



# Materiales y materias primas

## Aire

Capítulo 2

Guía didáctica

Autor | Miguel Katz

## Autoridades

---

Presidente de la Nación  
**Dra. Cristina Fernández de Kirchner**

Ministro de Educación  
**Dr. Alberto E. Sileoni**

Secretaria de Educación  
**Prof. María Inés Abrile de Vollmer**

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica  
**Lic. María Rosa Almandoz**

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica  
**Lic. Juan Manuel Kirschenbaum**

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional  
**Ing. Roberto Díaz**

---

### **Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica.**

Saavedra 789. C1229ACE.  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires.  
República Argentina.  
2011

---

Director de la Colección:  
**Lic. Juan Manuel Kirschenbaum**

Coordinadora general de la Colección:  
**Claudia Crowe**

Diseño didáctico y corrección de estilo:  
**Lic. María Inés Narvaja  
Ing. Alejandra Santos**

Coordinación y producción gráfica:  
**Augusto Bastons**

Diseño gráfico:  
**María Victoria Bardini  
Augusto Bastons  
Martín Alejandro González  
Federico Timerman**

Ilustraciones:  
**Diego Gonzalo Ferreyro  
Martín Alejandro González  
Federico Timerman**

Administración:  
**Cristina Caratozzolo  
Néstor Hergenrether**

Colaboración:  
**Jorgelina Lemmi  
Psic. Soc. Cecilia L. Vázquez  
Dra. Stella Maris Quiroga**

---

“Colección Encuentro Inet”.

Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum.

Coordinadora general de la Colección: Claudia Crowe.

Queda hecho el depósito que previene la ley N° 11.723. © Todos los derechos reservados por el Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Reproducción autorizada haciendo mención de la fuente.

Industria Argentina

---

#### ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición. Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto.

# Colección Materiales y materias primas

Serie producida por el Canal Encuentro junto con el Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET). A lo largo de catorce capítulos\* el ciclo desarrolla el origen, las propiedades, el contexto de descubrimiento y la utilización de diferentes materiales y materias primas, y el impacto que causaron en la vida de la humanidad durante su historia.

Aire, aluminio, hierro, azufre, polímeros, madera, cerámicos son algunos de los protagonistas de esta colección.

## DVD 1

**Capítulo 1**  
Los Materiales y la humanidad

**Capítulo 2**  
Aire

**Capítulo 3**  
Madera

## DVD 2

**Capítulo 4**  
Azufre

**Capítulo 5**  
Minerales de hierro

**Capítulo 6**  
Cerámicos

**Capítulo 7**  
Aluminio

## DVD 3

**Capítulo 8**  
Biomateriales

**Capítulo 9**  
Polímeros

**Capítulo 10**  
Materiales compuestos

## DVD 4

**Capítulo 11**  
Silicio

**Capítulo 12**  
Nanomateriales

\* La versión impresa de la colección **Materiales y materias primas** está constituida por doce capítulos. La parte 1 y 2 de las series **Los materiales y la humanidad** y **Nanomateriales** fueron unificadas respectivamente.

## Imágenes del capítulo





# Índice | Aire

## Presentación Red conceptual

### 2.1. Destilación del aire

- ◆ 2.1.1 Un poco de historia
- ◆ 2.1.2 Aire. Composición aceptada
- ◆ 2.1.3. Licuación de gases por compresión
- ◆ 2.1.4. Separación física de los componentes del aire
- ◆ 2.1.5. El efecto Joule - Thomson
  - 2.1.5.1. Un poco de Termodinámica  
(El fundamento teórico del efecto Joule - Thomson)
- ◆ 2.1.6. Diagrama entrópico del aire
- ◆ 2.1.7. La destilación industrial del aire
- ◆ 2.1.8. ¿Cuánto trabajo insume la compresión? (Fundamento teórico)
- ◆ 2.1.9. Los procesos Linde y Claude
- ◆ 2.1.10. El enfriamiento por expansión (Fundamento teórico)
- ◆ 2.1.11. El intercambio de calor
- ◆ 2.1.12. La destilación del aire según Linde
- ◆ 2.1.13. La destilación del aire según Claude
- ◆ 2.1.14. Aplicaciones del oxígeno
- ◆ 2.1.15. Los gases nobles y los hidrocarburos contenidos en el aire
- ◆ 2.1.16. Aplicaciones del helio

### 2.2. La industria del nitrógeno

- ◆ 2.2.1. Desarrollo de la industria del nitrógeno
- ◆ 2.2.2. Aspectos teóricos de la síntesis de amoníaco
- ◆ 2.2.3. La obtención industrial del amoníaco
  - 2.2.3.1. Purificación de las materias primas
  - 2.2.3.2. La síntesis propiamente dicha
  - 2.2.3.3. Los hornos de síntesis
  - 2.2.3.4. Producción de amoníaco
- ◆ 2.2.4. Efectos fisiológicos del amoníaco
- ◆ 2.2.5. Usos del amoníaco
- ◆ 2.2.6. Obtención de ácido nítrico
  - 2.2.6.1. Un poco de historia
  - 2.2.6.2. Propiedades del  $\text{HNO}_3$
  - 2.2.6.3. Producción industrial del  $\text{HNO}_3$ 
    - 2.2.6.3.1. Oxidación del óxido nítrico

- 2.2.6.3.2. Absorción del NO<sub>2</sub>
- 2.2.6.3.3. Proceso a presión simple
  - 2.2.6.3.3.a. Enfriamiento y compresión del gas nitroso
  - 2.2.6.3.3.b. Oxidación-absorción, purificación de gases y recuperación de energía
- 2.2.6.3.4. Proceso a presión dual
- 2.2.6.4. Comparación de consumos según los procesos
- 2.2.6.5. Procesos de obtención de ácido nítrico concentrado
- 2.2.6.6. Usos del ácido nítrico
- 2.2.6.7. Producción mundial de ácido nítrico
- 2.2.6.8. El ácido nítrico y la contaminación ambiental

## 2.3. Fertilizantes

- ♦ 2.3.1 Introducción
- ♦ 2.3.2. Fertilización del suelo
  - 2.3.2.1. Nitrato de amonio
  - 2.3.2.2. Nitrosulfato de amonio
  - 2.3.2.3. Nitrato de calcio
  - 2.3.2.4. Urea
  - 2.3.2.5. Urea - nitrato de amonio (UAN)
  - 2.3.2.6. Sulfato de amonio
  - 2.3.2.7. Fosfatos de amonio
  - 2.3.2.8. Nitrofosfatos

### Actividades

- ♦ Actividad 1. Efecto Joule - Thomson
- ♦ Actividad 2. Preparación y propiedades del amoníaco
- ♦ Actividad 3. Reacciones del ácido nítrico
- ♦ Actividad 4. Preparación y propiedades del ácido nítrico
- ♦ Actividad 5. El ácido nítrico y la contaminación ambiental

### Referencias

#### Bibliografía

#### Búsqueda en Internet

# 2. El aire

Miguel Katz M. Sc.

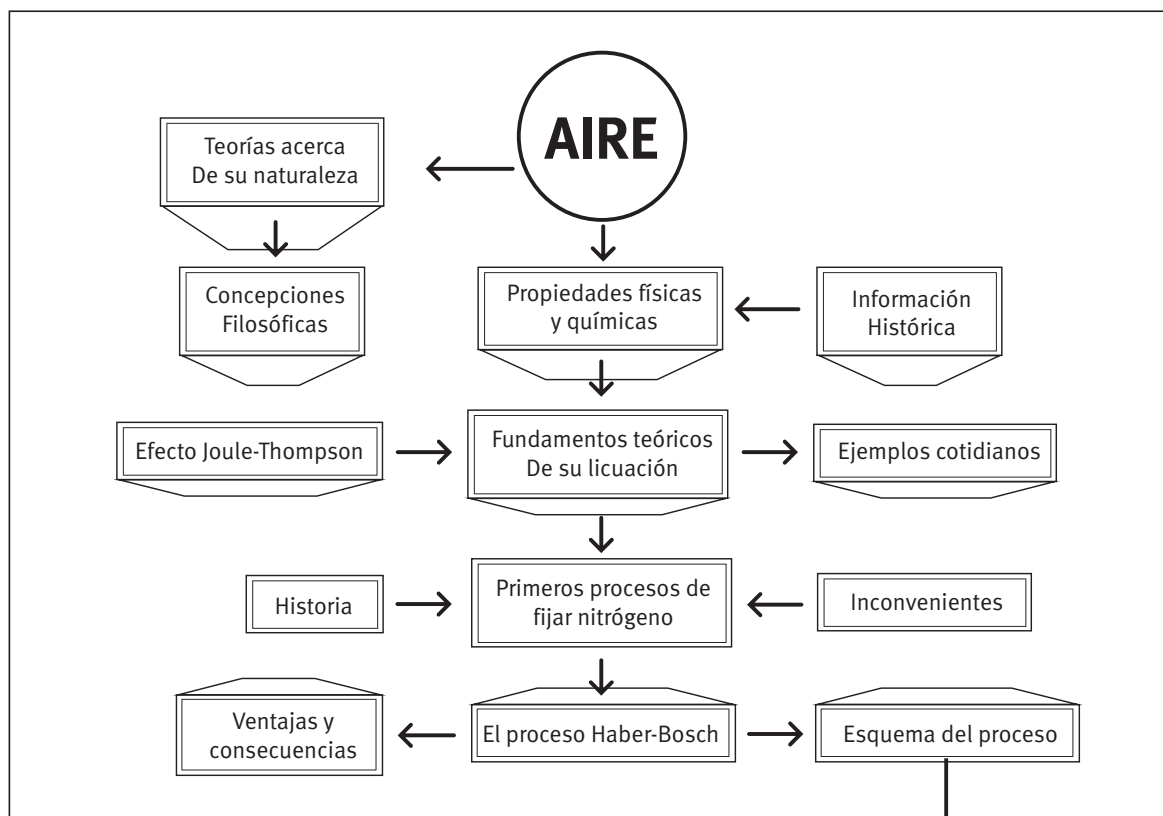
## Presentación

A lo largo de este trabajo presentamos los fundamentos teóricos de la destilación del aire y de los principales procesos industriales que separan sus componentes. También daremos un panorama de algunas de las industrias que emplean los componentes del aire como materia prima. En particular haremos hincapié en la síntesis del amoníaco. Al proveer nitrógeno combinado a un precio accesible, esta síntesis permitió un desarrollo espectacular de la agricultura, contribuyendo a paliar, en cierta medida, el hambre de la humanidad. Finalmente, haremos una referencia a los principales fertilizantes que se usan hoy en día, particularmente, acerca de aquellos que aportan el nutriente nitrógeno.

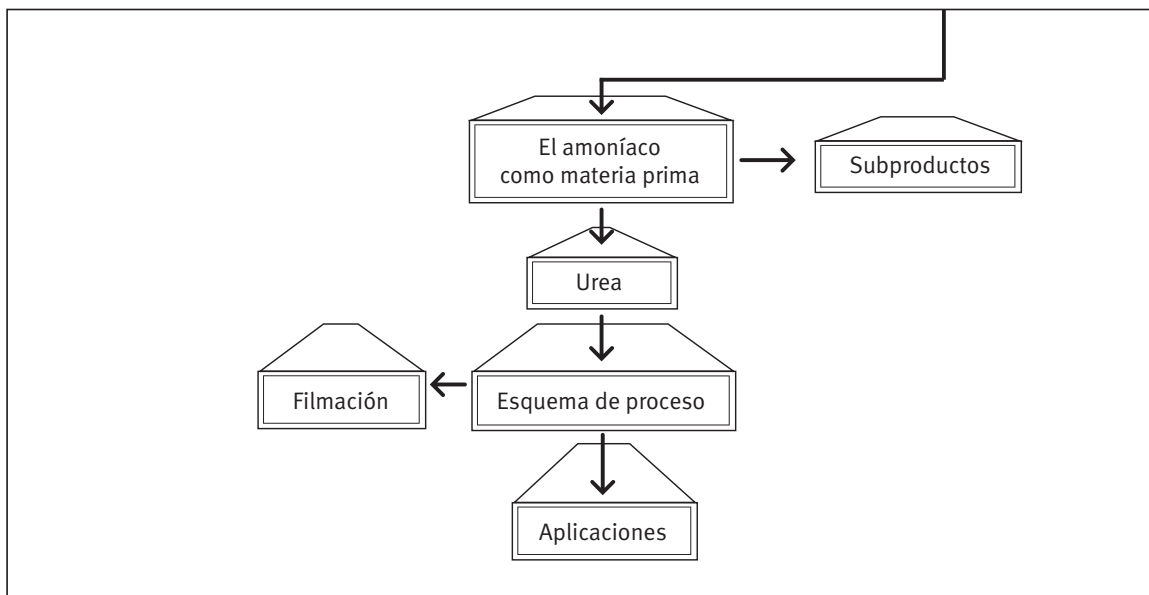
Para el docente que desee ampliar la información sobre algunos procesos se indican páginas de Internet desde donde podrá bajar los temas de su interés, así como una bibliografía de consulta. También se agregan algunos desarrollos termodinámicos y algunas referencias biográficas de personas que han contribuido al desarrollo de la ciencia o la tecnología.

Esperamos que el contenido de este trabajo sea de utilidad al docente y le sugiera algunas ideas para su traslado al aula.

## Red conceptual





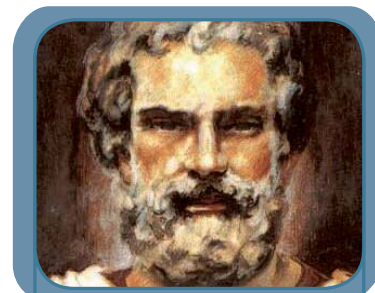


## 2.1. Destilación del aire

### 2.1.1. Un poco de historia

Indudablemente, el hombre primitivo tuvo noción de la existencia del aire y lo utilizó cuando descubrió que podía manejar el fuego. Aprendió que, mediante el choque de dos trozos de pedernal o frotando dos ramitas secas podía provocar una ignición, y que soplando podía avivar una llama. Podríamos decir sin exagerar que esa sencilla experiencia, de iniciar y dominar el fuego, elevó al hombre sobre su primitivo status de animal ya que le permitió asar sus alimentos, mitigar la sensación de frío, ahuyentar a los animales peligrosos, etc. Sin embargo, transcurrieron milenios sin que el hombre supiera a ciencia cierta qué era el aire.

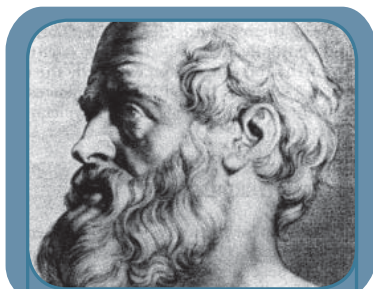
Fue en la antigua Grecia, alrededor del **siglo VII o VI a.C.** que se comenzó a analizar la existencia y función del aire desde el punto de vista filosófico.



Anaxímenes de Mileto  
(588 a.C. - 524 a.C.)

Filósofos como Anaxímenes de Mileto (588 a.C. - 524 a.C.) consideraron al aire como elemento fundamental. Este filósofo, discípulo de Tales, sostenía que el aire es el primer principio de todas las cosas, y lo consideraba como la vida misma, puesto que todos los seres vivos estaban alimentados por el aire, al que llamaba también el infinito. Consideraba también que el aire es un principio vivo y dinámico (pneuma) que se opone a la pasividad de la materia.

Empédocles de Acragas (495 a.C. - 435 a.C.) elaboró la teoría de cuatro elementos fundamentales y eternos (agua, aire, tierra y fuego), teoría que sería luego adoptada por **Aristóteles** y **que perduraría hasta el último cuarto del siglo XVIII**. Durante muchos años, los historiadores de la ciencia no se pusieron de acuerdo en la asignación de la paternidad del descubrimiento



Empédocles de Aciaga  
(495 a.C. - 435 a.C.)



Antoine L. Lavoisier  
(1743 - 1794)



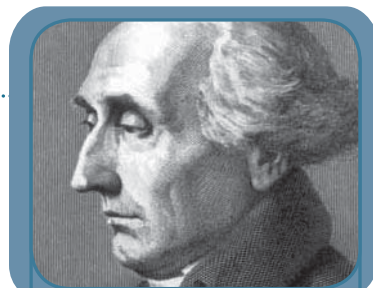
Friedrich W. Heinrich Von  
Humboldt (1769 - 1859)

del oxígeno y, por lo tanto, quien fue el primero en demostrar experimentalmente que el aire no es un “elemento primordial” sino una mezcla de, por lo menos, dos componentes. Si bien se le atribuyó el descubrimiento del oxígeno a Lavoisier por su famoso experimento de la descomposición térmica del óxido de mercurio realizado en **1776**, dos años antes Lavoisier había sido informado por Priestley que sólo una parte del aire interviene en la respiración y que esa parte puede obtenerse por descomposición térmica del “rojo de plomo”. Recién en 1892, se pudo establecer fehacientemente que antes de 1773 Scheele había encontrado los principales componentes del aire.

En **1804**, al regresar de su viaje por América, el naturalista Alexander von Humboldt, solicitó la colaboración de Gay-Lussac para analizar varias muestras de aire recogidas en distintos puntos de su travesía con el fin de comprobar si la constitución de la atmósfera es constante o variable. Gay-Lussac y von Humboldt decidieron utilizar el método eudiométrico de Cavendish, consistente en mezclar el aire con una determinada masa de hidrógeno en un tubo graduado, hacer saltar una chispa en su interior para convertir todo el oxígeno en agua y, midiendo la contracción de volumen, deducir la proporción del oxígeno en el aire. Mediante este experimento, no sólo establecieron la constancia de la composición del aire atmosférico sobre la superficie terrestre sino también las llamadas “leyes de la combinación en volumen”.

**¿Sabía Ud. que ...**

**en 1804 Gay-Lussac, por pedido de la Academia Francesa de Ciencias, hizo dos ascensos en globo aerostático, a 4000 metros con Jean Baptiste Biot y a 7000 metros solo, para tomar muestras de aire y establecer su composición?**



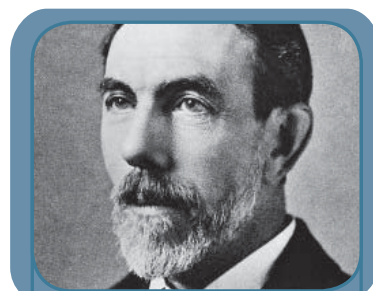
Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 - 1850)

Los **gases nobles** fueron encontrados en nuestro planeta recién a fines del siglo **XIX**. Fueron descubiertos a partir de **1894** por William Ramsay y Lord Rayleigh. Durante más de un siglo habían pasado inadvertidos para todos los científicos que estudiaron la composición del aire y las reacciones de las sustancias que lo forman. Al primero que detectaron lo llamaron argón, que en griego significa inerte, inactivo. Ni bien fue anunciado el descubrimiento, Paul E. Le-coq de Boisbaudran, utilizando un razonamiento similar al de Mendelejeff, predijo que debe-

ría existir una familia de esas sustancias inertes y vaticinó que sus masas atómicas relativas deberían ser 20,09; 36,64; 84 y 132,7. En **1895** Ramsay descubrió el helio y en 1898 descubrió el criptón, el neón y el xenón. En 1900, Friedrich Dorn identificó al radón.

### ¿Sabía Ud. que ...

*El helio fue descubierto en el Sol antes que en la Tierra? El astrónomo francés Pierre Janssen al estudiar el espectro de la cromosfera solar, tomado en la India en **1868** durante un eclipse, encontró que presentaba unas líneas amarillas brillantes en una frecuencia distinta a la del sodio. Joseph N. Lockyer y Eduard Frankland corroboraron el hallazgo y demostraron que esas líneas del espectro no se originaban en nuestro planeta, sino que correspondían a un elemento presente en el Sol. Por ello Frankland propuso llamarlo "helio" ya que en griego el Sol se dice "helios". Recién en **1895**, William Ramsay pudo aislar el helio a partir de la cleveita, un mineral originario de Noruega.*



William Ramsay



Lord Rayleigh

Durante décadas, investigadores de muchos institutos trataron de obtener compuestos de esos elementos con resultado negativo. Por ello se los llamó gases inertes. Recién en **1962**, N. Barlett pudo sintetizar los primeros dos compuestos del xenón de fórmulas  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_2$ . A partir de entonces, estas sustancias simples se llaman gases nobles.

## 2.1.2. Aire. Composición aceptada

La atmósfera terrestre es un sistema sumamente complejo. Su composición, temperatura y presión varían con la altitud entre límites muy amplios. Es por ello que, a partir de **1947**, se acepta convencionalmente que la composición del aire (seco) a nivel del mar es la que indica la Tabla 1.1.

COMPONENTE	CONTENIDO (FRACCIÓN MOLAR)	MASA MOLAR	P. EB (°C)
Nitrógeno	0,78084	28,013	-195,8
Oxígeno	0,20948	31,998	-183,0
Argón	0,00934	39,948	-185,7
Dióxido de carbono	0,000375	44,0099	-56,4 *
Neón	0,00001818	20,183	-245,92
Helio	0,00000524	4,003	-268,6
Metano	0,000002	16,043	-161,6
Criptón	0,00000114	83,80	-152,3

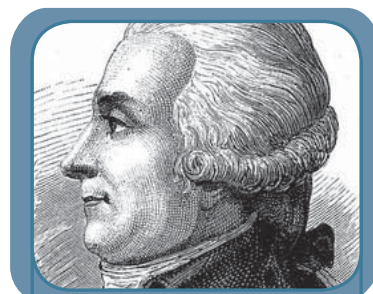
Hidrógeno	0,0000005	2,0159	-252,5
Óxido nitroso	0,0000005	44,0128	-88,51
Xenón	0,000000087	131,30	-107,1

\* A 5,11 atm

**Tabla 1.** Composición del aire seco cerca del nivel del mar. (Ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono están presentes en cantidades variables.)

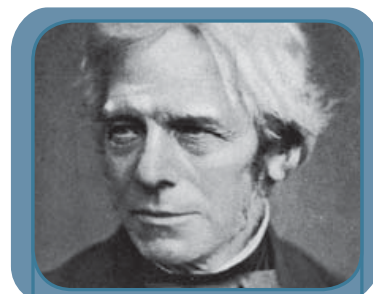
### 2.1.3. Licuación de gases por compresión

Desde el siglo **XVIII** se realizaron muchos intentos para licuar gases por compresión. Sin embargo, el primero en lograrlo fue, en **1790**, el físico holandés Martinius van Marum, al comprimir amoníaco a 5 atmósferas. Un poco más tarde, en **1795**, Gaspard Monge consiguió licuar por compresión al dióxido de azufre. En **1799**, Louis Bernard Guyton de Morveau, logró condensar amoníaco (p.eb. - 33°C) mediante una mezcla frigorífica de hielo y cloruro de calcio.



Martinius Van Marum

En **1823**, Michael Faraday (1791 – 1869) pudo licuar el cloro por compresión y, mediante la compresión y expansión adiabática de una mezcla de dióxido de carbono y éter etílico, logró alcanzar una temperatura de - 110 °C. En **1877**, aplicando sucesivas compresiones y expansiones adiabáticas a una masa de aire, el físico francés Louis Paul Caillelet produjo algunas gotas de oxígeno líquido. Este experimento es considerado el iniciador de una nueva rama de la física: la criogenia. A partir de esa fecha se considera descartada por completo la existencia de “gases permanentes” y en las tres décadas siguientes se consiguió licuar a todos los gases simples, el último de los cuales y el más difícil de condensar, el helio, fue condensado por Heike Kamerlingh Onnes en el Laboratorio Criogénico de Leyden en **1908**.

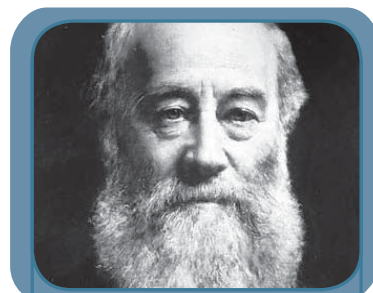


Michael Faraday

### 2.1.4. Separación física de los componentes del aire

El aire no sólo se utiliza como comburente sino que sus componentes se aprovechan tanto para separarlos como para combinarlos. La separación lleva a la obtención de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y gases nobles. La combinación lleva a la síntesis de NO, que es materia prima para la obtención de ácido nítrico y nitratos

Los procesos industriales de separación física de los componentes del aire permiten obtener nitrógeno de elevada pureza, superior al 99,8%. La aplicación principal de esta sustancia simple es la síntesis del amoníaco. El O<sub>2</sub> obtenido por separación puede tener hasta



James Prescott Joule  
(1818-1889)



un 99,5% de pureza y se utiliza tanto para soldadura y cortes de metales como para la obtención de una gran variedad de sustancias que resultan de una oxidación.

Del proceso de separación de oxígeno y nitrógeno se obtienen, como subproductos, los gases nobles. Estas sustancias se emplean para llenar lámparas, tubos fluorescentes, ciertos aparatos electrónicos, así como atmósfera inerte para ciertos procesos, etc.

El procedimiento físico de separación más común es la destilación. Se han ensayado tanto la difusión diferencial a través de membranas de caucho, como la ultracentrifugación pero los rendimientos de estos procesos son tan bajos que resultan antieconómicos.

El proceso de separación por destilación implica la etapa previa de su licuación.

### 2.1.5. El efecto Joule - Thomson

En **1843**, James Prescott Joule retomó los trabajos de Gay Lussac referidos a medir las pequeñísimas variaciones de temperatura que acompañan a la expansión adiabática de los gases contra el vacío y diseñó un experimento que le permitía efectuar dichas mediciones a presiones relativamente bajas. Dicho experimento fue perfeccionado por William Thomson, Lord Kelvin. El mismo consistía en un cilindro de material aislante - Joule usó madera de boj - a través del cual fluía un gas a una determinada presión. El gas entrante sufría un estrangulamiento, provocado por un tapón de seda colocado de manera tal que la expansión ocurría lentamente y manteniéndose prácticamente constante las presiones a cada lado del mismo (Figura 1.1)

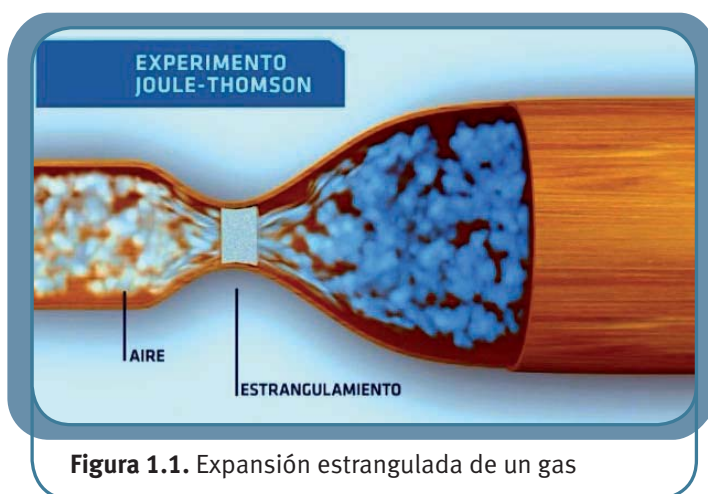


Figura 1.1. Expansión estrangulada de un gas

Joule y Thomson, comprobaron que, a temperaturas ambientales, la mayoría de los gases se enfrían al sufrir una expansión estrangulada. Otros gases, como el hidrógeno o el helio, aumentan su temperatura al sufrir una expansión de ese tipo.

#### 2.1.5.1. Un poco de Termodinámica (El fundamento teórico del efecto Joule - Thomson)

Consideremos un mol de gas que, fluyendo por el tubo a una presión  $p_1$  ocupa un volumen  $V_1^M$  a la temperatura  $T_1$ . Sean  $p_2$ ,  $V_2^M$  y  $T_2$ , la presión que ejerce esa masa gaseosa, su volumen molar y la temperatura absoluta luego de atravesar la estrangulación. El trabajo de expansión será

$$W = p_2 V_2^M - p_1 V_1^M \quad (1 - 1)$$

como el tubo es de un material aislante, el proceso es adiabático en su conjunto y

$$Q = 0$$

por lo tanto, del Primer Principio de la Termodinámica, la variación de la energía interna será

$$\Delta U = - (p_2 V_2^M - p_1 V_1^M)$$

expresión que reordenada da

$$U_2 + p_2 V_2^M = U_1 + p_1 V_1^M$$

pero, por definición,  $U + pV^M$  es la entalpía de un mol, que llamaremos entalpía molar ( $H^M$ ). Por lo tanto

$$H_2^M = H_1^M \tag{1 - 2}$$

Si bien hemos llegado a la expresión (1 - 2) para un mol de gas ideal, la misma se puede generalizar para cualquier masa gaseosa, ideal o no.

*En un proceso de expansión adiabática estrangulada, la entalpía del sistema permanece constante*

Siendo la entalpía una función de estado, su diferencial es exacta. Esto nos permite expresar  $dH$  en función de las variaciones de la presión y temperatura.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{1 - 3}$$

Para un proceso isoentálpico, que representaremos agregando el subíndice  $H$  a las variables de estado,  $dH = 0$  y

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp_H + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT_H = 0 \tag{1 - 4}$$

Para hallar la dependencia de la temperatura con la presión en ese proceso

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \tag{1 - 5}$$

el primer miembro de la ecuación (1 - 5) recibe el nombre de coeficiente Joule - Thomson y se lo simboliza con  $\mu_{J.T}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J.T} \tag{1 - 6}$$

*El coeficiente Joule - Thomson mide la velocidad de variación de la temperatura con la presión en una expansión adiabática estrangulada*



Dado que la entalpía viene medida por el calor que puede intercambiar un sistema a presión constante, el denominador de la ecuación (1 - 5) es la capacidad calorífica del gas a presión constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (1 - 7)$$

y la ecuación (1 - 5) toma la forma

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (1 - 8)$$

La definición de entalpía,  $H = U + pV$ , nos permite escribir la expresión del coeficiente Joule - Thomson en función de las variables de estado  $p$ ,  $V$  y  $T$

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \right]$$

y, siendo  $dU$  una diferencial exacta, podemos escribir

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \right] \quad (1 - 9)$$

Esta ecuación se deduce por completo del Primer Principio y del carácter de diferencial exacta que presentan las funciones de estado. Por lo tanto, es aplicable a cualquier sistema cuyas variables de estado sean  $p$ ,  $V$  y  $T$  como sería el caso de un líquido que se expande a través del estrangulamiento de un caño aislante.

La definición termodinámica de gas ideal es

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1 - 10)$$

y como para un gas ideal  $pV = nRT$ , resulta

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1 - 11)$$

Como para cualquier gas  $C_p \neq 0$  resulta que, para un gas ideal  $\mu_{J.T} = 0$ . En cambio, para gases reales la expresión (1 - 11) es distinta de cero, lo que implicaría que el coeficiente Joule - Thomson debería tener un valor diferente de cero. Los trabajos de Hirn en 1865, Cazin en 1870, Keyes y Sears en 1924, Rossini en 1934 y Baker en 1938 se centraron en modificar la técnica de la expansión adiabática estrangulada para poder determinar con precisión las pequeñísimas variaciones de temperatura que acompañan a este proceso en el caso de los gases reales.

Para los gases reales, el resultado experimental de tener un coeficiente Joule - Thomson distinto de cero justifica su aplicación práctica en los proceso de licuefacción de gases. Además,

ha posibilitado el desarrollo de las técnicas para obtener bajas temperaturas. Hemos visto que la expansión adiabática estrangulada es un proceso isoentálpico. Como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J,T} \quad (1 - 6)$$

Para cada valor de la entalpía de una masa gaseosa real se suelen hallar los valores correspondientes de temperatura y presión y se representan en un gráfico como el que ilustra la Figura 1.2. Se observa que, a bajas presiones, las curvas son ascendentes, luego alcanzan un máximo a partir del cual se vuelven decrecientes. En cada punto de la curva su pendiente es, obviamente, el coeficiente Joule - Thomson. El punto máximo de la curva se llama *temperatura de inversión*, para la cual - y a esa temperatura - el coeficiente  $\mu_{J,T}$  se vuelve negativo, es decir, la expansión adiabática va acompañada por un aumento de la temperatura.

Para cada valor de entalpía habrá una curva  $T - p$  diferente. La curva que encierra los máximos de cada isoentálpica se llama *curva de inversión* (marcada con un trazo discontinuo en el diagrama). Por lo tanto, para que la expansión adiabática estrangulada produzca enfriamiento la temperatura inicial del gas debe ser inferior a la temperatura máxima de inversión.

Para muchos gases, como el dióxido de carbono, el amoníaco, etc., su temperatura máxima de inversión es superior a la ambiente y, por consiguiente, no se requiere enfriamiento previo para la licuación. En otros casos, como el helio o el hidrógeno, la temperatura de inversión es mucho menor a la ambiente y, al expandir esos gases comprimidos, su temperatura aumenta en lugar de descender. Así por ejemplo, para licuar hidrógeno por expansión adiabática, debe enfriarse previamente a unos  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para licuar el helio por expansión se lo enfría previamente con hidrógeno líquido.

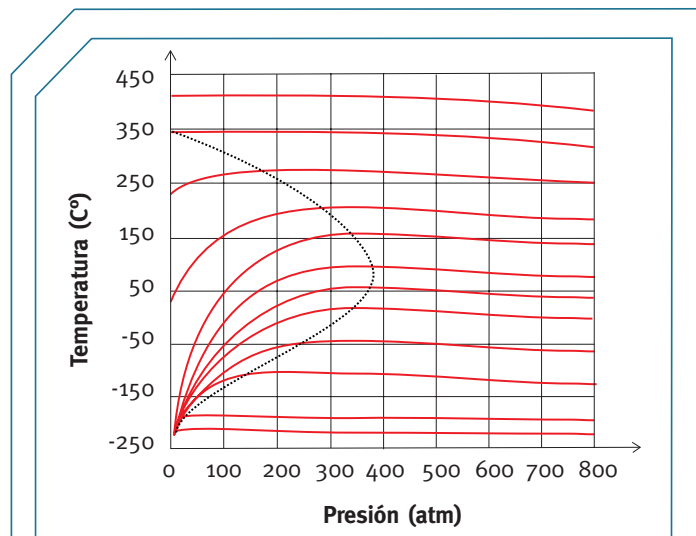


Figura 1.2. Curvas isoentálpicas

### 2.1.6. Diagrama entrópico del aire

La entropía es una propiedad termodinámica de un sistema cuya variación viene dada por el cociente entre el calor que ese sistema intercambia en una transformación reversible y la temperatura absoluta a la cual ese intercambio ocurre. Para una transformación reversible infinitesimal, en la que el sistema intercambia una cantidad de calor  $\delta Q$  a la temperatura  $T$ , la variación,  $dS$ , de entropía se expresa

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{reversible} \quad (1 - 12)$$

De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica  $\delta Q = dU + \delta W$ . Si el único trabajo que intercambia el sistema se debe a la variación de su volumen  $dV$  por efecto de una presión  $p$ ,  $\delta W = pdV$  y

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1 - 13)$$

como la definición de entalpía es  $H = U + pV$ , para una variación infinitesimal de la entalpía

$$dH = dU + pdV + Vpd \quad (1 - 14)$$

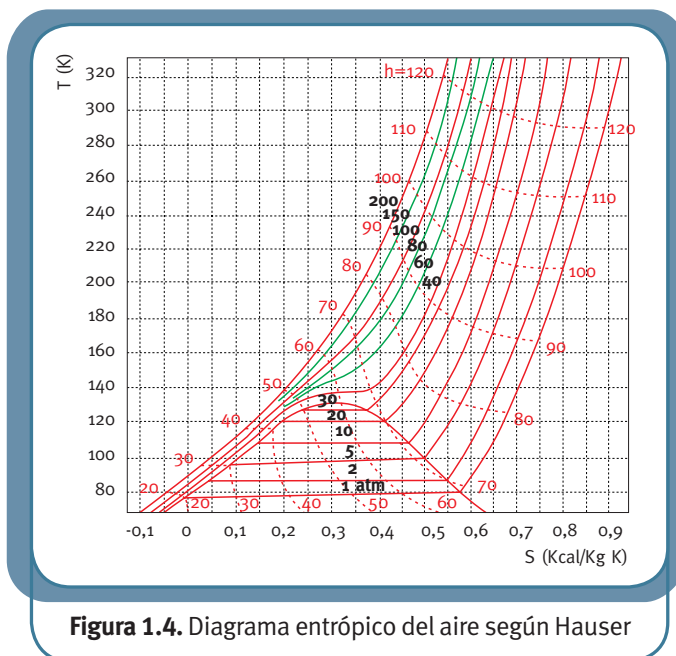
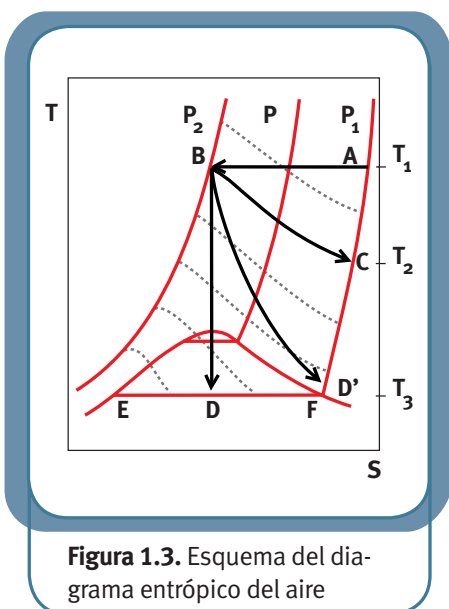
Combinando las ecuaciones (1 - 12), (1 - 13) y (1 - 14) se obtiene

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T} \quad (1 - 15)$$

Las variaciones de la entropía con la temperatura, para diversas transformaciones, se suelen representar en los “diagramas entrópicos”. Estos son representaciones en coordenadas cartesianas ortogonales en las que el eje de ordenadas corresponde a las temperaturas y el eje de abscisas a las entropías.

Un esquema del diagrama entrópico del aire se muestra en la Figura 1.3.

Supongamos que la masa gaseosa se encuentra en el estado A, a una temperatura  $T_1$  y a una presión  $p_1$  y que mediante una compresión isotérmica se lo lleva al estado B, en que la presión es  $p_2$ . Una expansión isoentálpica lo llevará al estado C en el que la presión es nuevamente  $p_1$  pero la temperatura es  $T_2 < T_1$ . Si a partir del estado B se lo expande adiabáticamente en forma reversible, al no haber intercambio de calor, no habría variación de entropía y el sistema evolucionaría hasta el estado D.



Debemos hacer notar que, en la práctica, es imposible efectuar la expansión de manera reversible ya que implicaría realizarla a una velocidad muy lenta para que, en cada uno de los

estados intermedios, la presión difiera del valor de equilibrio en un infinitésimo. La expansión real se aparta del comportamiento teórico y el sistema evoluciona hacia un cierto estado representado por el punto  $D'$ .

La Figura 1.4. muestra más en detalle el diagrama entrópico del aire.

La curva en forma de campana es la de saturación y su punto más alto es el punto crítico. En la zona por debajo de la curva, coexisten las fases líquidas y vapor. La zona fuera de la curva corresponde al estado gaseoso. Las curvas descendentes desde la parte superior derecha representan las isobaras ( $p$ ). Las isobaras menores que la crítica atraviesan de lado a lado la zona de líquido – vapor en un trazado casi horizontal; cualquier punto de estas líneas — dentro de la zona de saturación — representa una mezcla líquido – vapor cuya proporción relativa la establece la regla de la palanca. Las líneas de trazos que cortan a las isobaras representan a las isentálpicas ( $h$ ).

### 2.1.7. La destilación industrial del aire

La destilación industrial del aire comenzó a fines del siglo **XIX** y permitió satisfacer la demanda de oxígeno de elevada pureza para la soldadura y corte de materiales. A partir de comienzos del siglo **XX**, el nitrógeno de alta riqueza obtenido por esa destilación sirvió como materia prima para la síntesis del amoníaco y la fabricación de la cianamida cálcica. Paulatinamente, el oxígeno fue sustituyendo al aire en varios procesos industriales de modo que hoy en día las principales aplicaciones de los productos de la destilación del aire son

Nitrógeno de alta pureza (gas) para  $\text{NH}_3$  o  $\text{CN}_2\text{Ca}$ .

Oxígeno de alta pureza (gas o líquido) para soldadura y corte de metales.

Oxígeno de pureza media (gas) para fines químico-industriales.

Aire enriquecido (oxígeno de baja concentración) como comburente.

Gases nobles (subproducto de alguna de las producciones anteriores) para aplicaciones varias.

En todo caso, cualquiera sea el grado de separación que se pretenda de los componentes del aire por destilación, requiere una previa licuación parcial del mismo y esto implica cierto enfriamiento. Este enfriamiento se logra mediante una compresión isotérmica — y una posterior expansión.

### 2.1.8. ¿Cuánto trabajo insume la compresión? (Fundamento teórico)

La compresión del aire requiere cierto trabajo. La Termodinámica suministra un método para calcular el trabajo consumido en la compresión reversible de un gas ideal. En efecto, por definición un gas es ideal si su energía interna es sólo función de la temperatura e independiente de la presión o el volumen. Por consiguiente, en una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal no hay variación de energía interna, de modo que el trabajo y el calor intercambia-

dos son equivalentes. Llamando  $\delta w$  al trabajo involucrado en una transformación infinitesimal en el que debido a una presión exterior  $p_e$  se produce una variación de volumen  $dV$

$$\delta w = p_e dV \quad (1 - 16)$$

Si la transformación es reversible, la presión exterior  $p_e$  se puede reemplazar por la presión  $p$  del sistema y

$$\delta w = p dV$$

Como el gas se comporta idealmente

$$p = \frac{nRT}{V}$$

y

$$\delta w = nRT \frac{dV}{V}$$

Por lo tanto, el trabajo involucrado en una transformación isotérmica finita de un gas ideal entre dos estados 1 y 2 es

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

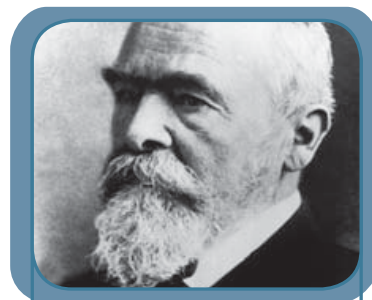
De acuerdo con la ley de Boyle - Mariotte, a temperatura constante es  $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1 - 17)$$

Esta es la expresión del trabajo máximo que puede producirse en una expansión isotérmica reversible de un gas ideal. También representa el trabajo mínimo requerido para una compresión isotérmica reversible de ese tipo de gas. Dado que en la industria las compresiones o expansiones no son reversibles, el trabajo consumido en la compresión es mayor que el que correspondería por aplicación de la (1 - 17)

### 2.1.9. Los procesos Linde y Claude

En la industria, la expansión del aire puede efectuarse de dos maneras: isoentálpica e isentrópica. El primer método industrial, conocido como “Proceso Linde” (D.R.P. 88.842, 1895) usó la expansión isoentálpica.

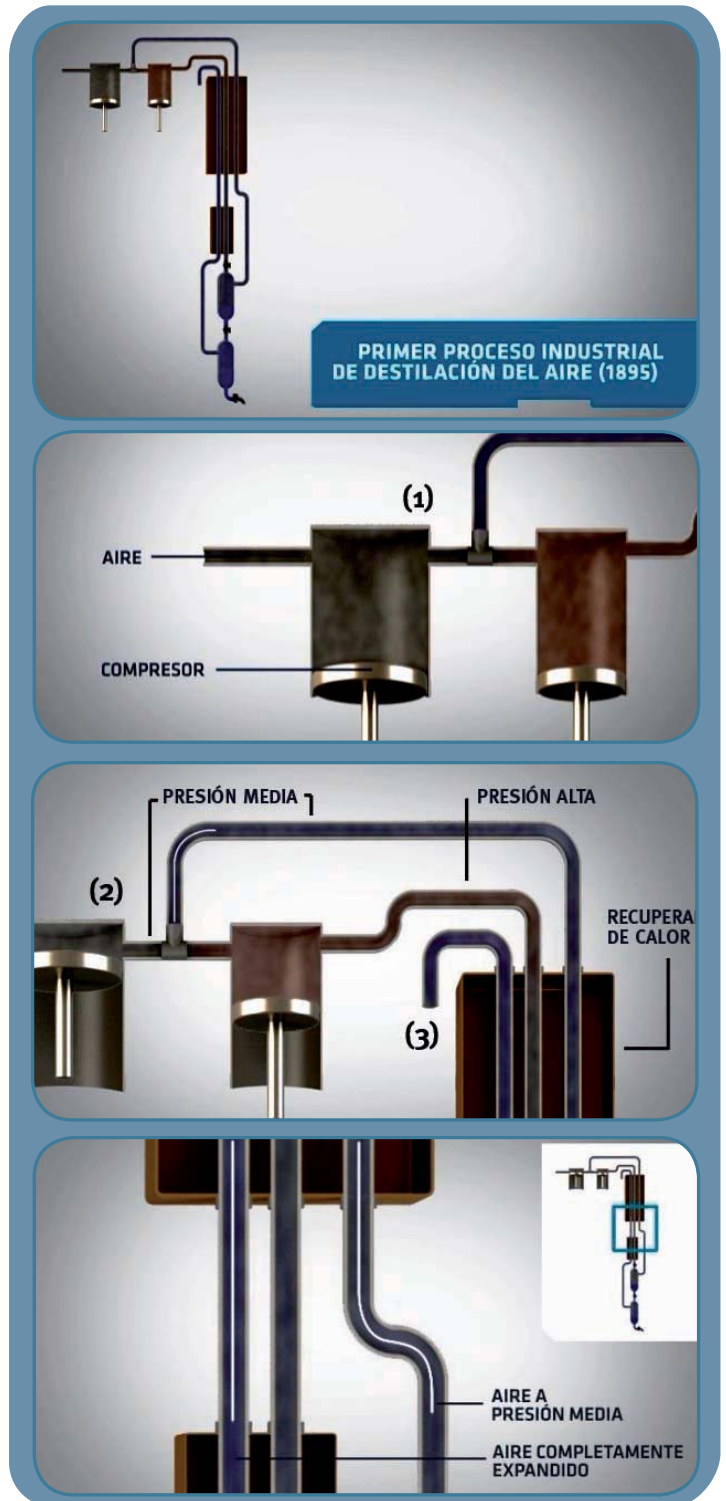


Carl Paul Gottfried von Linde (1842 - 1934)

La figura 1.5 muestra un esquema de este proceso.

El aire a temperatura y presión ambiental  $p_1$  ingresa a un compresor (1) donde se comprime y sale a una presión media  $p_2$  (2). Allí se une al aire que, a una presión similar, proviene del sistema y la mezcla ingresa a otro compresor de donde sale a una presión alta  $p_3$ . Este aire comprimido ingresa a un recuperador de calor donde se enfría por intercambio de calor con el aire que proviene del aparato en parte a presión media y en parte completamente expandido. Así enfriado, entre (4) y (5) y mediante una llave, el aire ingresante se expande a la presión media  $p_2$ . Una porción menor del aire a presión  $p_2$  ingresa al recuperador por (6) mientras que la parte restante licua y queda en (6). Entre (6) y (7) hay otra llave de expansión que reduce la presión del aire líquido a la presión ambiental  $p_1$ . Esta expansión provoca la evaporación de parte del aire líquido que ingresa a un recuperador suplementario (8') mientras que el aire líquido que queda en (8) se extrae del aparato.

En este proceso la expansión es isoentálpica. Esta se produce al dejar expandir el aire a través de estrangulaciones para aprovechar el efecto Joule – Thomson. En general, la expansión estrangulada se hace contra una presión exterior baja, — generalmente la ambiente — por lo que el trabajo exterior carece de aprovechamiento práctico. El enfriamiento se produce tan rápidamente que no permite el intercambio apropiado de calor con el medio exterior. Adecuando la velocidad de expansión y utilizando un material aislante apropiado, puede lograrse que la expansión sea prácticamente adiabática, con lo que, de acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, el enfriamiento se produce a costa de la energía interna del gas.





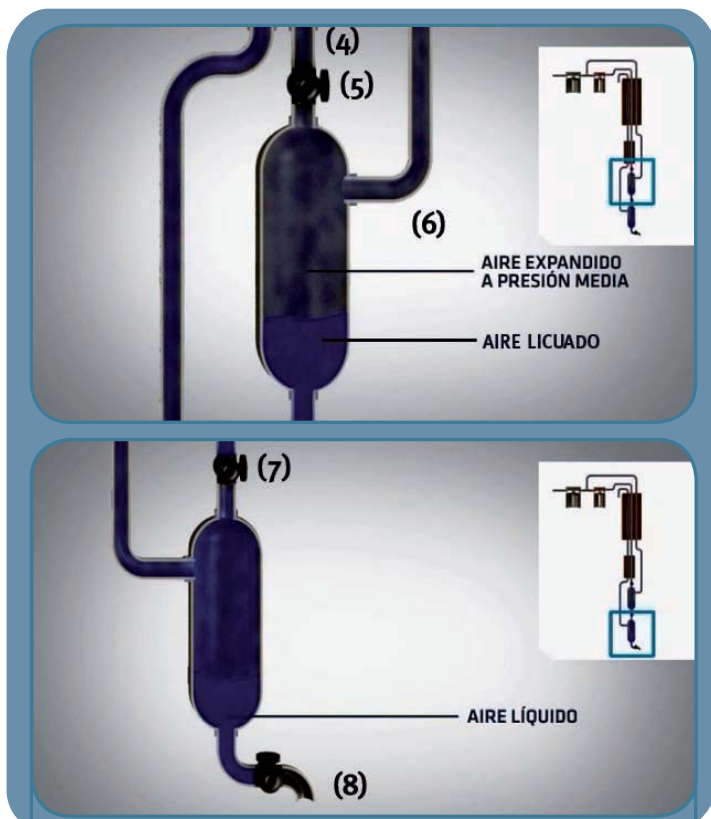


Figura 1.5. Esquema completo del proceso Linde

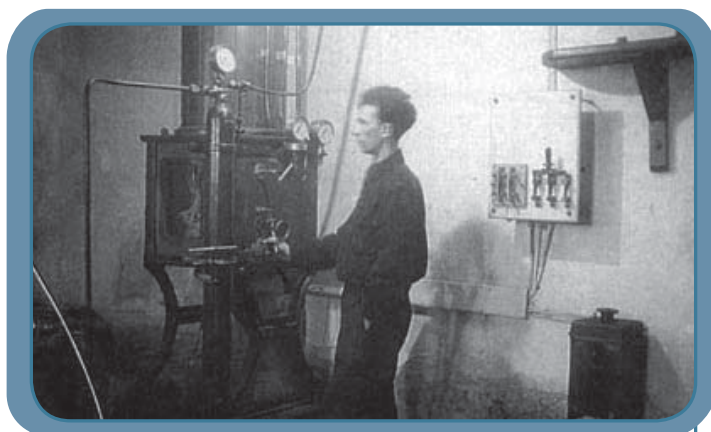


Figura 1.4. Máquina de licuación de Linde.

## 2.1.10. El enfriamiento por expansión (Fundamento teórico)

Como para cualquier transformación infinitesimal de una masa gaseosa ideal

$$dU = C_v dT$$

donde  $C_v$  es la capacidad calorífica a volumen constante de esa masa. Resulta que para la expansión adiabática ( $Q = 0$ )

$$\Delta U = -W = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$C_v (T_2 - T_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Posteriormente se introdujeron dos importantes mejoras al proceso Linde, la prerrefrigeración y el doble ciclo de expansión. La prerrefrigeración tiene por objeto enfriar el aire comprimido antes de su expansión isoentálpica, para aprovechar el hecho de que las líneas isentálpicas, a temperaturas de unos  $-40\text{ °C}$  tienen una pendiente más pronunciada que las correspondientes a las temperaturas ordinarias (obsérvese este detalle en la figura 1.4). Este enfriamiento previo es complementario del que se obtiene a partir de los gases fríos del propio ciclo, y se efectúa de manera sencilla y económica

haciendo que el aire comprimido circule por un serpentín bañado por amoníaco licuado por compresión. Así se alcanzan fácilmente los  $-40\text{ °C}$ : el amoníaco hierve por absorción de calor de vaporización del aire mientras que este último se enfría. La presión requerida para licuar el amoníaco es bastante menor que la que se emplea para comprimir el aire de entrada con lo que las frigorías así producidas son más económicas.

El doble ciclo de expansión se adoptó luego de analizar la relación existente entre frío producido y trabajo consumido (en la compresión). El trabajo de compresión es una cierta función del cociente entre las presiones final e inicial (para un comportamiento ideal está dado por

la ecuación 1 – 17). Para calcular el descenso de temperatura cuando el aire pasa isoentálpicamente de  $p_1$  a  $p_2$ , Linde utilizó una fórmula empírica que se ajusta bastante bien a los resultados experimentales

$$\Delta T = k(p_1 - p_2) / T_2$$

en la que  $k = 2 \times 10^4$ , si la temperatura se expresa en  $K$  y la presión en atmósferas. De modo que para obtener una buena caída de temperatura con el menor gasto energético en la compresión, conviene operar con presiones cuya diferencia sea máxima y cuyo cociente sea mínimo. La Tabla 1.2 ejemplifica el caso de dos ciclos en los que la diferencia de presiones es la misma y, por lo tanto la producción de frío. Nótese que en el caso *A* se consume un 260% más de trabajo que en el caso *B*.

CICLO	$p_1$	$p_2$	$\Delta_p$	$p_2/p_1$	$W_p$
A	1	150	150	150	360
B	50	200	150	4	100

En la práctica, el aprovechamiento energético se puede mejorar comprimiendo el aire, por ejemplo, a 200 atm, enfriándolo en intercambiadores de calor en contracorriente y expandiéndolo a 20 atm: la fracción que no licua por esta expansión, se hace pasar por los intercambiadores de calor hasta que alcance la temperatura ambiente, luego se la recomprime a 200 atm y se la enfría por intercambio de calor con amoníaco licuado. La fracción líquida a 20 atm se expande a 1 atm con lo que se obtiene aire líquido (a temperatura más baja, que se retira o destila), y gas en equilibrio que pasa a los cambiadores y se vuelve a comprimir a 200 atm.

**Tabla 1.2.** Comparación de dos ciclos Linde

En 1902, el proceso Claude presentó una variante respecto del proceso Linde (Figura 1.6.) que se conoce como expansión isentrópica. La mayor parte del aire comprimido a alta presión se expande a través de un estrangulamiento hasta alcanzar la presión ambiental. En su escape hacia la atmósfera enfría el aire comprimido entrante. Pero una parte menor del aire a alta presión ya refrigerado, se expande produciendo trabajo externo y esa expansión logra un enfriamiento tal que parte de aire expandido licua. La fracción que permanece gaseosa se mezcla con el aire frío que escapa a la atmósfera refrigerando el aire comprimido entrante.

Si observamos nuevamente el esquema de la Figura 1.3. notamos que si el aire comprimido (*B*) se deja expandir en el interior de un sistema émbolo-cilindro, con producción de trabajo externo, el enfriamiento sigue —teóricamente— la línea *BD* hasta llegar también a la presión final

$p_1 = 1$  atm. En este caso, la caída de temperatura,  $(\Delta T)_S = T_1 - T_3$ , es mucho mayor que el descenso isoentálpico  $(\Delta T)$  y que, además, dado que se puede recuperar parte del trabajo mediante



Georges Claude (1870 - 1960) haciendo accionar su máquina criogénica

la expansión, se reduce el gasto de la compresión previa desde A hasta B. En realidad, como el sistema no evoluciona idealmente el punto final no sería D, sino D", por lo que debería hablarse de una expansión "pseudoisentrópica".

A primera vista, la expansión isentrópica, con producción de trabajo externo, parece presentar ventajas decisivas respecto de la expansión isoentálpica tanto por la recuperación de parte del trabajo como porque se obtiene una caída mayor de temperaturas para una misma caída de presión. La realidad es que no siempre es fácil llevar a la práctica esta expansión ya que uno de los inconvenientes usuales es la formación de aire líquido en el expansor, lo que crea dificultades mecánicas y pérdidas. Otro de los problemas que se presenta es que no siempre se puede conseguir la correcta

lubricación del mecanismo a temperaturas tan bajas. En cambio, la expansión sin producción de trabajo externo (isoentálpica) tiene muchas menos pérdidas y sus complicaciones mecánicas son mínimas. Por ello Haylandt propuso licuar el aire mediante un ciclo mixto Linde-Claude en el que la corriente de aire comprimido se divide en dos, una de ellas se expande isoentálpicamente y la otra isentrópicamente, pero desde una temperatura no demasiado baja para evitar que en el expansor se condense aire que, como líquido, causaría perturbaciones en el proceso. La primera, corriente, es la encargada de producir el líquido; la otra simplemente aporta frío. Se regula las proporciones de ambas corrientes a fin de lograr un rendimiento energético óptimo.

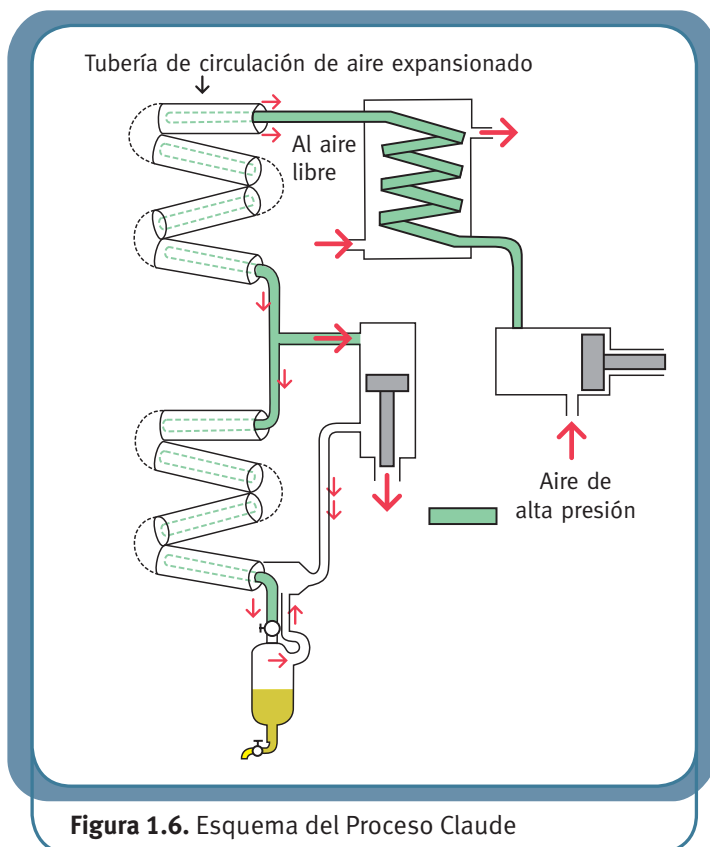


Figura 1.6. Esquema del Proceso Claude

**¿Sabía Ud. que ...**

*En 1910, estudiando el comportamiento de los gases nobles que se obtienen como subproducto de la destilación del aire, Georges Claude aprovechó sus propiedades fluorescentes cuando, a presiones muy bajas, se establece una diferencia de potencial elevada, desarrolló los llamados "tubos de neón".*

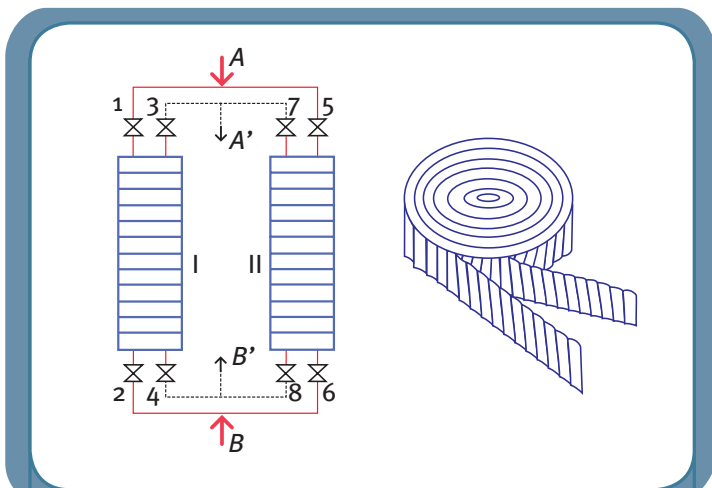
**2.1.11. El intercambio de calor**

Las primeras plantas de licuación del aire empleaban intercambiadores de calor del tipo carcasa-tubo para enfriar el aire comprimido utilizando los gases que salen del expansor. Estos disposi-

tivos presentaban una importante limitación. Los tubos por los que circulaba el aire comprimido debían ser de cobre, (metal buen conductor, pero caro) y de poca sección, para aumentar la superficie de contacto. Además, el aire debía depurarse del vapor de agua y del dióxido de carbono,

pues al condensarse en los tubos empeoraba la transmisión y disminuía la sección útil, llegando incluso a taponarlos.

Las primeras plantas de licuación del aire empleaban intercambiadores de calor del tipo carcasa-tubo para enfriar el aire comprimido utilizando los gases que salen del expansor. Estos dispositivos presentaban una importante limitación. Los tubos por los que circulaba el aire comprimido debían ser de cobre, (metal buen conductor, pero caro) y de poca sección, para aumentar la superficie de contacto. Además, el aire debía depurarse del vapor de agua y del dióxido de carbono, pues al condensarse en los



**Figura 1.7.** Esquema de los regeneradores Fränkl y detalle del relleno

tubos empeoraba la transmisión y disminuía la sección útil, llegando incluso a taponarlos.

En 1932, Fränkl aportó una notable mejora al proceso de licuación del aire sustituyendo el recuperador de calor por un par de regeneradores que trabajan tal como se esquematizan en la Figura 1.7. Los regeneradores son depósitos cilíndricos, exteriormente aislados, en cuyos interiores hay cintas de aluminio onduladas enrolladas formando discos del diámetro interior de cada depósito, superpuestas de tal manera que llenan por completo cada cilindro.

El aire comprimido, y a la temperatura ambiental, proveniente del compresor ingresa en A y es derivado hacia la válvula 1 mientras las válvulas 5 y 6 permanecen cerradas. Atraviesa el relleno del depósito I (que se encuentra a temperatura baja) y sale enfriado a través de la válvula 2 hacia B, dejando el relleno del depósito I a temperatura ambiente. Simultáneamente, el aire enfriado por la expansión — o los gases de la destilación — entrando por B' atraviesan la válvula 8 mientras las válvulas 3 y 4 están cerradas. En su paso hacia la válvula 7 enfrían el relleno del depósito II. De esta manera, cuando se agota el frío en el depósito I y en su interior se alcanza la temperatura ambiente y se acumula suficiente frío en el depósito II, se invierten las corrientes. Esta inversión se efectúa automáticamente.

El método Fränkl permite:

1. Una disminución del costo de la instalación.
2. Un mayor intercambio de calor y una elevada superficie de contacto respecto del volumen (alrededor de 1000 m<sup>2</sup> por cada m<sup>3</sup> de volumen)
3. Una pérdida de carga mucho menor que en los intercambiadores tubulares.
4. Que sea innecesario purificar el aire, porque el agua y el dióxido de carbono se condensan sobre el relleno frío sin crear dificultades y luego son expulsados del sistema al evaporar-

se en el seno de los gases durante el ciclo de calefacción.

5. Una mayor efectividad en el intercambio de calor, ya permite diferencias de temperatura entre los fluidos, en el extremo caliente del cambiador, de 1-2 °C, frente a los 5-8 °C en los tubulares.

### 2.1.12. La destilación del aire según Linde

Dado que los puntos de ebullición del  $O_2$  y el  $N_2$  son  $-183,0$  y  $-195,8$  °C, respectivamente, y que la mezcla no forma azeótropos, la destilación del aire para separar estos componentes no ofrece mayores complicaciones. La figura 1.8 esquematiza un proceso de destilación simple basado sobre el método Linde. La expansión del aire comprimido y enfriado por los gases que atraviesan el intercambiador se enfría aún más por contacto con el líquido que se encuentra en el calderín de la columna de destilación. Este líquido es más rico en el componente menos volátil y su composición depende del número de platos de la columna. Si la zona superior de la columna carece de reflujo, el gas que sale contiene  $N_2$  con porcentajes variables de oxígeno (en el mejor de los casos de 7 a 9%) quedando el oxígeno de 95-99% en el calderín.

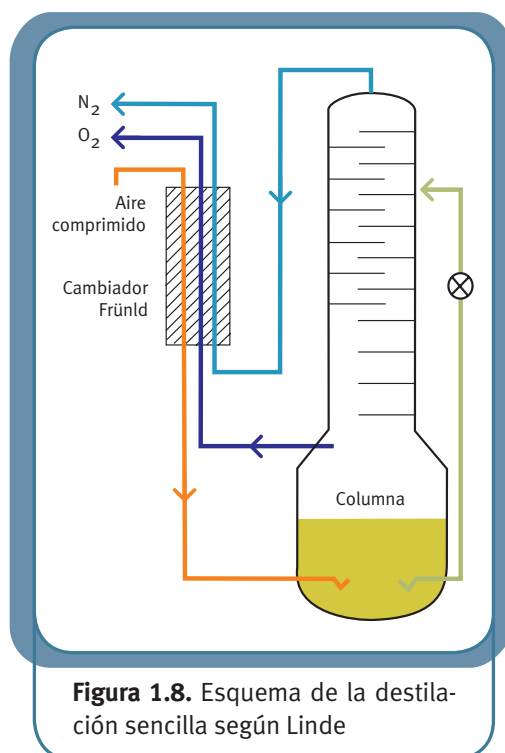


Figura 1.8. Esquema de la destilación sencilla según Linde

Si se desea obtener nitrógeno de 99% se debe modificar el diseño de la columna para que se produzca un reflujo en la parte superior que permita rectificar el  $N_2$ . Para ello se puede trabajar con una doble columna Linde (Figura 1.9)

En la “doble columna Linde”, la columna inferior trabaja a 5 bar y la superior a 1 bar. Es, precisamente, esa diferencia de presiones la que permite disponer del reflujo, debido al descenso que experimentan las temperaturas de ebullición al disminuir la presión. Alcanzado el régimen estacionario, la doble columna trabaja de la siguiente manera:

El aire enfriado en el intercambiador de calor por el  $N_2$  y el  $O_2$  resultantes del proceso (puede ser enfriado también por  $NH_3$  en ebullición) alcanza temperaturas de alrededor de 150 K, ingresa a la parte baja de la columna inferior que se encuentra a unos 5 bar y pasa por un serpentín sumergido en el líquido del calderín (líquido que contiene alrededor del 40% de  $O_2$ ). En el intercambio de calor con el líquido del calderín, el aire que circula por el serpentín se enfría aún más al suministrar el calor latente para que el líquido hierva a unos 105 K. Una vez refrigerado, el aire que sale de la columna inferior se expande isoentálpicamente mediante la válvula  $V_1$  hasta una presión de unos 5 bar. Al atravesar esta válvula no sólo se enfría por efecto Joule – Thomson, sino que una parte se licua. Esa mezcla líquido vapor reingresa a la columna inferior, ahora a una temperatura de 100 – 105 K, donde se rectifica bajo la presión de 5 bar. El número de platos de la sección inferior es el suficiente para que llegue al calderín un líquido con un 40% de  $O_2$ , mientras que en la parte superior de la columna inferior



se acumula un líquido de muy elevado porcentaje de  $N_2$ . El líquido en la base de la columna inferior, que se encuentra a 5 bar se expande a 1 bar a través de la válvula  $V_2$ , y la mezcla líquido-vapor se hace ingresar a la columna superior como alimentación.

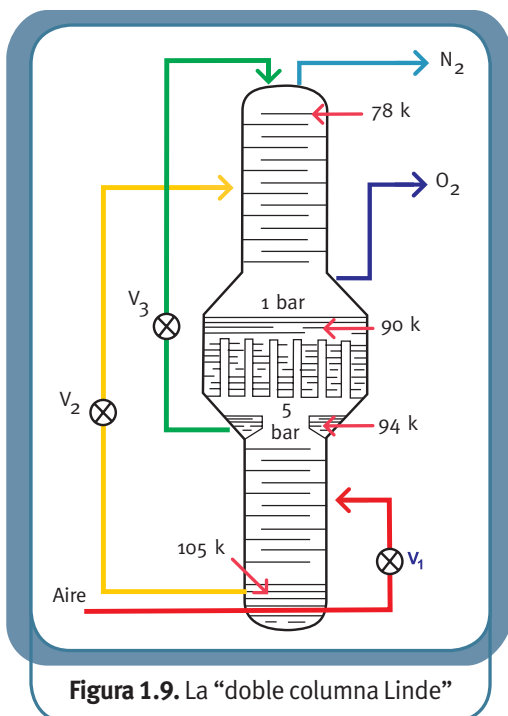


Figura 1.9. La “doble columna Linde”

En la sección superior de la columna inferior se produce la rectificación de los vapores que por ella ascienden y, si esa columna tiene el suficiente número de platos, se puede lograr que a su cúspide llegue un vapor que puede ser  $N_2$  prácticamente puro. Este vapor saturado (a 5 bar) se encuentra a 94 K y condensa al cederle calor al  $O_2$  en ebullición (a 1 bar) que se encuentra a 90 K en el calderín de la columna superior. Una parte del  $N_2$  condensado refluye en la propia columna inferior, y el resto se envía hacia la cúspide de la columna superior a través de la válvula de expansión  $V_3$ . Al atravesar esta válvula, se enfría hasta su temperatura de saturación, 78 K, e ingresa a la columna superior donde actúa como reflujo.

En la columna superior se produce la rectificación final. Allí el vapor se va enriqueciendo en  $N_2$  a medida que asciende hacia los platos superiores mientras que en el calderín se recoge oxígeno prácticamente puro, el que hierve a expensas del calor que le cede al líquido enriquecido en  $N_2$  de la columna inferior, como ya hemos mencionado.

El sistema de doble columna es también efectivo si en la columna inferior se trabaja a presión ambiental y en la columna superior se rectifica al vacío, aunque el costo en energía es algo mayor que el comentado precedentemente.

### 2.1.13. La destilación del aire según Claude

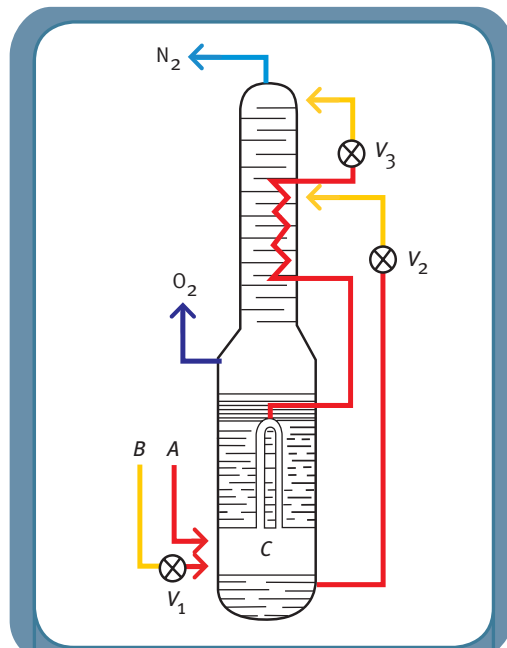
En los procesos Claude el funcionamiento de las dos secciones de la columna de rectificación es diferente al de los procesos Linde.

El ingreso de aire a la columna de destilación (Figura 1.10) se efectúa a través de dos corrientes. Una (A) proviene de la expansión isentrópica parcial producida en el expansor e ingresa a la columna a una presión de 5 atm. (ver Figura 1.6). La otra (B) resulta del enfriamiento por expansión isoentálpica parcial que se produce a través de la válvula  $V_1$  e ingresa a la columna también a 5 atm. En la base de la columna se separa la mezcla líquido-vapor, la parte líquida que va al fondo se enriquece en  $O_2$  y la parte de vapor se enriquece en  $N_2$  a medida que asciende a través del refrigerante C, cuya longitud es suficiente para lograr que se produzca el enriquecimiento en  $N_2$  por condensación fraccionada.

La fracción líquida del fondo es llevada hacia la válvula  $V_2$  donde se expande hasta la presión ambiental e ingresa a la parte superior donde constituye la alimentación de la columna de rectificación propiamente dicha. En la columna superior, la fracción rica en nitrógeno se enfría y se expande a través de la válvula  $V_3$  hasta alcanzar la presión ambiental. En la cúspide de la columna, esta la mezcla líquido-vapor es la que suministra el  $N_2$  gaseoso que egresa como



“producto” de la destilación) y el  $N_2$  líquido que cumple la función de reflujo. En el fondo de la columna rectificadora se recoge  $O_2$  líquido, el cual, en el intercambiador C absorbe el calor latente que necesita para vaporizarse y dar  $O_2$  producto. En este proceso es de suma importancia el rendimiento de la compresión, ya que toda la energía que requiere la instalación procede de esta operación. Alrededor del 40% del costo total de la operación de la planta se debe al consumo energético durante la compresión. El compresor debe suministrar la energía que exige la producción de frío, la separación de las sustancias y las pérdidas caloríficas y mecánicas. Como desde el punto de vista termodinámico el enfriamiento máximo se obtiene por compresión isotérmica y expansión adiabática, se busca que el compresor trabaje lo más próximo a un régimen isotérmico. Cuando se comprime a presiones elevadas, se emplean compresores de émbolo-cilindro, que son multifásicos y de costo elevado. En cambio, en plantas que trabajan a presiones bajas (menores a 15 atm) se suelen emplear turbocompresores, que son más económicos y dan mayor rendimiento tanto en la compresión como en la expansión isentrópica.



**Figura 1.10.** Esquema de destilación mediante el proceso Claude

El rendimiento y la pureza del  $O_2$  y del  $N_2$  obtenidos dependen del sistema de separación adoptado (columna sencilla o doble), de la estructura de las columnas (número de platos de cada sección y eficacia o rendimiento separador de los mismos), del empleo de regeneradores Fränkl o recuperadores tubulares y de las condiciones de trabajo. El costo de los productos guarda relación con todas estas variables. Un factor importante del coste (un 40%) es el consumo energético del compresor, ya que éste suministra toda la energía necesaria para la licuación y la separación, como hemos indicado anteriormente. Otro factor que grava mucho el coste de los productos es la amortización de las instalaciones. El proceso se encarece si se desea obtener gases de alta pureza y se abarata a medida que aumenta la producción. Generalmente, las industrias requieren  $N_2$  de alta pureza pero muchas aplicaciones del  $O_2$  se llevan a cabo con  $O_2$  de concentración moderada. Así la siderurgia de minerales ácidos se lleva a cabo con aire enriquecido al 24-26 % de  $O_2$ ; la gasificación de carbones y la combustión incompleta de hidrocarburos, ciertas oxidaciones orgánicas e inorgánicas no tienen realmente tope de concentración definido, sino que aceptan aquel que resulte más económico. Es por ello que hay plantas que producen "oxígeno en tone-



Tanque para transporte de  $O_2$

laje" (tonnage oxygen) u "oxígeno para combustión" que operan a gran escala suministrando oxígeno no puro. En ellas se pueden aprovechar las ventajas del regenerador Fränkl y prescindir de los numerosos contactos líquido-vapor que se requieren para una rectificación completa. Estas instalaciones pueden operar con presiones bajas (unas cinco atmósferas), lo que a les permite utilizar compresores y expansores tipo turbina, que son más baratos y dan mejores rendimiento que los de cilindro. Valga como ejemplo que producir  $O_2$  al 95% tiene un costo que es del 50 – 60% que el correspondiente a la obtención de  $O_2$  de 99,8% mediante las instalaciones clásicas. Se logra una reducción mayor del costo, aunque no proporcional, si la concentración de  $O_2$  es más baja, por ejemplo, un 90%.

El costo de producción de  $O_2$  líquido es mayor que el de producción de  $O_2$  gaseoso. Esto se debe a que la energía requerida para que el producto sea líquido no la suministra el propio proceso sino que debe ser aportada a través de un trabajo de compresión suplementario. Parte de ese mayor costo se compensa con el ahorro en los costos de transporte, ya que es más económico transportar gases licuados que comprimidos.



Tanque criogénico

### 2.1.14. Aplicaciones del oxígeno

El oxígeno tiene amplios uso en la *Ciencia y la Medicina*, donde se lo utiliza con distintas concentraciones, fundamentalmente, como medio de oxidación y para procesos terapéuticos. También encuentra aplicaciones en las *industrias químicas*, petroquímica y del petróleo.

En estos campos se lo emplea para la gasificación del carbón y los residuos del petróleo, para la producción ácido acético, de ácido nítrico - oxidación de diversos compuestos orgánicos, etc.

En *metalurgia*, se usa oxígeno para el tratamiento de los metales, soldadura oxi - corte, producción de aceros fundiciones de hierro, productos de plomo, metalurgia del aluminio, del níquel, para el enriquecimientos del aire en hornos, etc. También encuentra aplicaciones en las *industrias del vidrio y del cemento* y en la *industria alimenticia*, para acelerar procesos de fermentación, en el tratamiento del agua potable y para procesos de blanqueo.

El oxígeno líquido se usó como comburente de los combustibles líquidos (gasolina, etanol,



Tanque de oxígeno medicinal

querosene refinado, etc.) de los cohetes; pero hoy se utiliza en los cohetes para quemar combustibles sólidos.

El oxígeno medicinal se envasa en cilindros de 6, 8 y 10 m<sup>3</sup> y se identifican porque el cuerpo está pintado de negro y la ojiva de blanco y deben poseer una etiqueta adherida en la misma con las indicaciones de seguridad y el nombre del gas.

### 2.1.15. Los gases nobles y los hidrocarburos contenidos en el aire

Cuando se proyecta la planta de destilación del aire, se tiene en cuenta que la mezcla, además de oxígeno y nitrógeno, contenga gases nobles y que pueda estar acompañada por hidrocarburos gaseosos.

Cuando se quiere obtener argón como subproducto, la mezcla gaseosa que asciende por columna superior (por ejemplo del proceso Claude) se extrae a la altura del plato donde la concentración de Ar es máxima y este vapor se rectifica, separadamente, en una columna auxiliar en la que los productos de cola reingresan a la columna principal. (Figura 1.11). Por la cabeza de la columna auxiliar se obtiene un argón de alrededor de 80%. El porcentaje restante contiene, principalmente, O<sub>2</sub> y pequeñas porcentajes de Kr (p. eb. 121,8 K) y Xe (p. eb. 166,1 K). Estos dos últimos gases son bastante menos volátiles que el O<sub>2</sub> (p. eb. 90,1 K) lo que permite su separación por rectificación. Si se desea obtener solamente Ar, el oxígeno que lo acompaña se hace reaccionar con metales o con hidrógeno.

El He y el Ne (p. eb. 4 K y 27K, respectivamente) son mucho más volátiles que el N<sub>2</sub>. Por eso, se los puede separar por rectificación independiente del nitrógeno líquido recogido en la parte superior de la columna inferior. De la mezcla se separa el Ne líquido mientras que los vapores que salen por la cabeza de la columna contienen He con un alto porcentaje de N<sub>2</sub>. El nitrógeno acompañante se separa por vía química haciendo pasar la mezcla de He y N<sub>2</sub> sobre metales alcalinos (Ca o Mg) al rojo. El nitrógeno se combina formando nitruros con lo que se obtiene He de pureza elevada.

En el aire suele haber cantidades variables de algunos hidrocarburos. Así el CH<sub>4</sub> (p. eb. 111 K) se produce por fermentación anaeróbica de compuestos orgánicos, además de ser el principal componente del gas natural. Este gas contiene también C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (p. eb. 184 K) y otros componentes menos volátiles. En zonas industriales puede haber concentraciones mayores de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (p. eb. 171 K) y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (p. eb. 190 K). La concentración en el aire de este último gas aumenta en las proximidades de las fábricas de carburo de calcio (del que se obtiene por hidrólisis) y de cianamida cálcica. La presencia de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> representa un peligro potencial para el proceso de destilación del aire ya que siendo una sustancia, altamente, reactiva puede combinarse con

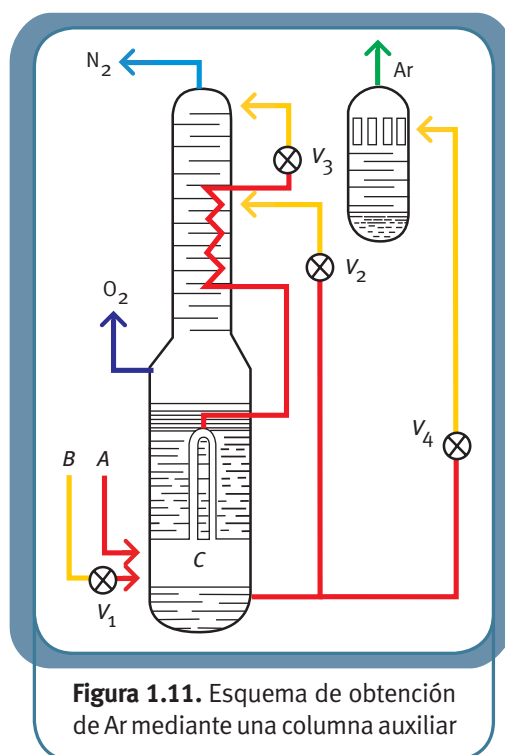


Figura 1.11. Esquema de obtención de Ar mediante una columna auxiliar

el oxígeno líquido con violencia explosiva. Por ello, debe eliminarse. Una de las maneras de separarlo consiste en hacer pasar el oxígeno líquido por un condensador donde se evapora. La diferencia de 80 grados entre los puntos de ebullición permite una separación prácticamente total, quedando el  $C_2H_4$  líquido en el fondo del condensador de donde se purga.

### ***¿Sabía Ud. que ...***

*Luego del incendio del dirigible Hindenburg, — de 245 m de longitud y que cargaba 190 millones de metros cúbicos de hidrógeno — ocurrido en Lakehurst (New Jersey) en 1937, el hidrógeno de los dirigibles comenzó a ser reemplazado por helio, gas menos denso que el aire y no combustible? El reemplazo aumentó considerablemente la demanda de este gas noble.*

*La demanda para estos fines comenzó a decaer a partir de la década de 1960 cuando sólo se comenzaron a construir dirigibles, relativamente, pequeños y para fines militares.*

## **2.1.16. Aplicaciones del helio**

Debido a que es incombustible, el helio es un gas más adecuado que el hidrógeno para elevar globos aerostáticos. También se usa para presurizar y endurecer la estructura de los cohetes antes del despegue y para presurizar los tanques de hidrógeno líquido u otros combustibles, a fin de forzar el ingreso de combustible a los motores del cohete. Su utilidad en este aspecto se debe a que sigue en estado gaseoso aún a la baja temperatura de ebullición del hidrógeno líquido. Se está estudiando la aplicación del helio como medio transmisor de calor en los reactores nucleares ya que permanece, químicamente, inerte en el interior de los reactores. El helio se usa en soldadura por arco de gas inerte de ciertos metales livianos, tales como las aleaciones de aluminio y magnesio que, de otra forma, se oxidarían; y protege las partes calientes del ataque del aire. Este gas noble se utiliza en lugar del nitrógeno como parte de la atmósfera que respiran los buceadores ya que reduce la posibilidad de sufrir embolias gaseosas. Esta atmósfera sintética se usa también en medicina para aliviar los problemas de respiración, porque el helio se mueve más fácilmente que el nitrógeno por las vías respiratorias afectadas. En cirugía, los rayos de helio ionizado, procedentes de sincrociclotrones, son útiles en el tratamiento de los tumores oculares, porque estabilizan o incluso contraen los tumores. Estos rayos se usan también para disminuir las malformaciones de los vasos sanguíneos en el cerebro de los pacientes.

El helio se transporta como gas en pequeñas cantidades, comprimido en pesados cilindros de acero. Cantidades mayores de helio pueden transportarse en estado líquido en contenedores aislados, reduciendo así los costes de transporte.



## 2.2. La industria del nitrógeno

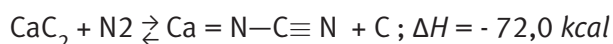
### 2.2.1. Desarrollo de la industria del nitrógeno

Si bien durante siglos la tierra para cultivos se abonaba con desechos orgánicos. Esto provocó que comenzasen a utilizarse productos inorgánicos para fertilizar la tierra. A fines de ese siglo, las únicas fuentes de nitrógeno conocidas eran los yacimientos de nitrato de Chile y el amoníaco que se recogía como producto secundario durante la coquización del carbón de piedra. Los mayores rendimientos agrícolas obtenidos con fertilizantes nitrogenados incrementaron la

Fue durante el siglo XIX que el desarrollo de la química orgánica puso en evidencia la necesidad que tienen los vegetales de captar del suelo nitrógeno, calcio y fósforo.

demanda de esas sustancias al punto que se tornó imposible de satisfacer completamente, por lo que los técnicos se abocaron a la búsqueda de otras fuentes de nitrógeno. Siendo el aire un reservorio enorme de nitrógeno, los técnicos dirigieron sus estudios a encontrar la manera de combinar el nitrógeno atmosférico y hacerlo apto como nutriente de los vegetales. La primera solución industrial del problema de la utilización del nitrógeno del aire se encontró en la fabricación de la cianamida cálcica, basada en los estudios teóricos realizados por F. Rothe, en 1897 y ya en 1905 se montó en Knapsack, Alemania, la primera fábrica de esa sustancia.

La cianamida cálcica se obtenía a partir de carburo de calcio y nitrógeno a unos 1100 °C. La reacción transcurre según



Mediante el agregado de un 5% de  $\text{CaF}_2$ , Adolph Frank y Nikodem Caro lograron bajar la temperatura de la reacción a 900 °C y Polzenius, usando como fundente  $\text{CaCl}_2$ , logró que la reacción diese un rendimiento aceptable a 800 °C. Dado que la reacción es exotérmica sólo se requiere el suministro inicial de calor. Una vez alcanzada cierta temperatura, el calor generado por la reacción la mantiene, haciendo innecesario el gasto de combustible. Obviamente el nitrógeno debe estar prácticamente exento de oxígeno (debe contener menos de 0,04%) para evitar la oxidación tanto del carburo como de la cianamida. No obstante ello, la reacción siempre va acompañada por la formación de pequeños porcentajes de  $\text{CaO}$ , lo que le comunica al producto un carácter alcalino.

En el mejor de los casos, se obtenía un producto con 22 – 23% de N (el teórico es 35%) con un 14 – 17% de carbono libre.

Como una parte se encontraba pulverulenta, la cianamida se impregnada con un 2 -3 % de aceite de alquitrán y era apta para fertilizar suelos ácidos.

<b>MASA MOLAR</b>	17,03 u.m.a.
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN.</b>	-33,35 °C
<b>PUNTO DE FUSIÓN</b>	-77,71 °C
<b>TEMPERATURA CRÍTICA</b>	133,1 °C
<b>PRESIÓN CRÍTICA</b>	11 425 kPa.
<b>CALOR ESPECÍFICO A 0 °C</b>	2097,2 J kg <sup>-1</sup> K
<b>CALOR DE FORMACIÓN A 0<sup>a</sup> C</b>	-39222 kJ kg <sup>-1</sup> mol
<b>SOLUBILIDAD EN AGUA A 0 °C</b>	42,8 % (m/m)
<b>DENSIDAD A 0 °C</b>	0,639 kg m <sup>-3</sup>

Algunas propiedades del amoníaco

Para la misma época en que se comenzó a producir la cianamida cálcica se desarrolló la industria de fijación del nitrógeno atmosférico combinándolo con el oxígeno mediante un arco voltaico. Este procedimiento fue desarrollado sobre todo en los países del norte de Europa, gracias a los trabajos de Birkeland y Eyde,<sup>1</sup> e impulsado por Schönherr<sup>2</sup> este procedimiento se comenzó a emplearse en países que disponen de energía hidráulica barata

La solución definitiva del problema de la fijación del nitrógeno del aire se alcanzó gracias a la síntesis del amoníaco. Fritz Haber hizo los estudios que demostraron la factibilidad teórica de la síntesis y encontró la forma de obtener amoníaco en el laboratorio. Carl Bosch, trabajando en la BASF, logró perfeccionar el método tanto desde el punto de vista técnico como económico, lo que permitió la producción de amoníaco a gran escala. Por este motivo, la síntesis del amoníaco se conoce en la historia de la Química con el nombre de método *Haber-Bosch*. Este proceso ha tenido una enorme influencia en el desarrollo de la química industrial. Para que fuese factible industrialmente fueron necesarios nuevos conocimientos fisicoquímicos, particularmente en lo que respecta a la catálisis y al cálculo de funciones termodinámicas en sistemas que evolucionan a presiones muy altas. Además, motivó el diseño y construcción de reactores para alta presión que impidan la difusión del hidrógeno, bombas y compresores, instrumentos de medición y control, etc. El proceso Haber-Bosch sentó las bases para otras síntesis, como la del metanol, del benceno y combustibles para motores de explosión.

Casi, simultáneamente, con la obtención sintética del amoníaco se desarrollaron los métodos para la fabricación del ácido nítrico. A principios del siglo XX, los gases nitrosos que se obtenían por el método del arco voltaico se convertían en un ácido nítrico diluido por la acción del agua y del oxígeno. La obtención de ácido nítrico por combustión del amoníaco por contacto con el platino, fue un mérito de Wilhelm Ostwald quien usó este sistema por vez primera en 1900 en una pequeña instalación piloto instalada en la mina Lothringen. Inicialmente el amoníaco se obtenía de los gases recuperados en las coquerías, y el producido por saponificación de la cianamida cálcica en autoclaves. La disponibilidad de nitrógeno de alta pureza suministrado por los métodos Linde y Claude y el método Haber – Bosch dieron un enorme impulso a la fabricación de ácido nítrico y sus derivados lo que hizo que hacia finales de la Primera Guerra la importación de nitrato de Chile se redujera a niveles mínimos.

En sus comienzos la mayor parte del nitrógeno fijo obtenido se usaba en agricultura bajo la forma de nitrato de calcio, pero las investigaciones realizadas para conocer el papel desempeñado por el nitrógeno en la vida vegetal, condujeron pronto a la fabricación de abonos combinados. Si bien a partir de 1920 la demanda de productos nitrogenados creció enormemente, muy pronto la capacidad de producción superó al consumo, lo que motivó que se celebrasen acuerdos entre los productores como el Sindicato del Nitrógeno en Alemania, que perduró hasta la finalización de la Segunda Guerra y la Convention de l'Industrie de l'Azote (CIA) fundada en 1930 y que incluía a casi todos los productores del mundo.

Con el tiempo se fueron introduciendo modificaciones en el método Haber-Bosch, aunque sus principios fundamentales se conservan. Las distintas variantes difieren en la temperatura y presión a las que el proceso se lleva a cabo. Así, por ejemplo, en 1921, Luigi Casale desarrolló un reactor que permite trabajar a presiones mucho más altas, 600 – 800, lo que aumenta

<sup>1</sup> DRP. 179.882 (1903)

<sup>2</sup> BASF, DRP. 201.279 (1905) y otras



la proporción del amoníaco en estado líquido (Actualmente hay 161 plantas en el mundo que operan con tecnología Casale) Georges Claude logró poner en funcionamiento reactores que trabajan hasta 1000 atm y a 650 °C. Con el tiempo, la industria de la cianamida cálcica ha perdido bastante importancia y el método del arco voltaico ha prácticamente desaparecido

Más importante que su contribución al desarrollo de la industria química, la síntesis industrial del amoníaco ha permitido la obtención de fertilizantes nitrogenados que han potenciado enormemente los rendimientos agrícolas paliando el hambre de millones de personas. El uso racional de estos fertilizantes, contribuirá en buena medida a mejorar el bienestar del género humano.

## 2.2.2. Aspectos teóricos de la síntesis del amoníaco

El proceso puede representarse mediante la ecuación



Observamos que en las condiciones estándar (298 K y 1 bar) la reacción es exotérmica. Las variaciones de capacidades caloríficas de las sustancias actuantes con la temperatura a 1 bar vienen dadas por <sup>3</sup>

$$C_{PH_2} = 6,947 - 0,20010^{-3} T + 0,4808 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{PN_2} = 6,449 + 1,413 \cdot 10^{-3} T - 0,807 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{PNH_2} = 6,189 + 7,787 \cdot 10^{-3} T - 0,728 \cdot 10^{-6} T^2$$

La entropía estándar del amoníaco a 298 K es 46,03 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> <sup>4</sup>, la del nitrógeno es 45,77 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> y la del hidrógeno es 31,21 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Por lo tanto, la variación de entropía que acompaña a la síntesis del amoníaco será:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298(\text{NH}_2)}^0 - \left( \frac{1}{2} S_{298(\text{N}_2)}^0 + \frac{3}{2} S_{298(\text{H}_2)}^0 \right) \\ &= [ 46,03 - \left( \frac{1}{2} 45,77 + \frac{3}{2} 31,21 \right) ] \text{ cal K}^{-1} \\ &= -23,67 \text{ cal K}^{-1} \end{aligned}$$

Con estos datos podemos calcular que a 298 K y 1 bar

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \\ &= [ -11030 - 298 (-23.67) ] \text{ cal} \\ &= -3976 \text{ cal} \end{aligned}$$

<sup>3</sup> SPENCER et al. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2311 (1934) Valores aplicables entre 273 y 1400 K

<sup>4</sup> KELLEY, J. *U.S. Bur. Mines Bull.* **434**. (1941)

La constante de equilibrio a 298 K y 1 bar vendrá dada por

$$\log K_f = - \frac{-3976}{2,303 \times 1,987 \times 298} = 2,918$$

y

$$K_f = 8,24 \times 10^2$$

Este valor de la constante de equilibrio nos dice que el equilibrio es favorable a la formación de amoníaco. Sin embargo, en condiciones estándar, la velocidad de la reacción es tan baja que no resulta económico realizarla. Para aumentar la velocidad de reacción se recurre a un aumento de temperatura y para desplazar el equilibrio hacia la formación de amoníaco se trabaja a presiones elevadas.

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura viene dada por la llamada *ecuación de van't Hoff*.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2 - 1)$$

en la que  $\Delta H^0$  es el calor estándar de reacción. Para una reacción general del tipo



es

$$\Delta H^0 = [l H^0_L + m H^0_M + \dots] - [a H^0_A + b H^0_B + \dots]$$

Para intervalos pequeños de temperaturas  $\Delta H^0$  puede suponerse constante y la integración de la ecuación de van't Hoff entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  lleva a una expresión del tipo

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Pero en el caso de la síntesis del amoníaco la temperatura de trabajo puede estar entre 700 y 900 K por lo que debe considerarse la dependencia del calor de reacción con la temperatura. Siendo para cada especie actuante

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

y

$$dH = C_p dT$$

resulta que para la reacción

$$d\Delta H = (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \dots) dT$$

donde  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ , ..., se deducen de las capacidades caloríficas de las sustancias actuantes y su variación con la temperatura.

La integración de esta ecuación a la presión constante de 1 bar entre 298 K (para la cual designamos al calor de reacción con  $\Delta H_0^0$ ) y una temperatura  $T$  (donde designamos al calor de reacción con  $\Delta H^0$ ) nos lleva a la expresión

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \Delta\beta T^2 + \Delta\gamma T^3 + \dots$$

Reemplazando este valor en la ecuación de *van't Hoff*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta\alpha}{RT} + \frac{\Delta\beta}{2R} + \frac{\Delta\gamma}{3R} T + \dots$$

Si la reacción se llevase a cabo a 450 °C, debería integrarse la ecuación anterior entre 298 K y 723 K

$$\ln K_{723K} = \ln K_{298K} - \frac{\Delta H_{298K}^0}{R} \left( \frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta\alpha}{R} \ln \frac{723}{298} + \frac{\Delta\beta}{2R} (723 - 298) + \frac{\Delta\gamma}{6R} (723^2 - 298^2)$$

lo que da un valor para  $K_{723K}$  de  $5,99 \times 10^{-3}$ . Este valor de la constante de equilibrio es sensiblemente menor que el correspondiente a 298 K pero permite que la reacción transcurra a una velocidad económicamente rentable. Dado que la reacción transcurre con contracción de volumen, un incremento de presión producirá un desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la formación de productos. Si se parte de una relación estequiométrica de 3 moles de hidrógeno por cada mol de nitrógeno, tendremos que en el equilibrio, la relación de fugacidades será

$$\frac{f_{H_2}}{f_{N_2}} = 3$$

si se reemplazan las fugacidades por las presiones parciales

$$\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = 3$$

y la presión total  $p$  de la mezcla en el equilibrio, será igual a la suma de las presiones parciales de las sustancias actuantes.

$$p = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3}$$

si indicamos con  $\xi$  a la presión parcial del amoníaco en el equilibrio

$$p = p_{H_2} + p_{N_2} + \xi$$

y

$$p - \xi = p_{H_2} + p_{N_2} = 4p_{N_2} = \frac{4}{3} p_{H_2}$$

pues

$$p_{N_2} = \frac{p - \xi}{4}$$

y

$$p_{H_2} = \frac{4}{3} (p - \xi)$$

a 723 K  $K_{723} = 5,99 \times 10^{-3}$ . Por lo tanto,

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = 5,99 \times 10^{-3}$$

y si la presión total fuese  $p = 500$  bar

$$\frac{\xi}{\left(\frac{p - \xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{4}{3} (p - \xi)\right)^{3/2}} = 5,99 \cdot 10^{-3}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se encuentra para  $\xi$  un valor de 66,37 bar. Si la reacción fuese completa, al reducirse el volumen a la mitad, la presión total también tendría que reducirse a la mitad: 250 bar. De modo que el rendimiento teórico sólo alcanza 66,37/250, es decir, 26.55 %. En la práctica, si se trabaja en estas condiciones, el rendimiento es de apenas la mitad de ese valor. Esto se debe a la simplificación de utilizar presiones parciales en lugar de fugacidades. Los estudios realizados por Larson y Dodge encontraron para la constante de equilibrio en función de las fugacidades  $K_f$  a 723 K y a 500 atm, un valor de  $6,56 \times 10^{-3}$ . Si en lugar de trabajar a 500 atm el sistema operase a 900 atm el rendimiento teórico rondaría el 72 %.

### **¿Sabía Ud. que ...**

*El amoníaco es sumamente tóxico para los animales por lo que sus organismos deben eliminarlo ni bien se forma? Los mamíferos y otros animales “ureotélicos” lo transforman en urea y lo excretan por la orina. Los reptiles, los pájaros y los insectos son “úricotélicos” ya que lo excretan como ácido úrico. Sin embargo, a pesar de su toxicidad, los peces, pueden eliminar el amoníaco como tal, como aminos o como óxido de trimetilamina, por lo que se los llama “animales amonotélicos” Esto se debe al medio acuoso en que los peces se encuentran, lo que provoca su rápida dilución.*

### **FRITZ HABER**

Nacido en Breslau el 9 de diciembre de 1868, era miembro de una de las familias judías más antiguas de esa ciudad. Estudió Química con Bunsen en Heidelberg, en Berlín con Hoffman y en Charlottenberg con Liebermann. Fue profesor de Tecnología Química en Karlsruhe donde se dedicó al estudio del petróleo y sus derivados. En 1908, realizó el estudio teórico de la

síntesis del amoníaco estimando que a 200 °C y a 200 atm el nitrógeno y el hidrógeno reaccionarían en forma apreciable. En colaboración con el científico inglés Robert Le Rossignol, se abocó a la tarea de producir amoníaco en el laboratorio. En las condiciones de trabajo calculadas teóricamente, la reacción era demasiado lenta y luego de muchos ensayos encontraron que usando osmio como catalizador, la síntesis se producía con velocidad apreciable. De esta manera, en 1909 lograron producir una pequeña cantidad de amoníaco líquido. Enterada de este resultado y conciente de su importancia industrial la BASF autorizó fondos ilimitados a Carl Bosch y Alwin Mittash para desarrollar el proceso industrial de la síntesis obtenida por Haber.

En 1914, Haber fue nombrado Jefe de la Sección Química y Materias primas del Departamento de Guerra alemán. Estando en esas funciones sugirió el uso de cloro como agresivo químico militar. A pesar de que Alemania había firmado y ratificado las Convenciones de La Haya de 1899 y 1907 que prohibían el uso de proyectiles cuyo único fin fuera el de dispersar gases asfixiantes o corrosivos, Haber desarrolló el proyecto de llenar cilindros con cloro comprimido y ubicarlos en las trincheras alemanas para desde allí gasear a los soldados de las trincheras aliadas.

El 22 de abril de 1915, mientras en el frente de Yprés soplaban un fuerte viento hacia el oeste, los soldados alemanes, ubicados en sus trincheras a lo largo de 7 km., abrieron simultáneamente 6000 cilindros. En unos diez minutos 150 toneladas de cloro alcanzaron la línea de trincheras aliadas, afectando a unos 15000 soldados, 5000 de los cuales fallecieron en pocos minutos. El 30 de abril, en su residencia de Berlín, Haber dio una recepción a los oficiales alemanes para festejar el éxito de la operación en Yprés. Esa noche, su esposa Clara Immerwahr le recriminó duramente el festejar tamaña masacre. Se inició una discusión que fue subiendo de tono y, cuando él se retiró de la habitación, ella tomó la pistola reglamentaria de Haber y se suicidó. Al finalizar la Primera Guerra, los aliados pidieron la extradición de Haber bajo el cargo de haber cometido crímenes de guerra. Haber huyó a Basilea donde consiguió la ciudadanía suiza. Debido a esta situación, la Academia Sueca le otorgó el Premio Nobel de Química 1918 recién en noviembre de 1919.

Haber retornó a Alemania a fines de 1919. Allí ejerció la docencia y dirigió uno de los institutos Kaiser Wilhem (hoy Instituto Max Planck) en Berlín-Dahlem. También fundó una empresa, la Sociedad Alemana para el Control de Pestes, donde desarrolló la producción industrial de tres sustancias tóxicas llamadas Zyklon A, B y C.

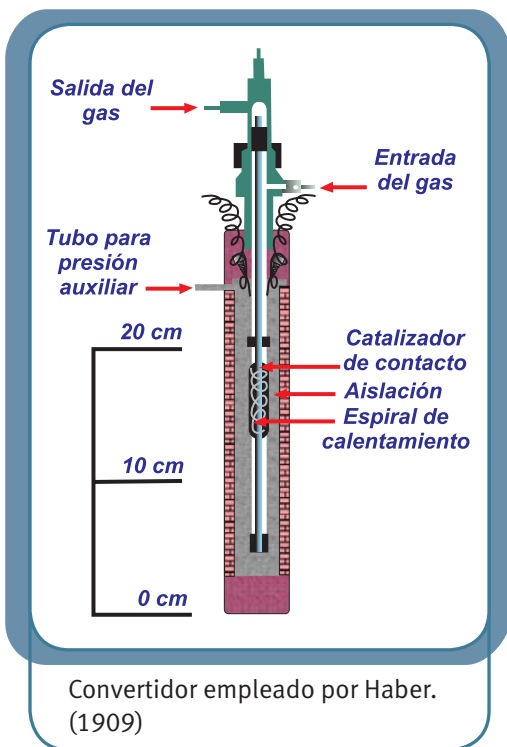
En abril de 1933, el régimen nazi obligó a renunciar a todos los empleados civiles de origen judío que trabajasen para el estado alemán. Haber, que se había convertido al cristianismo para poder ser profesor en Karlsruhe, renunció y viajó a Cambridge para tomar la cátedra de Química. Su estadía en Cambridge fue breve debido al rechazo que despertaba en los ingleses su responsabilidad en la masacre de Yprés. A principios de 1934 viajó a Basilea donde falleció el 29 de enero a raíz de un infarto.

Como una trágica ironía, el Zyklon B, que Haber había sintetizado en 1919, fue utilizado por los alemanes en las cámaras de gas de Auschwitz para matar a los prisioneros de origen judío, entre ellos, algunos familiares del inventor.



### 2.2.3. La obtención industrial del amoníaco

A pesar del desarrollo experimentado por las industrias de proceso químico durante el siglo XX, en la síntesis del  $\text{NH}_3$  no ha habido alteraciones de importancia del método de trabajo original de Haber-Bosch. Si bien las fuentes de las materias primas,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , pueden ser distintas, los distintos procesos difieren solamente en las condiciones de presión y temperatura a las cuales se realizan y en diseño de los reactores. Aún se siguen usando los mismos catalizadores que los



que emplearon Bosch y Mittash en 1913, aunque han mejorado su diseño y sus promotores.

Teniendo en cuenta la mera relación estequiométrica, se encuentra que para la obtención de 1 tonelada de amoníaco se requerirían casi  $2.000 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2$  y  $700 \text{ m}^3$  de  $\text{N}_2$ , medidos ambos en condiciones ambientales. Por consiguiente, en el mejor de los rendimientos, una planta mediana diseñada para producir 500 toneladas diarias de amoníaco necesitaría ser alimentadas con más de  $40.000 \text{ m}^3/\text{h}$  de  $\text{H}_2$  y  $14.500 \text{ m}^3$  de  $\text{N}_2$ . Esto da una idea de la necesidad de un suministro racional de las materias primas.

Las fuentes de hidrógeno pueden provenir de la gasificación de materias primas, sólidas o líquidas, que contienen carbono; del desdoblamiento de gases que contengan  $\text{CH}_4$  y su transformación en mezclas de  $\text{CO} + \text{H}_2$ ; descomposición a muy bajas temperaturas de gases que contengan  $\text{H}_2$ ; de procesos electrolíticos en los cuales el  $\text{H}_2$  sea un subproducto.

Cualesquiera sean las fuentes de los gases empleados para la síntesis de  $\text{NH}_3$ , necesitan siempre ser purificados.  $\text{H}_2\text{S}$ ,

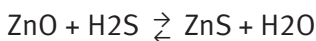
$\text{COS}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , son definitivamente venenosos o perjudiciales para el catalizador y, por lo tanto, deben ser totalmente eliminados. No es conveniente la presencia de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Ar}$ , ni de polvo.

#### 2.2.3.1. Purificación de las materias primas

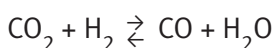
En las plantas que usan el proceso de reforming de naftas o de gas natural en fase vapor, es imperativo remover eficientemente el azufre de las materias primas, para prevenir el posible envenenamiento tanto de los catalizadores de níquel que se encuentran en el reactor primario como de otros catalizadores que intervienen en el proceso. En los casos en que la alimentación contiene azufre orgánico, se requiere incluir la hidrogenación como primera etapa de purificación. La hidrogenación se realiza empleando un catalizador de  $\text{CoO-MoO}_3$  sobre alúmina, a  $300 - 400^\circ\text{C}$  y  $150 - 300 \text{ atm}$ . Mediante este proceso los compuestos azufrados orgánicos se convierten en sulfuro de hidrógeno. Si hay compuestos orgánicos de cloro, la hidrogenación produce también cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno, además de envenenar a varios catalizadores, particularmente aquellos que contienen cobre, también corroe las cañerías, por lo que se elimina rápidamente



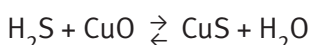
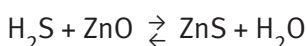
mediante carbonato de potasio sobre un lecho de alúmina y utilizando un catalizador especial. El sistema de absorción de cloro orgánico se inserta después que la alimentación pasa por el reactor de hidrogenación pero antes de que ingrese al proceso de absorción de azufre. De esta manera se evita que el cloruro de hidrógeno se combine con el óxido de cinc y forme cloruro de cinc, que es bastante volátil. El sulfuro de hidrógeno se separa por absorción sobre óxido de cinc.



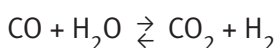
En las plantas modernas, la alimentación entra primero a un reactor de hidrogenación y de allí pasa a dos tanques con óxido de cinc conectados en serie de manera tal que permiten el reemplazo de su contenido mientras la planta está en operación. Si la alimentación contiene  $\text{CO}_2$  este puede formar vapor de agua en el reactor de hidrogenación.



Como el vapor de agua desplaza el equilibrio de la desulfuración hacia la formación de reactivos, el  $\text{H}_2\text{S}$  que queda es eliminado haciéndolo pasar por  $\text{CuO}$ .



La corriente gaseosa, libre de cloro y azufre, sufre un proceso de pre-reforming al pasar sobre un catalizador de  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (aprox: 25:11:64%) a temperaturas de 350 – 600 °C. La proporción de vapor de agua en la mezcla depende del hidrocarburo. Si, por ejemplo, se trata de gas natural la proporción vapor es del 25%. En el pre-reforming se obtiene una mezcla de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Esta mezcla pasa a un reformador donde el  $\text{CO}$  reacciona con el vapor de agua en una etapa que es catalizada por hierro doblemente promovido por óxidos de cromo y de cobre para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  según



En la etapa siguiente, por reducción con  $\text{H}_2$  en presencia de un catalizador de níquel y a unos 190 °C, el  $\text{CO}$  y el  $\text{CO}_2$  se convierten en  $\text{CH}_4$  y el  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . La concentración de oxígeno en el convertidor debe ser inferior a 2 ppm para evitar la desactivación de los catalizadores.

Otras plantas modernas transforman el  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  para posteriormente eliminarlo por métodos físicos o químicos. Así el Proceso aMDEA® de la BASF hace pasar los gases por una solución acuosa de metildietanolamina con un activador con el que se elimina algo más del 99% del  $\text{CO}_2$  con un mínimo consumo de energía.

### 2.2.3.2. La síntesis propiamente dicha

La compresión de la mezcla gaseosa de síntesis se realiza en compresores múltiples de cilindros horizontales o verticales. Su capacidad llega hasta una presión final de 1.000 atm y

su volumen de aspiración hasta 16.000 m<sup>3</sup> (CN) /h. Tratándose de grandes cantidades de gas, desde 40.000 m<sup>3</sup> (CN)/h en adelante, se pueden usar turbo-compresores que trabajen hasta una presión media de unas 30

atm. Para alcanzar una presión final de 225 atm se emplean compresores de cinco etapas de compresión, y si hay que lograr presiones más elevadas se utilizan compresores de seis etapas. Después de cada etapa el calor de compresión del gas se elimina por enfriamiento. Para las presiones finales altas, el consumo de energía es proporcional al logaritmo de la presión.

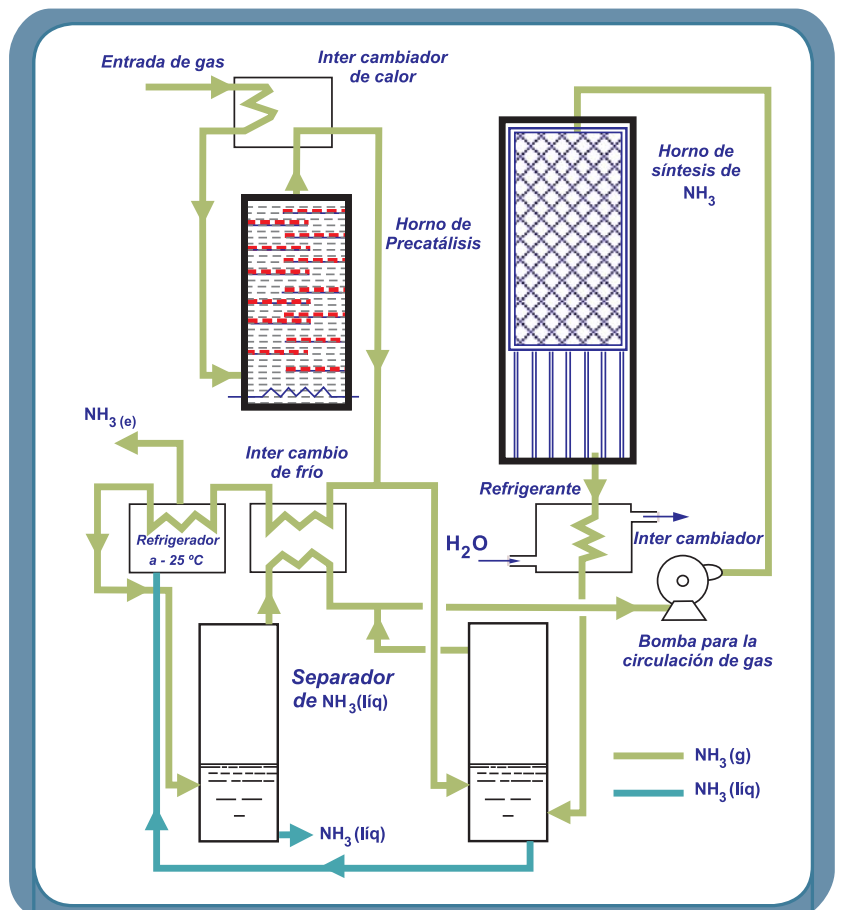
La Tabla 2.a da algunos valores del consumo de energía para comprimir 1.000 m<sup>3</sup> partiendo de una presión inicial de 1 atm, y a temperatura ambiente.

El consumo de agua depende de su temperatura que se alcance durante la compresión. Normalmente, se calcula un consumo de 20-50 m<sup>3</sup> por cada 1.000 Kw.

Las condiciones de presión y temperatura a las que deben operar las plantas de síntesis de NH<sub>3</sub> son bastante variadas y para su elección las empresas han priorizado distintos aspectos: volumen de producción, costo de instalación, costo de energía, etc. Carl Bosch, eligió inicialmente una presión de trabajo de 200 atm, que elevó más tarde a 325 atm. Georges Claude ideó unos reactores de síntesis que operan a .1000 atm. El método Casale trabaja a 600 atm, las plantas de la Nitrogen Engineering Corporation (NEC) lo hacen a 300 atm y, utilizando catalizador muy activos la Uhde a 100 – 150 atm. Sin embargo, a pesar de las notables diferencias entre las distintas condiciones en que se produce la síntesis, con el tiempo se han ido consolidando en todos los métodos ciertas características que les son comunes.

PRESIÓN FINAL atm	325	450	600	800	1.000
CONSUMO DE ENERGÍA Kw-h	280	295	310	325	340

**Tabla 2.a.** Consumo de energía para procesos de síntesis de NH<sub>3</sub> a distintas presiones



**Figura 2.1.** Esquema de una instalación para la síntesis de NH<sub>3</sub>

Una vez purificado, el gas de síntesis, que contiene la relación estequiométrica 3:1 entra en la instalación de catálisis propiamente dicha.

En la figura 2.1 se esquematiza una instalación de este tipo. De acuerdo con las condiciones en que se trabaja, el gas “circulante” contiene más o menos  $\text{NH}_3$ , y al dejar el horno de síntesis pasa por unos serpentines refrigerados con agua, o por los llamados refrigerantes de gas (refrigerantes capilares). En ellos, el enfriamiento es tal que la mayor parte del  $\text{NH}_3$  condensa. La condensación total se completa en un refrigerante de baja temperatura a  $-30$  hasta  $-45$  °C, temperaturas que se obtienen vaporizando  $\text{NH}_3$ . El gas «circulante» penetra en este refrigerante después de haber atravesado un intercambiador de frío, por el que circulan en sentido contrario el gas procedente del refrigerante de baja temperatura y el que sale del refrigerante de agua. Una parte del  $\text{NH}_3$  que se recoge por el fondo de los separadores es utilizado en la misma instalación, absorbiendo calor en el refrigerante por lo cual se vaporiza. El resto se dirige hacia los depósitos de amoníaco, donde se expande y se conserva bajo una presión moderada. Durante la expansión se libera la mayor parte de los gases, tales como  $\text{CH}_4$  y Ar, contenidos en el gas de síntesis. El gas de circulación, pobre en  $\text{NH}_3$ , es devuelto al horno de catálisis mediante una bomba de circulación de gases. Se emplean para ello compresores de pistón, o turbocompresores, los cuales deben vencer una diferencia de presión de hasta 15 atm.

Si bien el turbocompresor presenta la ventaja de no ensuciar nunca con partículas de lubricante el gas de síntesis (que debe ser de altísima pureza), las bombas de circulación de pistón ofrecen una mayor seguridad en su marcha.

### 2.2.3.3. Los hornos de síntesis

Los hornos de síntesis se diferencian por sus medidas y por su construcción interna. La Figura 2.2 esquematiza el horno de contacto de la I.G. que opera según el sistema Haber Bosch. Este horno, bautizado por Bosch como “convertidor”, está formado por dos partes principales:

la envolvente, resistente a la presión, cuyos tubos son impermeables al hidrógeno y el llamado “quemador”, que es el horno propiamente dicho, que incluye el sistema de regeneración de calor, los tubos de catálisis y la calefacción eléctrica. Además el sistema tiene cubiertas superior e inferior, garniciones, dispositivos de fijación de piezas, etc. El gas circulante ingresa por la cubierta superior y pasa a través del espacio que existe entre la envolvente y el horno, enfriando el manto envolvente.

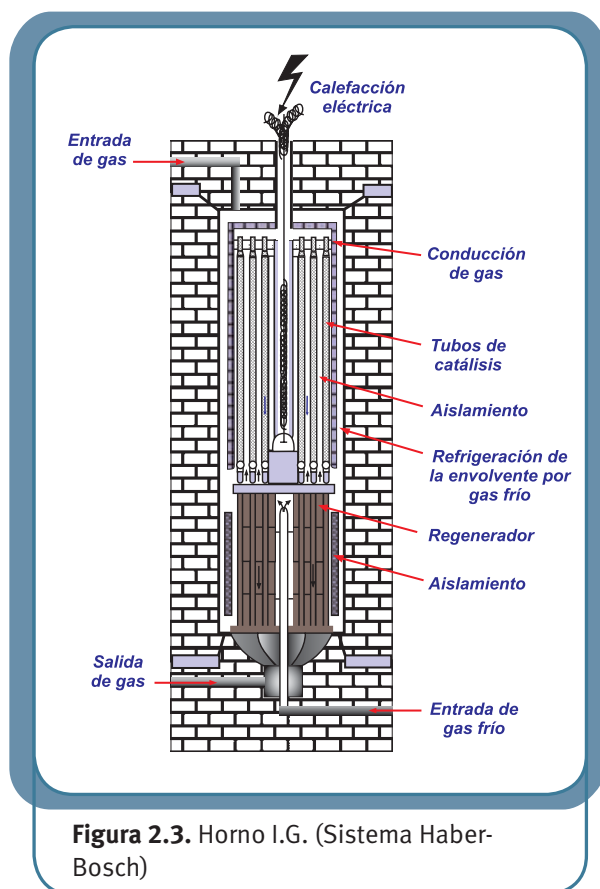


Figura 2.3. Horno I.G. (Sistema Haber-Bosch)

Luego, entra al regenerador de calor, lavando exteriormente los tubos del mismo.

Para regular la absorción de calor del gas caliente producido en la reacción, se suele introducir una parte del gas circulante eludiendo su paso por el regenerador (entrada de gas frío). De esta manera se evita que la temperatura del catalizador suba demasiado. Al salir del recuperador de calor entra en la zona de catálisis; rodea los tubos que contienen el catalizador, pasa por el calentador eléctrico central e ingresa por la parte superior a los tubos que contienen el catalizador. En este momento, la temperatura del gas es de 400-450 °C.

En los tubos de catálisis que están llenos de un catalizador de hierro promovido o doblemente promovido, se produce la reacción entre el  $H_2$  y el  $N_2$ , con formación de  $NH_3$ . El calor de reacción liberado en la síntesis es absorbido por el gas frío de circulación que pasa en sentido contrario; la corriente del gas de reacción, después de pasar a través del regenerador de calor y la tapa inferior del aparato sale del reactor y entra en seguida en el refrigerante de gas.

Las características y medidas principales del horno de síntesis /G se dan la Tabla 2.b. A esos datos se deben agregar los siguientes: El espacio de contacto es de 2 m<sup>3</sup> (lo que implica unas 6 toneladas de catalizador); el regenerador de calor tiene de 2-3 m de longitud.

SISTEMAS O INVENTORES	HABER/ BOSCH	UHDE-MONT- CÉNIS	CLAUDE	CASALE
FECHA Y LUGAR DE LA FABRICACIÓN EN GRAN ESCALA	1913 Oppau	1927 Montcénis	1924 St Etienne	1921 Terni
PRESIÓN EN ATMÓSFERAS	325 (220)	100/150	800/100	600
CIRCULACIÓN DE GAS	Bombas de circulación	Bombas de circulación	Bombas de circulación	Inyector
REFRIGERACIÓN	Agua y a baja temp.	Agua y a baja temp.	Agua	Agua
MEDIDAS DEL HORNO: ALTURA METROS	12	8	5	10
DIÁMETRO INTERIOR MM.	800	1170	500	600
ESPEJOR DE LAS PAREDES DE LA ENVOLVENTE MM	160	160	300	250
CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN TONELADAS DIARIAS DE $NH_3$	85	35	50	40
CANTIDAD DE $NH_3$ A LA SALIDA DEL HORNO EN VOL % <sup>5</sup>	13/15	8/9	25	20
PROPORCIÓN ENTRE EL GAS DE CIRCULACIÓN Y EL GAS NUEVO	6/7	10	2,5	4 - 5

**Tabla 2.b.** Sistemas de síntesis de  $NH_3$

<sup>5</sup> Con un contenido en  $NH_3$  a la entrada del horno de 2 hasta 3%

Las características constructivas de los demás hornos de contacto, así como su modo de trabajar, pueden verse en las Figuras 2.3; 2.4; 2.5; 2.6; 2.7 y 2.8. En todos los sistemas, la calefacción del gas de síntesis se realiza mediante el sistema propuesto por Bosch, es decir, calentando el gas eléctricamente mediante una corriente trifásica de baja tensión (60 volts). Las diferencias constructivas entre los diversos tipos de hornos de catálisis de deben, fundamentalmente, a las presiones a las que trabajan. Uno de los problemas principales que se deben resolver en el diseño y construcción de un horno es cómo eliminar el calor de la zona en que se produce la reacción, ya que el rendimiento en  $\text{NH}_3$  disminuye notablemente con el aumento de temperatura. Los cálculos termodinámicos indican que, por ejemplo, si un reactor trabaja a una presión de 350 atm, la temperatura máxima de la zona de catálisis no debe exceder de 550 °C. En cambio si un horno opera a 600 atm, se puede trabajar hasta una temperatura de 600 °C sin que esto afecte sensiblemente el rendimiento. De todas formas, el calor generado en la reacción debe eliminarse lo más rápido posible para preservar la actividad de la masa de catalizador.

La temperatura a la que salen los gases del horno depende de la presión de trabajo. Cuanto mayor es la presión de trabajo mayor en la proporción de  $\text{NH}_3$  en la mezcla y, consecuentemente, mayor es el calor liberado en la síntesis. Por lo que en sistemas a alta presión la temperatura de los gases de salida puede alcanzar los 350 °C mientras que en aquellos reactores que trabajan a 200 - 350 atm, la temperatura a la salida del convertidor es del orden de los 190 °C.

FAUSER	N.E.C.
1926 Sinigo	1923 Lille
250	300
Bombas de circulación	Bombas de circulación
Agua y a baja temp.	Agua y a baja temp.
14	11
850	700
160	175
50	50
12/16	15/16
4,5 - 5	5 - 6

El volumen de catalizador empleado, difiere también según el proceso. Hay procesos como el Claude en los que el catalizador rellena varios tubos de 110 mm de diámetro y 2,5 m de largo. La masa de catalizador en cada tubo es de 50 – 60 kg. En cambio, se han diseñado hornos que contienen hasta 7 toneladas de catalizador. La actividad de una masa dada del catalizador (supuesto que no pasan a través de él gases que lo envenenen o lo inactiven) depende de su composición, su superficie específica, la manera en que se ha obtenido, la presión de trabajo, la temperatura y del tiempo de contacto.

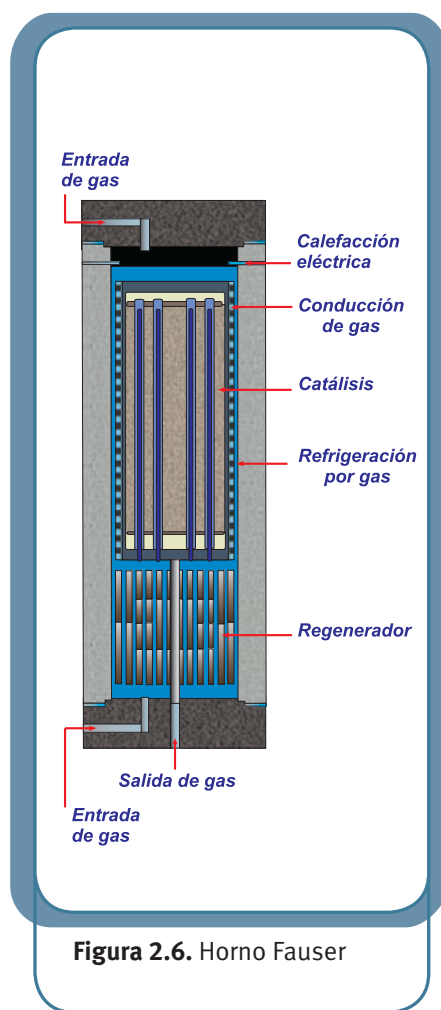
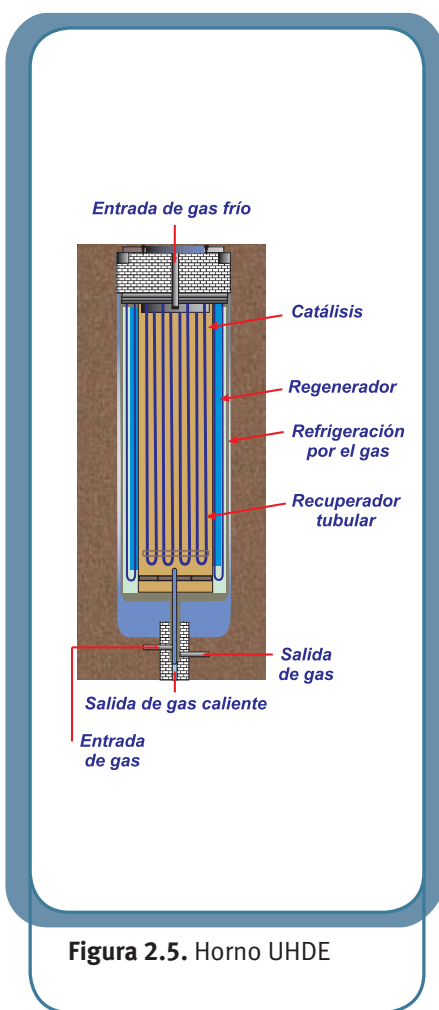
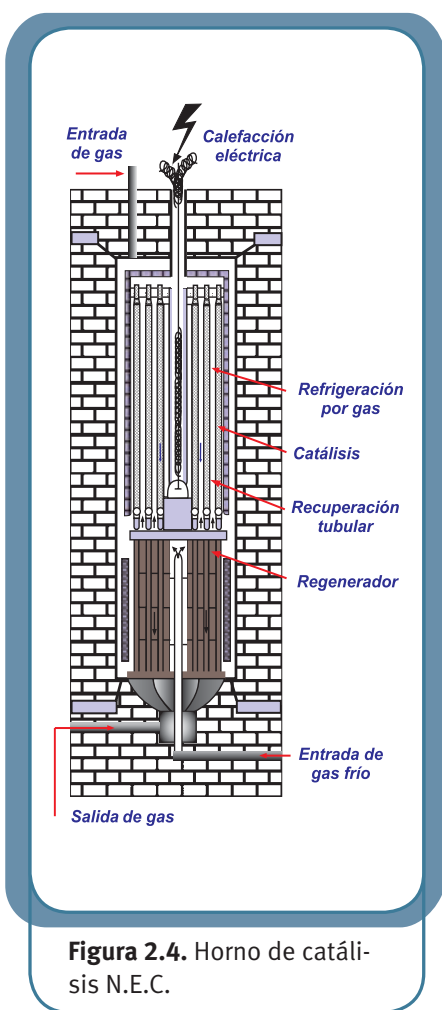
La relación entre la velocidad de circulación del gas (en  $\text{m}^3\text{N/h}$ ) y el volumen (en  $\text{m}^3$ ) que ocupa el catalizador en el reactor, mide la llamada velocidad espacial. En los distintos procesos de síntesis se puede trabajar con velocidades espaciales que oscilan entre 20000 y 50000.

La vida del catalizador, o sea el tiempo que la sustancia de contacto mantiene su actividad catalítica depende fundamentalmente de la pureza de los gases que sobre él circulan y de la uniformidad de la carga de contacto. En la práctica se han registrado duraciones del catalizador que van desde 6

meses hasta 7 años. Para un horno de construcción determinada ello significa una capacidad de producción que va desde 2 t hasta 25 t de  $\text{NH}_3$  por cada kilogramo de catalizador. La masa catalizadora agotada puede ser regenerada sometiéndola a un proceso de fusión.

Otro de los aspectos que se han tenido en cuenta es que, a las presiones y temperaturas a las cuales se produce la síntesis, el hierro es permeable al hidrógeno. Además, por la acción del  $\text{H}_2$  y el  $\text{N}_2$  el hierro se vuelve quebradizo debido a procesos de descarbonación y nitración. Uno de los hallazgos de Haber fue el de utilizar aceros al cromo, que no sólo son impermeables al hidrógeno sino que resisten más la acción agresiva de los gases de síntesis. Hoy en día los hornos de contacto se construyen con aleaciones especiales de aceros al cromoníquel (18% de Cr, 8% de Ni y 3% de Mo)

Uno de los aspectos importantes que se tienen en cuenta en el diseño de las instalaciones de síntesis de  $\text{NH}_3$  es el referido al consumo de energía. Este consumo se debe principalmente al funcionamiento de las bombas que mueven los gases. En la práctica, sólo se necesita calor para preparar el catalizador, para poner en marcha el horno de contacto y en los dispositivos que eliminan las impurezas de los gases de síntesis. Los consumos de energía se han ido reduciendo desde los 40 – 60 kw-h por tonelada métrica de amoníaco que gastaban las plantas antes de la Segunda Guerra hasta 7 – 8 kw-h por tonelada con que operan las plantas más modernas.





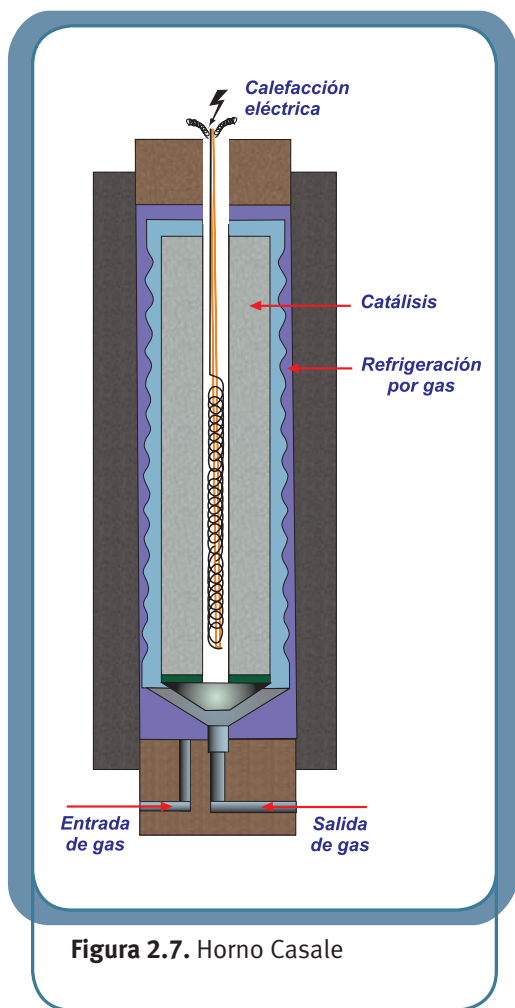


Figura 2.7. Horno Casale

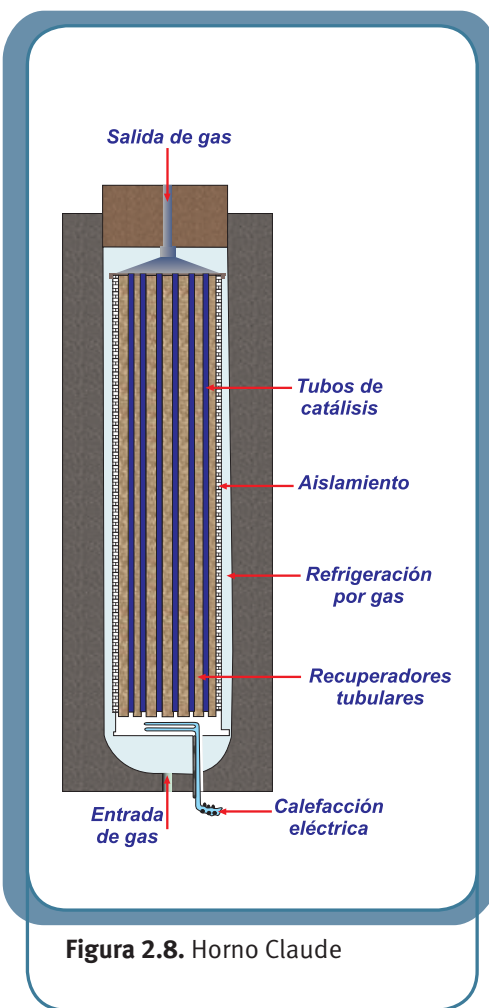


Figura 2.8. Horno Claude

### 2.2.3.4. Producción de amoníaco

La República Argentina tiene una capacidad instalada de unas 800.000 toneladas anuales. El principal productor es Profertil S.A., una empresa formada por REPSOL YPF y el consorcio canadiense Agrium que utiliza el amoníaco para obtener la urea con que abastece al mercado. La planta está situada en Ingeniero White, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires y opera desde el 2001. Su capacidad de producción es de unas 2.000 toneladas por día de amoníaco y unas 3.250 toneladas por día de urea. Tiene un exceso de 80.000 toneladas anuales de amoníaco que se destina al mercado interno o a la exportación. Utiliza como materias primas, gas natural, vapor de agua y aire. La tecnología del proceso fue provista por la empresa dinamarquesa Haldor – Topsoe, una de las más importantes del mundo en la producción de catalizadores para síntesis.

Para obtener datos actualizados de la producción mundial de amoníaco consultar el sitio web de United States Geological Survey Mineral Resources Program. <http://minerals.usgs.gov/>

## 2.2.4. Efectos fisiológicos del amoníaco

Debido a la reactividad del amoníaco, su manipulación debe efectuarse cuidadosamente. En las plantas industriales, debe evitarse la acumulación de esta sustancia en el aire. Uno de los primeros efectos que produce una baja concentración de amoníaco en el aire es la irritación de garganta. A medida que aumenta la concentración en el aire los efectos son irritación ocular y ataque de tos. Si la concentración supera las 2.500 ppp, hay riesgo de muerte, aún para exposiciones breves.

El Decreto 351/79 establece las concentraciones máximas permisibles en el aire para diferentes sustancias. Se considera que por debajo de estos valores, la mayoría de los trabajadores pueden exponerse a la acción de tales sustancias repetidamente, día tras día, sin sufrir efectos adversos. Se utilizan 2 diferentes tipos de concentraciones máximas permisibles que se definen del siguiente modo:

- a.- Concentración máxima permisible ponderada en el tiempo (CMP): Concentración media ponderada en el tiempo, para una jornada normal, a la cual la mayoría de los trabajadores puede estar expuesta repetidamente, días tras día, sin sufrir efectos adversos.
- b.- Concentración máxima permisible para cortos períodos de tiempo (CMP-CPT): Concentración máxima a la que pueden estar expuestos los trabajadores durante un período continuo y hasta 15 minutos sin sufrir efectos adversos siempre que no se produzcan más de 4 de estas situaciones por día y estando separadas como mínimo en 60 minutos, no excediéndose la concentración máxima permisible ponderada en el tiempo.

Este valor debe ser considerado como la máxima concentración permitida que no debe ser rebasada en ningún momento durante el citado período de 15 minutos.

Para el amoníaco los valores son CMP: 25 ppm y CMP-CPT: 35 ppm.

## 2.2.5. Usos del amoníaco

Si bien la mayor parte de la producción de amoníaco está destinada a la fabricación de fertilizantes, tiene aplicaciones en las siguientes actividades:

- Industria de los alimentos, ya que es una fuente de nitrógeno en la fermentación que permite el crecimiento de la levadura.
- Industria del cuero. El amoníaco se emplea en el teñido y en los curtientes del cuero.
- Industria farmacéutica. Es una sustancia importante para la elaboración de productos medicinales, como ser, las drogas sulfa.
- Industria de la celulosa y el papel. Interviene en la elaboración de pulpa de excelente calidad.
- Industrias Textiles – El amoníaco se usa en la producción de fibras sintéticas.
- Industrias del caucho. Se usa para estabilizar el látex natural y otros elastómeros sintéticos y prevenir la coagulación durante el almacenamiento
- Fabricación de resinas sintéticas. Se usa como catalizador alcalino y como un medio para

controlar el pH durante la polimerización de resinas de fenol formaldehído.

- Potabilización del agua. Se emplea para obtener cloraminas, que reemplazan al cloro en los procesos de potabilización del agua cuando esta contiene restos fenólicos.

## 2.2.6. Obtención de ácido nítrico

El ácido nítrico es una de las sustancias de gran producción en el mundo, constituyendo la materia prima para la obtención de fertilizantes, explosivos y nitrocompuestos orgánicos.

### 2.2.6.1. Un poco de historia

Algunos jeroglíficos encontrados en Egipto, en los que se describen procesos metalúrgicos, hacen suponer que conocían el ácido nítrico y su distinta acción sobre el oro y otros metales. Ya en el siglo VIII, los alquimistas lo llamaron *acqua fortis* y lo usaron para separar el oro de la plata. En 1650, Johan Rudolf Glauber lo obtuvo destilando una mezcla de nitrato de potasio y ácido sulfúrico y en 1776, Antoine Laurent de Lavoisier demostró que el ácido nítrico contiene oxígeno. Unos años más tarde, en 1785, Henry Cavendish logró obtener ácido nítrico haciendo saltar una chispa eléctrica entre nitrógeno y oxígeno en vapor de agua.

Joseph Louis Gay Lussac, en 1816, estableció su composición:  $N_2O_5 \cdot H_2O$  (equivalente a  $2HNO_3$ ) y descubrió que se forman algunas pequeñísimas cantidades (en rigor son unas pocas partes por millón) en la atmósfera después de una tormenta eléctrica. Teniendo presente los trabajos de Gay Lussac, en 1895 Lord Rayleigh intentó remover el oxígeno y el nitrógeno del aire mediante un arco eléctrico para poder aislar los gases nobles. Luego de varios intentos, tuvo éxito, lo que dio lugar a que se intentara fijar el nitrógeno mediante arco voltaico en escala industrial. De los diversos procesos ensayados el más satisfactorio fue el de Birkeland y Eyde, desarrollado en 1905, en el que se hacía pasar aire a gran velocidad sobre un arco voltaico que provocaba una temperatura de unos  $3200^\circ C$ . Mediante este método, por cada kilogramo de nitrógeno en forma de  $HNO_3$  se consumen unos 60 Kw-h. Un consumo de energía de esa magnitud sólo hacía económicamente rentable el proceso en países en los que la energía eléctrica fuese abundante y barata, como lo fueron los países escandinavos, donde el sistema de Birkeland y Eyde siguió usándose hasta antes de la Segunda Guerra Mundial. En años recientes se puso en funcionamiento una planta piloto que opera con el proceso Wisconsin. En ella el oxígeno y el nitrógeno del aire se combinan en un horno regenerativo que opera a  $2000^\circ C$  obteniéndose óxido nítrico con un rendimiento del 2%. Este proceso es factible técnicamente, pero no se realiza comercialmente, probablemente porque no puede competir económicamente con los que usan la vía de oxidación del amoníaco.

Existe un tercer método de combinación directa del nitrógeno y oxígeno del aire que utiliza energía nuclear. Consiste en exponer aire a 10 atm y  $200^\circ C$  a la radiación emitida por el  $^{235}U$ , obteniéndose mezclas que contienen 5 – 15% de NO. Un mol de  $^{235}U$  puede producir NO suficiente como para obtener hasta 250 toneladas de  $HNO_3$ . La conveniencia económica de este proceso dependerá tanto de la eficiencia de la conversión de la radiación nuclear en energía química como de los costos de la instalación y del uranio.

Cuando no había procesos industriales de síntesis, la principal fuente de ácido nítrico fue el  $\text{NaNO}_3$ , del que había enormes yacimientos en la zona desértica de Atacama, Chile, próxima a la frontera con Perú, a tal punto que a esa sustancia se la llamó “nitrato de Chile”. El ácido nítrico se obtenía haciendo reaccionar el  $\text{NaNO}_3$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . También se ensayó obtenerlo a partir de  $\text{KNO}_3$ , del que existen yacimientos en zonas desérticas de Bangladesh, India e Irán. El proceso de obtención de ácido nítrico por oxidación de amoníaco tiene su antecedente más lejano en 1838, cuando Kuhlmann registró una patente que cubría la producción de ácido nítrico por el pasaje de amoníaco sobre platino caliente. Hasta fines del siglo XIX, no hubo mayores incentivos económicos para desarrollar el proceso industrial. A principios del siglo XIX Wilhelm Ostwald comenzó a experimentar con catalizadores de platino de varias formas para obtener información cuantitativa acerca de las condiciones de operación. En el año 1906 comenzó la producción en escala industrial del ácido nítrico usando como materia prima el amoníaco obtenido de la destilación de la hulla. En 1913, la puesta en funcionamiento en Oppau de la planta de síntesis del amoníaco de la BASF, permitió la obtención de ácido nítrico en mayor escala. Finalizada la Primera Guerra Mundial, comenzaron a construirse en Gran Bretaña y los Estados Unidos plantas que obtenían amoníaco por síntesis y a partir de esa sustancia, ácido nítrico y nitrato de amonio. Los reactores de las primeras plantas eran construcciones de ladrillos refractarios, por lo que estaban restringidos a operar a presión atmosférica pero, en la década del '20, el desarrollo del acero inoxidable permitió iniciar los estudios para operar las plantas de ácido nítrico bajo presión. A mediados de la década de 1920 la DuPont Company desarrolló en los Estados Unidos un proceso que operaba a 8 atm (sistema a alta presión). Para la misma época, en Italia, Giacomo Fauser ponía en funcionamiento una planta que operaba a 5 atm (presión media). En las décadas siguientes se fueron mejorando las tecnologías lo que permitió la construcción de plantas de mayor capacidad. Mientras que en las plantas más antiguas el calor de reacción era un estorbo para el desarrollo del proceso, la cantidad enorme de energía puesta en juego en la compresión de los gases motivó que, a mediados de la década de 1930, se pusiesen en práctica sistemas de recuperación de la energía liberada en la combustión del amoníaco para suministrar la potencia que requerían los compresores. El desarrollo de máquinas centrífugas para la compresión del aire posibilitó que las plantas generasen toda la potencia que consumen. Desde los primeros procesos de la DuPont y de Fauser hasta nuestros días la tecnología de los procesos se ha perfeccionado tanto que ha permitido obtener hasta 550 – 750 toneladas por día de ácido nítrico al 65 – 70% .

### 2.2.6.2. Propiedades del $\text{HNO}_3$

Es un líquido de olor acre prácticamente incoloro, que por exposición a la luz se descompone formando  $\text{NO}_2$ , el que le comunica el color amarillo pardo. No sólo es un ácido fuerte sino que es un

<b>NÚMERO CAS</b>	<b>7697-37-2</b>
<b>MASA MOLAR</b>	63,0 uma
<b>PUNTO DE FUSIÓN</b>	- 41 °C
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN</b>	121 °C
<b>APARIENCIA EN CONDICIONES AMBIENTALES</b>	Líquido incoloro
<b>PRESIÓN DE VAPOR A 20 °C</b>	6,4 kPa
<b>VISCOSIDAD A 20 °C</b>	2 cp
<b>DENSIDAD A 20 °C</b>	1,41 g/cm <sup>3</sup>
<b>DENSIDAD A 20 °C (60%)</b>	1,367 g/cm <sup>3</sup>
<b>CMP</b>	2 ppm

**Tabla 2.d.** Algunas propiedades del ácido nítrico

No sólo es un ácido fuerte sino que es un

poderoso oxidante que ataca a la mayoría de los metales, excepto el oro, el platino y otros metales nobles. El ácido nítrico no sólo es corrosivo por contacto con la piel o por ingestión sino que la inhalación por una determinada concentración en el aire es peligrosa. En la Tabla 2.d. se dan algunos valores de las propiedades del ácido nítrico.

### 2.2.6.3. Producción industrial del $\text{HNO}_3$

Virtualmente toda la producción industrial utiliza tres etapas (1) oxidación catalítica del amoníaco (2) oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y (3) absorción del dióxido de nitrógeno en agua para producir el ácido nítrico de 55 – 65% (“weak acid”)

El ácido nítrico “weak” se obtiene mediante la reacción del amoníaco y el oxígeno:



que se cumple en tres etapas:

- Combustión del amoníaco en aire a alta temperatura en presencia de un catalizador de platino - rodio



- Oxidación del óxido nítrico



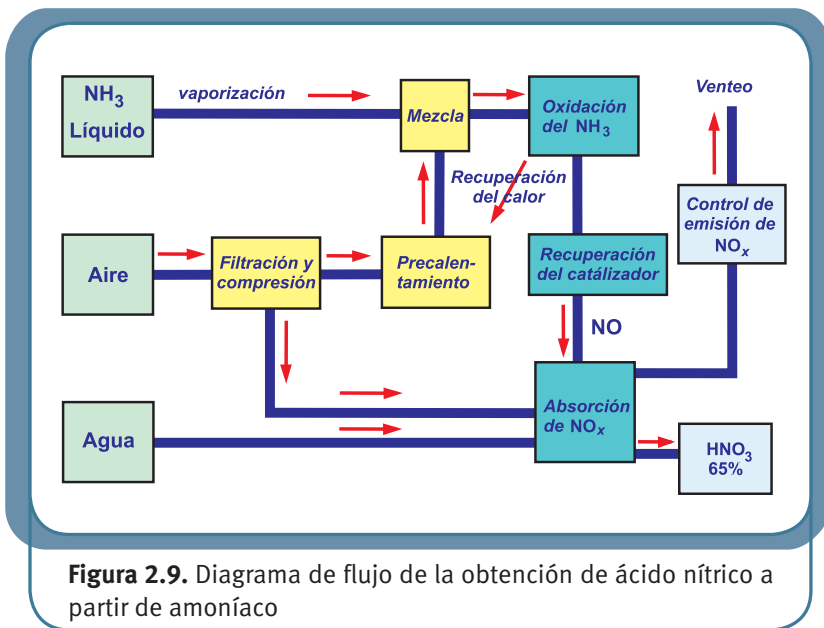
- Absorción del dióxido de nitrógeno en agua.



En la práctica, las reacciones (3) y (4) son simultáneas e incompletas.

La reacción (2) es extremadamente rápida y se completa casi en su totalidad con la evolución de calor de 906 kJ por mol. La conversión en esta etapa oscila entre el 93 y el 98% según el diseño del reactor.

El aire se comprime, filtra y precalienta al pasar por un intercambiador de calor. La Figura 2.9. muestra un diagrama de flujo del proceso. El aire se mezcla con amoníaco anhidro, previamente vaporizado y pasa al convertidor. Dado que cuando la concentración de amoníaco supera el 12% la mezcla puede tornarse explosiva, la conversión se realiza usualmente con un 9,5 – 10,5 % de amoníaco. En el convertidor la mezcla amoníaco aire se convierte en NO quedando el exceso de aire. El catalizador más comúnmente usado consiste en una aleación de 90% de Pt y 10% Rh (también se le agrega un 5% Pd) trefilado como alambre muy fino que forma una malla bastante compacta. Tanto la temperatura como la presión en el convertidor influyen sobre la eficiencia de



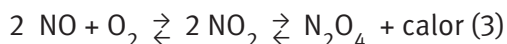
**Figura 2.9.** Diagrama de flujo de la obtención de ácido nítrico a partir de amoníaco

esta reacción. Como la eficiencia de la reacción aumenta con la temperatura del catalizador, la conversión se lleva a cabo a temperaturas de 750 - 900 °C. Las temperaturas más altas aumentan la selectividad de la reacción hacia la producción de NO, mientras que las temperaturas más bajas pueden dar como productos N<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>O. La ventaja de trabajar a alta temperatura es contrarrestada por el aumento en la pérdida de los metales preciosos que forman el catalizador. La experiencia industrial ha demostrado que en plantas que operan a

presión atmosférica y a 850 °C se alcanza una eficiencia de conversión del 98% y que para plantas que operan a 0,8 MPa (aproximadamente 8 atm) y 900 °C la eficiencia de conversión es del 96%. Como ya se ha mencionado, la reacción de oxidación del amoníaco es fuertemente exotérmica. Por lo que en una planta bien diseñada, el calor liberado en la reacción se recupera y utiliza para la generación de vapor. El vapor se usa para vaporizar el NH<sub>3</sub> líquido y para el precalentamiento del aire así como para otros requerimientos de la planta. Cuando el proceso opera a temperaturas más altas se torna necesario recuperar el platino del catalizador que se pierde en el convertidor. Para ello se instala una unidad de recuperación de platino. Esta unidad contiene filtros de fibras de cerámica que pueden capturar entre el 50 y el 75% del platino perdido en el convertidor.

### 2.2.6.3.1. Oxidación del óxido nítrico

El óxido nítrico formado durante el proceso de oxidación del amoníaco se enfría en un aparato refrigerador/condensador, donde reacciona con el oxígeno, sin necesidad de catalizador, para formar dióxido de nitrógeno y su dímero tetróxido de dinitrógeno. La reacción exotérmica libera 113 kJ /mol



Esta es la etapa lenta del proceso y es altamente dependiente de las condiciones de presión y temperatura<sup>6</sup>. Las temperaturas bajas, menores a 38 °C, y presiones de hasta 800 kPa (aprox 8 atm) aseguran la máxima producción de NO<sub>2</sub> y el menor tiempo de reacción. Temperaturas mucho más bajas y presiones mucho mayores llevan la reacción hacia la producción de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lo que previene la reacción inversa, es decir, la disociación a NO y O<sub>2</sub>.

<sup>6</sup> Esta es la etapa determinante de la velocidad, lo que hace que la reacción global sea de orden 3

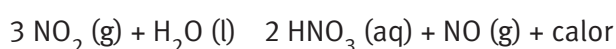


### 2.2.6.3.2. Absorción del NO<sub>2</sub>

La etapa final para producir ácido nítrico “weak” comprende la absorción del NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en agua para producir HNO<sub>3</sub>. (Cuando el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se absorbe, libera NO gaseoso). La reacción de absorción del NO<sub>2</sub> ocurre en tres etapas:

- (1) la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> en fase gaseosa
- (2) la difusión física de los óxidos en la fase líquida
- (3) la reacción química en la fase líquida.

La reacción es exotérmica, liberando 135 kJ/mol.



El proceso de absorción se lleva a cabo en una torre de acero inoxidable conteniendo bandejas criadas. El número de bandejas varía según la presión, la concentración del ácido, la composición de la mezcla gaseosa y la temperatura de operación, El dióxido de nitrógeno gaseoso proveniente del enfriador/condensador se introduce por el fondo de la torre de absorción mientras que el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> líquido entra por un punto más alto de la torre. Por la parte superior se agrega agua desmineralizada de modo que el gas circula en contracorriente con ambos líquidos. La oxidación ocurre en el espacio libre entre las bandejas, mientras que la absorción tiene lugar en las bandejas.

Generalmente se trabaja con un gran exceso de agua para absorber el NO<sub>2</sub>. Como para una absorción máxima conviene trabajar a bajas temperaturas las bandejas son refrigeradas por diversos métodos. Por el fondo de la torre se extrae HNO<sub>3</sub> de 55- 65%

A la torre de absorción se hace ingresar aire secundario para mejorar la oxidación y para blanquear los óxidos remanentes del producto ácido. La eficiencia y la velocidad de absorción se incrementan elevando la presión en la torre de absorción. El gas de cola de la torre de absorción es recalentado mediante el calor recuperado en el proceso de combustión y es expandido a través de una turbina lo que permite recuperar potencia. En una planta bien diseñada el gas exhausto de la turbina permite suministrar toda la potencia necesaria para la compresión del aire y hasta puede producir vapor para usos fuera de la planta.

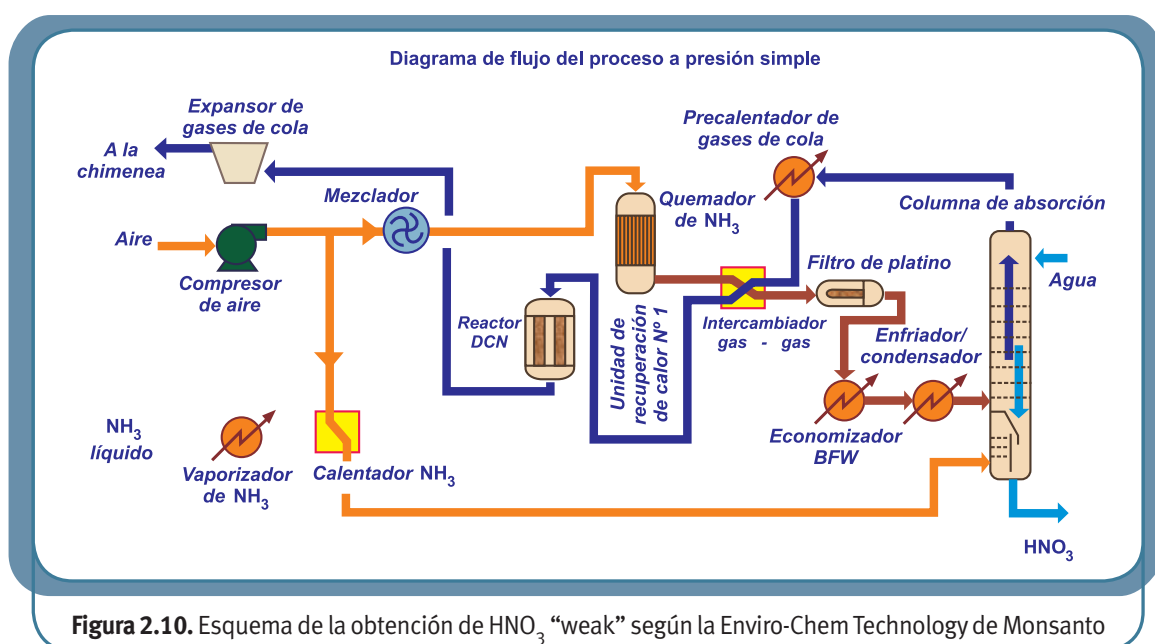
En las primeras plantas, los efectos corrosivos del ácido nítrico impidieron efectuar el proceso a presiones superiores a la atmosférica. A medida que se fueron desarrollando materiales resistentes a la corrosión, los productores de ácido nítrico pudieron aprovechar las ventajas de trabajar a presiones moderadas o altas tanto en la oxidación del NO como en los procesos de absorción. Todas las plantas modernas han incorporado sistemas que aumentan la presión en algunas etapas del proceso. Actualmente, hay dos tipos de plantas que se diferencian en cuanto al sistema de presión de trabajo. Son las llamadas plantas a presión simple y plantas a presión dual.

### 2.2.6.3.3. Proceso a presión simple

Los procesos a presión simple operan a la misma presión para la oxidación del amoníaco y la absorción del NO<sub>2</sub>. Esa presión puede ser baja, (en general, la presión atmosférica), media

(400 a 800 kPa) o alta (800 a 1400 kPa). Operar a presión atmosférica ofrece ventajas sobre los procesos a alta presión: el catalizador dura más (6 meses) y la eficiencia de la conversión del amoníaco es mayor. En cambio, sus desventajas son una baja absorción y una menor velocidad de oxidación del NO, lo que torna necesario utilizar torres de absorción mucho más grandes. Las plantas que hoy en día operan a presión atmosférica no prevén aumentar la capacidad de producción y no se conocen proyectos para construir nuevas plantas de ese tipo. Los procesos a presión media simple, utilizan una única presión a lo largo de todo el proceso. Si bien, la eficiencia de la conversión de amoníaco y la vida del catalizador son menores, los beneficios económicos del desarrollo del proceso a presión media son sustanciales, ya que requieren equipos de oxidación más pequeños y de menor costo, menor intercambio de calor a la vez que permiten una mejor absorción.

Un esquema de proceso a presión simple se muestra en la Figura 2.10.



El amoníaco ingresa al proceso como líquido. Antes de ser oxidado debe ser evaporado, sobrecalentado y filtrado. Para ello se lo lleva a un vaporizador, donde se regula la presión ajustando el flujo del agua de refrigeración. El sistema de enfriamiento hace que el agua recircule intercambiando calor con el proceso.

Del vaporizador, el amoníaco es llevado a un calentador cuya temperatura se mantiene gracias al aire caliente secundario provisto por un compresor. (Este aire secundario se enfría por intercambio de calor con el amoníaco y luego ingresa a la columna de blanqueo.)

El amoníaco pasa por un filtro que retiene las impurezas que puede arrastrar y se mezcla con aire filtrado y seco (aire primario). Las proporciones de ambos materiales son reguladas mediante el control de flujo de los gases. La mezcla ingresa al quemador de  $\text{NH}_3$  donde se produce la oxidación catalítica a  $\text{NO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El catalizador es una aleación de platino – rodio – paladio en forma de una fina malla. Una fina gasa de paladio (Getter gauze) permite recuperar hasta un 75 – 80% del catalizador arrastrado en el proceso.

### 2.2.6.3.3.a. Enfriamiento y compresión del gas nitroso

Los gases nitrosos que salen del quemador de amoníaco ceden calor en el supercalentador donde se enfrían parcialmente y luego pasan a la unidad de recuperación de calor N° 1 donde continúan cediendo calor al sistema de vapor a alta presión. Un posterior enfriamiento ocurre en un intercambiador de calor gas – gas donde transfieren calor a los gases de cola que provienen de la columna de absorción. A continuación los gases nitrosos pasan por un recuperador del catalizador donde buena parte del platino arrastrado por la corriente gaseosa es retenido sobre mallas de paladio o fibras cerámicas. El calor remanente en la corriente gaseosa es de baja energía. Algo de esa energía es recuperada en el proceso de precalentar agua en el “boiler feedwater” (BFW) El resto del calor generado en el proceso es transferido al circuito de agua de refrigeración.

El gas nitroso, aún caliente, es enfriado en un condensador a baja presión. Durante el proceso de enfriamiento se forma algo de ácido diluido, que ingresa conjuntamente con el gas a la columna de absorción.

### 2.2.6.3.b. Oxidación-absorción, purificación de gases y recuperación de energía

La columna de absorción está equipada con bandejas cribadas. Aquí, el dióxido de nitrógeno circula en contracorriente con el agua formando, en su contacto directo, ácido nítrico. El agua puede provenir de la planta de nitrato de amonio o de un desmineralizador y es inyectada en la parte superior de la columna. El calor generado por la absorción y la oxidación es removido por la circulación de agua fría a través de serpentines que recorren las bandejas cribadas. El ácido nítrico de la concentración deseada se recoge del fondo de la columna.

Los gases de cola que salen de la columna de absorción contienen, aproximadamente, 400 ppm en volumen de  $\text{NO}_x$ . Ese gas es precalentado por absorción de calor de los gases nitrosos y luego ingresa al intercambiador gas – gas donde alcanza temperaturas de hasta 300 °C. Este gas caliente entra a un reactor de Descomposición Catalítica de  $\text{NO}_x$  (DCN) donde se mezcla con  $\text{NH}_3$ . La acción de los catalizadores logra la destrucción selectiva del  $\text{NO}_x$  por formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El flujo de  $\text{NH}_3$  es regulado en función la concentración de  $\text{NO}_x$  de salida para evitar el escape de  $\text{NH}_3$ . Los gases de cola van luego a un expansor de gas. La potencia de esta turbina expansora de gas se acopla al compresor de aire aunque es insuficiente para lograr la compresión deseada, por lo que se requiere acoplar una turbina de vapor para completar el balance de energía. Los gases de cola enfriados, con bajos niveles de  $\text{NO}_x$  son venteados a través de la chimenea.

Al ácido nítrico que se recoge por la parte inferior de la columna de absorción se lo calienta y envía a la columna de blanqueo externa (bleacher) donde se separan los óxidos de nitrógeno disueltos. Por la parte inferior de la columna de blanqueo se recoge el ácido nítrico el que se envía al almacenamiento. Los óxidos de nitrógeno se reingresan al proceso mezclándolos con el aire que ingresa al sistema.

### 2.2.6.3.4. Proceso a presión dual

Los procesos a presión dual combinan los atributos de oxidación del amoníaco a baja presión con la absorción a alta presión con lo que se optimizan los beneficios económicos de cada uno. Popularizado en Europa, este proceso está encontrando mucha aceptación en todo el mundo. La figura 2.11. muestra un diagrama de este tipo de procesos.

En los procesos a presión dual, la oxidación del amoníaco es llevada a cabo, generalmente, a presiones que van desde algo menores que la atmosférica hasta unos 400 kPa. Esto mantiene las ventajas de una alta eficiencia en la conversión del amoníaco y extiende la vida del catalizador. Los gases nitrosos que salen del quemador de amoníaco ceden calor en el supercalentador donde se enfrían parcialmente y luego pasan a la unidad de recuperación de calor N° 1 donde

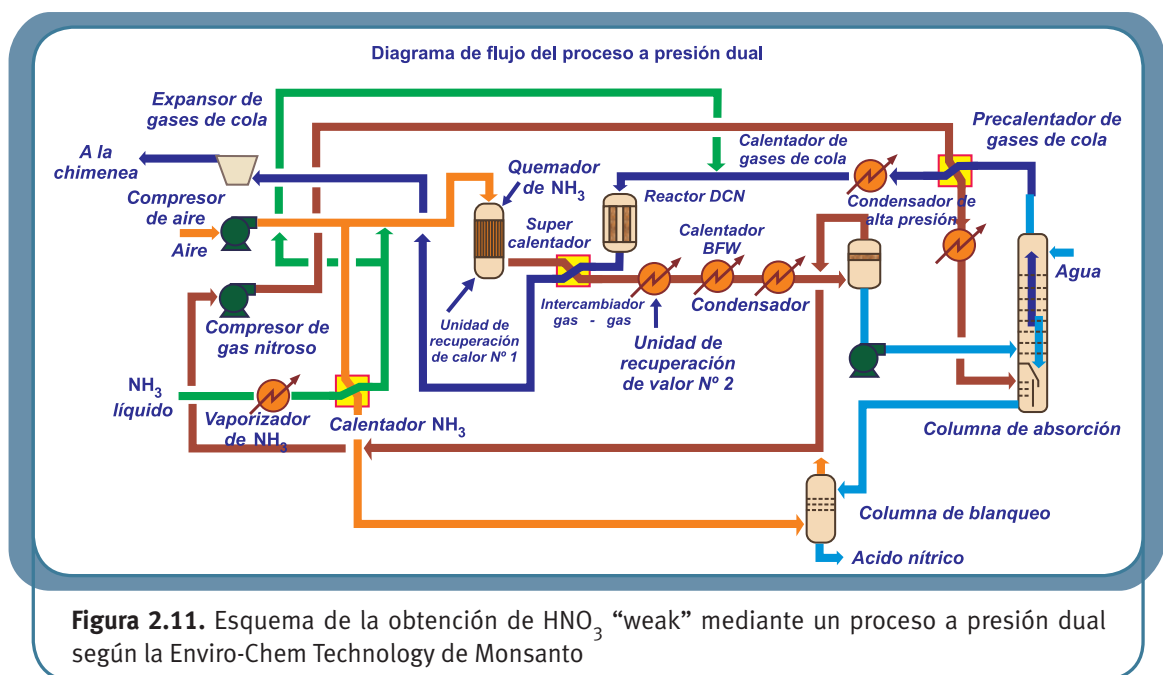


Figura 2.11. Esquema de la obtención de  $HNO_3$  "weak" mediante un proceso a presión dual según la Enviro-Chem Technology de Monsanto

continúan cediendo calor al sistema de vapor a alta presión. Un posterior enfriamiento ocurre en un intercambiador de calor gas – gas donde transfieren calor a los gases de cola que provienen de la columna de absorción. La unidad de recuperación de calor N° 2 transfiere buena parte de la energía al sistema de vapor. El calor remanente en la corriente gaseosa es de baja energía. Algo de esa energía es recuperada en el proceso de precalentar agua en el BFW. El resto del calor generado en el proceso es transferido al circuito de agua de refrigeración.

El ácido nítrico formado es dirigido hacia un "bleacher" externo donde se usa aire para remover los óxidos de nitrógeno disueltos en el ácido. Los gases separados en el bleacher son comprimidos y enviados a la torre de absorción. El gas de cola que sale por la parte superior de la columna de absorción contiene aproximadamente 350 - 450 ppm de  $NO_x$ . Ese gas es precalentado a 200 °C por absorción de calor de los gases nitrosos y luego ingresa a un calentador donde alcanza temperaturas de hasta 300 °C. Este gas caliente entra a un reactor de Descomposición Catalítica de  $NO_x$  (DCN) donde se mezcla con  $NH_3$ . Mediante catalizadores específicos se logra que los gases

nitrosos reaccionen con el amoníaco y formen  $N_2$  y  $H_2O$ . Un sistema de control de la concentración de  $NO_x$  en los gases de salida regula la entrada del amoníaco al DCN evitando que un exceso de  $NH_3$  escape por la chimenea. Los gases de cola pasan luego por el intercambiador de calor gas-gas donde absorben calor de los productos de combustión del amoníaco y luego van al expansor de gas. Los gases de cola enfriados, con bajos niveles de  $NO_x$  son venteados a través de la chimenea. A presión atmosférica, la carga del convertidor de amoníaco es mucho menor que si se realiza a presión media o alta. Esto limita la capacidad de conversión a unas 100 toneladas equivalentes de ácido. Por lo tanto, en las plantas grandes se requieren varios convertidores de amoníaco y recuperadores de calor. Además, la compresión del gas nitroso requiere el uso de compresores de acero inoxidable. Estos costos hacen que la inversión en una planta a presión dual sea una vez y media a dos veces mayor que una planta a presión simple de la misma capacidad de producción. Sin embargo, los mayores costos son compensados por una mejora notable en la eficiencia de la conversión de amoníaco, una reducción en la pérdida de platino, una mayor eficiencia de la absorción y mayor recuperación de la potencia.

#### 2.2.6.4. Comparación de consumos según los procesos

La tabla 2.e. muestra los diversos consumos para varios tipos de plantas

CONSUMOS ESPECÍFICOS PARA VARIOS DISEÑOS DE PLANTAS				
		ALTA & ALTA	MEDIA & MEDIA	MEDIA & ALTA
<b>PRESIÓN OPERATIVA</b>	Bar	11	9	4.5/12
<b>RUN TIME TÍPICO</b>	Días	70	120	210
<b>CONSUMO DE <math>NH_3</math> (1)</b>	ton/ton	0.291	0.285	0.279
<b>CONSUMO DE PLATINO (2)</b>	mg/ton	50	35	30
<b>CONSUMO DE ENERGÍA (3)</b>	Kw-hr /ton	1	2	2
<b>SALIDA DE VAPOR A ALTA PRESIÓN (4)</b>	ton/ton	0.51	0.60	0.54
<b>ENTRADA DE VAPOR A BAJA PRESIÓN (5)</b>	ton/ton	.27	.21	-0.06
<b>AGUA DE ENFRIAMIENTO (6)</b>	m3/ton	130	120	110

Tabla 2.e.

Estos cálculos suponen que los calentadores a agua carecen de aire, que el amoníaco líquido es anhidro y que los compresores de aire y otras bombas funcionan mediante bombas de vapor.

### Notas:

- (1) Incluye la disminución catalítica de  $\text{NO}_x$  a 200 ppm (vol)
- (2) Resultado neto de los sistemas de recuperación del platino
- (3) Adiciona 25 kW para HVAC, iluminación, e instrumentación
- (4) Vapor a  $42 \text{ Kg/cm}^2 \text{ g}$  y  $400^\circ \text{ C}$ .
- (5) Vapor saturado a  $3.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ .
- (6) Para un aumento de temperatura de  $11^\circ \text{ C}$  y una tolerancia en la caída de presión de  $2.5 \text{ kg/cm}^2$ .

### 2.2.6.5. Procesos de obtención de ácido nítrico concentrado

En algunos casos, tales como las nitraciones orgánicas, se requiere ácido nítrico de hasta el 99%. Las soluciones acuosas de ácido nítrico al 68,8 % en peso forman un azeótropo que hierve a  $120,5^\circ \text{ C}$ . Por ello, para obtener ácido nítrico concentrado se recurre a la destilación extractiva. Otro método obtiene directamente ácido nítrico de 95 – 99% directamente a partir del amoníaco y oxígeno puro. Sin embargo, este proceso ha encontrado aplicación comercial limitada.

El método de la destilación extractiva usa ácido sulfúrico concentrado como agente de deshidratación para producir ácido nítrico de 98 – 99%. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 2.12

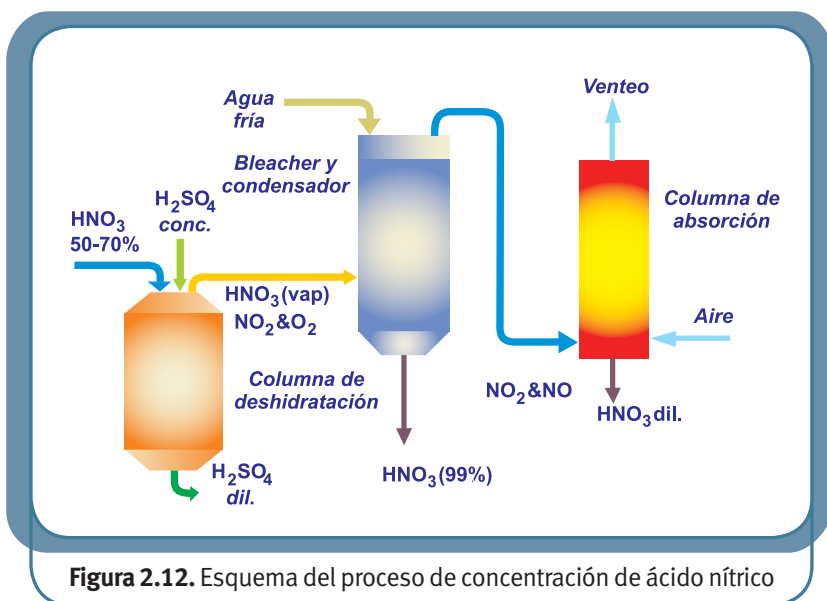


Figura 2.12. Esquema del proceso de concentración de ácido nítrico

Este ácido contiene pequeños porcentajes de NO. El ácido es blanqueado y condensado y los gases son reenviados a la torre de absorción donde se convierten en  $\text{HNO}_3$  diluido.

Ácido nítrico de 55 – 65%, conjuntamente con ácido sulfúrico concentrado (generalmente de 60%), ingresan a la columna de deshidratación por la parte superior y fluyen en contracorriente a los vapores ascendentes. Estos vapores se van enriqueciendo en  $\text{HNO}_3$  y salen por la parte superior con una concentración del 99%. Este ácido contiene pequeños porcentajes de NO. El ácido es blanqueado y condensado y los gases son reenviados a la torre de absorción donde se convierten en  $\text{HNO}_3$  diluido.

Otros procesos de obtención de  $\text{HNO}_3$  concentrado lo hacen directamente a partir de amoníaco. En estos procesos se mezclan amoníaco y aire en un reactor. El calor de reacción produce  $\text{HNO}_3$  vapor en el quemador. Al enfriar los productos de la reacción condensan para formar ácido nítrico diluido. El NO remanente se oxida a  $\text{NO}_2$  en columnas de oxidación. Los vapores se comprimen y enfrían formando  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido.

A la presión de 5 MPa, (aproximadamente 50 atm) el  $\text{N}_2\text{O}_4$  reacciona con  $\text{O}_2$  para formar ácido nítrico concentrado de 95 – 95%. Debido a que el  $\text{NO}_x$  de la torre de absorción es una materia prima valiosa, las emisiones del gas de cola se hacen burbujear en agua para condensar  $\text{N}_2\text{O}_4$ . El efluente con el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se mezcla con ácido concentrado, el producto es oxidado en el reactor, luego es enfriado y blanqueado produciendo ácido nítrico concentrado.



### 2.2.6.6. Usos del ácido nítrico

El ácido nítrico es uno de los cuatro ácidos inorgánicos más importantes en el mundo y se encuentra entre los 10 productos químicos de mayor volumen de producción en el mundo. Es una fuente importante de nitrógeno “fijo”, particularmente importante para la elaboración de fertilizantes.

Aproximadamente, el 70% de la producción de ácido nítrico se usa para elaborar nitrato de amonio, sustancia que se usa fundamentalmente como fertilizante.

El segundo uso mayor del ácido nítrico, aproximadamente 5 – 10% de la producción se utiliza como oxidante en los procesos de obtención del ácido adípico (intermediario en la síntesis del nylon), el ácido tereftálico (intermediario en la obtención de fibras poliéster)

El ácido nítrico se usa también para la nitración de compuestos orgánicos, particularmente para fabricar explosivos, — TNT, nitroglicerina, trinitrofenol, etc., — nitrobenzeno, nitrotoluenos, etc. Sólo en los Estados Unidos hay unas 70 plantas elaboradoras de  $\text{HNO}_3$ , 24 de las cuales tienen una capacidad de producción de 180.000 toneladas/año. La capacidad total es del orden de 12 millones de toneladas anuales.

El ácido nítrico se comercializa en dos formas: diluido (50 – 70%) y concentrado (más del 95%) Ya hemos visto que el proceso es diferente según la concentración. Por la diversidad de usos, es mucho mayor la producción de ácido diluido.

### 2.2.6.7. Producción mundial de ácido nítrico

En muchas plantas, la obtención de ácido nítrico es un proceso intermedio para la producción de otras sustancias, nitrato de amonio, nitrocompuestos orgánicos, ácido adípico, etc. Además, se produce ácido nítrico para la elaboración de explosivos militares. Por ello, no hay datos precisos acerca de la producción mundial de este ácido. Las estimaciones más fidedignas consideran que la producción mundial ronda los 50 - 55 millones de toneladas/año. La Unión Europea, La ex Unión Soviética y los Estados Unidos concentran más del 70% de la producción y el consumo mundial.

La producción y el consumo de  $\text{HNO}_3$  vienen decayendo en las dos últimas décadas debido, principalmente, al reemplazo del nitrato de amonio por urea en la fertilización agrícola.

### 2.2.6.8. El ácido nítrico y la contaminación ambiental

Las plantas de ácido nítrico son responsables de la emisión de contaminantes que generan polución ambiental. Los gases que se ventean en esas plantas contienen pequeñas proporciones de  $\text{NO}_x$ . Esos gases, son componentes del esmog atmosférico. El término esmog se refiere a una condición particularmente desagradable de contaminación en ciertos ambientes urbanos, que ocurre cuando las condiciones del clima producen una masa de aire relativamente estática. El esmog, que hizo famosa a la ciudad de Los Ángeles y que es común en muchas otras áreas urbanas, se describe con más exactitud con el término esmog fotoquímico, debido a que los procesos fotoquímicos juegan un papel importante en su formación.

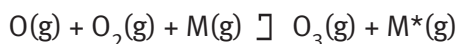
En el aire, el NO se oxida rápidamente en dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>:



La fotodisociación del NO<sub>2</sub> es NO y O requiere 304 kJ/mol, lo cuál corresponde a un fotón de longitud de onda de 393 nm. Por consiguiente, con la luz del Sol el NO<sub>2</sub> sufre una disociación a NO y O:



El oxígeno atómico que se forma sufre varias reacciones posibles, una de las cuáles forma ozono



El ozono es un componente clave del smog fotoquímico. Aunque es una pantalla para la radiación ultravioleta esencial en la atmósfera superior, es un contaminante indeseable en la tropósfera. Es muy reactivo y tóxico y el respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono puede ser peligroso para quienes sufren de asma, para quienes hagan ejercicio, y para los ancianos. De esta manera, como resultado de la contaminación ambiental, el ozono se encuentra en cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, donde es perjudicial, y disminuye en la estratosfera, donde es vital.

Además, los óxidos de nitrógeno liberados a la atmósfera son arrastrados a la tierra en lo que se conoce como “lluvia ácida”. Esta lluvia ácida degrada los suelos que son relativamente pobres en minerales alcalinos.

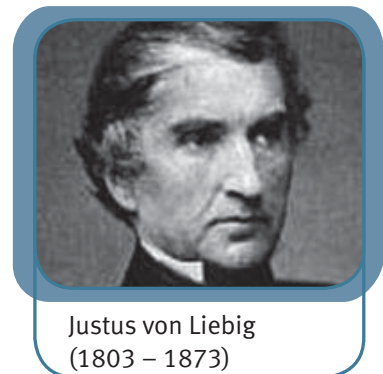
Sin control de emisiones, una planta de ácido nítrico que produzca 500 toneladas por día de ácido libera a la atmósfera 1800 toneladas anuales de NO<sub>x</sub>. Si se tiene en cuenta que la producción mundial de ácido nítrico ronda las 50 millones de toneladas anuales se puede tomar conciencia de la magnitud de la contaminación que esa industria provoca. En algunos países, pero no en todos, se han dictado reglamentaciones para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub>. Así, en 1990 el Congreso de los Estados Unidos sancionó la Clean Air Act Amendments mediante la cual se le dio un plazo de tres años al Gobierno para redacte los documentos técnicos que identifiquen los controles para todas las fuentes estacionarias de contaminantes, (entre ellos, los óxidos de nitrógeno) que emitan o tengan un potencial de emisión de 25 toneladas al año o más de contaminante del aire.

Desde mediados de la década de 1990, buena parte de las fábricas de ácido nítrico han instalado diversos sistemas de control de emisión de NO<sub>x</sub>. Esos sistemas reducen entre un 85 y un 95% la emisión de esos gases. Aún con esas instalaciones, la emisión de NO<sub>x</sub> proveniente de las fábricas de ácido nítrico de los Estados Unidos se estima entre 10.000 y 13.000 toneladas por año y la emisión mundial entre 60.000 y 80.000 toneladas al año.

## 2.3. Fertilizantes

### 2.3.1 Introducción

Desde muy antiguo, la experiencia humana encontró que los cultivos agrícolas mejoran su rendimiento si son abonados con residuos orgánicos. La utilización del barbecho figura en el Antiguo Testamento cuya recopilación data del siglo VI A.C. El uso del estiércol se está aplicando desde las civilizaciones sumerias y caldeas. Pero fue recién en el siglo XIX que la acción de los fertilizantes fue estudiada científicamente por Justus von Liebig en Alemania y por John Benet Lawes en Gran Bretaña. Liebig analizó los constituyentes químicos de los tejidos de los vegetales de cultivo y encontró que dentro de la gran variedad de sustancias que en ellos se encuentran, además del carbono hidrógeno y oxígeno — que son constituyentes de la mayoría de los compuestos orgánicos — eran particularmente importantes aquellas que contienen nitrógeno, fósforo y potasio, estableciendo que las plantas necesitan para su desarrollo de estos elementos químicos que han de componer sus tejidos estructurales o de reserva y/o participar en sus funciones fisiológicas.



Justus von Liebig  
(1803 – 1873)

Es así que en 1840 enuncia la “ley del mínimo” que fue una de las leyes fundamentales de la agricultura. Según esta ley, el crecimiento de las plantas es controlado no por el total de los recursos disponibles sino por el recurso más escaso. Este concepto fue aplicado, originariamente, al crecimiento de los cultivos donde se encontró que un suministro abundante de los nutrientes no aumenta el crecimiento de las plantas no aumenta el crecimiento de las mismas. Sólo incrementando la concentración del nutriente limitante (el más escaso en relación a las “necesidad de incorporación”) se lograba mejorar el crecimiento de los vegetales.

#### *¿Sabía Ud. que ...*

*La ley del mínimo de Liebig se ha aplicado a la ecología de las poblaciones? El crecimiento de una población biológica no está limitado por la cantidad total de recursos disponibles a lo largo del año sino por la cantidad mínima de recursos disponible para esa población en la época del año de mayor escasez. Así por ejemplo, el aumento de una población animal dependerá no de cuanto alimento hay en la época estival sino de la cantidad de alimento disponible en invierno.*

Para la misma época en que Liebig hacía sus estudios en Giessen, Sir John Benet Lawes, (1814 – 1900) en una granja experimental en Hertfordshire (hoy Rothamsted Experimental Station) llegaba a las mismas conclusiones: que para su mejor desarrollo los cultivos necesitaban nitrógeno y otros nutrientes. Esto lo impulsó a construir la primera fábrica de superfosfato del Reino Unido.

En Australia se encontró que determinados suelos permanecían improductivos a pesar de ser adicionados con fertilizantes que contenían nitrógeno, fósforo y potasio. Las plantas mostraban síntomas de daño tisular y los microbiólogos europeos sugirieron que eso se debía

a algún tipo de enfermedad. Un grupo de científicos de Adelaida descubrió que el problema se debía a una deficiencia en manganeso. Este descubrimiento condujo a que en distintas instituciones científicas comenzara la búsqueda de otros elementos que pudieran corregir deficiencias en el crecimiento de las plantas. Es así que hoy en día, a los elementos imprescindibles para un correcto desarrollo de los cultivos se los agrupa como macro y micronutrientes.

### 2.3.2. Fertilización del suelo

Los suelos están expuestos a la erosión eólica e hídrica, a la contaminación por agentes naturales (erosiones volcánicas) o provocadas por el hombre (lluvia ácida, desforestación, canalizaciones, etc.) La agricultura provoca cambios en la composición del suelo por lo que los nutrientes deben reponerse a medida que se efectúan las cosechas. El tipo de nutriente a reponer y su concentración deben obtenerse mediante análisis químicos de los suelos.

La incorporación de los fertilizantes al terreno ha de efectuarse en formas químicas solubles en agua o, al menos, solubilizables por el jugo de las raíces o por el quimismo del suelo. Se consideran como asimilables los principios solubles en agua o en disolución diluida de citrato amónico. Los primeros, de manera inmediata, y los segundos a más largo plazo.

El nitrógeno<sup>7</sup> se adiciona:

- a.- Como ion  $\text{NO}_3^-$ , que es de absorción muy rápida. El producto que lo incorpora suele ser  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  /  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
- b.- Como ion  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , o disolución acuosa al 25% de  $\text{NH}_3$ .
- c.- Como  $\text{NH}_3$  gas (que con la humedad del terreno pasa a  $\text{NH}_4^+$ ). En este caso debe ser inyectado mediante rejas asurcadoras especiales a cierta profundidad para evitar pérdidas y molestias.
- d.- En forma orgánica en general (abonos orgánicos, como estiércol, harina de peces, *compost*, etc.), y amídica en particular  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{CaCN}_2]$ .

El fósforo se incorpora como diversos iones fosfato ácido, principalmente como  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , aunque también se aplican ácidos fosfóricos o superfosfóricos disueltos en el agua de riego.

El potasio se incorpora como ion, corrientemente en las formas de  $\text{KC}_1$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y, a veces,  $\text{KNO}_3$ . Los fertilizantes químicos que incorporan al suelo un único nutriente, como la urea, se dicen “sencillos” o “monarios”. Aquellos fertilizantes químicos que contienen dos nutrientes se dicen “dobles” o “binarios”, como el fosfato de amonio o el nitrato de potasio. Usando productos monarios y binarios, que mezclados llevan los tres nutrientes esenciales, se pueden obtener abonos “triples” o “ternarios”.

Los abonos ternarios se identifican en el comercio mediante la sigla NPK. Esta designación se complementa con la expresión cuantitativa del contenido en cada uno de los principios nutrientes, es-

<sup>7</sup> El agua de lluvia incorpora a la tierra de manera natural unos pocos kilogramos de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por hectárea, producidos por reacciones desencadenadas por las tormentas eléctricas sobre la atmósfera y algunas cantidades mayores debido a la reacción del  $\text{NO}_2$  (producido por la industria y los motores a explosión) con el vapor de agua atmosférico.

tablecida convencionalmente según el porcentaje de N en la sustancia nitrogenada, el porcentaje equivalente a  $P_2O_5$  en la que aporta fósforo y el porcentaje de  $K_2O$  en la sustancia que aporta potasio, aun cuando los nutrientes no estén en estas formas químicas. Un abono "NPK 10:12:15" es un abono ternario que contiene 10% N, 12% en equivalente a  $P_2O_5$  y 15% en equivalente a  $K_2O$ ; en total,  $10 + 12 + 15 = 37\%$  de materia nutriente o agrícolamente activa. El  $KNO_3$  es un abono binario NK, cuya "fórmula" comercial será 14:0:46, con un total de elementos nutrientes  $14 + 0 + 46 = 60\%$ .

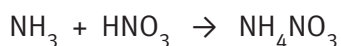
No existe una relación óptima N:P:K. determinada. Esta debe elegirse en función de las necesidades de cada aplicación, que terminan siendo el resultado de la experiencia en la cual influyen tres factores: cultivo, suelo y clima.

Ninguno de los principales nutrientes se aprovecha en su totalidad. El aprovechamiento oscila entre el 50 y el 60% para el N, el 5 y el 25% para el P y el 40 y el 70% para el K.

La tendencia contemporánea es suministrar al agricultor los productos en forma triple y concentrada. Se sostiene que se obtienen mejores resultados agrícolas debido a los efectos sinérgicos entre los tres nutrientes. Esto ha hecho que los fertilizantes monarios y binarios hayan ido perdiendo participación en el mercado.

### 2.3.2.1. Nitrato de amonio

El nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ) se produce por neutralización del ácido nítrico con amoníaco.



El nitrato de amonio se comercializa en distintas formas que dependen de su uso. Para fertilizante se suele comercializar en solución, en muchos casos combinado con urea. También se lo concentra hasta un 95- 99% obteniéndose una masa fundida que se conoce como "melt" y que es usada en procesos de formación de sólidos. El  $NH_4NO_3$  sólido se elabora en distintos agregados que difieren tanto en su tamaño y forma física como en el porcentaje de sal que contienen. Esas variedades pueden ser esferitas de 1 – 4 mm de diámetro, llamadas "prills", granos, gránulos o cristales. Los prills se producen en forma de baja o alta densidad dependiendo de la concentración de nitrato de amonio en el melt. Los prills de alta densidad, los gránulos y cristales se usan como fertilizantes. Los granos se usan solamente para explosivos. Los prills de baja densidad pueden usarse para tanto para fertilizantes como para explosivos. La manufactura del nitrato de amonio involucra algunas diversas operaciones incluyendo la formación de soluciones, su concentración, formación de sólidos, acabado, envasado y transporte. El número de etapas de la operación depende del producto final deseado. Las plantas que producen sólo solución de nitrato de amonio requieren menos operaciones que aquellas que lo elaboran como prills.

Cualquiera sea la forma del producto final, todos los procesos comienzan con la reacción de neutralización en la cual se hacen entrar a una columna de neutralización amoníaco gaseoso y ácido nítrico del 45 – 50%. La neutralización es exotérmica y el calor liberado se recupera

la etapa siguiente para concentrar la solución formada. Las plantas que producen nitrato de amonio en solución lo hacen con una concentración del 70 – 75%.

Alrededor del 60% de la producción de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se vende como producto sólido. Para obtener el producto sólido, la solución debe ser concentrada en un evaporador o concentrador que trabaja a unos 150 °C. Mediante esta operación se forma un “melt” que contiene de 95 a 99,8 % de nitrato de amonio. Este melt se usa para hacer los productos sólidos. Los procesos más comunes son el prillado y la granulación. Para producir prills, se rocía el melt por la parte superior de una torre, llamada “torre de prillado”. En la torre, las pequeñas gotas caen en contracorriente de aire frío ascendente. De esta manera, el melt se enfría y solidifica como pequeñas esferitas. La densidad del prill varía según las concentraciones de nitrato de amonio en el fundido. A partir de un fundido de 95-97,5 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se obtienen “prills de baja densidad”, alrededor de 1,29 g/cm<sup>3</sup>, mientras que a partir de un fundido de 99,5 a 99,8% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se forma un “prill de alta densidad”, alrededor de 1,65 g/cm<sup>3</sup>.

Los prills de baja densidad se usan para elaborar explosivos ya que pueden absorber aceites o combustibles, en cambio los de alta densidad se usan como fertilizantes.

Para obtener gránulos de nitrato de amonio, se rocía melt de 99 a 99,8% de manera continua en un tambor rotatorio. A medida que las partículas van rotando en el tambor se van formando los gránulos. Estos gránulos son cribados en el otro extremo del tambor, los que exceden el tamaño requerido son triturados y reciclados

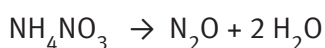
En algunos casos, a la corriente del melt se le agrega nitrato de magnesio u óxido de magnesio. Estos agregados cumplen varias funciones: elevan la temperatura de transición cristalina del producto sólido final, actúan como desecante, extraen agua del producto reduciendo el apelmazamiento y permiten que la solidificación ocurra a temperatura menor reduciendo el punto de solidificación del nitrato de amonio molido.

La temperatura del nitrato de amonio que sale del sistema varía entre 66 y 124 °C por lo que se lo enfría en un lecho fluido refrigerado para evitar la aglomeración del sólido antes del embarque. Debido a su menor concentración en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , los prills de baja densidad tienen mayor contenido de humedad por lo que se los deseca en tambores rotatorios.

Luego de cribados, los sólidos son llevados a otro tambor rotatorio donde se los mezcla con pequeñas cantidades de arcilla, tierra de diatomeas u otros materiales que forman una fina película sobre su superficie la que previene la aglomeración durante el almacenamiento o el embarque.

Entre el 80 y el 85% del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  producido en el mundo se usa como fertilizante mientras que el resto se destina principalmente a la elaboración de explosivos. En la Tabla 3.c se resume la producción mundial de nitrato de amonio.

El nitrato de amonio se disuelve fácilmente en agua siendo la disolución fuertemente endotérmica, por lo que se le usa para obtener mezclas frigoríficas. La sal pura, que contiene 35% de N, funde a 169 °C. Calentándola por encima de esta temperatura, al alcanzar los 185 °C comienza a descomponerse formando  $\text{N}_2\text{O}$ . Un calentamiento rápido provoca la explosión cuando se alcanza los 200 °C. Las reacciones principales durante la explosión son:





En la descomposición también se pueden producir  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . En presencia de sustancias orgánicas el oxígeno liberado actúa oxidándolas y provocando un fuerte calentamiento. La descomposición del nitrato de amonio se realiza sin llama, por lo que se lo usa como explosivo de seguridad. Si bien se expende como tal, el peligro que representa su almacenaje hace que se comercialice combinado con otros fertilizantes, como ser con el sulfato de amonio, el nitrato de calcio, el nitrato de potasio, la urea, etc.

### 2.3.2.2. Nitrosulfato de amonio

Este producto resulta de la combinación del nitrato de amonio con sulfato de amonio. Desde el punto de vista químico puede considerarse como una sal doble. Se lo obtiene industrialmente mezclando sus componentes con 4% de agua. Generalmente se le agrega un pequeño exceso de sulfato de amonio lo que, al evitar que en el fertilizante quede nitrato de amonio libre, aumenta la seguridad de su almacenaje y manejo.

La mezcla se efectúa a partir de un melt de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de 95 - 97%,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sólido y el agua en una caldera con agitador. La masa obtenida se enfría y reduce a gránulos o prills y se criba obtener un fertilizante en el que el 90% de las partículas tengan un tamaño entre 2 y 4 mm. Un buen nitrosulfato comercial debe contener un mínimo de 26% de nitrógeno.

### 2.3.2.3. Nitrato de calcio

El  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  anhidro es un sólido blanco que funde a  $561^\circ\text{C}$ . Es muy soluble en agua con el que forma tres hidratos

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	(18,01% de $\text{H}_2\text{O}$	14,0 % de N)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(24,78% de $\text{H}_2\text{O}$	12,9 % de N)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	(30,52% de $\text{H}_2\text{O}$	11,9 % de N)

Es sumamente higroscópico, al punto que en su exposición al aire absorben tanto vapor de agua que se vuelven delicuescentes. Ese carácter higroscópico se anula por el agregado de nitrato de amonio, por lo que en el comercio se expende un nitrato de calcio y amonio que contiene un mol de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por cada 5 moles de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , cuya fórmula es  $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  que no es higroscópico, no forma grumos y se puede esparcir fácilmente. Este producto contiene 15,5% de N, 28% de  $\text{CaO}$  y un 16,5 de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3.2.4. Urea

La urea tiene un significado especial en la historia de la Química pues fue Friedrich Woehler (1800 – 1882) quien en 1828 dio a conocer la síntesis de este compuesto a partir de un com-

puesto inorgánico, el cianato de amonio, lo que sería el primer experimento que daría por tierra con la teoría vitalista según la cual los compuestos orgánicos sólo podían ser producidos por organismos vivos. En la Tabla 3.e. se dan algunas propiedades de la urea

La síntesis industrial de la urea involucra la combinación del amoníaco con  $\text{CO}_2$  a alta presión para formar carbamato de amonio que es luego deshidratado por calentamiento para formar urea

<b>NÚMERO CAS</b>	57-13-6
<b>MASA MOLAR</b>	60,06 uma
<b>PUNTO DE FUSIÓN</b>	- 135 °C
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN</b>	Desc
<b>APARIENCIA EN CONDICIONES AMBIENTALES</b>	Cristales blancos
<b>DENSIDAD A 20 °C</b>	1,335 g/cm <sup>3</sup>
<b>SOLUBILIDAD EN AGUA</b>	Muy soluble

Tabla 3.e. Algunas propiedades de la urea



La reacción (1) es rápida y exotérmica. En cambio la reacción (2) es lenta, endotérmica y tiende a establecer el equilibrio entre el reactante y los productos. De modo que la conversión no es completa y el rendimiento en la producción industrial es del orden del 50 – 80%. El porcentaje de conversión se incrementa con el aumento tanto de la temperatura como de la relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ . En cambio, el porcentaje de conversión disminuye a medida que aumenta la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

El diseño del proceso industrial involucra el estudio de cómo separar la urea de otros constituyentes, como recuperar el exceso de  $\text{NH}_3$  y descomponer el carbamato de amonio que no reacciona para recuperar el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$ , como optimizar el balance de energía.

Para descomponer el carbamato de amonio se requiere comprimir y calentar los efluentes del reactor. Las primeras plantas de urea descomponían el carbamato en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en una sola etapa realimentando el proceso con estos gases. Posteriormente se desarrollaron nuevos métodos para economizar la energía requerida por la compresión. En la mayoría de los métodos modernos el carbamato que no reacciona se descompone en un reactor efluente sin reducir la presión. La mayoría de las plantas utilizan el llamado “stripping” que consiste en hacer pasar un gas a contracorriente que arrastre a los componentes volátiles de una solución. Hay plantas que utilizan el  $\text{CO}_2$  para este propósito y otras que emplean el  $\text{NH}_3$ . La figura 3.8. muestra un esquema de stripping con  $\text{CO}_2$ .

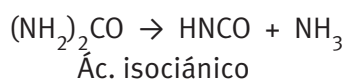
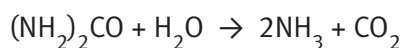
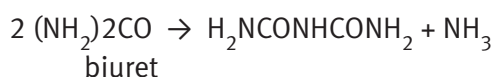
El carbamato de amonio arrastrado por la corriente gaseosa es condensado e ingresa al reactor de síntesis del amoníaco conjuntamente con el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$ . Generalmente, los reactores de síntesis operan a presiones entre 140 y 200 atm y entre 180 y 200°C. Se regula el flujo de gases para que la relación molar  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  sea de 2,95 – 3. Estas condiciones rinden una conversión del 60% para el  $\text{CO}_2$  y un 41% para el  $\text{NH}_3$ . Los efluentes del reactor, conteniendo el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$  que no han reaccionado ingresan al stripper a casi la misma presión del reactor. En el stripper, parte de la corriente de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  que no han reaccionado se reciclan al reactor de síntesis y parte se combina para pro-

ducir más carbamato de amonio y urea. La condensación parcial de los vapores libera calor que es aprovechado para generar vapor a 4,5 atm el que es empleado como parte del que se necesita para la compresión del CO<sub>2</sub>. Los efluentes del stripper entran en un reactor donde se produce la separación de la urea formada y la rectificación envía el carbamato y los excedentes de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> al condensador de carbamato. La solución efluente es llevada al reactor de síntesis previo paso por un scrubber donde se purifican los gases por medio de un lavado dentro de un recipiente de contacto.

Una planta que produzca 1000 toneladas/día de urea genera, aproximadamente, 500 m<sup>3</sup> de agua que contiene 6% de NH<sub>3</sub>, 4% de CO<sub>2</sub> y 1% de urea (en peso). La principal

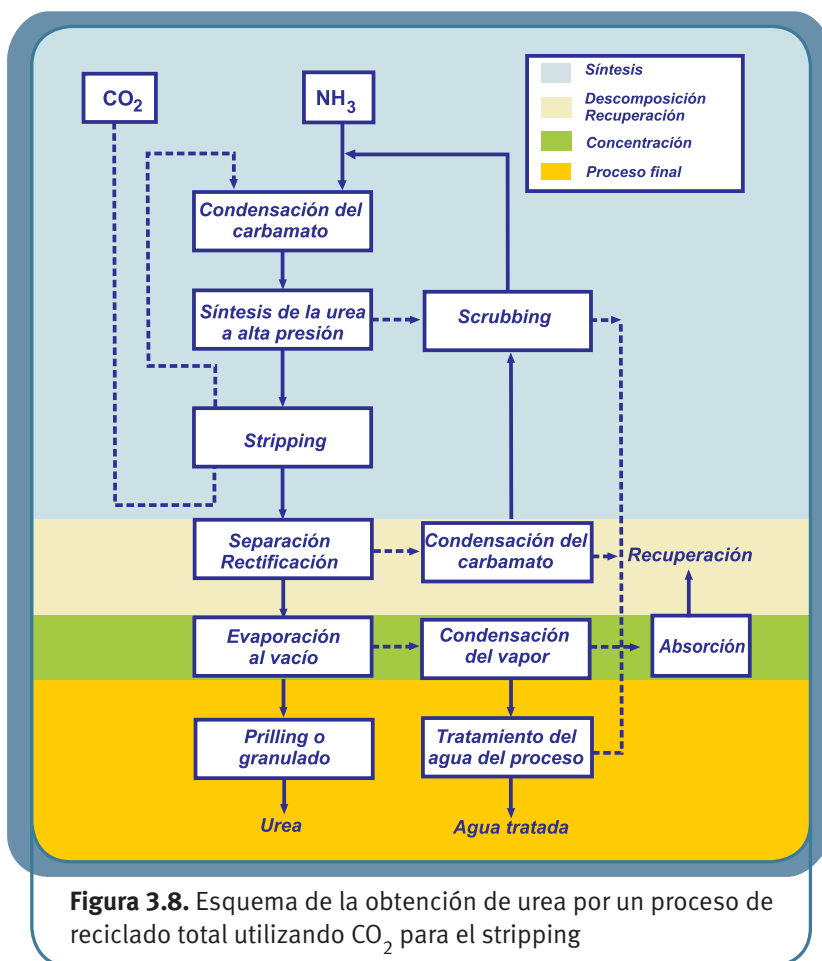
fuente de esta agua es la reacción de síntesis en la que se forman unas 0,3 toneladas de agua por toneladas de urea. El resto del agua generada se debe al agua de lavado en el scrubber, al vapor que se usa tanto en el proceso como en el tratamiento del agua residual.

Las principales fuentes de urea, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> provienen de las operaciones de evaporación y condensación. En estos procesos se forma biuret, la urea se descompone regenerando el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub>. Además, en el evaporador una pequeña proporción de la urea puede formar ácido isocianico.



Todo esto hace necesario el tratamiento del agua para recuperar la urea y reciclar el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub>.

En el proceso, el producto final se obtiene o en forma de gránulos o como prills. Cualquiera



**Figura 3.8.** Esquema de la obtención de urea por un proceso de reciclado total utilizando CO<sub>2</sub> para el stripping

sea la forma del producto final, se requieren enormes volúmenes de aire frío el que luego se descargan a la atmósfera.

Para la obtención de gránulos, el melt caliente (99,7%) se rocía de manera continua en un tambor rotatorio. A medida que las partículas van rotando en el tambor se van formando los gránulos. Estos gránulos son cribados en el otro extremo del tambor, los que exceden el tamaño requerido son triturados y reciclados. Usualmente los granos tienen entre 2 y 4 mm de longitud máxima.

Cuando se requiere un producto final en prills, la masa fundida caliente de urea concentrada se envía a una torre donde se rocía por la parte superior. A medida que las gotitas van cayendo se enfrían por el contacto con el aire fresco que se insufla por la parte inferior y caen sobre una cinta transportadora que las lleva hacia una tolva por donde caen sobre una criba que permite seleccionar las esferitas de 1,6 – 2,0 mm de diámetro.

La urea se expende a granel en bolsas de 50 kg. Como tiene 46 de nitrógeno y carece de fósforo o potasio, se la indica con 46-0-0.

Uno de los requisitos que debe cumplir la urea para ser utilizada como fertilizante es que no debe contener biuret ( $\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$ ) que es una sustancia tóxica para las plantas.

En la República Argentina, la planta más grande de urea es la de Profertil S.A. Está situada en Ingeniero White, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, en el área conocida como Zona Cangrejales, sobre un predio de 64 hectáreas. Inaugurada en el año 2000, su capacidad de producción es de 2050 toneladas/días amoníaco y 3250 toneladas/día de urea granulada. Esto es, puede producir 720.000 toneladas anuales de amoníaco y 1.100.000 toneladas anuales de urea. La tecnología de la planta de amoníaco fue suministrada por la compañía Haldor Topsoe, la tecnología para la planta de urea es de la italiana Snamprogetti y la granulación de Hydro-Agri. Esta empresa, constituida por Repsol-YPF y la empresa canadiense AGRIMUM, tiene oficinas en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, en la calle Alicia M. de Justo 740 Piso 1º, donde se pueden efectuar consultas acerca de la planta o del producto.

Un estudio interesante sobre la fabricación de urea se encuentra en Clausen y Mattson, Fundamentos de Química industrial. LIMUSA. México D.F. 1982, (pág. 397 – 437) donde se analiza el desarrollo de un proceso tomando “La fabricación de urea” como caso para el estudio. Luego de una introducción, se describe el proceso, se dan las bases teóricas para la síntesis de la urea (la formación del carbamato de amonio, la conversión del carbamato de amonio en urea, la velocidad de formación de la urea, el procesamiento de los efluentes, la formación de impurezas indeseables durante el procesamiento de la urea, la etapa de la planta piloto, el balance de materiales y energía en el reactor de síntesis, el capital y costos de producción y el diseño de la planta

### 2.3.2.5. Urea - nitrato de amonio (UAN)

La urea y el nitrato de amonio se emplean para elaborar un fertilizante líquido, conocido como UAN, que contiene ambos constituyentes en concentraciones variables. La mayoría de las soluciones UAN contienen 28, 30 o 32% de nitrógeno, pero también hay soluciones que contienen otra proporción de N o que contienen nutrientes adicionales. Generalmente las plantas de UAN

tienen capacidades que van desde las 200 hasta las 2000 toneladas/día. El pH de estas soluciones debe ser neutro o ligeramente alcalino y se transportan en vagones o tanques de aceros especiales resistentes a la corrosión. Aquellos productos que tienen 28 – 32% de N tienen una densidad de 1,280 – 1,320 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.3.2.6. Sulfato de amonio

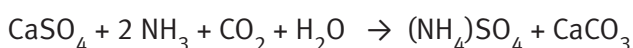
El sulfato de amonio es otra de las sustancias que, como fertilizante monario, aporta nitrógeno al suelo (21,2% en estado puro y 20,5 como producto comercial) Es muy soluble en agua y su solubilidad aumenta con la temperatura. En la Tabla 3.g. se dan algunas propiedades de esta sustancia. No es muy higroscópico siendo la humedad atmosférica crítica del 70%, pero puede aumentar si existe ácido sulfúrico libre, cuya avides de agua es muy grande. Dado que es una sal de ácido fuerte y base débil, sus soluciones acuosas están parcialmente hidrolizadas dando reacción ligeramente ácida.

<b>NÚMERO CAS</b>	7697-37-2
<b>MASA MOLAR</b>	132,0 uma
<b>PUNTO DE FUSIÓN</b>	235 Desc.
<b>APARIENCIA EN CONDICIONES AMBIENTALES</b>	Sólido blanco
<b>DENSIDAD A 20 °C</b>	1,77 g/cm <sup>3</sup>
<b>SOLUBILIDAD EN AGUA</b>	75g/L (a 20 °C)

**Tabla 3.g.** Algunas propiedades del (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se han desarrollado varios métodos para obtener (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

a) Tratamiento de una suspensión de sulfato de calcio con amoníaco y dióxido de carbono

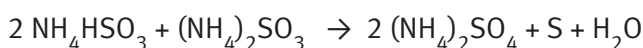


El carbonato de calcio, insoluble, es separado por filtración de la solución de sulfato de amonio el que se extrae por destilación a presión reducida.

El método llamado “Katasulf” aprovecha el SO<sub>2</sub> producido por tostación de piritas. Se lo absorbe en una torre de relleno con solución acuosa de amoníaco. Se obtiene una mezcla de sulfito de amonio y bisulfito de amonio



La solución se lleva a un autoclave donde se calienta a 180 °C bajo una presión de 10 atm. En estas condiciones se forma sulfato de amonio y azufre según



Finalmente se filtra para separar el azufre precipitado y el sulfato de amonio se cristaliza por evaporación del agua.

El proceso es eficiente siempre y cuando el SO<sub>2</sub> no se encuentre demasiado diluido ya que en

ese caso se pierde bastante amoníaco. También se ha objetado este método debido a que, por reacción del S con sulfito o bisulfito, se pueden formar pequeñas concentraciones de tionatos que son nocivos para algunas plantas.

También se produce por reacción del ácido sulfúrico con amoníaco. La solución de sulfato de amonio circula a través de un evaporador que la va concentrando hasta que precipitan los cristales. Los cristales se separan por centrifugación y el líquido se retorna al evaporador. Los cristales se envían a un tambor rotatorio para su completa desecación y se criban antes de su envasado.

El sulfato de amonio comercial puede ser mezclado con fosfatos naturales o fosfato dicálcico sin ninguna precaución. En cambio, las mezclas con silvinita, cloruro de potasio, sulfato de potasio y superfosfatos deben prepararse antes de ser empleadas para evitar el fraguado durante el almacenamiento.

También hay que evitar mezclar el sulfato de amonio, salvo en el momento del empleo, con productos alcalinos como la cal y escorias de desfosforación, para evitar posibles pérdidas de nitrógeno. Igualmente hay que evitar la adición de herbicidas a base de clorato, debido al peligro de explosión.

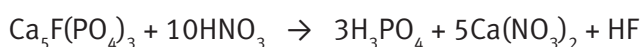
### 2.3.2.7. Fosfatos de amonio

De los tres posibles ortofosfatos de amonio sólo se producen el  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  y el  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ya que el  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  es inestable. Para obtener el fosfato diamónico (FDA) se hace reaccionar amoníaco con ácido ortofosfórico al 40%. El amoníaco ingresa al reactor con una concentración menor a la estequiométrica, alrededor de 1,4-1,5 moles por mol de ácido fosfórico. El calor liberado en la neutralización parcial evapora una parte del agua y se obtiene una pasta que se envía a un granulador donde se le agrega amoníaco hasta completar la relación estequiométrica. El calor liberado evapora la pasta hasta sequedad. Para obtener el fosfato monoamónico (FMA) se opera de manera similar, pero con una relación inicial de 0,6 moles de  $\text{NH}_3$  por mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 2.3.2.8. Nitrofosfatos

Si bien en la naturaleza existen muchas rocas en las que hay minerales de fósforo, como la apatita, su variedad amorfa; fosforita, esas fuentes de fosfatos deben ser convertidas en formas que puedan ser incorporadas por las plantas. Esto se puede lograr mediante el proceso “Nitrofosfato” integrado, que produce fertilizantes compuestos que contienen nitrato de amonio, fosfatos y sales de potasio. Este proceso trata de producir fertilizantes compuestos a partir de la roca fosfórica usando todos los componentes nutrientes en un proceso integrado, sin desperdicios sólidos y con un mínimo de emisiones gaseosas.

El proceso integrado se inicia con la disolución de la roca fosfórica con ácido nítrico. La reacción puede representarse

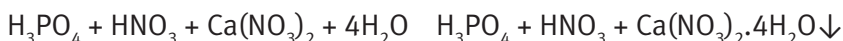




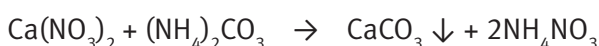
En muchos casos, en el material de partida el flúor está sustituido por cloro, hidróxido, óxido o carbonato. Además de este tipo de rocas, existen yacimientos de minerales que contienen fósforo y que son el resultado de la mineralización de residuos biológicos, que se conocen como “fosforitas”.

De acuerdo con la naturaleza de la roca de partida, pueden liberarse componentes volátiles como el  $\text{CO}_2$  o el HF

La solución madre contiene cantidades apreciables de iones calcio. Se la enfría con lo que cristaliza el nitrato de calcio tetrahidrato (CNTH)



La solución remanente que contiene ácido fosfórico, nitrato de calcio y ácido nítrico se llama “ácido nitrofosfórico” se separa de los cristales de CNTH por filtración. El ácido nitrofosfórico se neutraliza con amoníaco y se mezcla con sales de potasio o magnesio, con sulfatos y/o micronutrientes e ingresa a un tambor rotatorio para su granulación, a un lecho fluido o a una torre de prilling, para obtener el fertilizante granulado o en forma de prill. El CNTH que se había separado por filtración se disuelve en una solución acuosa de nitrato de amonio y se trata con carbonato de amonio con lo que precipita carbonato de calcio



La solución se filtra y se separa el carbonato de calcio, que luego se destina a la producción de nitrato de calcio y amonio granulado. La solución diluida de nitrato de amonio se concentra y se usa o para producir un fertilizante de nitrato de calcio y amonio o para un fertilizante NPK. La solución que contiene todavía nitrato de calcio puede ser neutralizada y evaporada para obtener un fertilizante sólido.

Dependiendo de la composición de la roca fosfórica y de la temperatura de enfriamiento, se obtienen hasta 2,2 toneladas de  $\text{CaCO}_3$  o 3,6 toneladas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  por tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La Figura 3.9. muestra un esquema de un proceso integrado para la fabricación de nitrofosfatos.

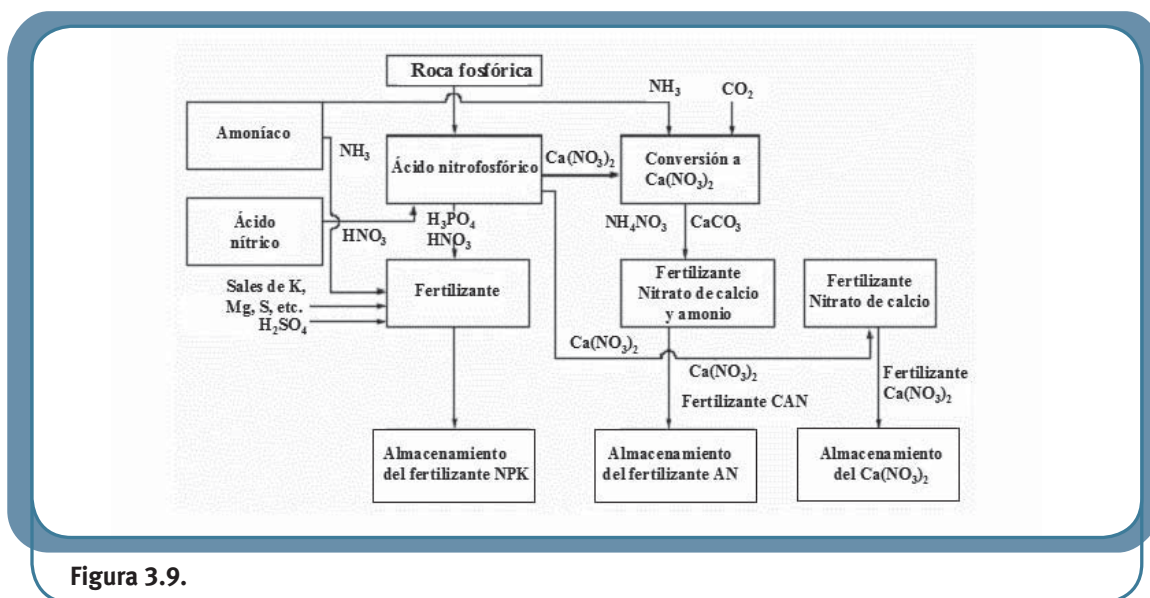
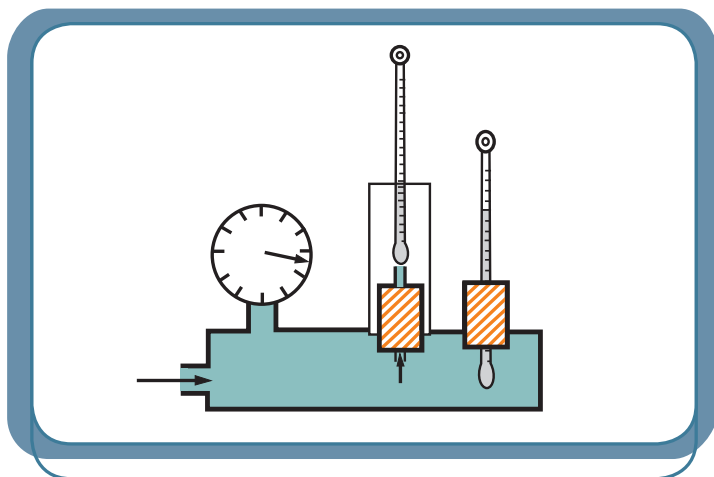


Figura 3.9.

# Actividades

## Actividad 1. Efecto Joule - Thomson

El efecto Joule – Thomson puede llevarse a cabo en el laboratorio si se dispone de un recipiente que tenga una abertura adecuada para conectarlo a un tubo de gas, otra que permita adaptarle un manómetro y dos que mediante tapones logren introducir un termómetro en su interior y un tubito de vidrio de un diámetro interior de 2-3 mm que provocará un estrangulamiento en la masa gaseosa que escapa hacia la presión ambiental. (Ver Figura) Se conecta el aparato a un tubo que contenga, por ejemplo, aire comprimido y se regula la entrada de gas para que la presión que registra el manómetro permanezca constante. Mediante un termómetro adicional se toma la temperatura del gas que sale de la estranguladura. El ensayo puede repetirse si se dispone de tubos con otros gases, por ejemplo, dióxido de carbono, nitrógeno o helio.



En aquellas instituciones que cuentan con el equipo PHYWE, la ficha LEP 3.2.06 explica como efectuar la determinación del efecto Joule-Thomson para el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{N}_2$ . También se detalla un experimento para establecer el efecto Joule –Thomson en la página web: [http://www.earlham.edu/~chem//chem341/c341\\_pabs\\_web/joule\\_thomson.pdf](http://www.earlham.edu/~chem//chem341/c341_pabs_web/joule_thomson.pdf)

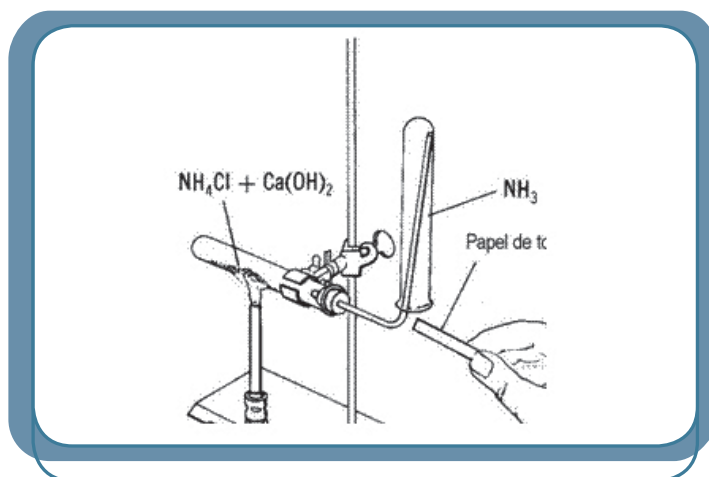
## Actividad 2. Preparación y propiedades del amoníaco

Dado que la síntesis directa del amoníaco sólo se puede llevar a cabo a escala industrial, en esta actividad se obtendrá de una manera indirecta.

Para la obtención de amoníaco en el laboratorio se requiere:

- 8 tubos de ensayos tipo Pirex, uno de ellos con un tapón de goma perforado que permita insertar un caño de vidrio.
- Tapones de goma para tubos de ensayos
- 1 Gradilla
- 1 caño de vidrio acodado a  $90^\circ$
- 1 soporte
- 1 agarradera
- 1 mechero

- cristalizador
- 1 frasco de boca ancha
- 1 tapón de goma con alambre de cobre espiralado
- Papel de tornasol rojo y azul
- 1 varilla de vidrio
- 1 placa de vidrio
- 1 astilla de madera
- Solución concentrada de HCl
- Ácido acético glacial
- Solución concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% m/m
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  en polvo
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en polvo
- $\text{MnO}_2$  en polvo
- solución de NaOH 2N
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en polvo.



#### Procedimiento:

- 1.- Sobre una hoja de papel mezcle 3 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en polvo con 2 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en polvo.
- 2.- Transfiera esta mezcla a un tubo de ensayos y ajuste el tubo a un soporte tal como indica la figura, con la boca ligeramente más abajo que el fondo del tubo. Ajuste el tapón de goma con un caño acodado.
- 3.- Caliente la mezcla con llama débil y en 4 tubos de ensayos recoja el gas despedido por desalojo de aire. Para cerciorarse que cada tubo está lleno con amoníaco, coloque a unos dos centímetros por debajo de la boca una tirita de papel de tornasol rojo ligeramente humedecido el que debe virar su color hacia el azul.
- 4.- Coloque los tubos boca abajo sobre una placa de vidrio limpia y seca.
- 5.- Transfiera uno de los tubos invertidos a un cristalizador conteniendo agua y sumérjalo. Durante dos minutos observe y anote los cambios que visualiza.
- 6.- Al cabo de este tiempo, tape el tubo con su pulgar y sáquelo del cristalizador.
- 7.- Coloque una tira de papel de tornasol rojo en la boca del tubo y *anote sus observaciones*.
- 8.- Introduzca una varilla de vidrio en un tubo de ensayos conteniendo solución concentrada de HCl.
- 9.- Agite la varilla y luego retírela deje escurrir el exceso de líquido sobre dicho tubo.
- 10.- Acerque la varilla a la boca del segundo tubo invertido.
- 11.- *Anote sus observaciones*.
- 12.- Repita el procedimiento anterior pero introduciendo la varilla en un tubo con ácido acético glacial.
- 13.- **Si no observa un cambio definido, repita el ensayo calentando suavemente el ácido acético glacial.**
- 14.- Inserte una astilla de madera encendida en el tercer tubo. Registre sus observaciones.
- 15.- En un frasco de boca ancha, coloque 5 ml de solución concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 5 ml de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% luego eche un poco de  $\text{MnO}_2$  en polvo.

- 16.- Caliente un tapón de goma con un alambre de cobre espiralado hasta que se torne rojo y rápidamente colóquelo en el frasco sin que toque el líquido en su interior.
- 17.- Luego sumerja una varilla de vidrio en el líquido y coloque el extremo húmedo de la varilla sobre papel de tornasol.
- 18.- Ajuste de manera vertical un tubo de ensayos al soporte.
- 19.- Agregue al tubo 3 ml de solución de NaOH 2N y 0,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en polvo.
- 20.- Caliente suavemente.
- 21.- Al cabo de un minuto, perciba, con cuidado, el olor que sale del tubo. Muy próxima a la boca del tubo, pero sin tocarla, sostenga una varilla de vidrio con la punta humedecida en solución concentrada de HCl.
- 22.- Acerque a la boca del tubo una tira humedecida de papel de tornasol rojo.

Resuelva:

- Escriba las ecuaciones que representan la reacción general que puede usarse para la preparación de amoníaco en el laboratorio.
- Resuma las propiedades observadas del amoníaco, dando evidencias de cada una.
- ¿Que afirmación puede hacer acerca de la combustión del amoníaco?
- Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones del amoníaco con agua, amoníaco con HCl y amoníaco con ácido acético.
- La sustancia  $\text{NH}_3$  no contiene iones  $\text{H}^+$  ni  $\text{HO}^-$ , aunque forma sales. Explíquelo en términos de la teoría moderna.
- ¿Como puede dar cuenta de la alta solubilidad del amoníaco en agua?
- A partir del estudio de las reacciones en esta actividad práctica, esboce un ensayo adecuado para detectar la presencia del ion amonio.
- ¿Por qué se fija el tubo productor de amoníaco con su boca por debajo de su fondo?
- Una solución acuosa concentrada de amoníaco contiene alrededor del 28% m/m de  $\text{NH}_3$  y su densidad a temperatura ambiente puede considerarse 0,9 g/ml. Calcule los valores aproximados de su molaridad y normalidad.

### Actividad 3. Reacciones del ácido nítrico

Una de las reacciones características del ácido nítrico es la llamada “reacción xantoproteica” en la que da una coloración amarilla con las proteínas debido a su combinación con el grupo fenólico de la tirosina. Para que la reacción sea más vistosa se recomienda dejar caer unas gotas de  $\text{HNO}_3$  sobre una pluma blanca de gallina. La zona donde cae el ácido se torna de color amarillo. Luego sobre la mancha amarilla se dejan caer unas gotas de solución de NaOH observándose que cuando el medio se neutraliza, la mancha se torna de coloración anaranjada.

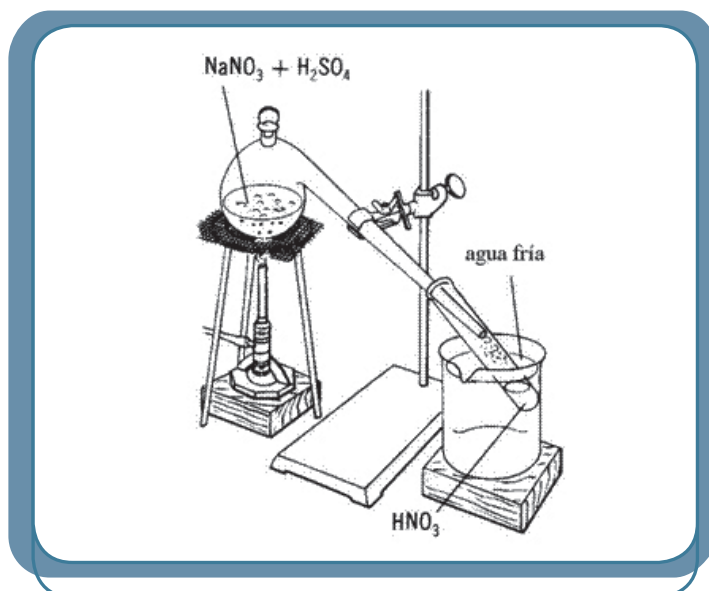
### Actividad 4. Preparación y propiedades del ácido nítrico

Uno de los métodos de preparación de ácido nítrico más rápidos consiste en la reacción del

ácido sulfúrico con un nitrato alcalino.

Para la realización de esta actividad se requiere:

- 1 retorta
- 1 trípode
- 1 tela metálica
- 1 soporte universal
- 1 agarradera
- vaso de precipitados de 250 mL
- 1 gradilla
- tubos de ensayos tipo Pyrex
- 1 mechero
- 1 embudo
- 1 varilla de agitación
- 1 vaso de precipitados.
- Pipetas gotero
- Papel de filtro
- Solución concentrada de HCl
- Solución concentrada de  $H_2SO_4$
- Solución recién preparada de  $FeSO_4$  1 N.
- Solución concentrada de  $NH_4OH$
- Nitrato de potasio
- Nitrato de sodio
- Azufre en polvo
- Antimonio en polvo.
- Papel de tornasol azul
- Trozos de algodón, lana y seda
- Astillas de madera
- Virutas de madera



Procedimiento:

- 1.- Arme un aparato como el que esquematiza la figura. Utilizando un embudo, introduzca 10g de  $NaNO_3$  pulverizado en la retorta.
- 2.- Agregue 15 mL de solución concentrada de  $H_2SO_4$ .
- 3.- Caliente la mezcla con llama suave para lograr una destilación lenta del producto, recojiéndolo en un tubo de ensayos colocado en agua fría.
- 4.- Cuando haya colectado 1- 15 mL de destilado, ensaye su carácter ácido-base con papel de tornasol. Meta hebras de algodón, lana y seda en el tubo. Empleando una varilla de vidrio, sáquelas a los 10 segundos y lávelas bien.
- 5.- Mediante una agarradera, ajuste verticalmente al soporte un tubo de ensayos de tipo Pyrex.
- 6.- Coloque unos 3 mL en el tubo y caliente con la llama del mechero hasta que el líquido comience a hervir.

- 7.- Cuando los vapores alcancen la parte superior del tubo, póngalos en contacto con el punto de ignición una astilla de madera.
- 8.- Deje enfriar el líquido y agregue un poco de viruta de madera en la boca del tubo.
- 9.- Caliente el tubo muy suavemente hasta que vuelva a hervir, permitiendo que los vapores pasen a través de la viruta durante 5 segundos, o hasta que se observe algún cambio.
- 10.- Mediante una pipeta gotero, separe unos 3 mL del destilado y colóquelo en otro tubo de ensayos.
- 11.- Meta una varilla de vidrio en el tubo y retírela y deje que el exceso de líquido se escurra en el tubo.
- 12.- Coloque el extremo húmedo de la varilla de vidrio sobre la boca abierta de un frasco conteniendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado.

Resuelva:

- Resuma las propiedades observadas del ácido nítrico concentrado.
- Escriba las ecuaciones correspondientes al proceso de obtención de ácido nítrico en este trabajo.
- ¿El proceso de preparación del ácido nítrico puede considerarse reversible o irreversible? Justifique su respuesta.
- Escriba la ecuación correspondiente a la reacción del ácido nítrico con hidróxido de amonio.
- El ácido nítrico concentrado contiene 68% m/m de  $\text{HNO}_3$  y su densidad es de 1,41 g/mL.
- Calcule su molaridad y normalidad.

## Actividad 5. El ácido nítrico y la contaminación ambiental

En el aula, el efecto de la lluvia ácida puede simularse colocando una tiza blanca en un tubo de ensayos que contiene 2 ó 3 ml solución diluida de  $\text{HNO}_3$ . y observando la acción corrosiva del ácido. Si los alumnos carecen de experiencia en el laboratorio, para evitar accidentes por contacto de  $\text{HNO}_3$  con la piel, la demostración queda a cargo del profesor y los alumnos la repiten pero utilizando vinagre.

## Referencias

---

### Bibliografía

- 1.- Clausen, C.A. – Mattson, G. *Fundamentos de Química Industrial*. Ed. LIMUSA. México D.F. 1982.
- 2.- European Fertilizer Manufacturers' Association. *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry*. Booklets 1 – 8. Bruselas. 2000
- 3.- Felder, R. M.- Rosseau, R.W. *Principios Básicos de los procesos Químicos*. Ed. El Manual moderno S.A. México D.F. 1981.
- 4.- Glasstone, S. *Termodinámica para químicos*. Aguilar S.A. de ediciones. Madrid. 1978.
- 5.- Henglein, F. A. *Chemical Technology*. Franklin Book Company Inc. New York. 1968



- 6.- Henglein, F. A. *Compendio de Tecnología química*. Para estudiantes de Química e Ingeniería. 5ª. Edición. Manuel Marín, Editor. Barcelona 1951
- 7.- Hougen, O. A. – Watson, K. M. – Ragatz, R. A. *Principios de procesos químicos*. Tomo II: Termodinámica. Ed. Reverté. Barcelona. 1982.
- 8.- Ohsol, E.O. “Nitric Acid” en: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, J. J. McKetta y W. A. Cunningham (eds.). New York, Marcel Dekker, Inc. 1990. pp. 150-155.
- 9.- Othmer, Kirk *Enciclopedia de la Tecnología Química*. Editorial LIMUSA S.A. México D.F..2002.
- 10.- Rumscheidt, C- Saenger, H.H, - Winnacker, K “El nitrógeno y sus compuestos inorgánicos” en *Tecnología Química*. Tomo II. Winnacker, K - Weingartner, E. (eds) Ed. Gustavo Gili. Barcelona. 1961
- 11.- U.S. Environmental Protection Agency Background Report AP-42 Section 6.8 *Ammonium nitrate fertilizer*. EPA. Research Triangle Park. North Carolina. 2000
- 12.- U.S. Environmental Protection Agency. *Alternative Control Techniques Document: Nitric and Adipic Acid Manufacturing Plants*. EPA. Research Triangle Park. North Carolina. 1991.
- 13.- Vian Ortuño, A. *Introducción a la Química Industrial*. 2ª. Edición. Ed. Reverté S.A. Barcelona. 1995.
- 14.- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). *Process Technologies for Nitrogen Fertilizers*. United Nations. New York: 1978.

## Búsqueda en Internet

Ud. puede encontrar información sobre el proceso UHDE en la página:

[www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/Duengemittel/Ammonia.pdf](http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/Duengemittel/Ammonia.pdf)

Para obtener información acerca de los detalles de la planta de Profertil S.A. puede consultarse la página <http://www.profertil.com.ar/la-planta.jsp>

Para obtener información acerca de los detalles de la tecnología Haldor – Topsoe puede consultarse la página

[http://www.haldortopsoe.com/site.nsf/all/BBNN-5PFH8\)?OpenDocument](http://www.haldortopsoe.com/site.nsf/all/BBNN-5PFH8)?OpenDocument)

Para mayor información técnica acerca la obtención de HNO<sub>3</sub> “weak” mediante los procesos a presión dual, puede consultarse la página de Krupp – Uhde: [www.cheresources.com/azeotrop.pdf](http://www.cheresources.com/azeotrop.pdf)

Para obtener información sobre prácticas de fertilizantes y fertilización, en

[http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/eeymar/default\\_archivos/practicafertilizantes-2005Revisado.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/eeymar/default_archivos/practicafertilizantes-2005Revisado.pdf)

se describen algunas determinaciones analíticas: Determinación de nitrato, de fósforo soluble en agua y en citrato amónico neutro de un fertilizante. Medida del nivel de fósforo. Propiedades físicas de sustratos de cultivo. Distribución de porosidad.