

Desarrollo conceptual de las etapas de reacción y cristalización para la producción de urea fosfato

Luis Ribón^a, Ixmit López^{*,a}, José Castillo^b

^aEscuela de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

^bTripoliven, C.A., Morón, Venezuela

Resumen.-

El incremento en la demanda de fertilizantes hidrosolubles en Venezuela conlleva la necesidad de producción de este tipo de fertilizantes. Es por ello, que esta investigación plantea la producción de urea fosfato, desarrollando una propuesta para las etapas de reacción y cristalización. Para la etapa de reacción, se presentan dos alternativas, seleccionando como procedimiento el acondicionamiento de la urea granular con licor de reciclo y posterior alimentación del ácido fosfórico en un reactor de tanque agitado. Las ventajas de esta alternativa son mayor velocidad de reacción y menor temperatura de calentamiento en la etapa para prevenir formación de núcleos de cristalización. Para la cristalización se plantea el uso de un tanque agitado único o de tanques agitados en serie, seleccionándose este último, ya que demostró mejor control de la cinética de cristalización dado que en cada cristizador la temperatura es la adecuada para la nucleación, crecimiento y maduración del cristal.

Palabras clave: Urea fosfato, fertilizantes hidrosolubles, reacción, cristalización

Conceptual development of the stages of reaction and crystallization for the production of urea phosphate

Abstract.-

The increase in the demand of fertilizers hidrosolubles in Venezuela implies the need of production of this type of fertilizers. It is for it, that this research raises the production of urea phosphate, developing proposal for the stages of reaction and crystallization. In the stage of reaction, there are two alternatives, selecting as procedure the conditioning of the granular urea with liquor of recycle and subsequent feeding of the phosphoric acid in a stirred tank reactor. The advantages of this alternative are faster speed of reaction and lower heating temperature in the stage to prevent the formation of crystallization nuclei. For the crystallization there appears the use of the stirred only tank or stirred tanks in series, the latter being selected, since it demonstrated better control of the kinetic one of crystallization provided that in every crystallizer the temperature is adapted for the nucleation, growth and maturation of the crystal.

Keywords: Urea phosphate, fertilizers hidrosolubles, reaction, crystallization

Recibido: julio 2010

Aceptado: marzo 2011

1. INTRODUCCIÓN

En Venezuela alrededor del 98 % del fertilizante consumido es aplicado en forma sólida al suelo

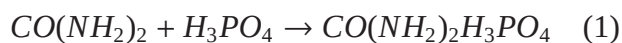
y el resto es usado en el agua de irrigación mediante una técnica llamada fertirrigación. Esta técnica puede ser practicada mediante el riego por aspersión, pivote central y más comúnmente mediante el riego por goteo [1]. Un interés común entre el sector público y privado, es estimular el crecimiento del área bajo riego, y esto prevé un aumento de la fertirrigación y por tanto un incremento de su materia prima como lo son los

*Autor para correspondencia

Correo-e: ixmitl@gmail.com (Ixmit López)

fertilizantes hidrosolubles tal como la urea fosfato. Tal incremento en la demanda de este fertilizante conlleva al desarrollo de una propuesta conceptual con la que se logre la producción de urea fosfato empleando las materias primas disponible.

Se ha propuesto el uso de urea fosfato como un intermediario en la producción de fertilizantes sólidos y líquidos conteniendo polifosfatos [2, 3, 4]. El ácido ortofosfórico del proceso húmedo es preparado por la acidulación de roca fosfática (principalmente fluorapatita) con ácido sulfúrico y separando el sulfato de calcio precipitado. Este ácido contiene impurezas de la roca fosfática tales como hierro, aluminio, magnesio, flúor y calcio entre otros, que dificultan la elaboración de fertilizantes líquidos de alta calidad [5]. Se han descrito, por numerosos investigadores, diversos métodos de separación de impurezas siendo el mejor de estos los procesos de extracción con solventes, sin embargo requiere el empleo de grandes cantidades de solventes de elevados costos, y la eliminación parcial de las impurezas metálicas y sulfatos del ácido. Una alternativa para la obtención de la urea fosfato con la eliminación de las impurezas es a través del empleo del licor madre [6, 7, 8]. El licor madre es una solución acuosa saturada de urea fosfato, y es empleado como reciclo para disminuir la densidad de la suspensión e incrementar la fluidez de la mezcla de la etapa de reacción. Este licor madre también ayuda a la separación de impurezas sólidas en la etapa de centrifugación del producto. La reacción de la urea y ácido fosfórico para formar urea fosfato es mostrada en la Ecuación 1 [9, 10].



Esta reacción y la cristalización de la urea fosfato son ambas exotérmicas. La entalpía de producción de urea fosfato cristalino a partir de cantidades equimolares de urea y ácido fosfórico a 25°C es -44 kcal/kg [2].

La obtención de la urea fosfato consta de cinco etapas (ver Figura 1). La primera etapa corresponde a la de reacción química en donde las materias primas (urea granular, ácido fosfórico y licor de reciclo) entran en contacto para generar la solución líquida de urea fosfato. Seguidamente

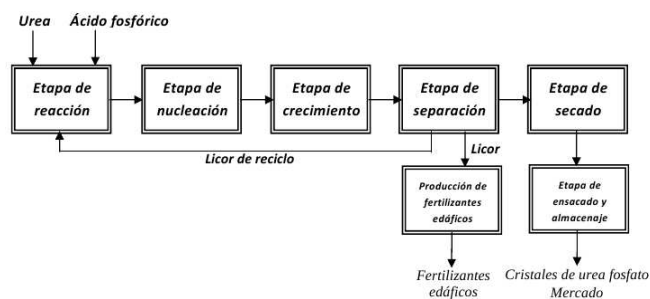


Figura 1: Diagrama de bloques del proceso productivo de urea fosfato.

está la etapa de generación de núcleos para la formación de cristales de urea fosfato; en ella es esencial el control de la disminución de temperatura, necesitando para la nucleación tanques enchaquetados. Los mismos deben estar provistos de agitadores para mantener en suspensión los núcleos formados y de esta manera acelerar los procesos de transferencia de masa del soluto desde el cuerpo de la solución saturada hasta la red cristalina generada.

La tercera etapa constituye la formación y crecimiento de cristales. Las características de operación en esta etapa son similares a las de la segunda etapa, con agitadores que permiten un patrón de mezclado de sólidos en suspensión, con lo cual se favorece la transferencia de masa del cuerpo del líquido a los núcleos de urea fosfato. La cuarta etapa está conformada por sedimentadores que permiten la separación de la mayor cantidad de licor, y en consecuencia concentrar el flujo de sólido que es alimentado a la centrífuga de canasta. Luego la quinta etapa corresponde a la reducción del contenido de humedad del cristal; el mismo se realiza en secadores por contacto directo con gases calientes de combustión. Este sistema de secado evita el aglomeramiento y apelmazamiento del producto. Finalmente el producto terminado debe ser ensacado bajo condiciones especiales de temperatura para evitar la absorción de humedad. El licor de urea fosfato separado en la cuarta etapa puede ser empleado en la producción de fertilizantes edáficos como fuente de fósforo y nitrógeno y como agente de granulación en el proceso.

En términos generales la presente investigación

se centra en el desarrollo de la ingeniería del proceso para la producción a escala industrial de urea fosfato cristalino por reacción entre el ácido fosfórico concentrado (54 % de P_2O_5) y urea perlada, con adición de licor madre usado como reciclo. Durante la investigación se propone la evaluación de dos alternativas para la etapa de reacción y cristalización, y la selección de aquellas que permitan obtener cristales con una distribución de tamaños de partículas acorde con los requerimientos de las etapas de separación física.

2. METODOLOGÍA

2.1. *Evaluación de alternativas para la reacción de la urea fosfato a escala industrial.*

En la etapa de reacción, se alimenta el licor madre de reciclo y el ácido fosfórico concentrado de acuerdo a la relación en pesos más apropiada para proporcionar fluidez al slurry generado. Posteriormente, se calienta esta mezcla hasta 40°C con la finalidad de disolver completamente la urea alimentada y de esta forma evitar la cristalización de la urea fosfato en el reactor. Finalizada la adición de urea, se agita la mezcla con la finalidad de asegurar su homogeneidad. Debido a que la reacción es exotérmica se espera que la temperatura se eleve hasta 60°C [2]. Para tal fin, durante la etapa de reacción se proponen dos alternativas de diseño, basados en el orden de adición de las materias primas: acondicionamiento del ácido fosfórico y posterior disolución de la urea granular y acondicionamiento de la urea granular y posterior alimentación del ácido fosfórico. A continuación se presenta el detalle de las mismas.

Alternativa 1: Acondicionamiento del ácido fosfórico y posterior disolución de la urea granular.

Esta propuesta consiste en el acondicionamiento del ácido fosfórico mediante la adición del licor de reciclo y posterior calentamiento de la mezcla líquida por encima de la temperatura de saturación del sistema urea – ácido fosfórico – agua, a la concentración de trabajo (que depende de la

relación másica de reciclo y de la relación molar urea/ácido alimentada), para prevenir la formación instantánea de núcleos de cristalización, seguido por la alimentación de la urea granular.

Para lograr una adecuada reacción entre el ácido fosfórico y la urea, es necesario que esta última se disuelva totalmente en la mezcla ácido fosfórico – licor madre de reciclo, para lograrlo se debe asegurar que la temperatura de dicha mezcla, antes de disolver la urea, sea superior a la temperatura de saturación del sistema. Por ello, previo a la alimentación de la urea, se debe calentar la mezcla ácido fosfórico – licor de reciclo, hasta alcanzar una temperatura mayor a la de saturación.

La disolución de la urea es un proceso altamente endotérmico [10], esto quiere decir que a medida que se va disolviendo la urea la temperatura del sistema baja aceleradamente, por consiguiente, se debe prevenir que la temperatura final de la mezcla de reacción disminuya bruscamente por debajo de la temperatura de saturación. Esto evitaría la generación acelerada de los núcleos de cristalización de urea fosfato. Por otra parte, la formación de estos núcleos es exotérmica [11], y tenderá a compensar la absorción de calor de la disolución de la urea. Sin embargo, el calentamiento de la mezcla de ácido fosfórico y licor de reciclo está limitada al posterior enfriamiento de la mezcla de reacción en las etapas siguientes, por lo tanto se hace necesario determinar la temperatura óptima de calentamiento de tal manera que al disolverse la urea granular y estabilizarse la temperatura, ésta se encuentre por encima de la temperatura de saturación del sistema.

En tal sentido, para evaluar esta alternativa se planteó estudiar el efecto de la temperatura, la relación molar urea/ácido fosfórico, y la relación másica licor de reciclo/ácido fosfórico sobre la etapa de reacción. Para ello se realizaron ensayos de laboratorio en donde se acondiciona el ácido fosfórico concentrado con licor de reciclo a diferentes relaciones másicas, y posterior calentamiento a diferentes temperaturas para observar la influencia de la disolución de urea granular y formación de núcleos de cristalización.

Alternativa 2: Acondicionamiento de la urea

granular y posterior alimentación del ácido fosfórico.

Esta propuesta está basada en la disolución de la urea granular en el licor de reciclo y posterior alimentación de ácido fosfórico concentrado. Los ensayos realizados para evaluar la propuesta consistieron en disolver urea granular en licor de reciclo a diferentes concentraciones y determinar la posible aparición en el tiempo de núcleos de cristalización. La aparición de cristales durante el acondicionamiento de la urea sería un indicativo de que esta alternativa generaría problemas de incrustaciones y taponamiento en las líneas de transporte hacia la etapa de reacción.

2.2. Valoración de propuestas para la etapa de cristalización de la urea fosfato a escala industrial.

Para generar los núcleos de cristalización idóneos para la formación de los cristales de urea fosfato, es necesario bajar la temperatura de la mezcla de reacción lentamente desde la temperatura de saturación hasta un delta máximo de temperatura de 10°C , correspondiente a la región metaestable del proceso de cristalización. La solubilidad de la urea fosfato es fuertemente dependiente de la temperatura [12], por ello para alcanzar una mayor producción y calidad de cristales (tamaño y pureza), se debe llevar la suspensión hasta la mínima temperatura práctica factible con el sistema disponible. Esta temperatura es de alrededor de 20°C [13], la cual se debe alcanzar en la etapa de cristalización, mediante el enfriamiento con agua a 10°C proveniente del sistema de enfriamiento disponible.

Una variable importante en el proceso de cristalización es la velocidad de enfriamiento de la solución. Si esta velocidad es rápida se puede incurrir en excesiva formación de núcleos de cristalización y por lo tanto poca recuperación de cristales en la etapa de separación. Por el contrario, si es muy lenta, se tardaría la formación y crecimiento de los núcleos de cristalización y por ende disminuiría la capacidad de producción. Por estas razones, previo a la transferencia de la

suspensión a la etapa de cristalización, se debe asegurar una velocidad de enfriamiento adecuada.

A continuación se detallarán aspectos fundamentales para la cristalización; esto es, los diagramas de solubilidad y la velocidad de enfriamiento.

2.2.1. Diagramas de solubilidad.

Para determinar la cantidad de cristales que se formarán y por lo tanto la producción de la planta, se debe primeramente construir las curvas de solubilidad o cristalización. Estas curvas son dependientes de la concentración de urea fosfato en solución y la temperatura. Debido a la poca disponibilidad de información al respecto, se tomó información bibliográfica, experimental (información generada en ensayos de laboratorio) y de campo con la intención de completarla y generar las curvas necesarias.

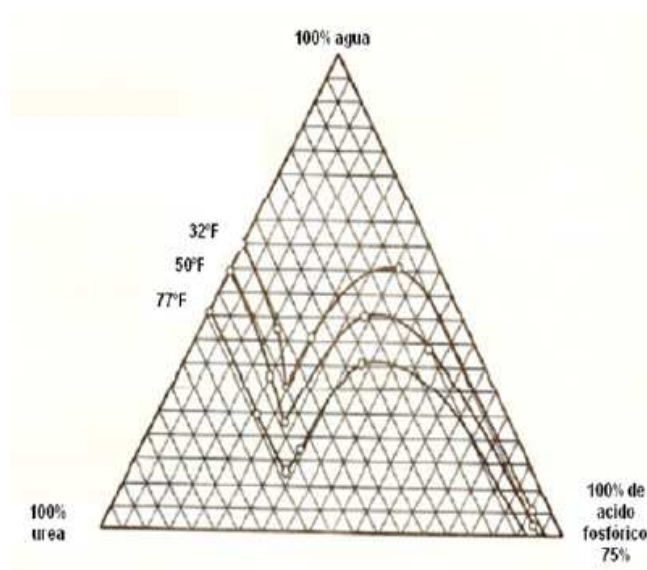


Figura 2: Diagrama ternario del sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

La información bibliográfica recopilada consiste en el diagrama ternario de solubilidad del sistema urea - ácido fosfórico - agua [14]. En la Figura 2 se detalla este diagrama, las líneas de concentración que se muestran en el diagrama corresponden a soluciones con temperaturas de cristalización a 0°C , 10°C y 25°C [14].

El diagrama ternario de solubilidad del sistema urea - ácido fosfórico - agua es utilizado para obtener las concentraciones de soluciones saturadas de urea fosfato a diferentes relaciones molares

urea / ácido fosfórico expresadas en porcentajes de nitrógeno (%N) y pentóxido de fósforo (%P₂O₅), en función de la temperatura [14].

Tabla 1: Concentraciones de nitrógeno y pentóxido de fósforo correspondientes a relaciones molares de trabajo (relación N:P₂O₅, % peso)

0,5 molar		1,0 molar		1,5 molar	
P ₂ O ₅	N	P ₂ O ₅	N	P ₂ O ₅	N
19,6	3,9	16,6	6,5	15,5	9,2
25,4	5,0	20,0	7,9	20,0	11,8
28,0	5,5	23,3	9,2	30,0	17,7
44,9	8,9	44,9	17,7	44,9	26,6

Finalmente, para complementar los diagramas de solubilidad, se graficaron las concentraciones de nitrógeno y pentóxido de fósforo correspondientes a las relaciones molares entre ambos, y de acuerdo a los puntos de trabajo más probables de la planta. Esto es: relación molar N/P₂O₅ igual a 0,5; 1,0 y 1,5. Los valores se muestran en la Tabla 1.

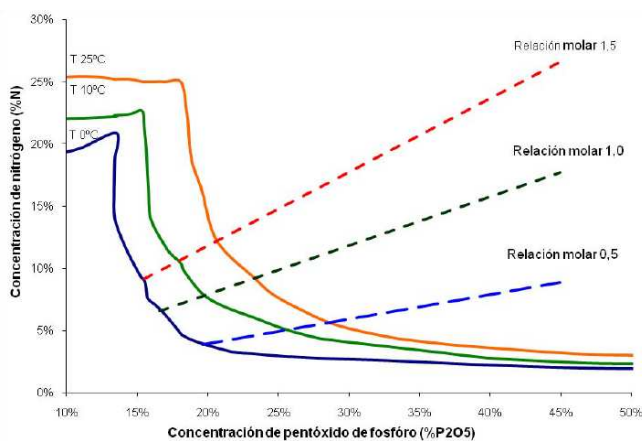


Figura 3: Diagrama de solubilidad del sistema CO(NH₂)₂ – H₃PO₄ – H₂O

De toda la información anterior se desprende la Figura 3 de curvas de solubilidad del sistema urea – ácido fosfórico – agua en función de la temperatura de cristalización. La misma fue construida graficando las concentraciones de P₂O₅ y N de soluciones de urea fosfato para cada temperatura de cristalización y relación molar de trabajo.

Estas curvas son indispensables para el desarrollo de los balances de masa y energía de la etapa

de cristalización. Las líneas representativas de la relación molar urea / ácido fosfórico son los puntos de trabajo más probables de la planta, siendo la relación molar 1 la relación estequiométrica de la reacción entre las materias primas. La relación molar 1,5 representa un exceso de urea en el sistema y el valor 0,5 un exceso de ácido fosfórico. La zona por encima de las curvas de temperatura representa la solución saturada de urea fosfato, por lo cual al ir descendiendo a través de las líneas de la relación molar, se va obteniendo mayor cantidad y número de cristales y la solución saturada se va agotando en urea fosfato. En el gráfico anterior sólo se muestran tres curvas de temperatura a 0°C, 10°C y 25°C, pero es importante destacar que existe una infinidad de familias de curvas del tipo temperatura – concentración.

2.2.2. Velocidad de enfriamiento

Para establecer la velocidad óptima de enfriamiento en la etapa de cristalización, durante la determinación de las temperaturas de saturación, se realizaron mediciones de la temperatura en el tiempo. También se determinó la velocidad de enfriamiento por efecto de la disolución de urea en las dos propuestas de la etapa de reacción; esto es, en el acondicionamiento del ácido fosfórico con el licor de reciclaje y durante el acondicionamiento de la urea con licor de reciclaje, para establecer la máxima velocidad de enfriamiento donde se obtiene un impacto negativo en la cantidad y tamaño de cristales de urea fosfato.

La velocidad de enfriamiento viene dada por la Ecuación 2 [15]. Para una variación de temperatura establecida para la cristalización, se tiene que esta velocidad estará dada por el área de intercambio de calor en los tanques cristalizadores de urea fosfato

$$Q = A \times U_0 \times \Delta T_{ml}, \quad (2)$$

donde

Q: Calor total transferido, BTU/h,

A: Área de transferencia de calor, pie²,

U₀: Coeficiente global de transferencia de calor, BTU/h pie² °F,

ΔT_{ml}: Diferencia de temperaturas media logarítmica, °F.

Las proporciones de esta área de intercambio se basan en tiempos idóneos de cristalización, logística, manejo de producto en proceso, y la economía de la inversión. Por estas razones, se plantean dos propuestas para la etapa de cristalización.

Propuesta 1: Cristalizadores de tanque agitado en serie.

Esta propuesta se basará en los tres procesos globales de la cinética de cristalización de la urea fosfato [11]; esto es, el proceso de nucleación, el proceso de crecimiento cristalino, y el proceso de maduración de la suspensión. Cada uno de estos procesos será realizado en una batería de tanques agitados en serie denominados nucleadores, cristalizadores de crecimiento y cristalizadores de maduración, respectivamente.

Propuesta 2: Cristalizador de tanque agitado único.

En esta propuesta los tres procesos globales de la cinética de cristalización se realiza en un macro - cristalizador de tanque agitado, en donde la suspensión de urea fosfato es alimentada por encima de la temperatura de saturación y descargada a la menor temperatura práctica factible (20°C) [3]. Por lo tanto, el volumen del mismo tiene que ser lo suficientemente grande que permita mantener el tiempo de residencia idóneo para la velocidad de enfriamiento establecida, evite la generación excesiva de núcleos de cristalización y tamaños de cristales pequeños, y finalmente mantenga la tasa de producción demandada.

La selección de la alternativa más apropiada para llevar a cabo la etapa de cristalización, se realizó valorando el control de la cinética de cristalización, facilidad de operación y mantenimiento.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Etapa de reacción

De la información generada para la etapa de reacción, el estudio del efecto de la temperatura es

muy importante para la alternativa 1 se realizaron 18 ensayos a diferente relación molar urea/ácido fosfórico y relación másica licor de reciclaje/ácido fosfórico a nivel de laboratorio en donde se acondicionó el ácido fosfórico concentrado con licor de reciclaje a diferentes relaciones másicas, y posterior calentamiento a diferentes temperaturas para observar la influencia de la disolución de urea granular y formación de núcleos de cristalización.

En la Tabla 2 se detallan los materiales y condiciones de partida de los ensayos realizados para la construcción de las curvas de enfriamiento. Dichas condiciones de partida se establecieron en función de las condiciones más probables de operación de la planta donde se espera trabajar con relaciones de reciclaje y relación molar urea/ácido fosfórico de 0,5, 1 y 1,5.

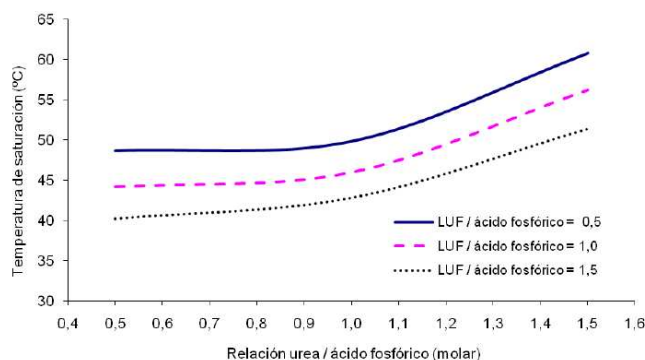


Figura 4: Temperatura de saturación del sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la relación molar urea / ácido fosfórico y distintas relaciones de reciclaje (LUF/ácido fosfórico)

Luego de efectuados los ensayos se pudo observar la temperatura de saturación para las relaciones de trabajo, obteniéndose el incremento de la temperatura durante la reacción, tal como se esperaba según la literatura consultada [12, 13]. En la Figura 4, se presenta la temperatura de saturación del sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la relación molar urea / ácido fosfórico y distintas relaciones de reciclaje.

Tabla 2: Condiciones de partida para la determinación de la temperatura del sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Ensayo	Acido Fosfórico (AF)						
	T. cal. (°C)	U/AF (molar)	LU/AF (masa)	T (°C)	ρ (g/ml)	masa (g)	P_2O_5 (%)
1	50	0,5	0,5	25,2	1,646	988	55,14
2	50	0,5	1,0	25,4	1,646	988	55,14
3	50	0,5	1,5	25	1,646	988	55,14
4	50	1	0,5	22	1,646	988	55,14
5	50	1	1	22,4	1,646	988	55,14
6	50	1	1,5	25,2	1,646	988	55,14
7	60	1,5	0,5	25,2	1,646	988	55,14
8	60	1,5	1	22,2	1,646	988	55,14
9	60	1,5	1,5	22,4	1,646	988	55,14
10	60	0,5	0,5	25,4	1,646	988	55,14
11	60	0,5	1	25,6	1,646	988	55,14
12	60	0,5	1,5	25,2	1,646	988	55,14
13	60	1	0,5	21,8	1,646	988	55,14
14	60	1	1	22	1,646	988	55,14
15	60	1	1,5	25	1,646	988	55,14
16	70	1,5	0,5	25	1,646	988	55,14
17	70	1,5	1	22,4	1,646	988	55,14
18	70	1,5	1,5	23,2	1,646	988	55,14

Ensayo	Licor de Urea Fosfato (LUF)				Urea granular (U)		
	T (°C)	ρ (g/ml)	masa (g)	P_2O_5 (%)	T (°C)	masa (g)	N_2 (%)
1	25,4	1,266	494	30,12	25	230	46
2	24,4	1,370	988	30,12	25	230	46
3	23,8	1,235	1482	30,12	25	230	46
4	22,4	1,283	494	30,12	25	460	46
5	22,2	1,38	988	30,12	25	460	46
6	24,6	1,289	1482	30,12	25	460	46
7	25,6	1,266	494	30,12	25	690	46
8	22	1,391	988	30,12	25	690	46
9	22,2	1,289	1482	30,12	25	690	46
10	25,6	1,266	494	30,12	25	230	46
11	24,6	1,37	988	30,12	25	230	46
12	23,8	1,289	1482	30,12	25	230	46
13	22	1,283	494	30,12	25	460	46
14	22,2	1,38	988	30,12	25	460	46
15	24,8	1,289	1482	30,12	25	460	46
16	25,4	1,266	494	30,12	25	690	46
17	22,2	1,391	988	30,12	25	690	46
18	22,8	1,289	1482	30,12	25	690	46

Este resultado es muy importante ya que permite conocer la temperatura de saturación para cada condición de trabajo probable de la planta, adicionalmente, se puede establecer para cada condición de trabajo la temperatura más apropiada de calentamiento de tal manera que al disolverse la urea granular y estabilizarse la temperatura, ésta se encuentre ligeramente por encima de la temperatura de saturación del sistema, que era desconocida hasta la realización de estos ensayos y es de gran interés para el proceso tal como lo comentan otros autores [12, 13].

Para la alternativa 2 (acondicionamiento de la urea granular y posterior alimentación del ácido fosfórico), los resultados de los ensayos realizados presentados en la Tabla 3 muestran que en disoluciones hasta 50 % en peso de urea, la mezcla presenta estabilidad total transcurrida una semana a temperaturas comprendidas entre 20 y 40°C.

Estas soluciones de urea – licor de urea fosfato no generan núcleos de cristalización lo que asegura las propiedades fluido dinámicas necesarias para su transporte hasta la etapa de reacción. Sin embargo, a concentraciones mayores de 64 % en peso de urea comienza la aparición de estos núcleos, obteniéndose 5 % en peso de cristales para este ensayo, lo cual es negativo para el proceso ya que proporciona características indeseables (poca fluidez) en la solución a transportar.

Como se observa en la Tabla 3, la disolución de la urea granular genera una disminución de la temperatura, lo que nos lleva a recomendar mantener la solución de licor de reciclaje empleada a temperaturas mayores a la ambiente para aumentar la velocidad de disolución de la urea [13], y de esta manera contrarrestar el efecto endotérmico de la disolución reportados y esperados según la literatura [9,10].

La relación urea – licor de reciclaje dependerá de la relación molar urea - ácido fosfórico; así como la relación másica licor de reciclaje - ácido fosfórico empleadas en la etapa de reacción. Finalmente, para comparar ambas alternativas y seleccionar la más apropiada para la cristalización de la urea fosfato, se efectuaron ensayos a nivel industrial para evaluar la velocidad de enfriamiento para el

sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ durante el acondicionamiento del ácido fosfórico (Tabla 4) y durante el acondicionamiento de la urea (Tabla 5).

La elección de la alternativa más apropiada para la etapa de reacción finalmente fue el acondicionamiento de la urea granular con licor de reciclaje y posterior alimentación del ácido fosfórico concentrado en un reactor de tanque agitado basado en la ventaja que ofrece esta alternativa para el contacto líquido de los reactantes lo que implicó mayor velocidad de reacción y menor temperatura de calentamiento en la etapa de reacción para prevenir la formación de núcleos de cristalización.

Como se observa en las Tablas 4 y 5, y según la selección del modo de preparación de la etapa de reacción, la menor velocidad de disolución y mayor velocidad de enfriamiento que no genera un impacto negativo en la formación y crecimiento de cristales se alcanzan en el acondicionamiento de la urea (ver Tabla 5). Por lo tanto, esta fue la alternativa seleccionada y serán estos valores los empleados para el diseño de la etapa de cristalización.

Finalmente, se establece que en la etapa de reacción las variables importantes para control son la relación molar urea/ácido fosfórico por el efecto que tienen en la reacción química llevada a cabo [9,10] y la temperatura final de la solución por su efecto en la formación de cristales [11]. La relación urea/ácido fosfórico fijará las concentraciones de P_2O_5 y N necesarias para alcanzar una relación molar igual a 1:1. Con esta relación tanto los cristales como el licor de urea fosfato tendrán la misma relación molar.

El LUF será rico en nitrógeno y podrá ser empleado adecuadamente en la producción de fosfatos de amonio y yeso enriquecido. La relación LUF/ácido fosfórico será determinante en la temperatura de saturación del sistema y por lo tanto de las temperaturas de operación en la etapa de cristalización. La temperatura de la solución de reacción evitará la nucleación excesiva de la solución de urea fosfato, por lo cual podrá obtenerse cristales con tamaño apropiado. En la Tabla 6 se muestran los rangos de operación que se recomiendan para estas variables.

Tabla 3: Generación de núcleos de cristalización en el acondicionamiento de la urea

		Propiedades físico-químicas de la mezcla urea-licor de urea fosfato						
Ensayo	U/LUF (peso)	ρ (Kg/m ³)	P ₂ O ₅ (%)	N ₂ (%)	H ₂ O (%)	U/AF (molar)	ΔT (°C) Disolución	Generación de nucleos
1	25	1,240	21,32	14,62	39,25	1,74	10	No
2	50	1,340	14,21	25,29	26,20	4,51	12	No
3	64	1,740	10,23	31,26	18,89	7,75	16	5 %

Tabla 4: Velocidad de enfriamiento para el sistema CO(NH₂)₂ – H₃PO₄ – H₂O durante el acondicionamiento del ácido fosfórico

Ensayo	Temperatura inicial (°C)	ΔT disolución Urea (°C)	Tiempo (seg)	Velocidad de disolución (°C)/min	Velocidad de enfriamiento (°C)/min
1	48,90	5,35	5,67	0,944	0,047
2	48,05	4,59	3,50	1,311	0,042
3	60,99	9,67	15,17	0,638	0,029
(1) Promedio				0,964	0,039

Temperatura del agua de enfriamiento: 10°C.

Área de intercambio de calor: 5 m².

Etapas de cristalización

De la valoración técnica realizada para la etapa de cristalización, la propuesta 1, cristalizadores de tanques agitados en serie proporciona un mejor control de las condiciones de la cinética de cristalización, a diferencia de la propuesta 2 de un cristizador de tanque agitado único ya que esta propuesta hace que la etapa de cristalización sea menos flexible en la logística operacional y de mantenimiento, porque deberá ser parada en su totalidad en caso de fallas de los equipos y sistemas de control.

En los tanques nucleadores, la solución de reacción debe ser enfriada por debajo de la temperatura de saturación de la solución, hasta el límite de la región metaestable de las curvas de saturación y sobresaturación de la urea fosfato, para generar una cantidad limitada de núcleos de cristalización. El diferencial de temperatura recomendado por la literatura para el enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación, está comprendido entre 4 y 8 °C [3,11] y dependerá según lo obtenido de

la relación de reciclo de licor madre y la relación molar entre la urea y el ácido fosfórico; es decir, para relaciones molares altas se debe emplear el menor diferencial de temperatura y para relaciones molares bajas se puede emplear un diferencial alto.

En los cristalizadores de crecimiento, luego que el núcleo cristalino ha sido formado en la solución saturada, éste comienza a crecer. Este crecimiento es especificado por la rata de cristalización lineal, el cual depende según lo reportado en la bibliografía del grado de superenfriamiento, la velocidad relativa de los cristales con respecto a la solución, la temperatura y las características de las superficies del cristal. Por estas razones, la suspensión de urea fosfato es enfriada más allá de la temperatura de saturación con la finalidad de alcanzar un crecimiento de cristales controlado y mantenerla cerca de la temperatura ambiente. Aquí se podrá trabajar con temperaturas entre 30 a 35 °C.

En los cristalizadores de maduración, se completa la cristalización y maduración mediante el

Tabla 5: Velocidad de enfriamiento para el sistema $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ durante el acondicionamiento de la urea

Ensayo	Temperatura inicial (°C)	ΔT disolución Urea (°C)	Tiempo (seg)	Velocidad de disolución (°C)/min	Velocidad de enfriamiento (°C)/min
1	41,45	18,56	36,00	0,515	0,075
2	34,36	10,40	23,33	0,446	0,099
3	42,87	17,23	23,33	0,738	0,050
(1) Promedio				0,566	0,075

Temperatura del agua de enfriamiento: 10°C.

Área de intercambio de calor: 5 m².

Tabla 6: Variable de operación de la etapa de reacción

Producto	Condiciones de operación	Normal	Rango
Solución de reacción	Relación de urea/ácido fosfórico (mol/mol)	1,0:1,0	0,975 – 1,025:1,000
	Relación de LUV/ácido fosfórico (t/t)	1,0:1,0	0,75:1,0 – 3,0:1,000
	Temperatura, °C	52,5	50,0 – 55,0
	Concentración de P ₂ O ₅ , % p/p	30,45	30,0 – 31,0
	Concentración de N, % p/p	12,00	11,5 – 12,5

enfriamiento a temperaturas bajas, por ejemplo 20 °C, donde se alcance una alta recuperación de cristales de urea fosfato.

En la etapa de cristalización, en sus diferentes secciones, las variables importantes a controlar son las temperaturas de cristalización y la concentración de sólidos. En cada cristizador la temperatura de operación debe ser la necesaria para llevar a cabo los procesos de nucleación, crecimiento y maduración del cristal. Para monitorear la adición indebida ó excesiva de agua a los cristalizadores, por lavado de líneas, bombas y válvulas se recomienda monitorear la densidad como medida indirecta de la concentración de sólidos de la suspensión, ya que ésta disminuye con el incremento de la concentración de agua. En la Tabla 7 se muestran los rangos de operación de estas variables los cuales fueron establecidos en función de los ensayos realizados.

4. CONCLUSIONES

La alternativa más factible desde el punto de vista técnico para llevar a cabo la etapa de reacción

es el acondicionamiento de la urea y posterior alimentación del ácido fosfórico. Las condiciones y parámetros de operación para el acondicionamiento de la urea son: concentración en peso de urea en LUF igual a 30 %, relación molar urea/ácido fosfórico igual 3,352 y temperatura de operación entre 40 y 45°C.

Para la etapa de reacción las condiciones y parámetros de operación recomendados son: relación en peso LUF/ácido fosfórico igual a uno, relación molar urea/ácido fosfórico igual uno, temperatura de saturación 46 °C y temperatura de operación entre 51 y 56°C.

La alternativa más factible desde el punto de vista técnico para llevar a cabo la etapa de cristalización corresponde con los cristalizadores de tanques agitados en serie.

Las condiciones y parámetros de operación en la etapa de cristalización para mantener una velocidad de crecimiento de cristales controlado, acorde con los tamaños deseados son: relación en peso LUF/ácido fosfórico igual a uno, relación molar urea/ácido fosfórico igual uno, temperatura

Tabla 7: Variable de operación de la etapa de cristalización

Producto	Condiciones de operación	Normal	Rango
Suspensión de nucleación	Temperatura, °C	42,5	40,0 – 45,0
	Concentración de Sólidos, %p/p	12,5	10,0 – 15,0
	Densidad, kg/m ³ (°Be)	1.475 (46,70)	1.450 (45,0) – 1.500 (48,3)
Suspensión de crecimiento 1	Temperatura, °C	32,5	30,0 – 35,0
	Concentración de Sólidos, %p/p	25,1	22,5 – 27,5
	Densidad, kg/m ³ (°Be)	1,473 (46,60)	1,450 (45,0) – 1.500 (48,3)
Suspensión de crecimiento 2	Temperatura, °C	25,0	22,5 – 27,5
	Concentración de Sólidos, %p/p	32,4	30,0 – 35,0
	Densidad, kg/m ³ (°Be)	1,471 (46,40)	1,450 (45,0) – 1.500 (48,3)
Suspensión de maduración	Temperatura, °C	20,0	17,5 – 25,0
	Concentración de Sólidos, %p/p	36,5	34,0 – 39,0
	Densidad, kg/m ³ (°Be)	1.470 (46,30)	1.450 (45,0) – 1.500 (48,3)

de nucleación 42,5°C, temperatura de crecimiento entre 27,5 y 35 °C y temperatura de maduración 20°C.

Referencias

- [1] Casanova (2002). “Potencial petroquímico para la producción de fertilizantes de uso en sistemas de riego”. Visión tecnológica. Volumen 9, N°2.
- [2] Lewis, H. y Dillard, E. (1984): “Production of urea phosphate”. United state office. Patent N°4.461.913, July 24.
- [3] Greidinger, S. y Cytter, B. (1976): “Process to the manufacture of crystalline urea phosphate”. United state patent office. Patent N°3.936.501, February 03.
- [4] Harrison, C. (1985): “Granulation of urea phosphate from urea and merchant grade phosphoric acid”. United state patent office. Patent N° 4.512.793, April 23.
- [5] Gavilan, C. (2003): Modelización de la Fabricación de ácido Fosfórico débil: Mediante Redes Neuronales Artificiales”. Revista: Ingeniería Química. N° 404.
- [6] Burnell, Jr. et al. (1981): “Production of urea ammonium polyphosphates from urea phosphate”. United state patent office. Patent N° 4.292.067, September 29.
- [7] Clarkson, F. y Braham, J. (1922): Method of making urea phosphate. United state patent office. Patent N°1.440.056, December 26.
- [8] Sarkkinen, K. (1977): “Production of urea phosphate and its use in the feeding of animals”. First international congress on phosphorus compounds. Rabat, October. pp 17-21.
- [9] Kolay, A.K. (2007): “Manures and Fertilizers”. Atlantic Publishers & Distributors. India.
- [10] UNIDO e IFDC (1998): “Fertilizer Manual”. Tercera edición. USA.
- [11] Greidinger D. S. et al. (1974): “Process for the manufacture of crystalline urea phosphate”. United state patent office. Patent N° 3.936.501, Mayo 7.
- [12] Tang J., et al. (2007): “Solubility of urea phosphate in water + phosphoric acid from (277,00 at 354,50)K”. Journal of chemical engineering data. V 52. N° 4. pp 1179-1181.
- [13] Ranney M. (1969): “Alkali metal phosphates”. Noyes Development Corp. N° 34. Chemical process review.
- [14] Kachelman, Donald L. (1989): “Fluid fertilizer reference manual”. Bulletin Y-210. NFDC. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals Alabama USA.
- [15] Perry, Robert y Green, Don W. (2001): “Manual del Ingeniero Químico”. McGraw – Hill / Interamericana de España, S.A.U. Madrid, España.