el procesamiento húmedo anterior al secado de horno.

- En las pinturas se emplea para dar una mayor humidificación y una mayor dispersión de los pigmentos de los productos finales.

- Para el control de la resina en la formación de pulpa de la madera.

- En el mejoramiento del terminado de cuerdas y amarres.

- En la coagulación de la goma de latex.

- En la fabricación de vidrio opaco.

- En la preparación de cementos dentales.

- En la purificación del peróxido de hidrógeno.

## C A P I T U L O   V I

### M E R C A D O   N A C I O N A L

- A. MERCADO EN MEXICO.
- B. NORMAS Y ESPECIFICACIONES.
- C. EXPORTACIONES
- D. IMPORTACIONES.
- E. SITUACION LEGAL.
- F. INDUSTRIAS CONSUMIDORAS.

## M E R C A D O   N A C I O N A L

### A. MERCADO EN MEXICO.

#### CRECE LA IMPORTANCIA DEL ACIDO ORTOFOSFORICO PARA MEXICO.

Dentro de la amplia gama de productos químicos mexicanos, algunos se toman en cuenta como estratégicos para el comercio exterior, debido a la importancia que los mismos han alcanzado dentro de las exportaciones de México.

El ácido fosfórico es, sin duda, uno de los productos químicos considerados básicos dentro del desarrollo de México. Para darnos una idea de la importancia que tiene éste ácido para México, se presentan las exportaciones hechas en los últimos años: Para 1971 se exportaron 114 millones de pesos aproximadamente; en 1972 la cifra se elevó, aproximadamente, a 158 millones de pesos; en 1973 subió al nivel aproximado de 296 millones de pesos; y para 1974 alcanzó la cifra de 722.5 millones de pesos exportados; en 1975 fueron 410.8 millones de pesos los exportados; y para 1976 se exportaron 255.1 millones de pesos.

Los principales clientes de ácido ortofosfórico en 1976 fueron: Bélgica-Luxemburgo, India, República Federal Alemana, Estados Unidos de Norteamérica, y Guatemala.

Debido al incremento de capacidad instalada que ha habido en México en los últimos años para la manufactura de éste importante producto químico, México ha podido satisfacer su propia demanda y no solamente vender más a los mencionados países, sino diversificar sus mercados, principalmente a Centro y Sudamérica.

Las principales empresas nacionales productoras de  $H_3PO_4$  son:

- Fertilizantes Mexicanos, S.A.
- Hooker Mexicana, S.A.

- Industrias Quimicas de México, S.A.

- Industrias Resistol, S.A.

El ácido fosfórico conservó durante el año de 1978 su nivel de precios estables, cotizándose su precio en los mercados internacionales de la siguiente manera:

- Acido fosfórico, grado comercial y técnico

de 75 % en vagones tanque 100 lbs. .... 17.00 dólares

de 80 % en vagones tanque 100 lbs. .... 18.20 dólares

de 85 % en vagones tanque 6

tanques National Formulary 100 lbs. ...19.90-20.60 dls.

Nota: Los precios para el ácido fosfórico grado alimenticio son 2.00 dólares más que los precios para el grado técnico.

- Acido fosfórico, grado agricultura

de 52 - 54 % a.p.a. en vagones tanque 20 lbs... 3.20 dólares

super, con un mínimo de 70 % a.p.a. en vago-

nes tanque 20 lbs. .... 3.45 dólares

Es el momento para que los productores de ácido fosfórico aprovechen esta coyuntura que les brinda el mercado internacional, y mediante la exportación de éste producto logren mayores ventas, las cuáles lógicamente representarán mayores divisas para México.

#### B. NORMAS Y ESPECIFICACIONES.

El comercio expende el ácido fosfórico en soluciones centradas al 83-98 % (la corriente del 85 al 88 ó 90 %) de consistencia de jarabe; y sólo para usos farmacéuticos ó científicos se recurre al ácido puro, anhidro. El ácido puro, anhidro es extremadamente corrosivo y de manipulación peligrosa.

C. EXPORTACIONES.

Los datos de exportación del ácido ortofosfórico se obtienen de los Anuarios Estadísticos del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, realizados por la Secretaría de Industria y Comercio. En la tabla # 23 se muestran los datos de exportación de dicho ácido desde el año de 1965 hasta el de 1976 (éste año es el último del que se tiene registro en dicha Secretaría), anotándose costo, cantidad, y país al cuál se exporta.

Tabla # 23

<u>1965</u>		
País	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Uruguay	2 962	64 294
TOTAL.-	2 962	64 294

Kg B. = kilogramo bruto.

<u>1966</u>		
País	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Uruguay	3 950	85 725
TOTAL.-	3 950	85 725

<u>1967</u>		
País	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Chile	3 250	12 150
Uruguay	2 275	5 794
TOTAL.-	5 525	17 944

<u>1968</u>		
País	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Chile	27 950	57 863
Perú	58	375
TOTAL.-	28 008	58 238

1969

Pais	Cantidad (Kg B.)	Costo(\$)
E.U.A.	92	500
Guatemala	330	545
Brasil	606	437
Chile	6 550	13 031
Rep.Fed.Ale.	1 224	1 700
Países Bajos	31 182 580	16 785 391
TOTAL.-	31 191 382	16 801 604

1970

Pais	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Argentina	368	455
Australia	20 168 160	17 346 985
Brasil	59 124	30 554
Chile	61 751	224 125
E.U.A.	693 841	593 911
Israel	24	200
Países Bajos	113 813 888	64 922 389
TOTAL.-	134 797 156	83 118 619

1971

Pais	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Argentina	10 000	12 500
Brasil	39 132 766	34 136 951
Chile	117 392	351 765
El Salvador	5 100	19 890
E.U.A.	38 230 373	33 216 061
Guatemala	4 415 932	3 216 093
India	18 314 626	15 904 089
Países Bajos	40 759 864	26 652 521
Reino Unido	170	111
TOTAL.-	140 986 223	113 764 981

1972

Pais	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
Brasil	41 648 136	36 829 033
Colombia	2 977 911	2 573 877
Chile	58 671	213 972
E.U.A.	52 321 618	51 406 449

1972 (cont.)

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
Guatemala	11 527 940	9 170 307
India	34 250 213	28 012 935
Países Bajos	41 554 956	29 776 392
Uruguay	32 800	159 375
TOTAL.-	180 372 245	158 142 340

1973

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
Brasil	59 522 524	57 119 284
Chile	17 057	60 589
E.U.A.	54 057 892	67 178 102
Francia	33 966 862	31 260 476
Guatemala	7 065 530	5 754 641
India	82 802 574	97 259 604
Irán	12 369 605	13 756 528
Israel	162	132
Italia	100	125
Países Bajos	11 149 364	25 062 063
TOTAL.-	260 951 670	295 451 544

1974

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
Brasil	64 102 549	140 383 623
China	24 187	221 331
E.U.A.	75 250 493	222 210 187
Francia	97 970 339	221 554 018
Guatemala	581 290	2 102 787
India	58 947 289	135 648 723
Japón	43 920	401 868
Venezuela	30 800	198 000
TOTAL.-	296 950 867	722 520 537

1975

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
Brasil	39 141 721	118 404 357
Chile	5 500	48 992
E.U.A.	46 014 401	127 973 670
Francia	5 049 000	2 535 663

1975 (cont.)

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
Guatemala	5 769 250	17 921 102
India	34 588 092	120 244 215
Países Bajos	7 338 660	23 697 317
<b>TOTAL.-</b>	<b>137 906 624</b>	<b>410 825 316</b>

1976

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
Rep. Fed. Ale.	18 992 706	40 969 607
Bélgica-Luxemburgo	26 562 266	48 978 373
Brasil	76 560	549 840
Costa Rica	55	15 925
E.U.A.	14 766 070	55 781 491
Guatemala	10 554 901	25 119 217
India	20 152 118	62 599 490
Países Bajos	5 967 532	14 304 693
Reino Unido	2 461 624	6 755 386
<b>TOTAL.-</b>	<b>99 533 832</b>	<b>255 074 022</b>

De los principales países a los que exporta México, en 1976 Bélgica-luxemburgo ocuparon el primer lugar en las metas de exportación de ácido fosfórico; ya que más del 26.5 % de la cantidad total exportada fué efectuada a dicho país.

En la tabla # 24 se proporcionan los datos de exportación total año por año desde 1965 hasta 1976, anotándose costo y cantidad total:

Tabla # 24

Exportaciones anuales

<u>Año</u>	<u>Cantidad (Kg B.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
1965	2 962	64 294
1966	3 950	85 725
1967	5 525	17 944
1968	28 008	58 238
1969	31 191 382	16 801 604
1970	134 797 156	83 118 619

Tabla # 24 (cont.)

Año	Cantidad (Kg B.)	Costo (\$)
1971	140 986 223	113 764 981
1972	184 372 245	158 142 340
1973	260 951 670	295 451 544
1974	296 950 867	722 520 537
1975	137 906 624	410 825 316
1976	99 533 832	255 074 022

Se presenta la figura 6.1 en la que se puede apreciar -- más fácilmente la exportación del ácido fosfórico en los últimos años.

A partir de los datos presentados y por medio de la figura 6.1 se puede observar que la exportación de ácido ortofosfórico en nuestro país, comienza a tener una importancia notable a partir del año de 1969, ya que en los años anteriores la variación de acuerdo con dicho año, es casi despreciable. Asimismo se puede observar que en los años siguientes se tuvo un aumento considerable año con año hasta 1974. En los años 1975 y 1976 se nota un descenso en la cantidad exportada de ácido fosfórico, ocasionado esto -- por una disminución en la producción nacional del  $H_3PO_4$  en dichos años; sin embargo para 1977 la producción vuelve a aumentar, según se puede observar en los datos que presenta la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) en su Anuario de la Industria Química Mexicana del año de 1977; y que se presentan en la tabla # 25. (datos no oficiales parecen indicar que para 1978 el volumen de -- producción y de exportación se elevarán más, alcanzando niveles satisfactorios).

Se presenta también la figura 6.2, en la cuál se puede -- observar la producción y el consumo aparente del ácido fosfórico -- de 1970 a 1977.(obtenida de los datos presentados en la tabla # 25.

### EXPORTACION ANUAL

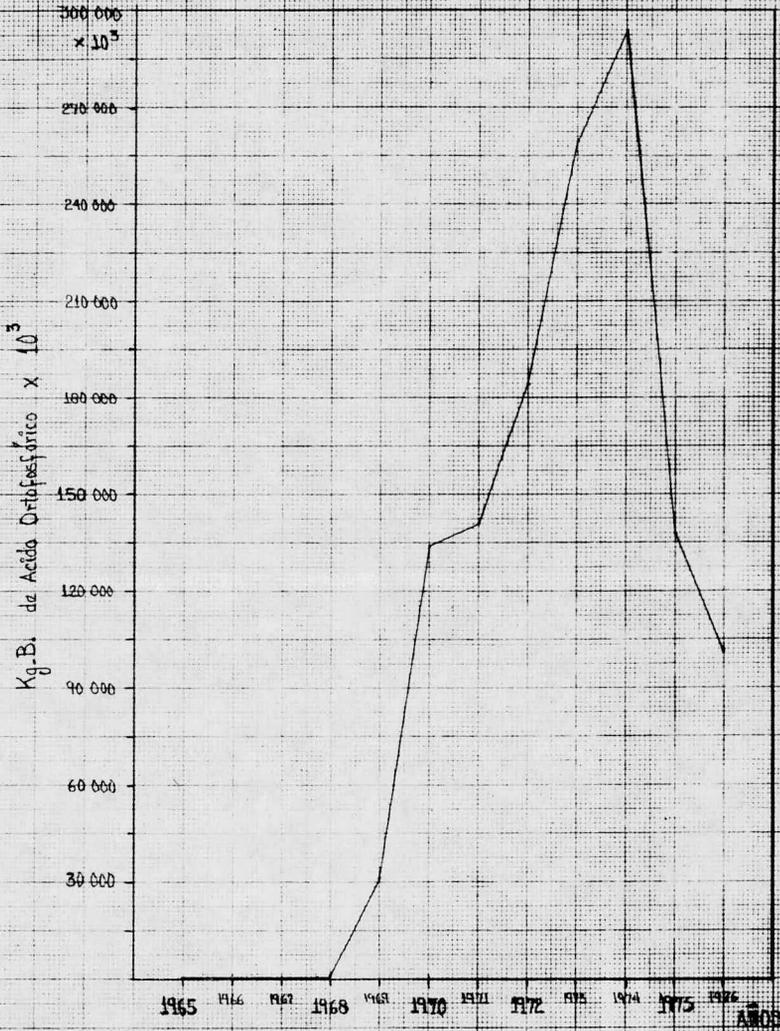


FIGURA 6.1

Tabla # 25

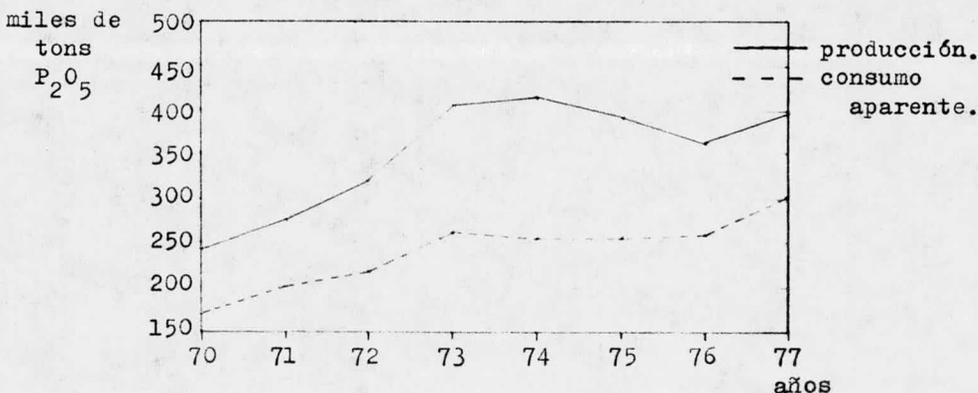
ACIDO FOSFORICO  
(miles de tons  $P_2O_5$ )

	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Producción .....	244.6	276.5	320.1	407.3	414.4	391.8
Importación .....	--	--	--	--	--	--
Exportación .....	73.2	76.5	100.1	141.7	161.2	137.9
Consumo aparente .....	171.4	200.0	220.1	265.6	253.2	253.9
Crecimiento C.A.% .....	7.8	16.7	10.0	20.6	4.6	0.3
Capacidad instalada ..	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	578.7

	1976	1977
Producción .....	362.8	392.0
Importación .....	--	--
Exportación .....	100.9	89.9
Consumo aparente .....	261.9	302.1
Crecimiento C.A.% .....	3.1	15.3
Capacidad instalada ...	610.7	610.7

Figura 6.2



En la tabla # 26 se muestran las compañías exportadoras de ácido ortofosfórico más importantes en el año de 1976, obtenidas del Banco de Datos del Instituto Mexicano del Comercio Exterior.

Tabla # 26

COMPAÑIAS EXPORTADORAS 1976

<u>Nombre ó Razón social</u>	<u>Domicilio</u>	<u>Población</u>	<u>Ent.</u>
Fertilizantes Fosfatados Mex.	Isla Pajaritos	Coatzacoalcos	Ver.
S.C. Johnson Son S.A. C.V.	140 Pte. 0717	México 16	D.F.
Fertilizantes Fosfatados Mex.	Reforma 0195	México 05	D.F.

D. IMPORTACIONES.

En los Anuarios Estadísticos del Comercio Exterior también se pueden obtener los datos de importación del ácido ortofosfórico, los cuáles se presentan en la tabla # 27 para los años de 1965 a 1976; indicándose país de procedencia, cantidad, y costo.

Tabla # 27

1965

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
E.U.A.	46 234	53 809
Rep. Fed. Ale.	52	940
TOTAL.-	46 286	54 749

Kg L. = kilogramo legal.

1966

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
E.U.A.	1 031	42 922
Rep. Fed. Ale.	121	1 411
TOTAL.-	1 152	44 333

1967

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo (\$)</u>
E.U.A.	101 847	91 047
Rep. Fed. Ale.	207	2 511
TOTAL.-	102 054	93 558

1968

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
Rep. Fed. Ale.	125	1 375
TOTAL.-	125	1 375

1969

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
E.U.A.	36 806	43 061
Rep. Fed. Ale.	1	63
TOTAL.-	36 807	43 124

1970

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
E.U.A.	9	100
TOTAL.-	9	100

1971

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
E.U.A.	5 928	35 783
TOTAL.-	5 928	35 783

1972

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
Perímetros libres	5 800	14 875
TOTAL.-	5 800	14 875

1973

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
E.U.A.	9 833	67 109
Imp. al interior	9 833	67 109
Perímetros libres	7 504	20 375
TOTAL.-	17 337	87 484

1974

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
E.U.A.	14 935	90 607
Imp. al interior	14 935	90 607
Perímetros libres	2 932	8 750
<b>TOTAL.-</b>	<b>17 867</b>	<b>99 357</b>

1975

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
Perímetros libres	2 222	11 250
<b>TOTAL.-</b>	<b>2 222</b>	<b>11 250</b>

1976

<u>País</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
Rep.Fed.Ale.	2 000	87 120
E.U.A.	13 019 899	30 850 207
Imp. al interior	13 021 899	30 937 327
Perímetros libres	5 300	25 000
<b>TOTAL.-</b>	<b>13 027 199</b>	<b>30 962 327</b>

Los costos de importación que se encuentran anotados, se refieren al costo en la frontera; es decir, sin impuestos, como si el producto se encontrara fuera del país. El valor de éstas importaciones incluye el precio del producto, fletes marítimos y seguro. Para saber el precio del producto en plaza, habría que agregarle - los fletes dentro del país y los impuestos de importación cuando - así lo requiera.

Los impuestos se cargan cuando el producto que se importa, proviene de países que no pertenecen a la ALALC (Asociación Latino-Americana de Libre Comercio). Los países que pertenecen a la ALALC son :

Argentina	Colombia	México	Uruguay
Bolivia	Chile	Paraguay	Venezuela.
Brasil	Ecuador	Perú	

De los datos presentados de importación, se puede observar que los únicos países que importan ácido fosfórico a México, son E.U.A. y la República Federal Alemana, los cuáles no pertenecen a la ALALC, por lo que, a los precios de importación dados, se les debe agregar también el impuesto de importación.

En la tabla # 28 se proporcionan los datos de importación anual, desde el año de 1965 hasta el de 1976, anotándose costo y cantidad total.

Tabla # 28  
Importaciones Anuales.

<u>Año</u>	<u>Cantidad (Kg L.)</u>	<u>Costo(\$)</u>
1965	46 286	54 749
1966	1 152	44 333
1967	102 054	93 558
1968	125	1 375
1969	36 807	43 124
1970	9	100
1971	5 928	35 783
1972	5 800	14 875
1973	17 337	87 484
1974	17 867	99 357
1975	2 222	11 250
1976	13 027 199	30 962 327

Para poder apreciar más fácilmente la importación del ácido ortofosfórico en nuestro país en los últimos años, se presenta la figura 6.3 .

De la figura 6.3 se puede observar que las importaciones de ácido ortofosfórico se mantuvieron, hasta 1975, dentro de límites restringidos. Para 1976 se puede notar un gran aumento en la cantidad de  $H_3PO_4$  importado, ésto fué ocasionado por los problemas de producción que se tuvieron durante ese año de 1976.

(Sin embargo, datos no oficiales para 1977 y 1978 nos muestran --

### IMPORTACION ANUAL

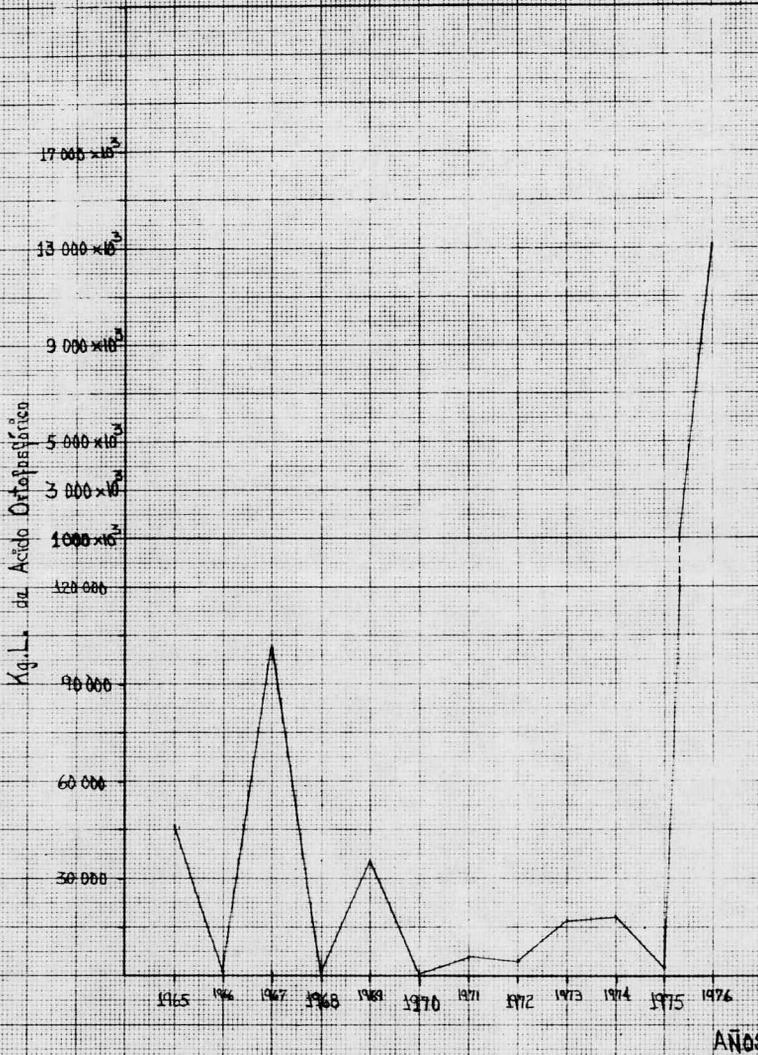


FIGURA 6.3

que las cantidades importadas de  $H_3PO_4$  volvieron a estar dentro de límites restringidos).

En la tabla # 29 se muestran las compañías importadoras más importantes durante el año de 1976; éstos datos fueron tomados del Banco de Datos del IMCE.

Tabla # 29  
COMPAÑIAS IMPORTADORAS 1976

Nombre ó Razón Social	Domicilio	Población	Ent.
Guanos y Fertilizantes Mex.	Insurg.Sur 1079	México 18	D.F.
International Flavors Fragranc	Sn.Nicolás 0005	Tlalnep.	Mex.
Califrut Mex. S.A.	Madero 0525	Tijuana	BCN
Química Noroeste S.A.	Blvd.Juárez3545	Mexicali	BCN
Fertilizantes Fosfatados Mex.	Reforma 0195	México 05	D.F.
Pinturas Barnices Calette S.A.	Blvd.a cte 0313	Tijuana	BCN
Industrias Resistol S.A.	Thiers 0248	México 05	D.F.

#### E. SITUACION LEGAL.

El ácido ortofosfórico se exporta bajo la fracción arancelaria de: 28.10.A.01 (vigente desde 1975, año en que fué derogada la anterior fracción arancelaria, 500.05.03 , con la cuál se venía exportando el ácido ortofosfórico hasta 1974) de acuerdo a la Secretaría de Industria y Comercio. El  $H_3PO_4$  no requiere permiso de exportación de dicha SIC; y está libre de impuestos.

El ácido ortofosfórico se importa bajo la fracción arancelaria de: 28.10.A.002 y los siguientes aranceles: 50 % sobre el precio de facturación ó precio oficial (según el que sea mayor) a terceros países. El  $H_3PO_4$  no requiere permiso de importación de dicha Secretaría de Industria y Comercio.

El precio oficial, proporcionado por la SIC, del ácido ortofosfórico es de \$ 13.00 pesos por cada kilogramo legal.

F. PRINCIPALES INDUSTRIAS CONSUMIDORAS.

Los consumidores del ácido ortofosfórico son de diferente tipo, ya que dependiendo del uso al que se destine, pueden adquirir desde pequeñas cantidades hasta grandes volúmenes.

La estructura del consumo es aproximadamente la siguiente :

Industria de fertilizantes .....	65 %
Industria de jabones y detergentes ...	20 %
Diversos .....	15 %
TOTAL :	<u>100 %</u>

C A P I T U L O   V I I

C O N C L U S I O N E S

## C O N C L U S I O N E S

- 1.- Dentro de la amplia gama de productos químicos mexicanos, el ácido ortofosfórico se toma en cuenta como estratégico para el comercio exterior, debido a la importancia que ha alcanzado -- dentro de las exportaciones de México. Es, sin duda, uno de -- los productos químicos que más han incrementado sus ventas al exterior del país.
- 2.- Debido al incremento de capacidad instalada que ha habido en México en los últimos años para la manufactura de este importante producto químico, nuestro país ha podido satisfacer su propia demanda; y no solamente vender más a sus países compradores, sino diversificar sus mercados, principalmente en Centro y Sud-América.
- 3.- El ácido ortofosfórico es importante industrialmente porque es la base para la fabricación de fertilizantes fosfatados; que -- cada vez son más requeridos en la industria agrícola.
- 4.- Existen varios procesos para la fabricación del ácido ortofosfórico, que son:
  - A. A partir de fósforo elemental.
  - B. Por vía húmeda. O sea, por medio de la acidulación con un ácido inorgánico, de la roca fosfórica. Las alternativas más comúnmente empleadas son:
    - a).- Acidulación con ácido sulfúrico.
    - b).- Acidulación con ácido clorhídrico.
    - c).- Acidulación con ácido nítrico.
- 5.- La vigencia comercial de los procesos de manufactura del ácido ortofosfórico depende tanto del factor económico, como el de -- contaminación ambiental, así como también del grado de pureza del producto.

- 6.- El método industrial más ampliamente utilizado en nuestro país, es el de vía húmeda utilizando ácido sulfúrico como medio acidulante. El ácido sulfúrico ha sido, hasta ahora, el más importante comercialmente empleado para la acidulación de la roca fosfórica, debido a que se produce como subproducto sulfato de calcio insoluble que puede fácilmente separarse del  $H_3PO_4$  por filtración u otros métodos mecánicos. La acidulación con otros ácidos industriales, tales como clorhídrico y nítrico, producen como subproducto una sal soluble que implica técnicas de separación más complicadas.
- 7.- El inconveniente de usar  $H_2SO_4$  como medio acidulante, es que se obtiene al ácido ortofosfórico bastante impuro, es decir, el grado de pureza del ácido es muy bajo. Para la pureza obtenida, influye la calidad del fosfato mineral empleado. La concentración normal del ácido obtenido por este proceso es de 75 %.
- 8.- El ácido ortofosfórico procedente del tratamiento con ácido clorhídrico tiene algunas ventajas sobre el obtenido por medio del ácido sulfúrico. Al contrario de éste, no contiene componentes incrustantes, y su composición y calidad son prácticamente independientes del tipo de fosfato mineral que se haya utilizado. La concentración normal del  $H_3PO_4$  obtenido por el proceso con HCl es de 95 %.
- 9.- El método de acidulación con ácido clorhídrico puede utilizarse donde éste exista como subproducto de bajo costo. Ello es importante para los países en desarrollo, como México, donde se produce sosa y el HCl es un subproducto.
- 10.- El proceso del ácido ortofosfórico por el método del HCl puede adquirir creciente importancia si se consigue dar viabilidad económica a la descomposición del cloruro de calcio para regene

rar el ácido clorhídrico.

- 11.- Cuando se trata del método de acidulación con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), la situación es diferente; el  $\text{HNO}_3$  es un poco más caro que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y también se requiere más ácido nítrico que ácido sulfúrico en la obtención del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Sin embargo, la situación no es totalmente mala ya que el nitrato de calcio tiene un valor como fertilizante por virtud de su contenido de nitrógeno.
- 12.- El proceso con ácido nítrico tendrá éxito siempre y cuando -- las combinaciones necesarias de materias primas se encuentren juntas. Económicamente, éste proceso es competitivo con el -- proceso convencional de acidulación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cuando se une a una planta que produce compuestos nitrogenados y  $\text{NH}_3$ .
- 13.- Cuando se dispone de electricidad barata, y el ácido clorhídrico como subproducto no es barato, resulta competitivo producir el ácido térmico (a partir de fósforo elemental). Este proceso tiene la ventaja de operar con material fosfatado de bajo contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; es decir, es completamente independiente del tipo de fosfato mineral empleado. El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  obtenido por éste método es de una alta pureza.
- 14.- La demanda del ácido ortofosfórico puro, sólo se puede satisfacer con ácido obtenido a partir de fósforo elemental; es decir, por medio del método térmico, en virtud de que los intentos para purificar el ácido ortofosfórico obtenido por el método convencional, han fracasado por ser muy costosos.
- 15.- Sin embargo, sólo se puede producir ácido ortofosfórico económicamente por el método térmico cuando la electricidad tiene un bajo costo. Y, debido a que el consumo de energía es abundante, hay que contar con un gran suministro; por ejemplo: el

consumo aproximado de electricidad de una fábrica de 100 toneladas diarias de  $H_3PO_4$  es de 22 000 kw-hr.

- 16.- Por último, la entrada en servicio de grandes hornos eléctricos con energía cada vez más barata proveniente de fuentes nucleares, jugará un papel decisivo en el futuro desarrollo del ácido vía térmica.

C A P I T U L O   V I I I

B I B L I O G R A F I A

Y

R E F E R E N C I A S

# B I B L I O G R A F I A Y R E F E R E N C I A S

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- BARGALLO M. "TRATADO DE QUIMICA INORGANICA".  
Editorial Porrúa. (1972)
- 2.- COTTON Y WILKINSON. "QUIMICA INORGANICA AVANZADA"  
Editorial Limusa. (1974)
- 3.- HESLOP R.P. & ROBINSON P. "INORGANIC CHEMISTRY".  
Elsevier Publishing Co. 3a.edición. (1967)
- 4.- HUTCHINSON. "CHEMISTRY. THE ELEMENTS AND THEIR REACTIONS".  
W.B. Saunders Company. Philadelphia and London. (1964)
- 5.- INTERNATIONAL CRITICAL TABLES OF NUMERICAL DATA, PHYSICS, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY.  
Editorial Mc.Graw Hill. (1928)
- 6.- INSTITUTE NATIONAL DE SECURITE. "ACIDE PHOSPHORIQUE".  
Fiche Toxicologique # 37 Ed. Reviseé. (1967)
- 7.- KIRK & OTHMER. "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY"  
Interscience Publishers, Inc. Vols. IX, X, XII. (1961)
- 8.- NOYES ROBERT. "PHOSPHORIC ACID BY THE WET PROCESS".  
Noyes Development Corp. 1a. edición. (1967)
- 9.- PERRY JOHN H. "CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK".  
Ed. Mc.Graw Hill Kogakusha. 4a. edición. (1963)
- 10.- SAUCHELLI VICENT. "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FERTILIZERS".  
Reinhold Publishing Corporation. 3a. edición. (1966)
- 11.- SLACK A. V. "PHOSPHORIC ACID".  
Fertilizers Science & Technology Series. Dekker. (1962)  
Parte 1 Volúmen 1.

- 12.- THERALD MOELLER. "QUIMICA INORGANICA"  
Editorial Reverté. 3a. edición. (1961)
- 13.- ULLMAN FRITZ. "ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL"  
Sección II. Industria Química Inorgánica y sus Productos.  
G. Gili, Barcelona. Tomo III (1961)
- 14.- VAN WASER J. "PHOSPHORUS AND ITS COMPOUNDS".  
Tomo I.- Chemistry.  
Tomo II.- Technology, Biological Functions and Applications.  
Interscience. 1a. edición. (1961)
- 15.- VAN WASER J. "FERTILIZERS (PHOSPHORIC ACID AND PHOSPHATES)".  
American Chemical Society. (1953)
- 16.- WAGGAMAN W.H. "PHOSPHORIC ACID, PHOSPHATES AND PHOSPHATIC -  
FERTILIZERS".  
Reinhold Publishing Corporation. 2a. edición. (1952)
- 17.- BARBOSA GUZMAN DANIEL. TESIS (1975)  
"Proyecto de instalación de una planta de ácido fosfórico -  
en México, obtenido por vía electrotérmica".
- 18.- MERINO OJEDA MARTHA ELENA. TESIS (1972)  
"Obtención del ácido fosfórico por el proceso I.M.I."
- 19.- MIRANDA CERVANTES LUIS A. TESIS (1970)  
"Organización de una planta de ácido fosfórico".
- 20.- RUBIO FREIDBERG MARTHA. TESIS (1975)  
"Efecto del tamaño de partícula en la fabricación de ácido-  
fosfórico".
- 21.- VEYTIA VIDANA JORGE ENRIQUE. TESIS (1971)  
"Seguridad Industrial en una planta de ácido fosfórico".

REFERENCIAS.

- 22.- "ANUARIOS ESTADISTICOS DE COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS - UNIDOS MEXICANOS".  
Dirección General de Estadística. Secretaría de Industria y Comercio.
- 23.- "Acido fosfórico, sus propiedades físicas y químicas".  
Technical Bulletin P-26.  
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. (1962)
- 24.- "Guía industrial para los usos aprovechables del ácido fosfórico".  
Technical Bulletin 1-239.  
Monsanto Chemical Co., St. Louis. Mo. (1962)
- 25.- "Fosfatos para la industria".  
Technical Bulletin 1-284.  
Monsanto Chemical Co., St. Louis. Mo. (1968)
- 26.- "Manual de 124 procesos de flujo".  
Chemical Engineering.
- 27.- "Acido fosfórico por medio de extracción líquido-líquido".  
British Chemical Engineering. Abril (1959)
- 28.- "Fabricación de ácido fosfórico concentrado por el proceso - de vía húmeda modificado, empleando extracción con solventes".  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 53 No.1 Enero (1961)
- 29.- "Acido fosfórico de vía húmeda".  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 53 No. 9 Septiembre (1961)

- 30.- "Acido fosfórico por vía húmeda".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 58 No. 4 Abril (1962)
- 31.- "Optimización del ácido fosfórico".  
Chemical Engineering. Mayo (1962)
- 32.- "Procesando roca fosfática calcinada".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 58 No. 10 Octubre (1962)
- 33.- "El proceso I.M.I. del ácido fosfórico"  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 58 No. 11 Noviembre (1962)
- 34.- "Fabricación de ácido fosfórico empleando ácido clorhídrico".  
Chemical Engineering. Diciembre (1962).
- 35.- "Aumento en la concentración del ácido fosfórico mediante com  
bustión sumergida".  
Chemical Engineering. Enero (1964)
- 36.- "Acido fosfórico de vía húmeda, distribución de ácido sulfúri  
co en la espuma".  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 4 No. 1 Enero (1965)
- 37.- "Disolución de roca fosfórica por mezcla de ácidos sulfúri  
co y fosfórico".  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 4 No. 4 Octubre (1965)
- 38.- "Empleo de ácido nítrico en la producción de ácido fosfórico"  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 62 No. 2 Febrero (1966)

- 39.- "Nuevo proceso para ácido fosfórico".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 62 No. 5 Mayo (1966)
- 40.- "Datos sobre el ácido fosfórico".  
Hydrocarbon Processing.  
Vol. 45 No. 6 Junio (1966)
- 41.- "Filtración en la fabricación de ácido fosfórico".  
Chemical Engineering. Agosto 15 (1966)
- 42.- "Cristalización del yeso en el proceso de vía húmeda del ácido fosfórico".  
Industrial & Engineering Chemistry. Process, Design and Development. Vol. 5 No. 4 Octubre (1966)
- 43.- "Un tanque reactor circular aumenta los rendimientos en la producción del ácido fosfórico".  
Chemical Engineering. Diciembre (1966)
- 44.- "Estabilidad del sulfato de calcio hidratado en la fabricación de ácido fosfórico de vía húmeda".  
Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development. Vol. 6 No. 3 Julio (1967)
- 45.- "Un nuevo proceso de ácido fosfórico".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 63 No. 10 Octubre (1967)
- 46.- "Desarrollo en planta piloto del proceso de distribución de espuma para la producción de ácido fosfórico por vía húmeda"  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 6 No. 4 Octubre (1967)
- 47.- "Cristalización del sulfato de calcio en el ácido fosfórico"  
Industrial & Engineering Chemistry.  
Vol. 7 No. 1 Enero (1968)

- 48.- "Proceso de recirculación de lodos para la concentración del ácido fosfórico".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 64 No. 5 Mayo (1968)
- 49.- "Economía en el proceso de ácido fosfórico".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 64 No. 9 Septiembre (1968)
- 50.- "Mejoras en la tecnología del ácido fosfórico".  
Chemical Engineering Progress.  
Vol. 64 No. 12 Diciembre (1968)
- 51.- "El fósforo térmico: su presente y su futuro".  
Revista Ingeniería Química. Febrero (1970)
- 52.- "Un reactor isotérmico mejora el proceso húmedo del ácido -- fosfórico".  
Chemical Engineering. Febrero 23 (1970)
- 53.- "Efecto de impurezas sobre la densidad y viscosidad del ácido fosfórico vía proceso húmedo simulado".  
Journal of Chemical and Engineering data.  
Vol. 15 No. 2 (1970)
- 54.- "Series de ciencia y tecnología de fertilizantes. V.1, ácido fosfórico".  
Chemistry & Industry. Marzo 21 (1970)
- 55.- "Sistema para abatir costos en la manufactura de ácido fosfórico".  
Chemical Engineering. Abril 20 (1970)
- 56.- "Uso del ácido fosfórico como aditivo para análisis cromatográfico de gas en columnas tubulares abiertas".  
Journal of Chromatographic Science.  
Vol. 8 Octubre (1970)

- 57.- "Disposición de yeso a partir de plantas de ácido fosfórico"  
Chemistry & Industry. Julio 17 (1971)
- 58.- "Procesos de ácido fosfórico y utilización de yeso".  
Abstracts of papers of the American Chemical Society.  
Vol. 71 No. 31 Septiembre (1971)
- 59.- "Uso de la roca Jhamarkotra en la manufactura del ácido fosfórico".  
Abstracts of papers of the American Chemical Society.  
Vol. 71 No. 32 Septiembre (1971)
- 60.- "Recuperación de uranio a partir del proceso húmedo del ácido fosfórico".  
Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development.  
Vol. 11 No.1 Enero (1972)
- 61.- "Capacidad calorífica y entalpía del ácido fosfórico".  
Journal of Chemical and Engineering Data.  
Vol. 17 No.4 (1972)
- 62.- "Un analizador de sulfato protege el proceso del ácido fosfórico".  
Process Engineering. Febrero (1973)
- 63.- "Ruta de costos bajos de  $H_3PO_4$ ".  
Chemical Engineering. Abril 30 (1973)
- 64.- "Uso de ácido acético para producir ácido fosfórico cristallino".  
Chemistry & Industry, Junio 16 (1973)
- 65.- "Fundamentos del diseño de planta del proceso húmedo del ácido fosfórico".  
Abstracts of papers of the American Chemical Society.  
Vol. 73 No. 2 Agosto 26 (1973)

- 66.- "Simulación dinámica de las principales baterías de extracción de la Industria Minera Israelí en el proceso de ácido fosfórico".  
Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development. Vol. 13 No. 1 (1974)
- 67.- "El ácido fosfórico es purificado por medio de extracción -solvente".  
Process Engineering. Febrero (1974)
- 68.- "Resolver los problemas del ácido fosfórico por medio de --solventes es una buena forma".  
Engineer. Febrero 14 (1974)
- 69.- "Entalpía de formación del  $\text{PCl}_5$ ; derivación de la entalpía de formación del ácido ortofosfórico acuoso".  
Physics & Chemistry. Vol. 78-A Mayo (1974)
- 70.- "La extracción solvente eleva al proceso húmedo del ácido -fosfórico".  
Chemical Engineering. Junio 10 (1974)
- 71.- "Recuperación de uranio a partir del proceso húmedo del acido fosfórico por medio de extracción con ácido octilfenilfosfórico".  
Industrial & Engineering Chemistry, Process Design & Development. Vol. 13 Julio (1974)
- 72.- "Mejoras al proceso del ácido fosfórico".  
Chemical & Engineering News.  
Vol. 52 Septiembre 30 (1974)
- 73.- "Efecto del tratamiento del ácido fosfórico en las propiedades físicas y químicas de las fibras de algodón".  
Textile Research Journal.  
Vol. 44 No. 12 (1974)

- 74.- "Un sello resuelve los problemas de bombeo del ácido fosfórico".  
Process Engineering. Enero (1975)
- 75.- "Termodinámica de soluciones acuosas de ácido ortofosfórico desde el punto de congelación hasta 298.15°K".  
Journal of solution Chemistry.  
Vol. 4 No. 7 Abril (1975)
- 76.- "El ácido fosfórico deja atrás el almacenamiento".  
Chemical & Engineering News.  
Vol. 53 Julio 7 (1975)
- 77.- "Proceso continuo para la producción de componentes fertilizantes líquidos de composición 10-34-0 a partir del proceso húmedo del ácido fosfórico".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 47 No. 7 (1974)
- 78.- "Manejo de ácidos fosfóricos y fertilizantes fosfatados I".  
Chemical Engineering. Agosto 4 (1975)
- 79.- "Manejo de ácidos fosfóricos y fertilizantes fosfatados II".  
Chemical Engineering. Septiembre 1 (1975)
- 80.- "Recuperación de uranio a partir del proceso húmedo del ácido fosfórico por medio de extracción solvente".  
Journal of metals.  
Vol. 27 Diciembre (1975)
- 81.- "Comparación del ácido fosfórico y el ácido oxálico como agentes para los aceites vegetales".  
American Oil Chemical Society Journal.  
No. 53 Enero (1976)

- 82.- "Efecto de algunas impurezas sobre las propiedades tensoactivas de soluciones de ácido fosfórico de alta concentración"  
Journal Applied Chemistry.  
Vol. 49 No. 10 (1976)
- 83.- "Evolución de los compuestos fluorinados durante la concentración del ácido fosfórico vía húmeda".  
Journal of Applied Chemistry  
Vol. 49 No. 6 (1976)
- 84.- "Alta temperatura de amonización del ácido fosfórico vía húmeda".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 49 No. 11 (1976)
- 85.- "Defluorización de ácido fosfórico vía húmeda".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 50 No. 1 (1977)
- 86.- "Características cinéticas del proceso de disolución de apatita en ácido fosfórico".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 50 No. 6 (1977)
- 87.- "Uso de un cambiador de catión en forma de  $\text{NH}_4$  para la purificación de ácido fosfórico vía húmeda".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 50 No. 7 (1977)
- 88.- "Producción de polifosfatos de amonio y fertilizantes líquidos por amonización de ácidos fosfóricos vía húmeda".  
Journal of Applied Chemistry.  
Vol. 50 No 8 (1977)
- 89.- "Recuperación de uranio a partir de ácido fosfórico vía húmeda".  
Chemical Engineering. Vol. 84 No. 1 (1977)

90.- "Análisis, simulación, y optimización del proceso al hemihidrato para la producción de ácido fosfórico a partir de fosforita calcárea".

Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development.

Vol. 16      No. 3      (1977)

91.- "Corrosión del ácido fosfórico vía húmeda".

Corrosion.

Vol. 34      No. 1      (1978)

92.- "Defluorinación del ácido fosfórico vía húmeda".

Journal of Applied Chemistry.

Vol. 50      No.7      (1978)