



**MIGUEL KATZ**

**EL AIRE Y LA  
INDUSTRIA QUÍMICA**



**ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA**







Imagen de tapa: Vassily Kandinsky, Utopie in Blau (1911 – 1914)



## **EL AIRE Y LA INDUSTRIA QUÍMICA**





**MIGUEL KATZ**

**EL AIRE Y LA INDUSTRIA QUÍMICA**



**ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA**

**BUENOS AIRES**

**2017**

Katz, Miguel

El aire y la industria química

1a ed . - Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2017.

Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI

Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.

Tel-Fax (14 11) 4822 4886

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-46579-0-9

1. Industria Química. I. Título.

CDD 363.7384

Libro de edición electrónica

Hecho en la República Argentina

Hecho el depósito de la Ley 11.723

Derechos reservados

**Agradecimientos:**  
*A la Asociación Química Argentina en las personas de  
su Presidente, Dra. Alicia Fernández Cirelli,  
su Vicepresidente Dra. Noemí Valsöe de Reca y de  
su Responsable de la División de Educación, Dra. Lydia Galagovsky*



*A Lilia, con el afecto de siempre.*



## PREFACIO

En este trabajo presentamos una breve reseña sobre la evolución histórica de la concepción del aire, primero como elemento y luego como una mezcla gaseosa. También mostramos como las conclusiones del experimento de expansión adiabática estrangulada del aire, realizado por James Prescott Joule y William Thomson permitieron desarrollar la técnica para la licuación de gases por compresión isotérmica y expansión adiabática. Entre esos logros, tiene un papel destacado la licuación del aire, obtenida industrialmente, a partir de 1895, por el proceso Linde que permitió separar sus componentes por destilación. La posibilidad de obtener industrialmente nitrógeno, dio lugar a que en 1913, la BASF, pusiera en funcionamiento la primera planta de amoníaco por síntesis, gracias a las investigaciones experimentales de Fritz Jacob Haber y la capacidad ingenieril de Carl Bosch.

En el texto hemos refinado los desarrollos termodinámicos que constituyen los fundamentos de los procesos que describimos, particularmente el referido a la síntesis del amoníaco, sustancia que constituyó un mojón importantísimo en el desarrollo de la Química, no sólo porque fue el primer compuesto de nitrógeno obtenido mediante una síntesis química, sino porque potenció el desarrollo de nuevas tecnologías industriales, tanto en lo referente a procesos que se efectúan a altas presiones y temperaturas como en la investigación de la actividad catalítica que poseen determinados materiales. Pero por sobre todo, la síntesis del amoníaco, al proveer de un nutriente esencial y muy barato, provocó una expansión enorme de la agricultura, contribuyendo a paliar el hambre de millones de personas. Una medida de ese impacto lo dan los volúmenes de producción de esa sustancia que, al inicio de sus operaciones, la planta de Oppau, produjo 600.000 toneladas/año y hoy en día, en que más del 80% de su producción se destina a fertilizantes, se producen 180 millones de toneladas anuales (alrededor de 148 millones de nutriente) . Los fertilizantes producidos a partir del amoníaco, han permitido, en algunos casos, decuplicar los rendimientos de algunos cultivos). Avizorando esa expansión, el Comité Nobel le otorgó el Premio Nobel de Química a Fritz Jacob Haber, a pesar de que en esa época el científico era buscado por las tropas aliadas como criminal de guerra.

A lo largo de este trabajo se describen los principales procesos industriales no sólo referidos a la destilación del aire, sino a la obtención de materiales derivados del nitrógeno de gran importancia industrial.

También se suministra información accesible a través de Internet vinculada a estos temas, a la vez que algunos experimentos que un docente podría realizar en clase disponiendo del instrumental adecuado (que debería encontrarse en cualquier escuela técnica)

Se han actualizado los datos estadísticos de producción de diversos materiales, aunque debemos recalcar que cuando se cotejan las informaciones sobre un mismo ítem, suministradas, en la misma época, por la FAO, el U.S. Geological Survey, la International Fertilizer Association o European Fertilizer Manufacturers Association suelen encontrarse diferencias de hasta un 2%.

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

Miguel Katz

Mayo 2017.



## Índice

	Prefacio	
	<b>I. DESTILACIÓN DEL AIRE</b>	<b>1</b>
1.1.	Aire. Composición aceptada.	1
1.2.	Un poco de historia.	2
1.3.	Licuación del aire.	7
1.4.	Separación física de los componentes del aire.	8
1.5.	El efecto Joule – Thomson.	9
1.6.	Un poco de Termodinámica. (El fundamento teórico del efecto Joule - Thomson)	11
1.7.	Diagrama entrópico del aire	14
1.8.	La destilación industrial del aire.	17
1.9.	¿Cuánto trabajo insume la compresión? (Fundamento teórico).	17
1.10.	Los procesos Linde y Claude.	18
1.11.	El enfriamiento por expansión (Fundamento teórico).	19
1.12.	El intercambio de calor.	25
1.13.	La destilación del aire según Linde.	26
1.14.	La destilación del aire según Claude.	28
1.15.	Aplicaciones del oxígeno.	32
1.16.	Los gases nobles y los hidrocarburos contenidos en el aire.	32
1.17.	Aplicaciones del helio.	34
1.18.	Actividades.	35
	<b>II LA INDUSTRIA DEL NITRÓGENO</b>	<b>37</b>
2.1.	Desarrollo de la industria del nitrógeno.	37
2.2.	Los aspectos teóricos de la síntesis del amoníaco.	39
2.3.	La obtención industrial del amoníaco.	46
2.3.1	Purificación de las materias primas.	46
2.3.2.	La síntesis propiamente dicha.	48
2.3.3.	Los hornos de síntesis.	50
2.3.4	Producción mundial.	55
2.4.	Efectos fisiológicos del amoníaco.	56
2.5.	Usos del amoníaco.	56
2.6.	Obtención de ácido nítrico.	57
2.6.1.	Un poco de historia.	57
2.6.2.	Propiedades del HNO <sub>3</sub> .	59
2.6.3.	Producción industrial del HNO <sub>3</sub> .	60
2.6.3.1.	Oxidación del óxido nítrico.	62
2.6.3.2.	Absorción del NO <sub>2</sub> .	62

2.6.3.3	Proceso a presión simple.	63
2.6.3.3.a.	Enfriamiento y compresión del gas nitroso.	65
2.6.3.3.b.	Oxidación-absorción, purificación de gases y recuperación de energía.	65
2.6.3.4.	Proceso a presión dual.	66
2.6.4.	Comparación de consumos según los procesos.	68
2.6.5.	Procesos de obtención de ácido nítrico concentrado.	68
2.6.6.	Usos del ácido nítrico.	69
2.6.7.	Producción mundial de ácido nítrico.	70
2.6.8.	El ácido nítrico y la contaminación ambiental.	71
<b>III. FERTILIZANTES</b>		73
3.1.	Introducción.	73
3.2.	Los nutrientes de los vegetales.	74
3.3	El suelo.	76
3.3.1.	Las fases del suelo.	77
3.3.2.	Composición y constitución de los minerales del suelo.	77
3.3.3.	Estabilidad de los minerales del suelo.	78
3.3.4.	Especies mineralógicas.	79
3.3.5.	Constituyentes orgánicos.	80
3.3.6.	Propiedades físicas del humus.	83
3.3.7.	Propiedades químicas y fisicoquímicas de las sustancias húmicas.	83
3.3.8.	Cantidad y distribución de la materia orgánica en el suelo.	84
3.3.9	Constituyentes de las fases líquida del suelo.	84
3.3.10.	La fase gaseosa del suelo.	85
3.3.11.	Propiedades físicas y químicas del suelo.	86
3.3.11.1	Textura.	86
3.3.11.2	Acidez del suelo.	88
3.3.12.	Propiedades agrológicas del suelo.	88
3.4.	Fertilización del suelo.	89
3.5.	Consumo actual de fertilizantes y expectativas para los próximos años.	90
3.6.	Los fertilizantes y la eutrofización de las aguas superficiales.	91
3.7.	Nitrato de amonio.	93
3.8.	Nitrosulfato de amonio.	96
3.9.	Nitrato de calcio	96
3.10.	Urea.	97
3.11.	Urea - nitrato de amonio (UAN).	101
3.12.	Nitrato amónico cálcico	102
3.12.1.	Especificaciones	102
3.13.	Sulfato de amonio.	103
3.14.	Fosfatos de amonio.	105
3.15.	Nitrofosfatos.	106
3.16.	Ácido fosfórico y óxido de potasio	108
3.17.	Superfosfato triple	109
3.18.	Bibliografía de consulta.	111
ÍNDICE ALFABÉTICO		112









# EL AIRE Y LA INDUSTRIA QUÍMICA

## I. DESTILACIÓN DEL AIRE

### 1.1 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.a.

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.a 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.)

## 1.2. Un poco de historia

La idea de materia y elemento aparece registrada en varios esquemas filosóficos de la antigua India que datan de alrededor de los siglos VII u VIII a.C. Entre ellos, el sistema filosófico Samkhya, desarrollado por el compilador Kapila, sostiene que hay "Cinco sutiles partículas, rudimentos, o átomos, denominados Tanmatras; perceptibles a los seres de un orden superior" y de la agregación de ellos surgen las cinco sustancias groseras, tierra, agua, fuego, aire y espacio, que materiales que son perceptibles para los sentidos burdos del hombre y los animales."<sup>1</sup>

Los filósofos griegos también se ocuparon en tratar de establecer cuál era la naturaleza del mundo material. Aristóteles describió a Tales de Mileto como el primero en sugerir un único sustrato formativo de la materia y en explicar la naturaleza mediante la simplificación de los fenómenos observables y buscando las causas en el mismo entorno natural. En el primer libro de su *Metafísica*, Aristóteles escribió: "*Pero, en cuanto al número y a la especie de tal principio, no todos dicen lo mismo, sino que Tales, iniciador de tal filosofía, afirma que es el Agua...*"

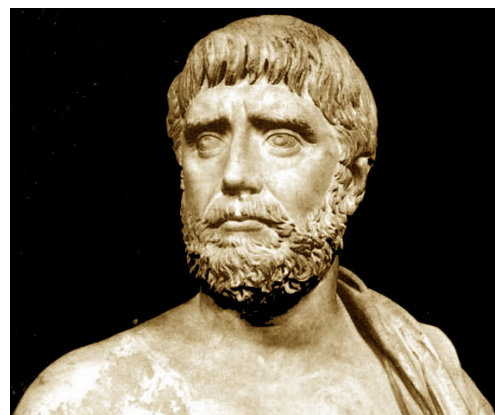


Figura 1.1. Tales de Mileto (c.623 – c.540)

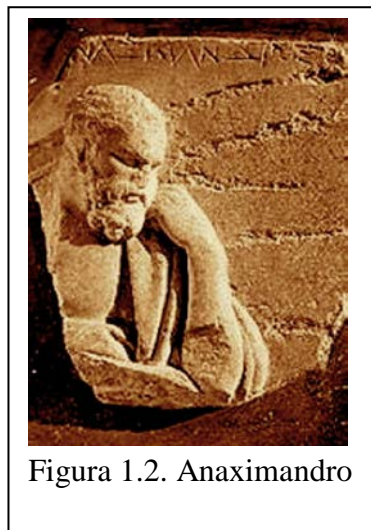


Figura 1.2. Anaximandro

Anaximandro de Mileto (c.609 - c.545 a.C.) supuso que aquello de lo cual se genera todo en la Naturaleza, no puede tener las características de todos los objetos que forma, ya que muchos objetos tienen cualidades opuestas, sino que es el *fundamento común* de toda la materia que existe en el Universo. A este fundamento común, carente de características específicas, Anaximandro lo llamó "*Apeirón*", lo ilimitado. De los distintos elementos producidos, él le dio particular importancia al agua pues consideró que, a partir de la acción del Sol sobre ella, se producían los seres vivos.<sup>2</sup>

Anaxímenes de Mileto (588 a.C. – 524 a.C.) consideró al aire como elemento fundamental y anterior al agua. Sostuvo que el aire cambia su esencia según el grado de enrarecimiento (o densidad). "Cuando el aire se enrarece se

<sup>1</sup> A partir de las cinco partículas o rudimentos elementales, se forman las sustancias elementales cuyas propiedades se pueden aprehender: 1ª: Un fluido etéreo difuso (*ákasa*) que ocupa el espacio. Este fluido etéreo tiene la propiedad de audibilidad, siendo el vehículo que transporta al sonido. Ese fluido etéreo está formado por átomos etéreos. 2ª: El aire está dotado de las propiedades de audibilidad y tangibilidad, por lo que es sensible al sentido de la audición y al del tacto; los rudimentos tangibles del aire derivan de la agregación de átomos aéreos 3ª: fuego, que está dotado de las propiedades de audibilidad, tangibilidad y color; de modo que es sensible al oído, al tacto y a la vista y resulta de la agregación de partículas coloreadas o átomos ígneos 4ª: El agua, que posee las propiedades de audibilidad, tangibilidad, color y sabor; siendo sensible al oído, al tacto, a la vista y al gusto; resultando de la agregación de átomos acuosos. 5ª la tierra, que une a las propiedades de la tangibilidad audibilidad, color y sabor, el olor, siendo sensibles a la audición, al tacto, a la vista, al gusto y al olfato; resultando de la conjunción terrenal de átomos olorosos.

<sup>2</sup> Seguramente habrá observado el surgimiento de seres vivos en el agua estancada.



vuelve fuego y cuando se condensa se torna viento. A medida que se sigue condensando se transforma en nube, luego en agua, en tierra y finalmente en roca. Todo lo demás proviene de esto”. (DK13A5)<sup>3</sup>

Empédocles de Agrigento (c. 484 – 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. La forma en que se combinaban esos principios daban lugar a las cualidades macroscópicas, caliente, frío, húmedo y seco. Estas cuatro raíces son impulsadas por dos factores, el amor y el odio, las que dan lugar a los principales cambios en la Naturaleza,

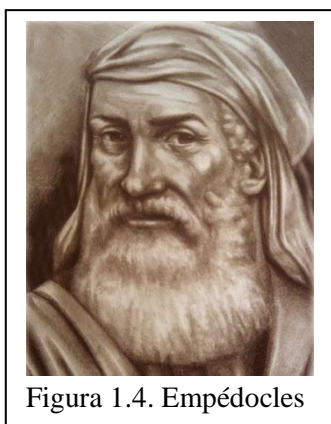


Figura 1.4. Empédocles

la formación de nueva materia (*generación*) y la descomposición de la materia (*corrupción*). Con su teoría trató de explicar que lo permanente en la Naturaleza, los elementos, y que es lo que cambia, la materia). Sus ideas fueron adoptadas por Aristóteles.

Leucipo de Abdera ( ) fue el fundador de la escuela atomista. Los filósofos atomistas, afirmaron que la materia está constituida por *atomoi* (indivisibles). Estos átomos son tan pequeños que los sentidos no los pueden percibir. Los átomos difieren en tamaño y en forma, pero no tienen ninguna cualidad perceptible, excepto la de ser sólidos o impenetrables. El número de átomos es infinito y ellos se agitan continuamente en el vacío. Según él, todos los cambios se reducen a la unión y separación de los átomos, partículas primitivas e indestructibles. El devenir se explica por su combinación y descomposición. En la concepción de Leucipo sólo existen los átomos y el vacío. La existencia del vacío se prueba por la posibilidad del movimiento, por la compresibilidad y porosidad de los cuerpos, y por el fenómeno fisiológico de la nutrición.

El espacio es identificado con el vacío infinito y su postulación junto a Leucipo constituyó una excepción a la *tesis plenista* que era generalmente aceptada en esa época.

Demócrito de Abdera (c.460 – c.370 a.C.), fue discípulo y continuador de Leucipo. A través de sus numerosos viajes a Medio Oriente y a la India, parece haber incorporado las características que le asignaban a los átomos los filósofos atomistas de la India. Así, para él, los cuerpos macroscópicos resultan del agregado de una cantidad infinita de *formas atómicas*. En el vacío, los átomos se mueven en línea recta y, por causas estrictamente mecánicas, algunos de ellos chocan contra otros, desviando sus trayectorias. Muchos de esos choques provocan la agregación en conjuntos de átomos cada vez mayores y eso da lugar a la constitución de los objetos tal

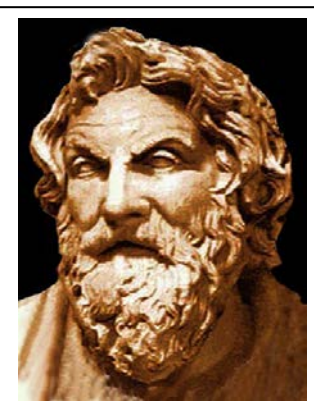


Figura 1.3. Anaxímenes

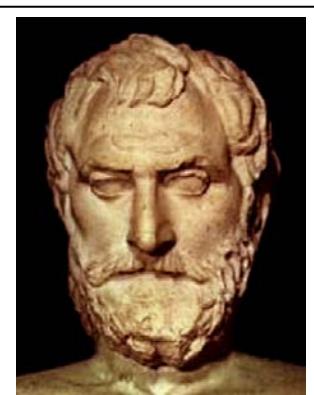


Figura 1.5. Leucipo

<sup>3</sup> De los trabajos de los presocráticos sólo quedan citas en escritos de autores posteriores. Estas citas fueron compiladas por Hermann Diels (1848 –1922) en *Die Fragmente der Vorsokratiker* con revisiones de Walther Kranz y sucesivos editores que se ha vuelto un estándar en filosofía presocrática en la que cada cita tiene un número *DK*.

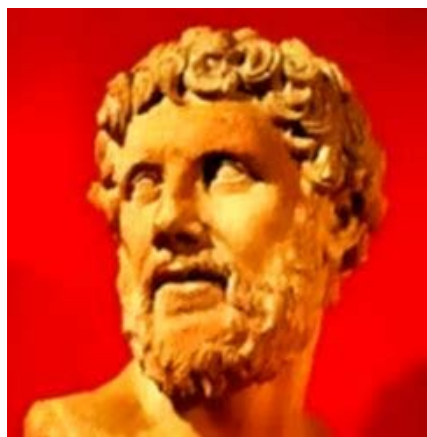


Figura 1.6. Demócrito de Abdera

como nosotros los conocemos. Aunque los átomos no poseen diferencias cualitativas sí poseen diferencias en cuanto a su forma, configuración, posición y orden.

Estos átomos existen desde siempre en el vacío, sometidos a un movimiento que les es consustancial, son indestructibles por lo que existirán siempre. Por lo que, en la concepción atomista todo lo que existe en el Universo son los átomos y el vacío.

Para Aristóteles de Estagira (384 – 322), Adoptó el esquema de los cuatro elementos de Empédocles. Estos principios son eternos, cambian las formas o la agregación, de los

cuerpos que los contienen, pero la materia elemental perdura. La imposibilidad fáctica de obtener el vacío en la naturaleza terrestre, llevó a Aristóteles a negarlo. “La Naturaleza tiene horror al vacío”. Esa concepción *plenista* le impedía a Aristóteles concebir a los planetas moviéndose por sí mismos en el vacío. Por ellos postuló la existencia de un quinto elemento, el *éter*, que sería el elemento más sutil de todos, que sería perfectamente translúcido y que tendría la cualidad natural de moverse de manera circular a velocidad constante arrastrando en su movimiento a todos los cuerpos de la esfera celeste.

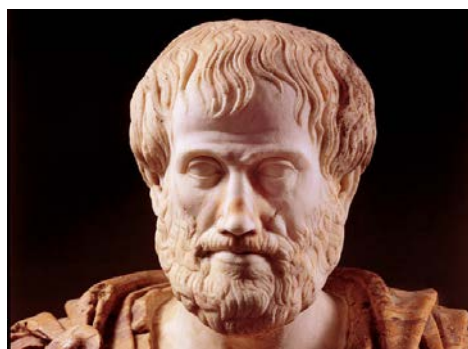


Figura 1.7. Aristóteles

Durante la Edad Media, las concepciones atomistas fueron denostadas por la Iglesia, tanto por la cualidad eterna de los átomos, que contradecía la creencia en la Creación y en el fin del mundo, como porque al afirmar que sólo hay átomos y vacío, le negaba entidad al alma. Con la expansión del poder terrenal de la Iglesia y, especialmente a partir de principios del siglo XIII, en que Santo Tomás compatibilizó las ideas de Aristóteles con los principios del Cristianismo, las ideas de este filósofo pasaron a formar parte de la doctrina oficial de la Iglesia y la creencia que el aire es un elemento primigenio fue ganando cada vez más adeptos no sólo en el ambiente religioso sino también en el científico.

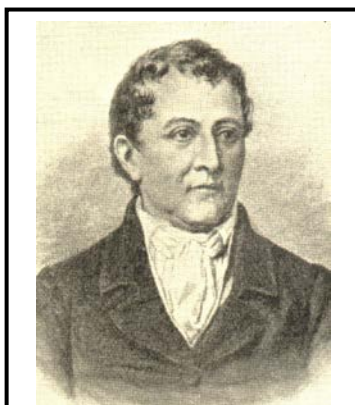


Figura 1.8. C.W. Scheele

En 1772, Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786 ), hizo sus primeros experimentos sobre el aire y el fuego, observó que al encerrar en un recipiente una masa de aire con una solución acuosa de *hígado de azufre* o con aceite de lino y limaduras de hierro humedecidas con agua, se producía una contracción de volumen que atribuyó a una disminución de la cantidad de aire. Al cabo de un par de días, el aire se contraía en una cuarta parte. Al introducir una astilla de madera encendida en el aire residual, la astilla se apagaba. En sus notas escribió: “*Un frasco de paredes delgadas que había sido llenado con este aire residual y cuyo peso se había determinado muy cuidadosamente, no sólo no igualaba con su peso el del mismo volumen de aire*

común sino que era aún más liviano" Esto lo llevó a la conclusión de que "el aire común está compuesto por dos fluidos" a los que llamó "Verdorbene luft" (aire inmundo) y "Feuerluft" (aire de fuego). El aire inmundo, que en 1790 sería bautizado por Chaptal como *nitrógeno*, apagaba la astilla encendida, mientras que el aire de fuego, que en 1777 sería bautizado por Lavoisier como *oxígeno*, en el cual una astilla en ignición ardía con gran brillo.

Scheele preparó su Feuerluft de varias maneras, descomponiendo óxido de mercurio por calentamiento, calentando dióxido de manganeso con ácido sulfúrico, por descomposición térmica del nitrato de mercurio o del carbonato de plata y otras reacciones. Comprobó que al mezclar una parte de Feuerluft con cuatro partes de Verdorbene luft, obtenía un gas que tenía el mismo comportamiento del aire común.

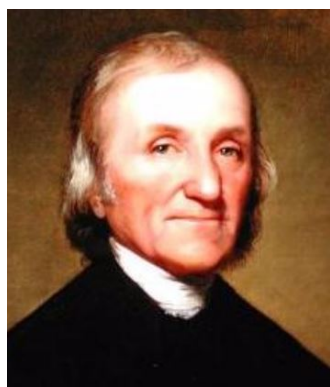


Figura 1.9. J. Priestley

Joseph Priestley (1733 – 1804) fue un teólogo no conformista aficionado a la investigación científica. El 1º de agosto de 1774 al calentar "*mercurius calcinatus per se*" (óxido de mercurio II) mediante una lente convergente y recoger el gas desprendido bajo agua descubrió el oxígeno, — al que bautizó "*aire desflogistizado*" — y estudió sus propiedades<sup>4</sup>. En octubre de ese año viajó a París en compañía de su amigo Lord Shelburne. En una cena con Antoine de Lavoisier, (1743 - 1794) la esposa y otros científicos, Priestley comentó que había descubierto que el aire está formado por dos componentes, uno de los cuales avivaba la combustión de una bujía y el otro no. Priestley escribiría más tarde: "All the company and Mr. and Mrs. Lavoisier as much as any, expressed great surprise".<sup>5</sup> Ante la sorpresa de Lavoisier y su esposa, interrumpieron la cena y fueron al laboratorio donde Priestley repitió la descomposición del precipitado *per se* y mostró que el gas desprendido aviva la llama de una astilla de madera con un punto de ignición, demostrando, de esta manera, que el oxígeno favorece la combustión.

Ya en 1772 Lavoisier había presentado una memoria describiendo diversos experimentos en los que probaba que al quemar fósforo o calcar metales en aire, los productos de estas transformaciones adquirían pesos mayores que los materiales originales y que, además, en cada uno de estos procesos se absorbe una cierta cantidad de aire. También comprobó que en la combustión del fósforo con carbón, no todo el aire se combina, sino que había una porción del aire que era "inerte". Pero no

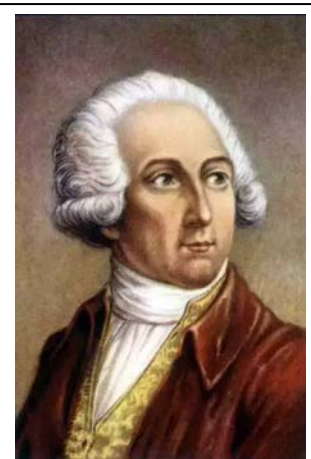


Figura 1.10. A. L. Lavoisier

<sup>4</sup> "Having afterwards procured a lens of twelve inches diameter, and twenty inches focal distance, I proceeded with great alacrity to examine, by the help of it, what kind of air a great variety of substances, natural and factitious would yield putting them into the vessels ... which I filled with quicksilver, and kept inverted in a bason of the same... With this apparatus, after a variety of other experiments ... on the 1<sup>st</sup>. August 1774, I endeavoured to extract air from *mercurius calcinatus per se*; and I presently found that, by means of this lens, air was expelled from it very readily. Having got about three or four times as much as the bulk of my materials, I admitted water to it, and found that it was not imbibed by it. But what surprized me more than I can well express, was, that a candle burned in this air with a remarkable vigorous flame ... I was utterly at a loss how to account for it" (Priestley, J.: *Experiments and Observations on Different Kinds of Airs*, 1775, p. 8 – 10)

<sup>5</sup> Priestley, J., (1800): *The Doctrine of Phlogiston Established*, p. 88.

se ocupó más del estudio de las combustiones hasta la visita de Priestley. Entonces entendió por qué en las combustiones no se consumía todo el aire sino sólo lo que Priestley había bautizado como *aire desflogistizado*. Entonces inició un conjunto de experimentos para determinar cuantitativamente la composición del aire y establecer las propiedades de ambos gases, cuyas conclusiones presentó ante la Academia de Ciencias de París en 1777 y que incorporó a su *Traité Élémentaire de Chimie* en 1789<sup>6</sup>. Al nitrógeno lo llamó primeramente “*mofete atmosphérique*”, luego “*air méphitique*” y más tarde “*azote*”. Al oxígeno lo llamó inicialmente “*air éminemment respirable*” y luego “*air vital*”.

En 1804, al regresar de su viaje por América, el naturalista Alexander von Humboldt, solicitó la colaboración de Gay-Lussac, (1778 - 1850), 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”

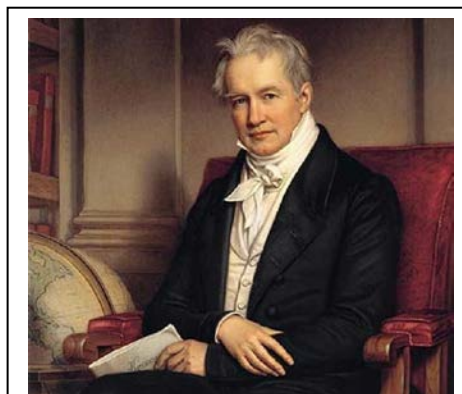


Figura 1.11. A. von Humboldt

### Sabía Ud. que

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



Figura 1.12. J.L Gay-Lussac

<sup>6</sup> En la página 38 de este libro se atribuyó el descubrimiento del oxígeno al afirmar: “*cet air que nous avons découvert presque en même temps M. Priestley, M. Schéele & moi ...*”.

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. Lecoq de Boisbaudran, utilizando un razonamiento similar al de Mendelejeff, predijo que debería 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.

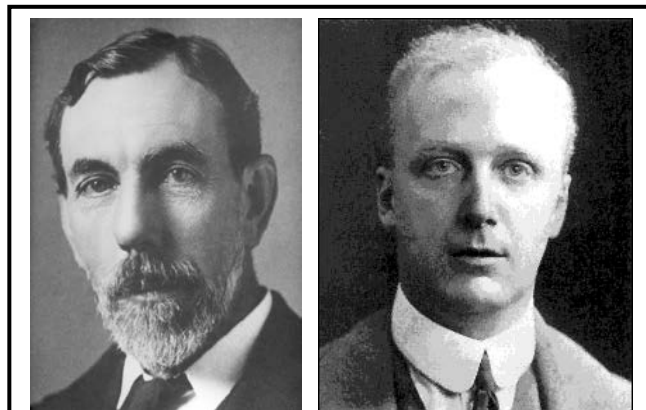


Figura 1.13. William Ramsay v Lord Rayleigh

### ¿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, Sol se dice “helios”. Recién en 1895, William Ramsay pudo aislar el helio a partir de la cleveita, un mineral originario de Noruega

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, Neil 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*.

### 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 Martinus 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. En 1823, Michael

Faraday (1791 – 1869) pudo licuar el cloro por compresión. Mediante sucesivas compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas de una mezcla de dióxido de carbono y éter etílico, logró alcanzar una temperatura de  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aplicando el mismo método a una masa de aire, en 1877, el físico francés Louis Paul Caillelet obtuvo 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 consideró 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 licuar, el helio, fue condensado por Heike Kamerlingh Onnes en el Laboratorio Criogénico de Leyden en 1908.



Figura 1.14. Michael Faraday

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



**James Prescott Joule (1818-1889).** Nacido en Salford (Lancashire), no cursó estudios universitarios debido a problemas de salud pero tomó clases particulares de Química, Física y Meteorología con John Dalton. Distribuyó su tiempo entre el manejo de la cervecería familiar en Manchester y sus trabajos sobre Termodinámica. Durante más de 20 años realizó innumerables experimentos para establecer la equivalencia entre las unidades de calor y de trabajo. Sus determinaciones sobre esa equivalencia no fueron las primeras pero sí las más precisas. Por ello, la unidad de energía en el Sistema Internacional recibe el nombre de “joule”. Desde 1850 fue miembro de la Royal Society y en 1866 recibió la medalla Copley, la distinción más importante que otorgaba esa sociedad científica después de la Presidencia.

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 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  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y gases nobles. La combinación lleva a la síntesis de  $\text{NO}$ , 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  $\text{O}_2$  obtenido por separación puede tener hasta 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

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.

### 1.5. El efecto Joule – Thomson

En 1843, James Prescott Joule retomó los trabajos de Gay Lussac referidos a medir las pequeñas 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 luego Lord Kelvin (1824 - 1907). 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.<sup>7</sup> 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 1.15)

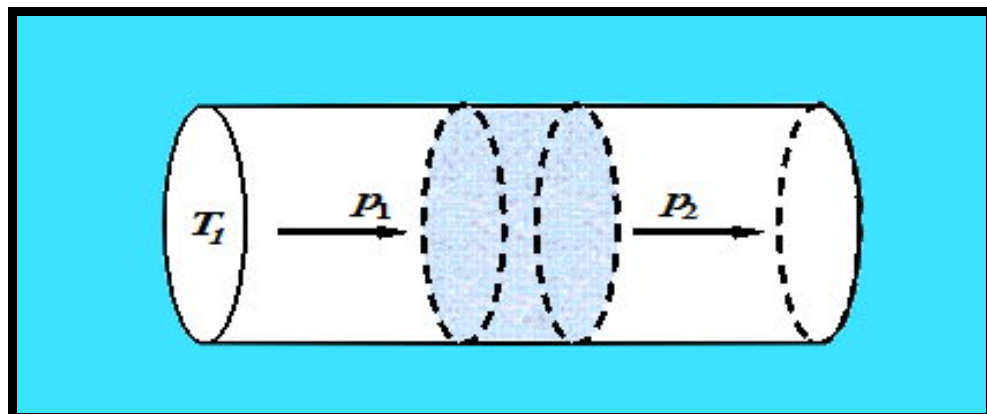
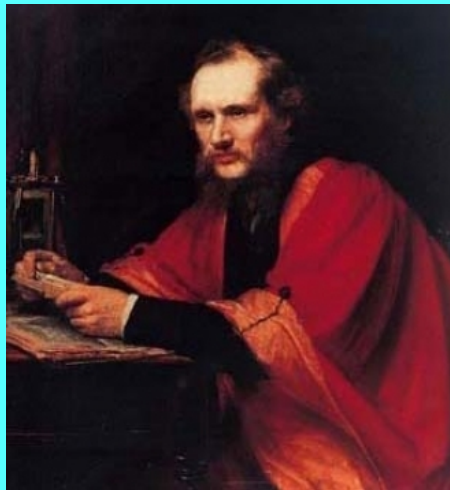


Figura 1.15. Expansión estrangulada de un gas

---

<sup>7</sup> Gay Lussac había tratado de comprobar si la expansión estrangulada del aire iba acompañada por un enfriamiento. Para ello conectó dos recipientes mediante una válvula de paso. En uno de los recipientes había aire y en el otro su contenido había sido evacuado de modo que la presión en su interior era próxima a cero. Al abrir la válvula el aire se expandía y llenaba el segundo recipiente. Pero, aún usando los mejores termómetros disponibles en su época, Gay-Lussac no pudo detectar cambios de temperatura luego que se alcanzaba el equilibrio entre ambos recipientes.

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.



William Thomson, (1824 – 1907) Fue un niño tan precoz que a los ocho años asistía como alumno libre a las clases de Matemática que dictaba su padre en la Universidad de Glasgow. Allí obtuvo su primer grado académico a los trece años y en donde con sólo 21 años, ocupó la cátedra de Física. Desde muy joven estuvo interesado en temas relacionados con el calor y su transmisión. A él se debe uno de los enunciados del Primer Principio de la Termodinámica y la propuesta de una escala absoluta de temperaturas. No menos famosos que sus contribuciones teóricas a la ciencia fueron sus desarrollos técnicos, siendo el más famoso de ellos el *siphon recorder*, aparato receptor para cablegramas (1867), gracias al cual después de tantos ensayos infructuosos pudo tenderse un cable submarino que cruzando el Atlántico unió las comunicaciones entre Londres y Nueva York. Por este logro el Parlamento británico decidió nombrarlo Barón (Par del Rey). Cuando Thomson tuvo que elegir su título, estuvo a punto de optar por el de Lord Cable. Finalmente se decidió por Lord Kelvin of Largs siendo Kelvin un riacho de Largs, en las proximidades de la Universidad de Glasgow. La relevancia de su actividad hizo que sus restos descansan en el mausoleo de los reyes británicos, en la Abadía de Westminster muy próximos a los de Isaac Newton.



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

Consideremos un mol de gas de comportamiento ideal 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

$$H_2^M = H_1^M \quad (1 - 2)$$

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

*En un proceso de expansión adiabática estrangulada la entalpía 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.

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

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

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

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

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

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

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

*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.

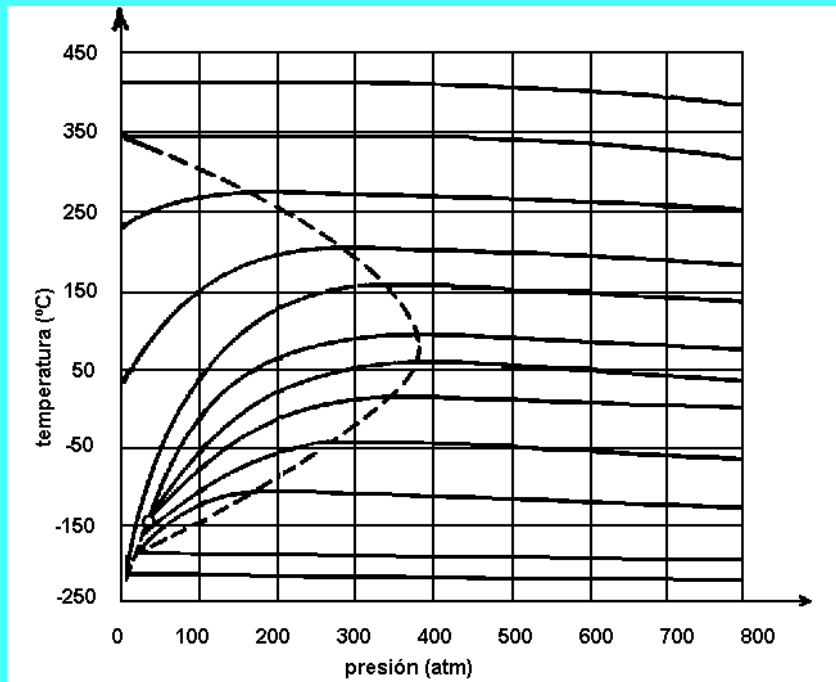


Figura 1.16. Curvas isoentálpicas

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.

### 1.7. 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 de la fuente térmica que permite ese intercambio. 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

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

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

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

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 1.17.

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  $D$ .

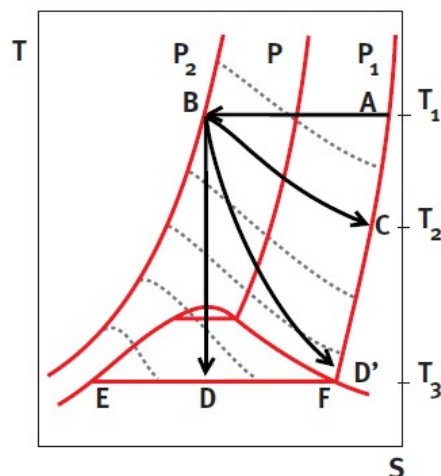


Figura 1.17. Esquema del diagrama entrópico del aire

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 1.18., muestra más en detalle el diagrama entrópico del aire

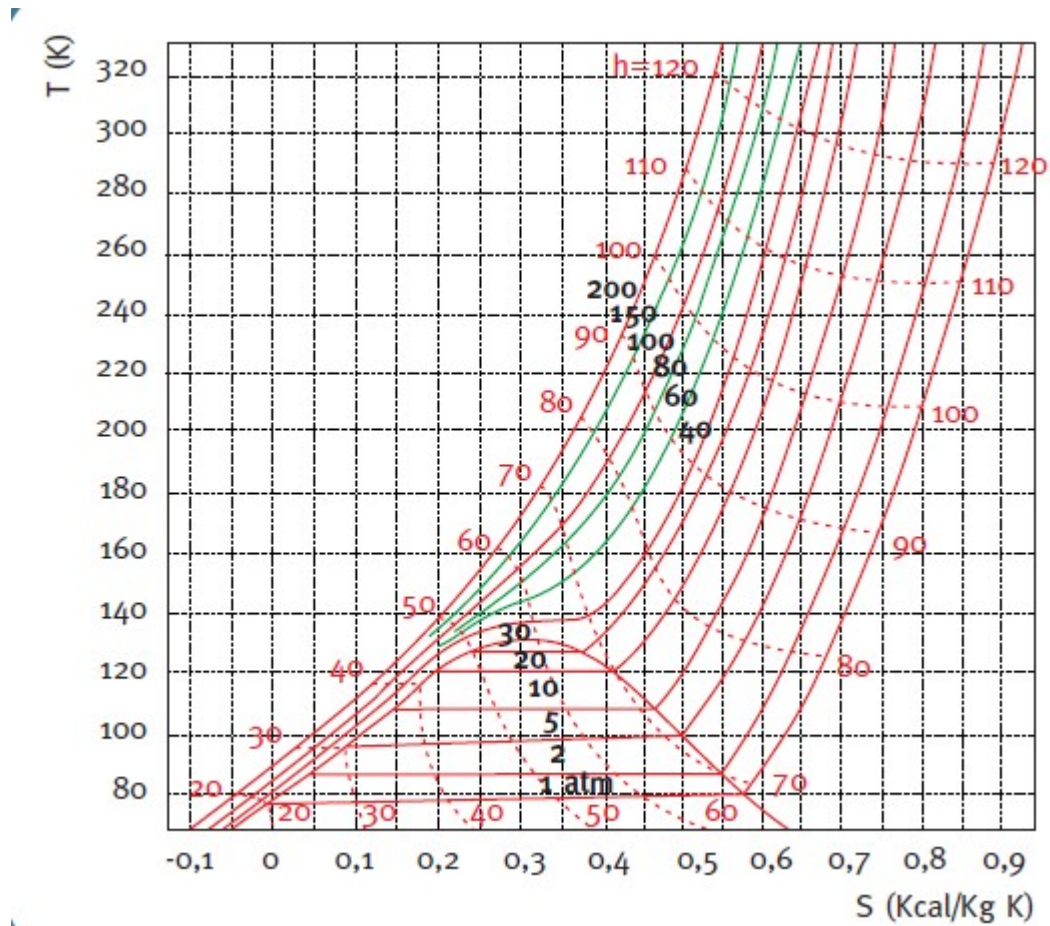


Figura 1.18. Diagrama entrópico del aire según Hausen<sup>8</sup>.

La curva en forma de campana encierra a todos los estados en los cuales coexisten las fases líquidas y vapor del aire. El punto más alto es el *punto crítico*. La zona fuera de la curva corresponde al estado gaseoso. Las curvas descendentes desde la parte superior derecha representan las isobaras ( $p$ ). Las isobaras correspondientes a presiones menores que la presión crítica atraviesan de lado a lado la zona de líquido – vapor en un trazado casi horizontal; Las líneas de trazos que cortan a las isobaras representan a las transformaciones isentálpicas ( $h$ ).

<sup>8</sup> Hausen, H., (1926): „Der Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgrößen der Luft bei Drücken bis zu 200 at bei Temperaturen zwischen + 10 und -175°C“. *Forsch. Arb. Ing.-Wes.* Heft 274 (1926) u. Z. VDI 68; (1926) 266.

### 1.8. 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

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

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

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

Aire enriquecido (oxígeno de baja concentración) como comburente.

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

Para producir cualquiera de estos materiales se requiere llevar el aire al estado líquido y luego someter a ese líquido a un proceso de destilación y para llevar el aire al estado líquido se lo enfría mediante compresiones lo más isotérmicas posibles y posteriores expansiones.

### 1.9. ¿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 intercambiados 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 estamos considerando que 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  $p_1V_1 = p_2V_2$

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{1 - 17}$$

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)

### 1.10. 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. La figura 1.19 muestra un esquema de este proceso.





**Carl Paul Gottfried von Linde** (1842 – 1934). Fue discípulo de Rudolf Clausius graduándose como ingeniero en 1864. Fue profesor en la Technische Hochschule de Munich donde tuvo, entre otros alumnos brillantes, a Rudolf Diesel. En 1871 comenzó a interesarse en temas de refrigeración y en 1878, abandonó la docencia para fundar la *Lindes Eismaschinen AG*, (hoy en día *Linde AG*) en Wiesbaden donde desarrolló las técnicas básicas de la refrigeración moderna. En 1894, por un pedido de la cervecería Guinness de Dublin desarrolló su técnica revolucionaria para lograr bajas temperaturas utilizando el efecto Joule-Thomson y la técnica de intercambio de calor en contracorriente. El invento de Linde dio un importante impulso al desarrollo de la criogenia y logró que ya a comienzos del siglo XX se pudieran lograr temperaturas cercanas al cero absoluto.

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

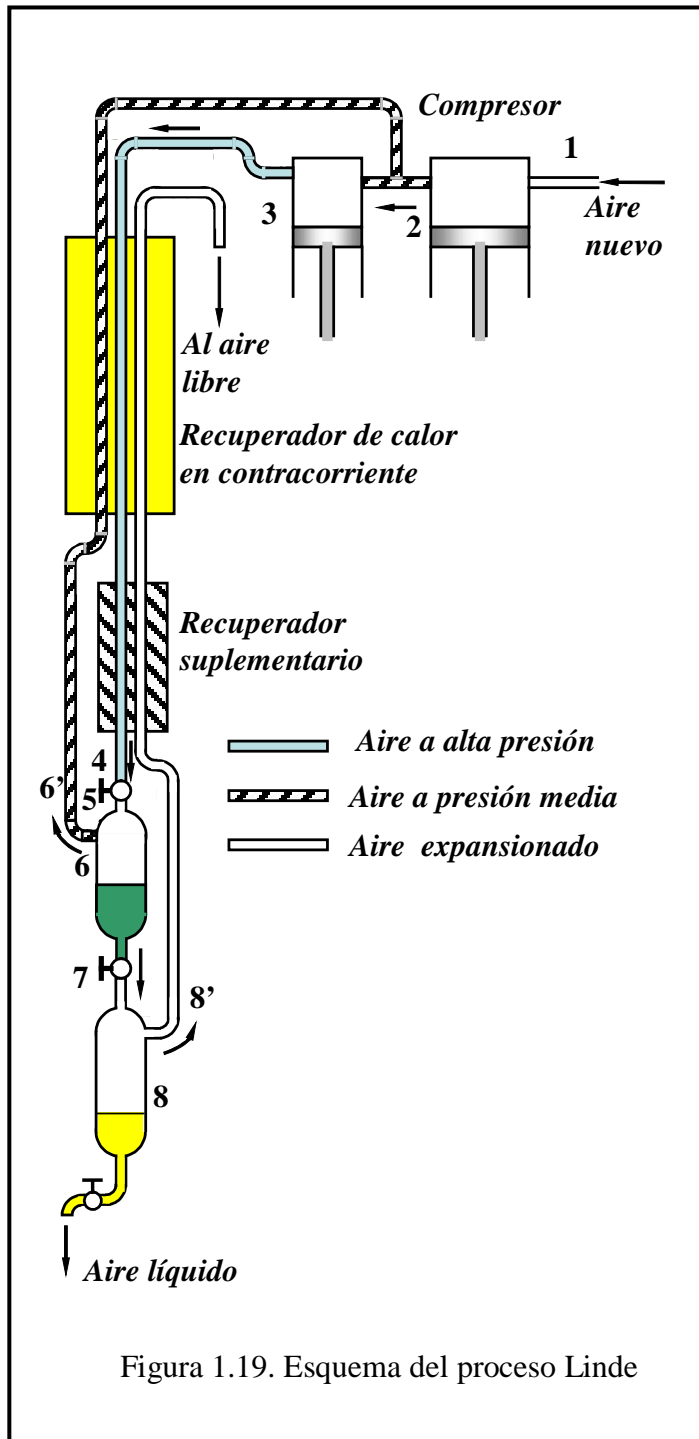
Como para cualquier transformación infinitesimal de una masa gaseosa ideal

$$dU = C_v dT$$

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

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

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



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  $p_3$  (3). Este aire comprimido ingresa a un recuperador de calor donde se enfría por intercambio de calor con el aire, en parte a presión media y en parte completamente expandido, que proviene del aparato. 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 1.20. Máquina de licuación de Linde (1895) Museo de Munich

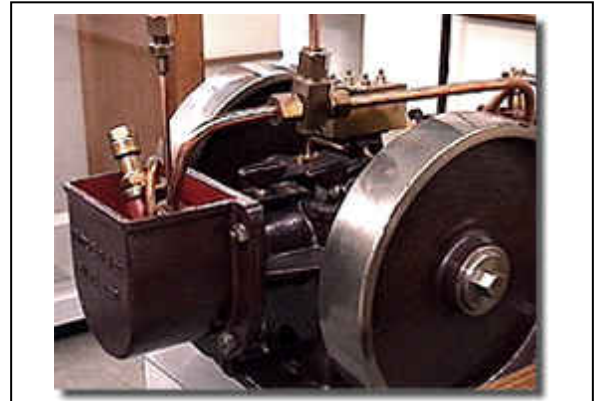


Figura 1.21. Compresor a alta presión usado por Linde. (1895) Museo de Munich.

Posteriormente se introdujeron dos importantes mejoras al proceso Linde, la prerrefrigeración y el doble ciclo de expansión.

El objeto de la prerrefrigeración es enfriar el aire comprimido antes de que experimente su expansión isoentálpica, ya que, cuando la temperatura cae por debajo de los  $-35^{\circ}\text{C}$  las curvas correspondientes a las transformaciones isentálpicas, tienen pendientes más pronunciadas que las que corresponden a temperaturas ambientales. Esto se aprecia claramente en la Figura 1.4. Para efectuar este enfriamiento adicional se hace pasar el aire comprimido por un serpentín que es bañado exteriormente por amoníaco líquido que se obtiene por compresión. El enfriamiento a  $-35^{\circ}\text{C}$  se logra cuando el amoníaco absorbe calor del aire enfriándolo, en tanto que el amoníaco se vaporiza. Licuar el amoníaco por compresión requiere una presión menor que la que se emplea para comprimir el aire de entrada, lo que redundará en un ahorro de energía.

Para un gas que se comporte idealmente, el trabajo de compresión de una presión  $p_1$  a una presión  $p_2$  viene dado por  $nRT \ln(p_1/p_2)$ . Pero a las presiones en las que se trabaja en estos procesos, el comportamiento dista muchísimo de ser ideal y debe recurrirse a la experimentación para establecer el valor del trabajo de compresión, el que, por supuesto, será una función de la relación entre la presión final y la inicial. Luego de muchos ensayos, Linde encontró una fórmula empírica que le permitió calcular el descenso de la temperatura cuando el aire se expande isentálpicamente de una presión  $p_1$  a una presión  $p_2$ . La fórmula que propuso fue

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

en ella, si se emplea la temperatura absoluta y las presiones se expresan en atmósferas la constante  $k$  es  $2 \times 10^4$ , si la temperatura se expresa en  $K$  y la presión en atmósferas. De modo que para obtener un buen enfriamiento con el menor gasto energético en la compresión, conviene operar con presiones cuya diferencia sea máxima y cuyo cociente sea mínimo. La Tabla 1.b ejemplifica el caso de dos ciclos en los que la diferencia de presiones es la misma y, por lo tanto para un mismo descenso de temperatura. Nótese que en el caso *A* se consume un 51,3% más de trabajo que en el caso *B*.

Ciclo	$p_1$	$p_2$	$\Delta p$	$p_1/p_2$	$\ln(p_1/p_2)$
A	50	200	150	4	1,386
B	100	250	150	2,5	0,916

Tabla 1.b. Comparación de los trabajos en dos ciclos Linde con la misma diferencia de presiones.

Por esto, en el proceso industrial se mejora el aprovechamiento de energía comprimiendo el aire que circula en contracorriente por un intercambiador de calor donde el contacto con los gases fríos evita su calentamiento para luego expandirlo adiabáticamente hasta una presión intermedia. La fracción que no licua por esta expansión, ingresa a otro intercambiador de calor donde se lo recomprime y luego se lo enfría por intercambio de calor con amoníaco líquido. La fracción líquida a la presión intermedia se expande a 1 atm con lo que se obtiene aire líquido a temperatura aún más baja. Este aire líquido, se retira o destila. El aire gaseoso que no licuó se hace pasar por un intercambiador de calor y se vuelve a comprimir.

En 1902, el proceso Claude presentó una variante respecto del proceso Linde (Figura 1.22.) 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 1.17. 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 isentálpico  $(\Delta T)$  y que, además, dado que se puede recuperar parte del trabajo mediante 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”.

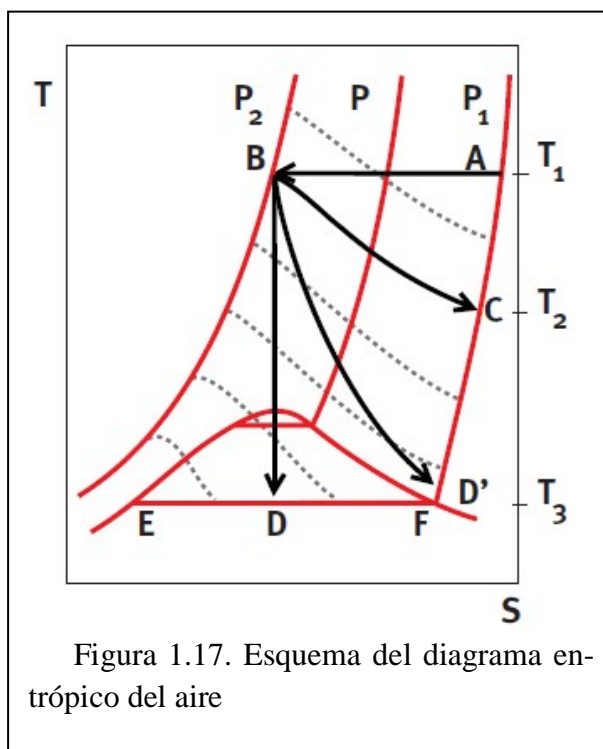


Figura 1.17. Esquema del diagrama entrópico del aire

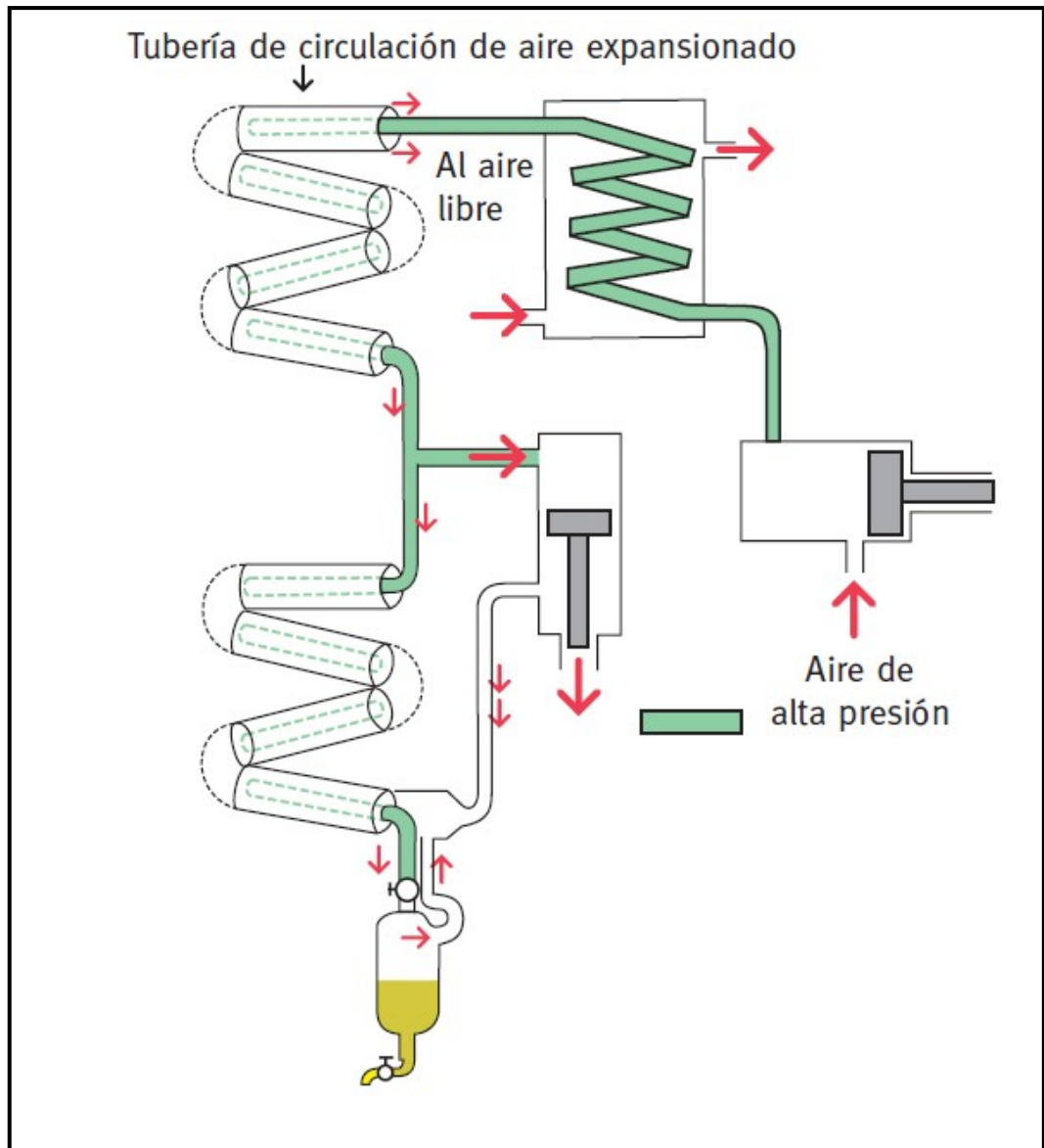


Figura 1.22. Esquema del Proceso Claude

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 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.

**Georges Claude** (1870-1960) Químico de formación, fue uno de los primeros egresados de la *École de Physique et Chimie de Paris*, comenzó su carrera profesional estudiando la disolución del acetileno en acetona, descubrimiento que permitió el empleo industrial de ese gas. En 1902 desarrolló un proceso de liquefacción del aire en una empresa que es el origen de la actual sociedad *L'Air Liquide*. En 1910 propuso la utilización del oxígeno líquido en siderurgia, proceso que recién sería adoptado después de la Segunda Guerra Mundial. En 1913, descubrió las propiedades explosivas del aire líquido al ser mezclado con negro de humo, las que fueron empleadas por el ejército francés durante la Primera Guerra Mundial. También desarrolló un proceso de síntesis de amoníaco a alta presión. A partir de 1926 comenzó a estudiar y experimentar un método para producir electricidad sobre la base de la diferencia de temperaturas entre el fondo y la superficie del mar. Durante la ocupación alemana, colaboró con el régimen de Vichy, por lo que, finalizada la guerra, fue excluido de la Academia de Ciencias en la que había sido electo en 1924.



George Claude, accionando su máquina criogénica

### 1. 12. El intercambio de calor

Las primeras plantas de licuación del aire, tanto en el proceso Linde como en el proceso Claude 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 de toda impureza especialmente del vapor de agua y del dióxido de carbono, pues al condensarse en los tubos dificultaba la transmisión de calor llegando incluso a disminuir la sección útil de los tubos.

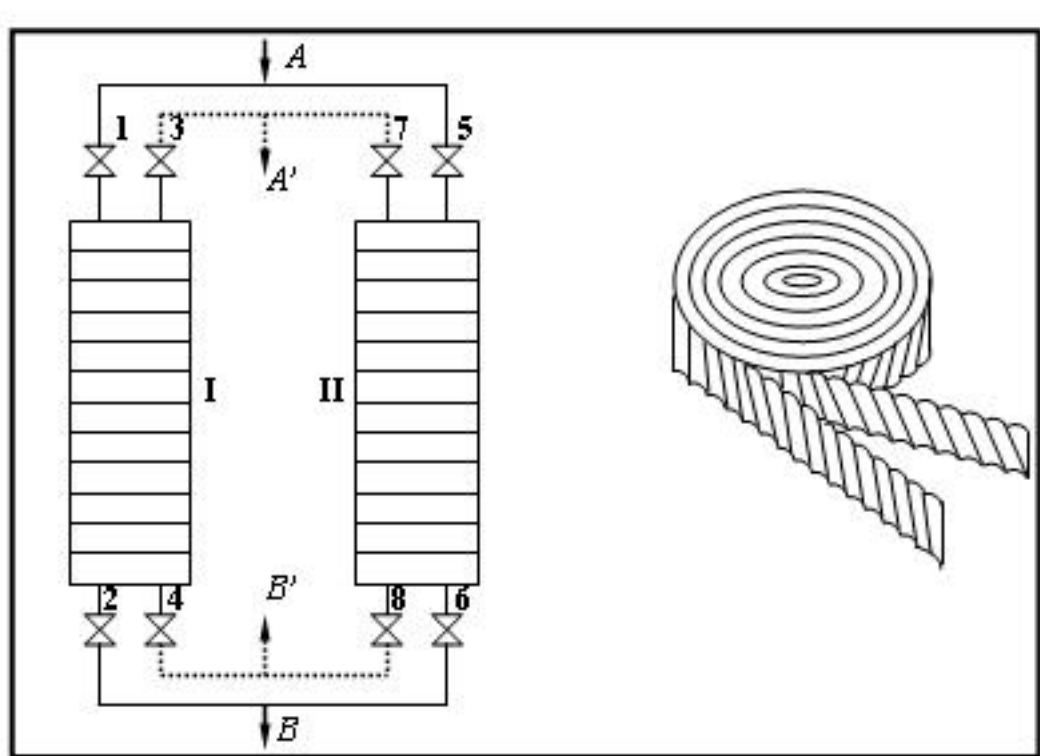


Figura 1.23. Esquema de los regeneradores Fränkl y detalle del relleno

En 1932, Mathias Fränkl introdujo 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 1.23. 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, que se encuentra 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:

Una disminución del costo de la instalación.

Un mayor intercambio de calor y una elevada superficie de contacto respecto del volumen (alrededor de  $1000 \text{ m}^2$  por cada  $\text{m}^3$  de volumen)

Una pérdida de carga mucho menor que en los intercambiadores tubulares.

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

Una mayor efectividad en el intercambio de calor, ya permite diferencias de temperatura entre los fluidos, en el extremo caliente del cambiador, de  $1\text{-}2 \text{ }^\circ\text{C}$ , frente a los  $5\text{-}8 \text{ }^\circ\text{C}$  en los tubulares.

### 1.13. La destilación del aire según Linde

Dado que los puntos de ebullición del  $\text{O}_2$  y el  $\text{N}_2$  son  $-183,0$  y  $-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, y que la mezcla no forma azeótropos, la destilación del aire para separar estos componentes no ofrece mayores complicaciones. La figura 1.24., 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  $\text{N}_2$  con porcentajes variables de oxígeno (en el mejor de los casos de 7 a 9%) quedando el oxígeno de 95-99% en el calderín.

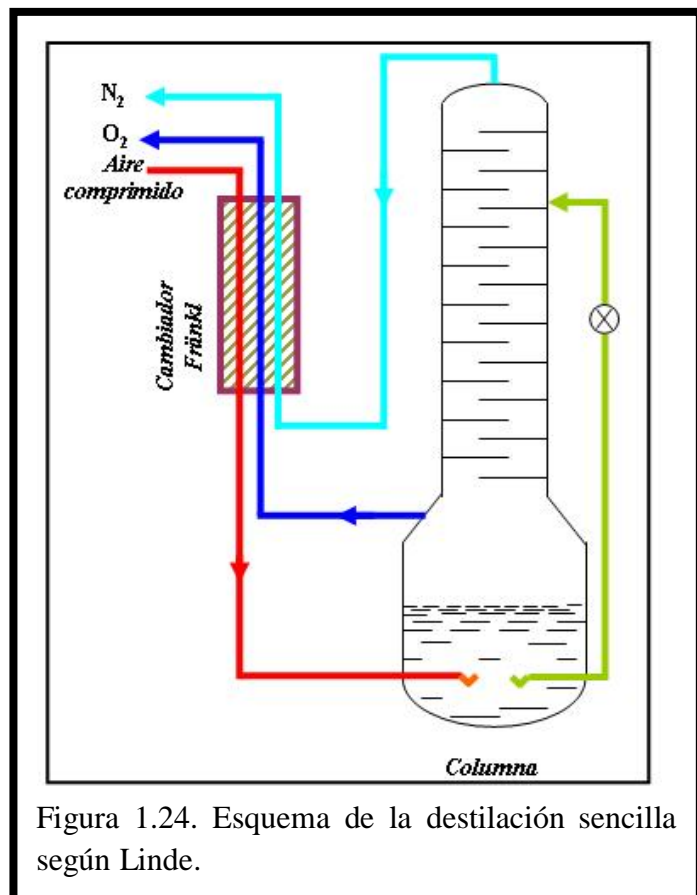


Figura 1.24. Esquema de la destilación sencilla según Linde.



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 1.25.)

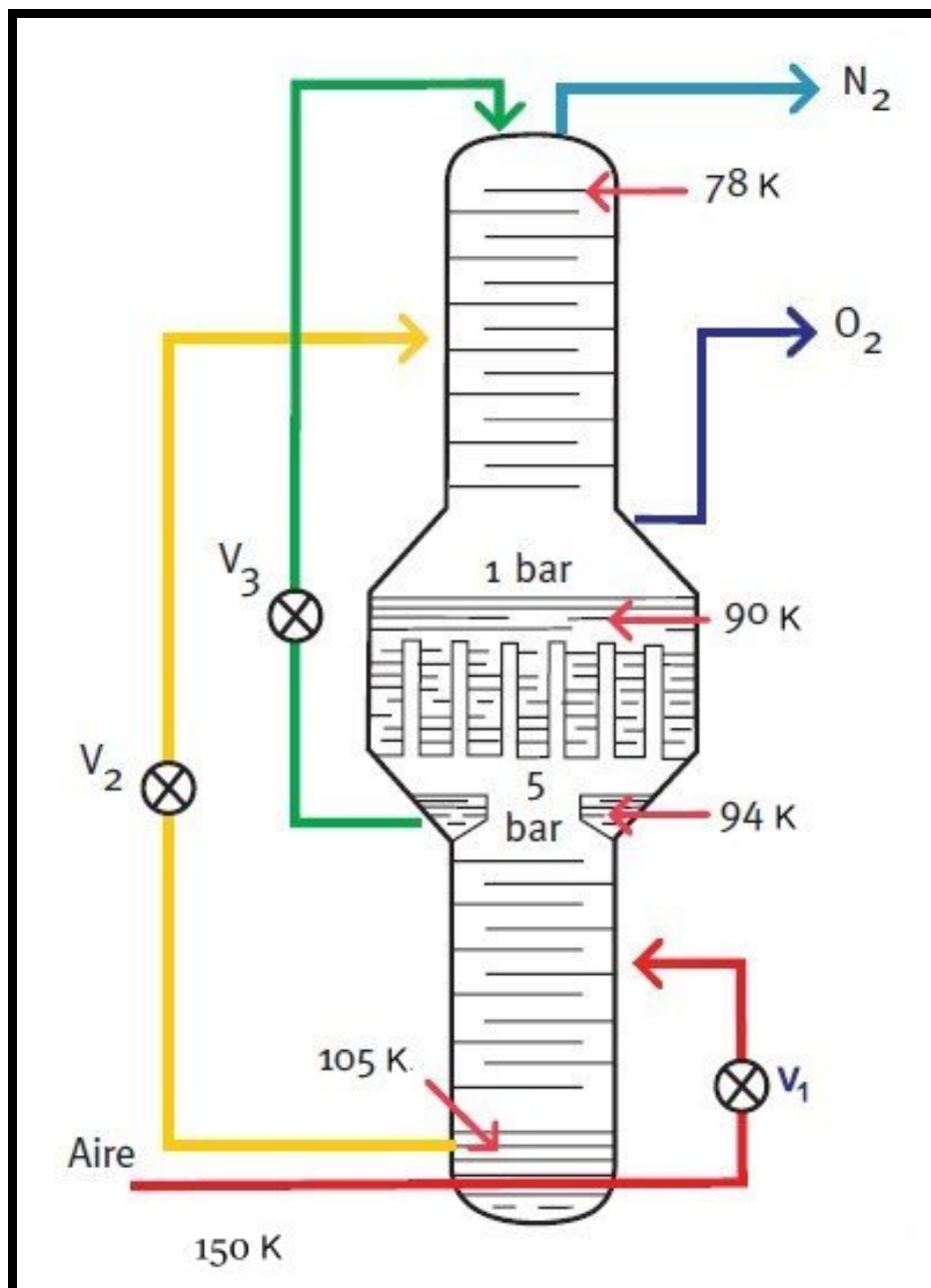


Figura 1.25. La “doble columna Linde”

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.

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.

#### 1.14. 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 1.26.) 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 1.26). 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.

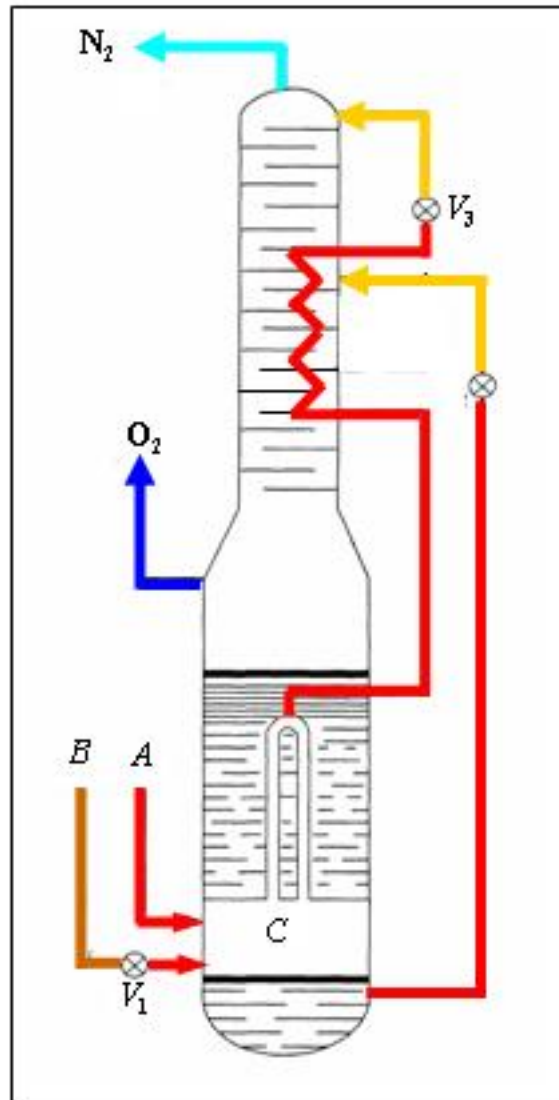


Figura 1.26. Esquema de destilación mediante el proceso Claude

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 pró-

ximo 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.

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 tonelaje" (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 rendimientos 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%.

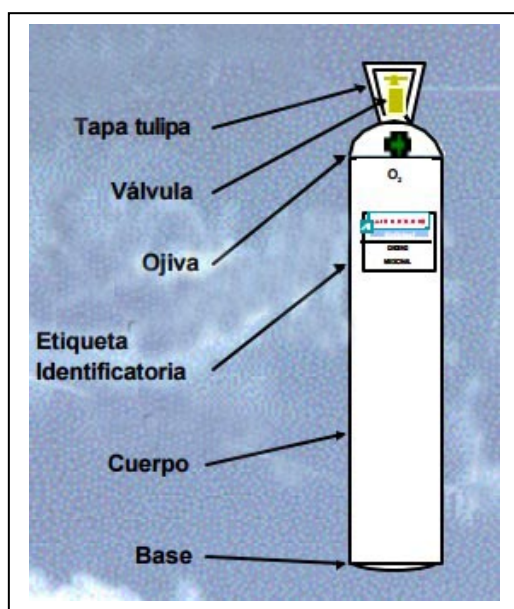


Tanque para transporte de  $O_2$

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.

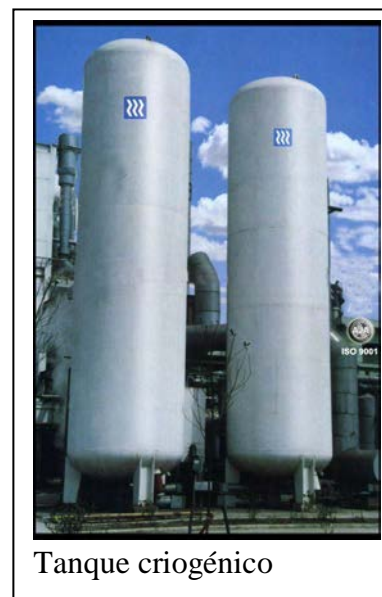
El oxígeno líquido se almacena en la columna de destilación o en tanques criogénicos y mediante una bomba de llenado se envasa el oxígeno medicinal gaseoso en cilindros a alta presión (2200 a 2300 psi).

Los cilindros para contener gases deben tener características distintivas que eviten la producción de accidentes por confusión de



Los que contienen aire, ojiva negra y cuerpo blanco. Los que contienen oxígeno y helio, ojiva castaño y cuerpo blanco. Los que contienen oxígeno y dióxido de carbono, ojiva roja y cuerpo blanco.

Las normas IRAM 2529 y 2572 establecen las características de los cilindros de acero y las normas para su llenado. Además Y otras normas específicas para los servicios de anestesiología y quirófano en los Centros de Salud.



sus contenidos. En nuestro país el Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) establece una serie de normas que regulan las características y el envasado de los gases medicinales.

La norma 2588 establece los colores de los cilindros según las características de los gases de uso medicinal que van a contener. Todos tienen que llevar una cruz de color verde y llevar pintada la fórmula química del material que contienen. Los que contienen oxígeno tienen la ojiva y el cuerpo de color blanco. Los que contienen óxido nítrico, la ojiva y el cuerpo azul. Los que contienen helio, ojiva y cuerpo de color castaño. Los que contienen nitrógeno, ojiva y cuerpo de color negro. Los que contienen dióxido de carbono, ojiva y cuerpo de color violeta.



### 1.15. Aplicaciones del oxígeno

El oxígeno tiene amplios uso en Ciencia y Medicina, donde se lo utiliza con distintas concentraciones, fundamentalmente como medio de oxidación y para procesos terapéuticos. También encuentra aplicaciones en las industrias química, 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, querosene refinado, etc.) de los cohetes pero hoy se utiliza en los cohetes para la quemar combustibles sólidos.

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

Cuando se proyecta una planta de destilación del aire, se tiene en cuenta que la mezcla, además de oxígeno y nitrógeno, contiene gases nobles y que puede 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  $O_2$  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  $O_2$  (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  $N_2$ . 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  $N_2$ . El nitrógeno acompañante se separa por vía química haciendo pasar la mezcla de He y  $N_2$  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  $CH_4$  (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  $C_2H_6$  (p. eb. 184 K) y otros componentes menos volátiles. En zonas industriales puede haber concentraciones mayores de  $C_2H_4$  (p. eb. 171 K) y

$C_2H_2$  (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  $C_2H_4$  representa un peligro potencial para el proceso de destilación del aire ya que siendo una sustancia altamente reactiva puede combinarse con 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.

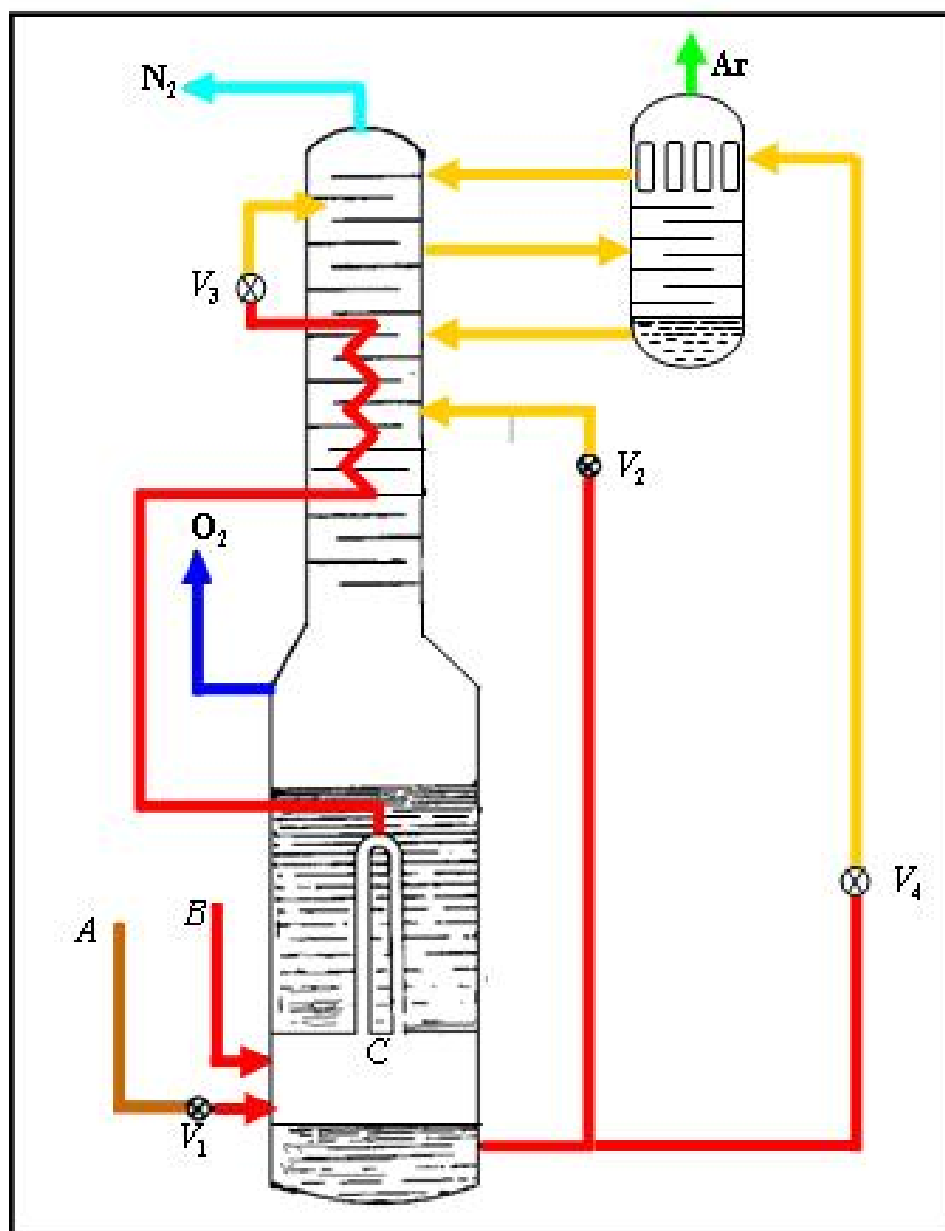


Figura 1.27. Esquema de obtención de Ar mediante una columna auxiliar

### ¿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.

#### 1.17. 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.



### 1.18. Actividades

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. (Figura 1.28.) 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 estrangulación. El ensayo puede repetirse si se dispone de tubos con otros gases, por ejemplo, dióxido de carbono, nitrógeno o helio.

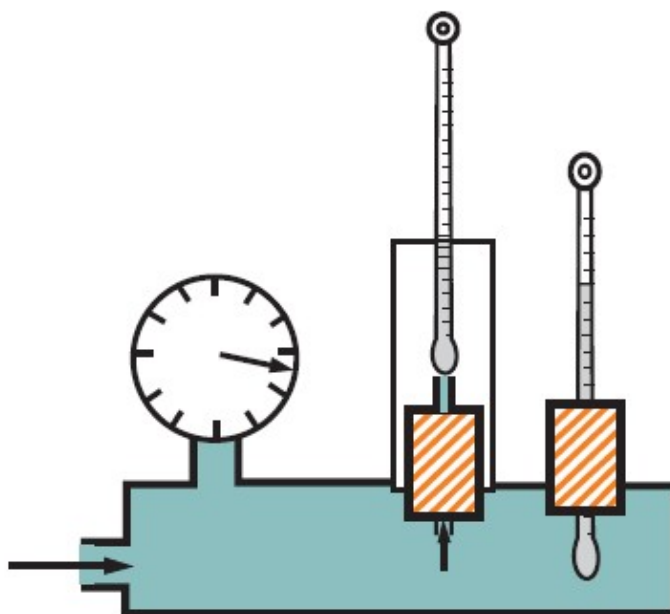


Figura 1.28. Determinación del efecto Joule-Thomson en el laboratorio.

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.chm.wright.edu/grossie/CHM3510L/joule\\_thomson.pdf](http://www.chm.wright.edu/grossie/CHM3510L/joule_thomson.pdf)

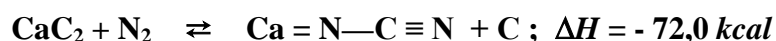


## II LA INDUSTRIA DEL NITRÓGENO

### 2.1. Desarrollo de la industria del nitrógeno

Si bien durante siglos la tierra para cultivos se abonaba con desechos orgánicos, 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. 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 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 Ferdinand Eduard 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.

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 tra-

bajos de Birkeland y Eyde,<sup>9</sup> e impulsado por Schönherr<sup>10</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.

---

<sup>9</sup> DRP. 179.882 (1903).

<sup>10</sup> BASF, DRP. 201.279 (1905) y otras.

Con el tiempo se fueron introduciendo modificaciones en el método Haber-Bosch, que 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 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.

Masa molar	17,03 <i>u.m.a.</i>
Punto de ebullición.	-33,35 °C
Punto de fusión	-77,71 °C
Temperatura crítica	133,1 °C
Presión crítica	11 425 <i>kPa.</i>
Calor específico a 0 °C	2097,2 <i>J kg<sup>-1</sup> K</i>
Calor de formación a 0° C	-39222 <i>kJ kg<sup>-1</sup> mol</i>
Solubilidad en agua a 0 °C	42,8 % ( <i>m/m</i> )
Densidad a 0 °C	0,639 <i>kg m<sup>-3</sup></i>

Tabla 2.a. Algunas propiedades del amoníaco

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. Los 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>11</sup>

$$C_{P \text{H}_2} = 6,947 - 0,200 \cdot 10^{-3} T + 0,4808 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{P \text{N}_2} = 6,449 + 1,413 \cdot 10^{-3} T - 0,0807 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{P \text{NH}_3} = 6,189 + 7,787 \cdot 10^{-3} T - 0,728 \cdot 10^{-6} T^2$$

<sup>11</sup> SPENCER et al. *J.Am. Chem. Soc.* **56**, 2311 (1934) Valores aplicables entre 273 y 1400 K.

La entropía estándar del amoníaco a 298 K es  $46,03 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ <sup>12</sup>, la del nitrógeno es  $45,77 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y la del hidrógeno es  $31,21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Por lo tanto, la variación de entropía que acompaña a la síntesis del amoníaco será:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{NH}_3) - \left( \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{N}_2) + \frac{3}{2} S_{298}^0(\text{H}_2) \right) \\ &= [ 46,03 - ( \frac{1}{2} 45,77 + \frac{3}{2} 31,21 ) ] \text{ cal K}^{-1} \\ &= - 23,67 \text{ cal K}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

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

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

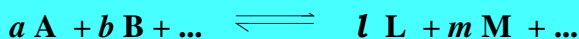
Este valor de la constante de equilibrio nos dice que el equilibrio es favorable a la formación de amoníaco. Sin embargo, en condiciones estándar, la velocidad de la reacción es tan baja que no resulta económico realizarla. Para aumentar la velocidad de reacción se recurre a un aumento de temperatura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

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

<sup>12</sup> KELLEY, J. U.S. Bur. Mines Bull. 434 . (1941)

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

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3 + \dots$$

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

$$\frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{N}_2}} = 3$$

si se reemplazan las fugacidades por las presiones parciales

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{N}_2}} = 3$$

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

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

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

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + \xi$$

y

$$p - \xi = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = 4p_{\text{N}_2} = \frac{4}{3}p_{\text{H}_2}$$

pues

$$p_{\text{N}_2} = \frac{p - \xi}{4}$$

y

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3}{4}(p - \xi)$$



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

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = 5,99 \times 10^{-3}$$

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

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

$$\frac{\xi}{\left(\frac{500-\xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4}(500-\xi)\right)^{3/2}} = 5,99 \times 10^{-3}$$

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 Jakob Haber nació en Breslau, Silesia en 1868. A los 18 años se matriculó en la Universidad Friedrich Wilhelm de Berlín para estudiar Química y Física, completando su formación en la que hoy es la Universidad Tecnológica de Berlín. En 1892 comenzó a trabajar como asistente de Química en la ETH de Zurich. Para luego dedicarse a la investigación en la Universidad de Jena para continuar sus investigaciones en Karlsruhe. Se casó con Clara Immerwahr, la primera mujer en doctorarse en Química en la Universidad de Breslau.

Su logro máximo fue la síntesis del amoníaco a partir de las sustancias simples. Ostwald había estudiado y patentado un método de síntesis del amoníaco a alta temperatura y presión ambiental empleando un catalizador de hierro. El rendimiento era muy bajo pero podía mejorarse mediante la recirculación de los gases que no hubiesen reaccionado. En marzo de 1900, le ofreció la patente a la BASF, pero cuando se hicieron los ensayos en esa empresa, se encontró que la pequeña fracción de amoníaco que se obtenía, provenía de las impurezas presentes en el hierro y no de la síntesis entre el nitrógeno y el hidrógeno. Por lo que Ostwald se disculpó y dio de baja su patente. Haber ya había estudiado el equilibrio entre el amoníaco, el nitrógeno y el hidrógeno en 1903, en respuesta a un pedido de la empresa austríaca Chemische Werke. La constante de equilibrio que calculó, a presión normal y a unos 1000 °C fue muy baja. Para la síntesis directa, su valor correspondía a un rendimiento teórico de 0,0044% de amoníaco, valor demasiado bajo para una síntesis comercial. Primero, se interiorizó de algunos detalles del Proceso Claude para la licuación del aire y del proceso Goldschmidt para la obtención de formiato de sodio y, en 1907, presentó ante la Deutsche Bunsengesellschaft un estudio teórico sobre la síntesis del amoníaco, en que fue calificado por Nernst como redactado con datos falsos. Esa acusación lo incentivó para abocarse a sintetizar amoníaco y con Robert Le Rossignol comenzó a ensayar la reacción a presiones elevadas. Encontró trabajando a 550°C y 175 atm. y usando osmio como catalizador podía convertir alrededor del 8% en volumen durante un tiempo relativamente breve. Mejoró el rendimiento mediante un refrigerante que permitía separar el amoníaco como líquido y logró que la BASF comenzara a analizar la producción industrial, la que fue encomendada a Carl Bosch. Finalmente, en 1913, en Oppau se inauguró la primera planta de síntesis del amoníaco. La contribución de Haber fue tan importante para Alemania que fue nombrado director del Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, (KWI), Profesor Honorario en la Universidad de Berlín y se le concedió el título de *Geheimrat*, o consejero imperial.

Al estallar la Primera Guerra, el patriotismo llevó a Haber a enrolarse en el Ejército, pero su solicitud fue rechazada debido a la edad, 46 años. No obstante ello, se ofreció para colaborar con el

Ejército. En octubre de 1914, fue nombrado en el Ministerio de Guerra como Jefe del Departamento de Compras de Materias primas y en el KWI comenzó a ensayar la producción de cloro en gran escala para usos bélicos. Entonces acuñó su lema: “En la paz por la Humanidad y en la guerra por Alemania”. Fue el responsable de la llamada “Masacre de Ypres” en la que, el 22 de abril de 1915, desde las trincheras alemanas liberaron 167 toneladas de cloro para que el viento las lleve hasta las trincheras aliadas dejando unos 5000 soldados aliados gravemente heridos. Con viento más fuerte, el ataque se repitió el 26 de abril, causando otros 1000 heridos y 4000 muertos. Esto 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. A fines de ese mes Haber regresó a Berlín y el 1º de mayo organizó un agasajo a un grupo de oficiales para festejar el éxito de la operación. Cuando los invitados se fueron, la esposa lo criticó duramente y se produjo una discusión muy áspera. Cuando él se durmió, ella tomó su pistola y se suicidó. A la mañana, luego de enterarse de la tragedia, Haber partió para el frente de batalla sin siquiera ir al entierro de la esposa.

Estando en el KWI de Berlín, Haber se dedicó a desarrollar otros agresivos químicos, como el fosgeno, el gas mostaza y otros. Al finalizar la guerra Haber fue “desmovilizado” y tuvo que volver a la vida civil y dirigir el KWI, casi sin presupuesto ni personal y con una prohibición total, impuesta por el Tratado de Versalles, para desarrollar cualquier investigación que tuviese alguna vinculación con armas químicas. Las fuerzas aliadas lo incluyeron en una lista de criminales de guerra por lo que huyó a Suiza donde consiguió la ciudadanía para evitar la extradición. Pocos días antes del pedido formal de los aliados de enjuiciar a Haber, la Academia de Ciencias de Suecia anunció que le otorgaba el Premio Nobel de Química 1918, Cuando los argumentos presentados por sus abogados hicieron que la acusación fuese rechazada, regresó a Alemania y pudo viajar a Suecia para recibir el Premio el 1º de junio de 1920. En la Alemania de posguerra, siguió ejerciendo la actividad académica pero, además, fundó la empresa 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 estancia en Cambridge fue breve debido al rechazo que despertaba en los ingleses su responsabilidad en la masacre de Ypres. 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.

### 2.3. La obtención industrial del amoníaco

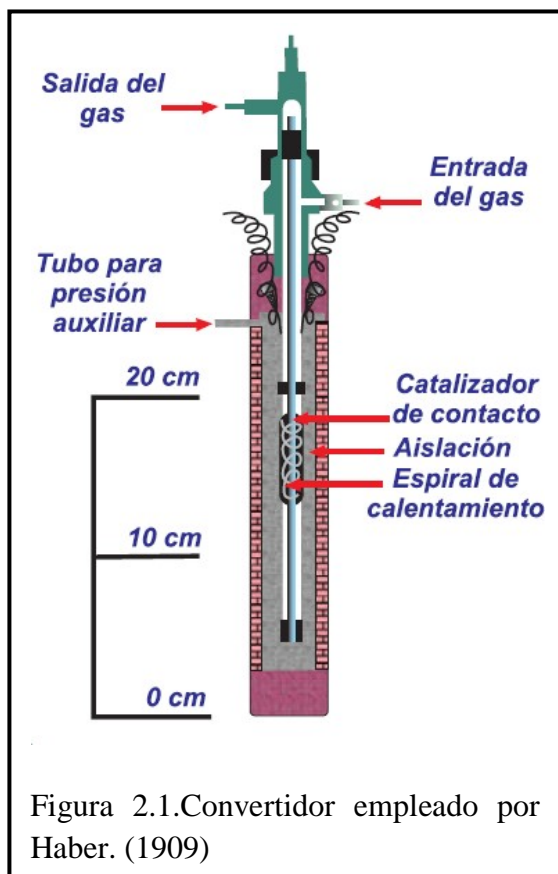


Figura 2.1. Convertidor empleado por Haber. (1909)

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.

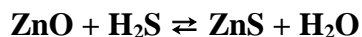
Cualesquiera sean las fuentes de los gases empleados para la síntesis de  $\text{NH}_3$ , necesitan siempre ser purificados.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , son definitivamente venenosos o perjudiciales para el catalizador 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.

### 2.3.1 Purificación de las materias primas

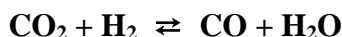
En las plantas que usan el proceso de reforming de naftas o de gas natural en fase vapor, es imperativo remover eficientemente el azufre de las materias primas, para prevenir el posible envenenamiento tanto de los catalizadores de níquel que se encuentran en el reactor primario como de otros catalizadores 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.

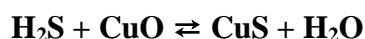
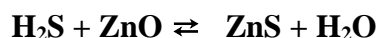
El sulfuro de hidrógeno se separa por absorción sobre óxido de cinc.



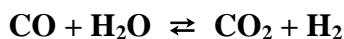
En las plantas modernas, la alimentación entra primero a un reactor de hidrogenación y de allí pasa a dos tanques con óxido de cinc conectados en serie de manera tal que permiten el reemplazo de su contenido mientras la planta está en operación. Si la alimentación contiene  $\text{CO}_2$  este puede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

### 2.3.2. 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 1000 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 turbocompresores 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.b da algunos valores del consumo de energía para comprimir 1000 m<sup>3</sup> partiendo de una presión inicial de 1 atm, y a temperatura ambiente:

Presión final atm	325	450	600	800	1000
Consumo de energía Kw-h	280	295	310	325	340

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

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 1000 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.

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 2.2 se esquematiza una instalación de este tipo. De acuerdo con las condiciones en que se trabaja, el gas “circulante” contiene más o menos NH<sub>3</sub>, 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 NH<sub>3</sub> condensa. La condensación total se completa en un refrigerante de baja temperatura a —30 hasta — 45 °C, temperaturas que se obtienen vaporizando NH<sub>3</sub>. 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 NH<sub>3</sub> 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 CH<sub>4</sub> y Ar, contenidos en el gas de síntesis. El gas de circulación, pobre en NH<sub>3</sub>, 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.

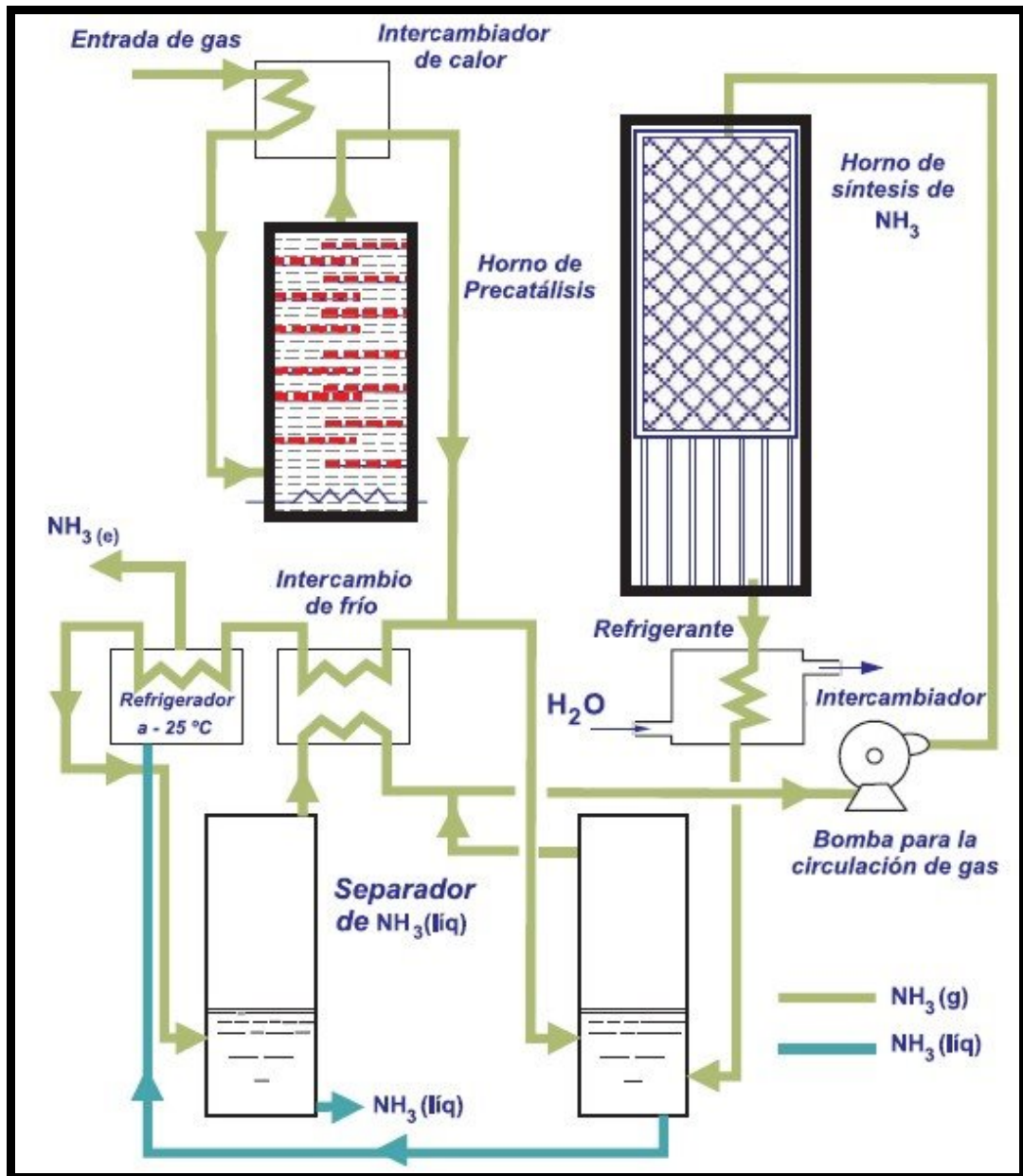


Figura 2.2. Esquema de una instalación para la síntesis del  $\text{NH}_3$

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.

### 2.3.3. Los hornos de síntesis

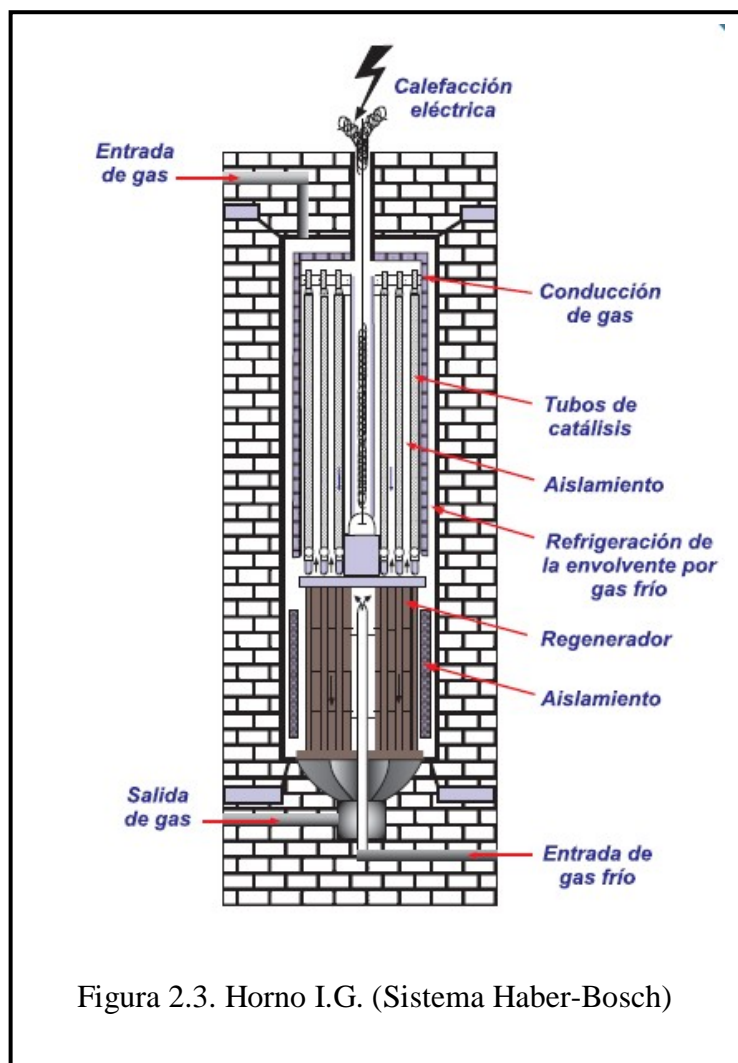


Figura 2.3. Horno I.G. (Sistema Haber-Bosch)

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, guarniciones, 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. 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 *IG* se dan la Tabla 2.c. A esos datos se deben agregar los siguientes: El espacio de contacto es de  $2\text{ m}^3$  (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	Fausser	N.E.C
Fecha y lugar de la fabricación en gran escala	1913 Oppau	1927 Mont-cénis	1924 St Etienne	1921 Terni	1926 Sinigo	1923 Lille
<i>Características:</i>						
Presión en atmósferas	325	100/150	800/100	600	250	300
Circulación de gas	Bombas de circulación	Bombas de circulación	Bombas de circulación	Inyector	Bombas de circulación	Bombas de circulación
Refrigeración	Agua y a baja temp.	Agua y a baja temp.	Agua y a baja temp.	Agua	Agua y a baja temp.	Agua y a baja temp.
Medidas del horno: Altura metros	12	8	5	10	14	11
Diámetro interior mm.	800	1170	500	600	850	700
Espesor de las paredes de la envolvente mm	160	160	300	250	160	175
Capacidad de producción toneladas diarias de NH <sub>3</sub>	85	35	50	40	50	50
Cantidad de NH <sub>3</sub> a la salida del horno en vol % <sup>13</sup>	13/15	8/9	25	20	12/16	15/16
Proporción entre el gas de circulación y el gas nuevo	6/7	10	2,5	4-5	4,5-5	5-6

TABLA 2.c Sistemas de síntesis de NH<sub>3</sub>

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 NH<sub>3</sub> 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.

<sup>13</sup> Con un contenido en NH<sub>3</sub> a la entrada del horno de 2 hasta 3 %.

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  $350\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que en aquellos reactores que trabajan a 200- 350 atm, la temperatura a la salida del convertidor es del orden de los  $190\text{ }^\circ\text{C}$ .

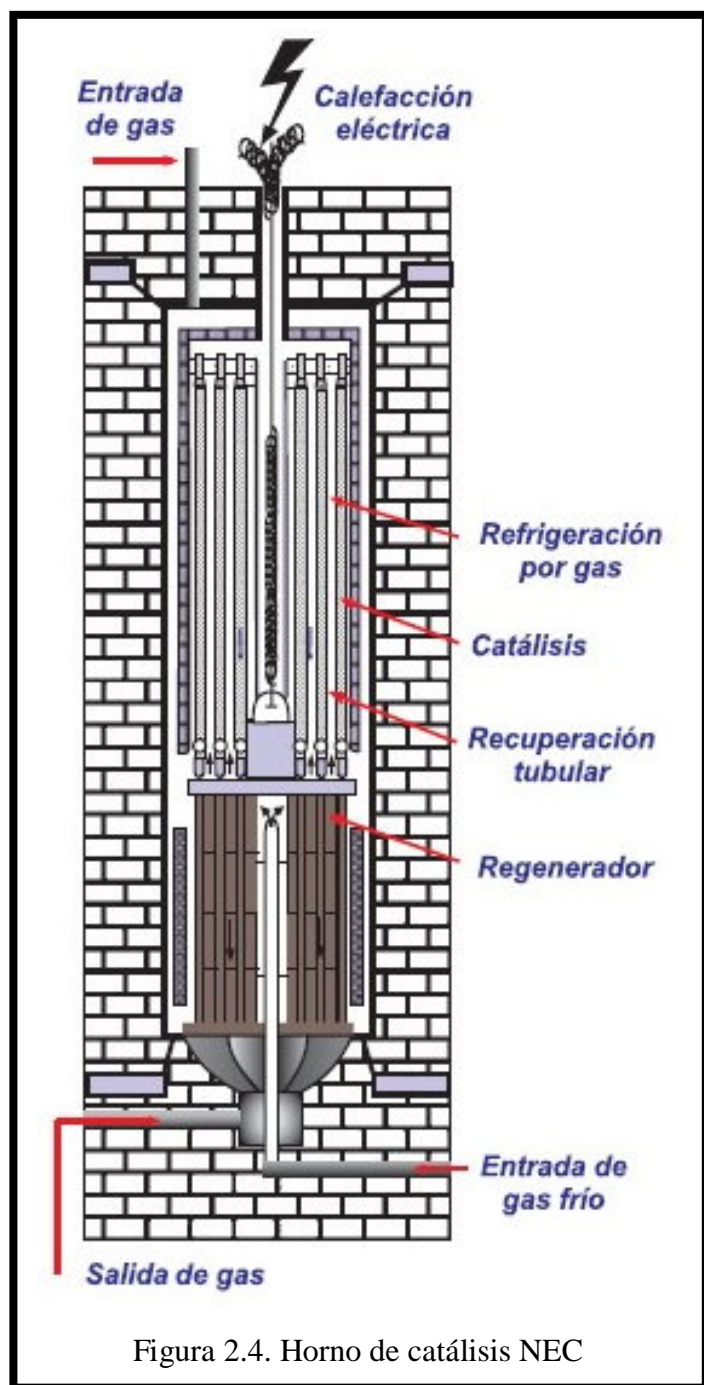


Figura 2.4. Horno de catálisis NEC

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.

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

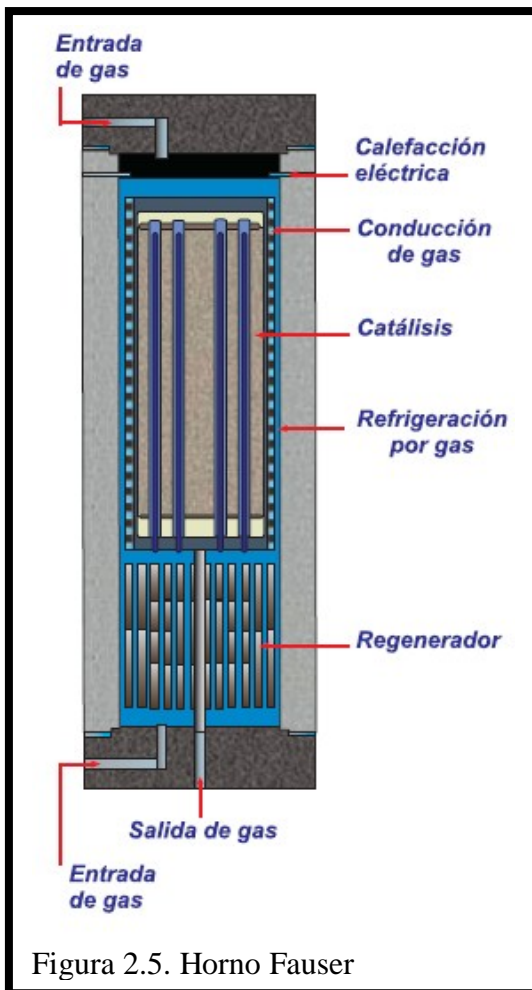


Figura 2.5. Horno Fauser

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  $H_2$  y el  $N_2$  el hierro se vuelve quebradizo debido a procesos de descarburación 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 cromo-níquel (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  $NH_3$  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

### ¿Sabía Ud. que...

En 2003, UHDE comenzó a construir para la Saudi Arabian Fertilizer Company (SAFCO IV) en Al Jubail, Arabia Saudita, la planta de amoníaco más grande del mundo? Desde el 2006 opera en régimen, produciendo inicialmente 3300 toneladas de  $NH_3$  por día. La planta ha sido ampliada y en este año (2017) se estima que la producción superará las 6300 toneladas diarias con una meta de superar las 2,3 millones de toneladas anuales.

Esta planta, además del aire y el vapor de agua como materias primas y por la abundancia de su producción petrolera, obtiene hidrógeno a partir del gas natural y de otros hidrocarburos, produciendo un amoníaco con un mínimo de 99,8% de pureza, un máximo de 0,2% de vapor un máximo de 8 ppm de hidrocarburos y un máximo de 2,9 ppm de hierro (todas relaciones en peso).

El uso principal es la fabricación de urea. También se destina para la fabricación de caprolactama, acrilonitrilo, ácido nítrico, nitrato de amonio de grado explosivo y otros productos para la industrias de los colorantes, de la celulosa y papel, de la industria textil, detergentes y refrigerantes.

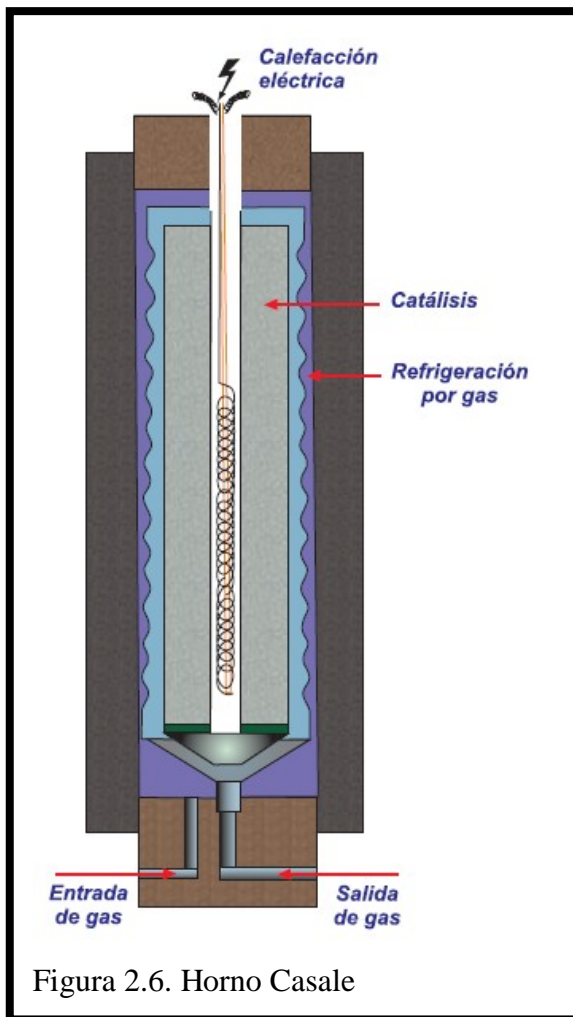


Figura 2.6. Horno Casale

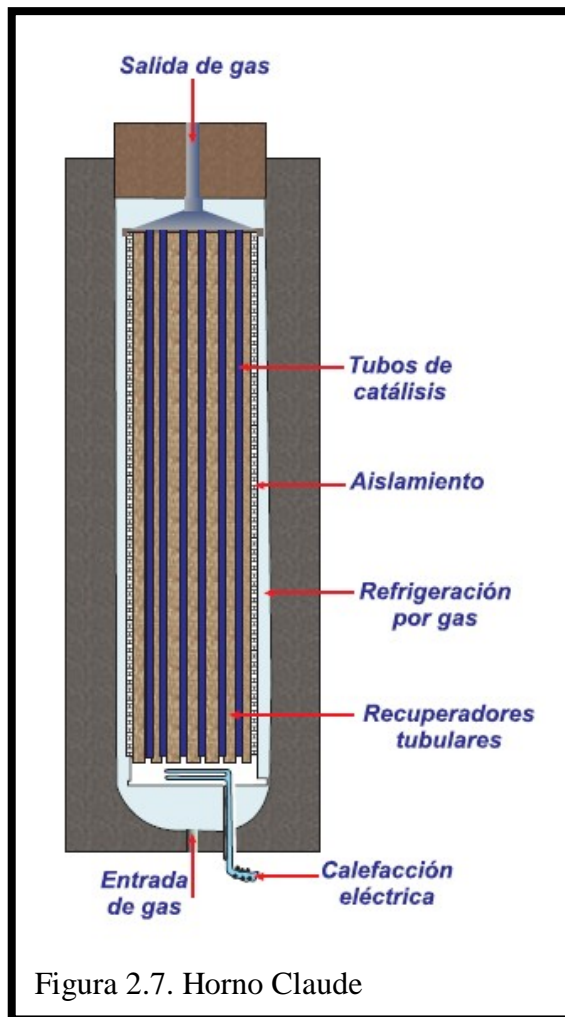


Figura 2.7. Horno Claude

### Búsqueda en Internet

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

<https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/fertilizer-plants/ammonia-plants-by-uhde/ammonia-plants-500mtpd/the-uhde-ammonia-processes/>

La European Fertilizer Manufacturers' Association (EFMA) suele publicar información acerca de prevención de la contaminación ambiental en la producción de fertilizantes y sus materias primas. Sobre el amoníaco, puede bajarse información de:

[http://www.ocinitrogen.com/Media%20Library/Ammonia%20process%20-%20BAT%20Production%20of%20ammonia%20\(2000\)%20-%20Brochure.pdf](http://www.ocinitrogen.com/Media%20Library/Ammonia%20process%20-%20BAT%20Production%20of%20ammonia%20(2000)%20-%20Brochure.pdf)

Sobre la tecnología Casale para la producción de amoníaco, puede consultarse en

[http://www.casale.ch/images/casalegroup/events/paper\\_archive/ammonia/2002/npc\\_int\\_plants\\_ammonia\\_and\\_urea\\_conference\\_tehran\\_iran\\_2002\\_advanced\\_ammonia\\_technologies.pdf](http://www.casale.ch/images/casalegroup/events/paper_archive/ammonia/2002/npc_int_plants_ammonia_and_urea_conference_tehran_iran_2002_advanced_ammonia_technologies.pdf)

### 2.3.4. Producción mundial

La producción mundial de amoníaco del año 2016 fue de 140 millones de toneladas. La producción por países se muestra en la tabla 2.d.

Alemania	2.500
Arabia Saudita	4.100
Argelia	1.000
Australia	1.300
Belarus	1.100
Canadá	4.000
China	46.000
Egipto	2.200
Estados Unidos	9.800
Francia	2.600
Holanda	1.800
India	11.000
Indonesia	5.000
Irán	2.500
Malasia	1.000
México	1.100
Omán	1.700
Pakistán	2.700
Polonia	2.100
Qatar	3.000
Reino Unido	1.100
Rusia	12.000
Trinidad & Tobago	4.700
Ucrania	2.400
Uzbekistan	1.200
Venezuela	1.000
Otros países	13.000
Total Mundial	140.000

Tabla 2.d. Producción mundial de amoníaco del año 2016 en miles de toneladas de nitrógeno. Fuente U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017.

La República Argentina tiene una capacidad instalada de 800.000 toneladas anuales. El principal productor es Profertil S.A., una empresa formada por 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 producción anual es 790.000 toneladas de amoníaco, la mayor parte de las cuales

se emplean para producir 1.320.000 toneladas anuales 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.

## 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 2500 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.

## 2.5. 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.

## 2.6 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.

### 2.6.1. 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.

Jabir ibn Hayyan (c.721 – c.815), más conocido en Europa como Geber, escribió en su libro "El arcón de la Sabiduría", la receta más antigua que se conoce para preparar ácido nítrico, Durante la Edad media, los alquimistas lo llamaron *acqua fortis* — con ese nombre aparece en el *Tratado de la piedra filosófica* de Santo Tomás — o como *espíritu del nitro*.

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  $2 HNO_3$ ) 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 °C. Mediante este método, por cada kilogramo de nitrógeno en forma de  $\text{HNO}_3$  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 °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 °C a la radiación emitida por el  $^{235}\text{U}$ , obteniéndose mezclas que contienen 5 – 15% de NO. Un mol de  $^{235}\text{U}$  puede producir NO suficiente como para obtener hasta 250 toneladas de  $\text{HNO}_3$ . 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 tec-



nologías 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%

### 2.6.2. Propiedades del HNO<sub>3</sub>

Es un líquido de olor acre prácticamente incoloro, que por exposición a la luz se descompone formando NO<sub>2</sub>, el que le comunica el color amarillo pardo. 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<sup>14</sup>.

En la Tabla 2.e se dan algunos valores de las propiedades del ácido nítrico.

Número CAS	7697-37-2
Masa molar	63,0 <i>uma</i>
Punto de fusión	- 41 °C
Punto de ebullición	121 °C
Apariencia en condiciones ambientales	Líquido incoloro
Presión de vapor a 20 °C	6,4 <i>kPa</i>
Viscosidad a 20 °C	2 <i>cp</i>
Densidad a 20 °C	1,41 <i>g/cm<sup>3</sup></i>
Densidad a 20 °C (60%)	1,367 <i>g/cm<sup>3</sup></i>
CMP	2 <i>ppm</i>
CMP - CPT	4 <i>ppm</i>

Tabla 2.e. Algunas propiedades del ácido nítrico

<sup>14</sup> En la página 144 del Volumen 2 de su libro Tratado completo de química teórica y práctica, Busseuil & Co. Nantes (1830), Louis Jacques Thenard escribió: El ácido nítrico en su mayor grado de concentración es líquido, blanco, oloroso, de mucho sabor y corrosivo. ¿Lo habrá degustado?

### Actividades

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  $\text{NaOH}$  observándose que cuando el medio se neutraliza, la mancha se torna de coloración anaranjada.

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

Se puede considerar que la producción industrial se realiza en 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:

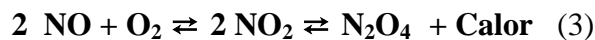


Las etapas antes mencionadas son:

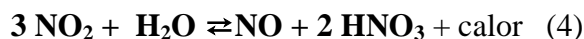
- Combustión del amoníaco en aire a alta temperatura en presencia de un catalizador de platino - rodio



- 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 una 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.

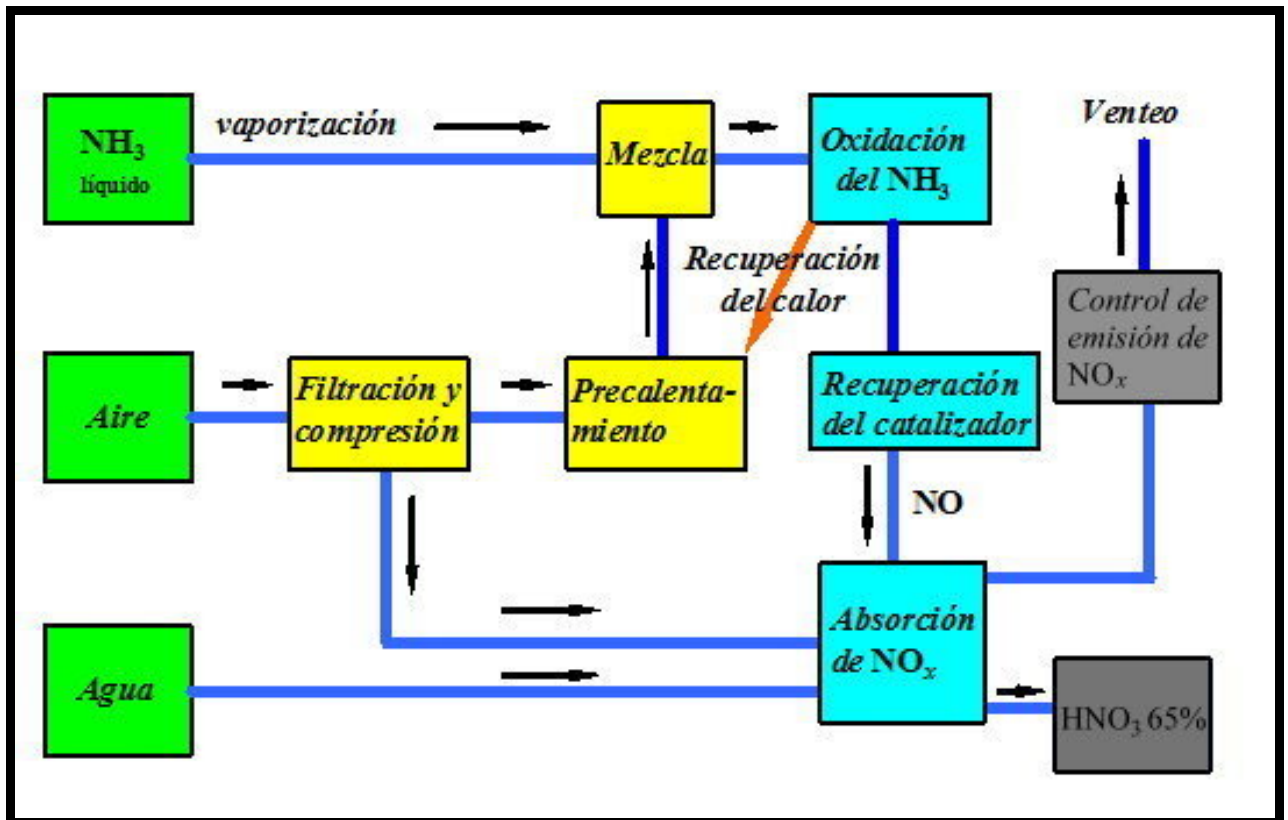


Figura 2.8. Diagrama de flujo de la obtención de ácido nítrico a partir de amoníaco

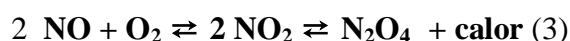
El aire se comprime, filtra y precalienta al pasar por un intercambiador de calor. La Figura 2.8. muestra un diagrama de flujo del proceso. El aire se mezcla con amoníaco anhidro, previamente vaporizado y pasa al convertidor. Dado que cuando la concentración de amoníaco supera el 12% la mezcla puede 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  $\text{NO}$  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 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  $\text{NO}$ , mientras que las temperaturas más bajas pueden dar como productos  $\text{N}_2$  y el  $\text{N}_2\text{O}$ . 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  $\text{NH}_3$  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.

### 2.6.3.1. 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  $113 \text{ kJ/mol}$



Esta es la etapa lenta del proceso y es altamente dependiente de las condiciones de presión y temperatura<sup>15</sup>. Las temperaturas bajas, menores a  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ , y presiones de hasta  $800 \text{ kPa}$  (aprox  $8 \text{ atm}$ ) aseguran la máxima producción de  $\text{NO}_2$  y el menor tiempo de reacción. Temperaturas mucho más bajas y presiones mucho mayores llevan la reacción hacia la producción de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , lo que previene la reacción inversa, es decir, la disociación a  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$

### 2.6.3.2. Absorción del $\text{NO}_2$

La etapa final para producir ácido nítrico “weak” comprende la absorción del  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  en agua para producir  $\text{HNO}_3$ . (Cuando el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se absorbe, libera  $\text{NO}$  gaseoso). La reacción de absorción del  $\text{NO}_2$  ocurre en tres etapas

- (1) la oxidación del  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  en fase gaseosa
- (2) la difusión física de los óxidos en la fase líquida

---

<sup>15</sup> Esta es la etapa determinante de la velocidad, lo que hace que la reacción global sea de orden 3.

- (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 cribadas. 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  $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $\text{NO}_2$ . 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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{NO}$  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.

### 2.6.3.3. Proceso a presión simple.

Los procesos a presión simple operan a la misma presión para la oxidación del amoníaco y la absorción del  $\text{NO}_2$ . 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  $\text{NO}$ , 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 2.9.

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. La presión se regula 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.)

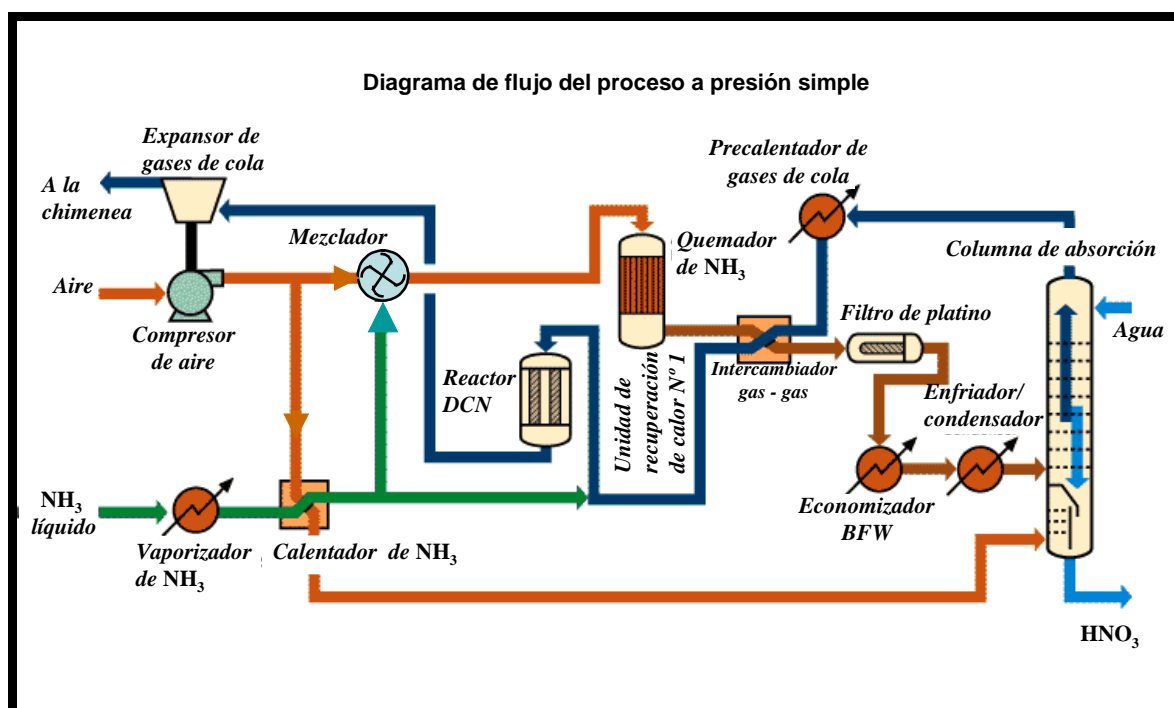


Figura 2.9. Esquema de la obtención de  $\text{HNO}_3$  "weak" según la Enviro-Chem Technology de Monsanto

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 NO y H<sub>2</sub>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.

#### **2.6.3.3.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

#### **2.6.3.3.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 NO<sub>x</sub>. 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 NO<sub>x</sub> (DCN) donde se mezcla con NH<sub>3</sub>. La acción de los catalizadores logra la destrucción selectiva del NO<sub>x</sub> por formación de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El flujo de NH<sub>3</sub> es regulado en función la concentración de NO<sub>x</sub> de salida para evitar el escape de NH<sub>3</sub>. 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 NO<sub>x</sub> 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.

#### 2.6.3.4. 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 2.10. muestra un diagrama de este tipo de procesos.

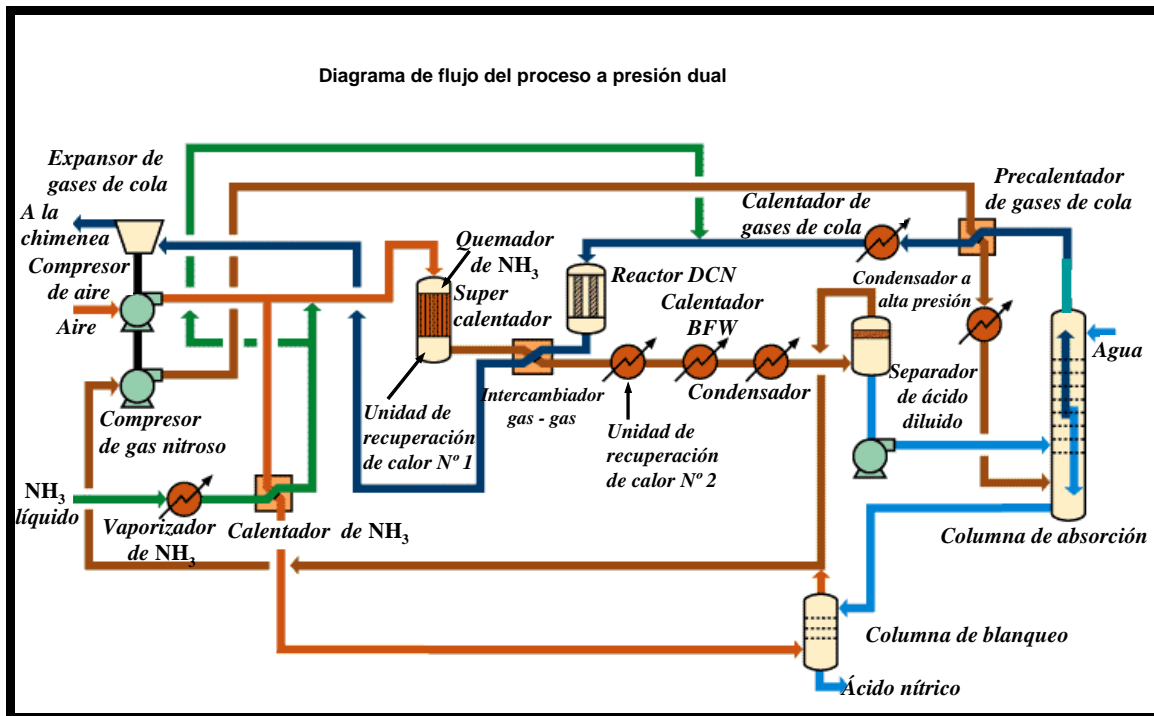


Figura 2.10. Esquema de la obtención de  $\text{HNO}_3$  “weak” mediante un proceso a presión dual según la Enviro-Chem Technology de Monsanto.

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 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



ción. 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  $\text{NO}_x$ . 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  $\text{NO}_x$  (DCN) donde se mezcla con  $\text{NH}_3$ . Mediante catalizadores específicos se logra que los gases nitrosos reaccionen con el amoníaco y formen  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Un sistema de control de la concentración de  $\text{NO}_x$  en los gases de salida regula la entrada del amoníaco al DCN evitando que un exceso de  $\text{NH}_3$  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  $\text{NO}_x$  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.

### Búsqueda en Internet

Para mayor información técnica acerca de los procesos a presión dual, puede consultarse la página de Krupp – Uhde: [www.cheresources.com/azeotrop.pdf](http://www.cheresources.com/azeotrop.pdf)

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

Consumos específicos para varios diseños de plantas				
		Alta&Alta	Media&Media	Media&Alta
Presión operativa	Bar	11	9	4.5/12
Run Time típico	Días	70	120	210
Consumo de NH <sub>3</sub> (1)	ton/ton	0.291	0.285	0.279
Consumo de Platino (2)	mg/ton	50	35	30
Consumo de energía (3)	Kw-hr /ton	1	2	2
Salida de vapor a alta presión (4)	ton/ton	0.51	0.60	0.54
Entrada de vapor a baja presión (5)	ton/ton	.27	.21	-0.06
Agua de enfriamiento (6)	m <sup>3</sup> /ton	130	120	110

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 NO<sub>x</sub> 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 kg/cm<sup>2</sup> g y 400° C. (5) Vapor saturado a 3.5 kg/cm<sup>2</sup> g. (6) Para un aumento de temperatura de 11° C y una tolerancia en la caída de presión de 2.5 kg/cm<sup>2</sup>.

Tabla 2.f. Cuadro comparativo de los consumos según las presiones a que operan las plantas.

#### 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 °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 2.11.

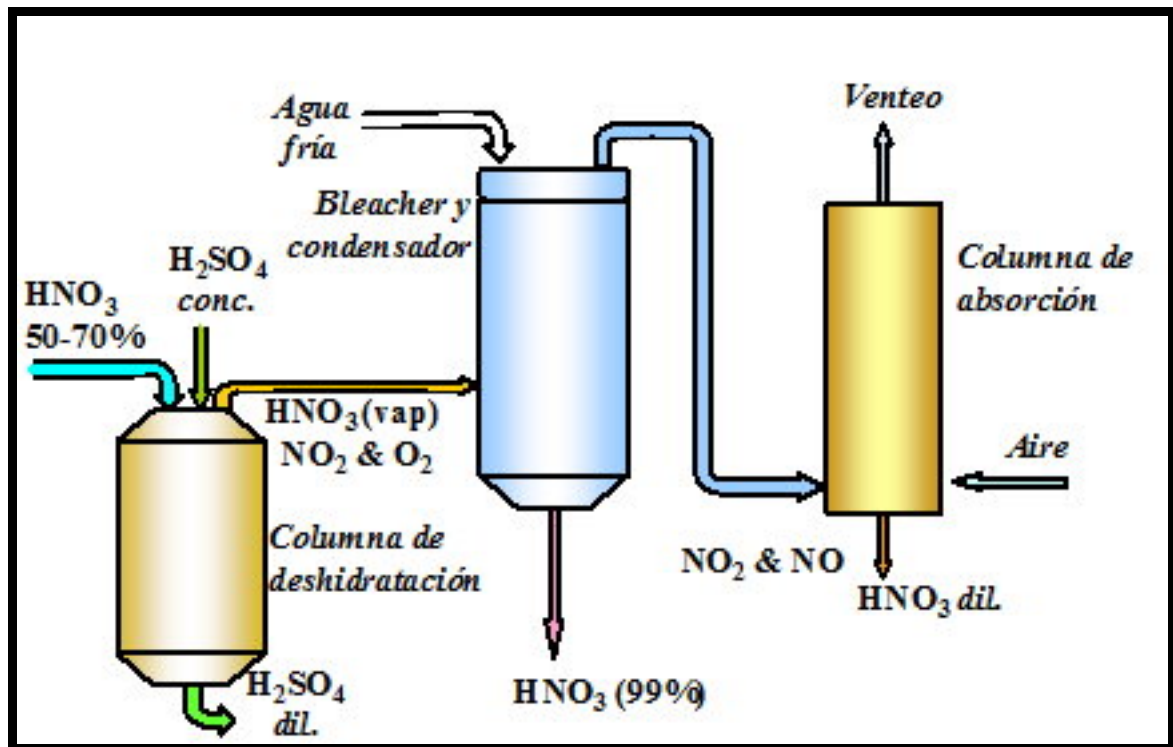


Figura 2.11. Esquema del proceso de concentración de ácido nítrico

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.

#### 2.6.6. 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.

### 2.6.7. 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.

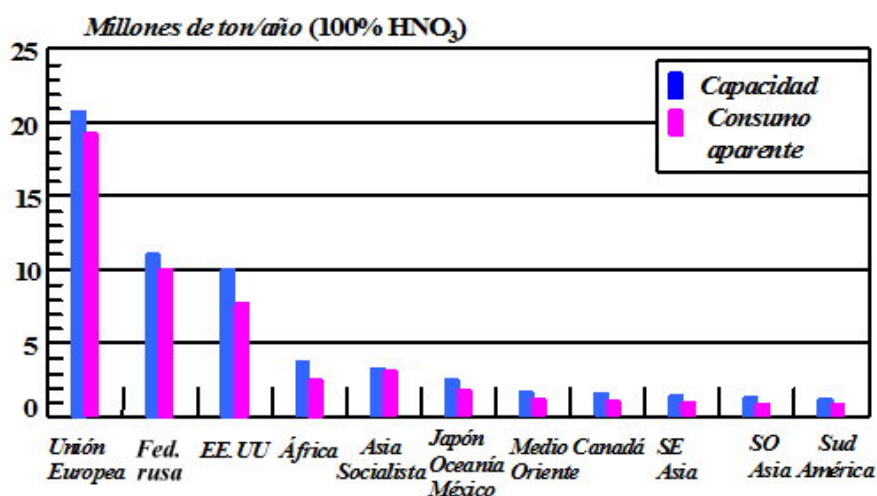


Figura 2.12. Estimación de la capacidad instalada y consumo aparente de ácido nítrico (año 2015)

La ex Unión Soviética y los Estados Unidos concentran más del 70% de la producción y el consumo mundial. El gráfico de la Figura 2.13 refleja las estimaciones de capacidad instalada y consumo de ácido nítrico de los principales productores durante el 2004.

La producción y el consumo de  $\text{HNO}_3$  vienen decayendo desde mediados de la década de 1990 debido, principalmente, al reemplazo del nitrato de amonio por urea en la fertilización agrícola. La producción correspondiente al año 2015 fue de unas 60 millones de toneladas. Los principales productores fueron los países de la Unión Europea, seguidos por la Federación rusa y Estados Unidos.

### Actividades

La Dirección General de Fabricaciones Militares instaló hace poco en Río Tercero (Pcia. de Córdoba) tiene una planta de ácido nítrico con capacidad de 39.000 ton/año y un nuevo reforming de gas natural integrado con su planta de amoníaco existente (12.000 ton/año). De ser posible, sería instructivo conseguir una visita guiada a esa planta. La dirección postal es D.G.F.M. RIO TERCERO - (5850) - CORDOBA Fax: (03571) 42-1516

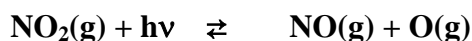
### 2.6.8. El ácido nítrico y la contaminación ambiental

Las plantas de ácido nítrico son responsables de la emisión de contaminantes que generan contaminación ambiental. Los gases que se ventean en esas plantas contienen pequeñas proporciones de  $\text{NO}_x$ . Esos gases, son componentes del smog atmosférico. El término smog 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 smog, 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 smog fotoquímico, debido a que los procesos fotoquímicos juegan un papel importante en su formación.

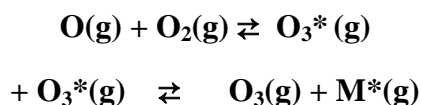
En el aire, el NO se oxida rápidamente en dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ :



La fotodisociación del  $\text{NO}_2$  es NO y O requiere  $304 \text{ kJ/mol}$ , lo cuál corresponde a un fotón de longitud de onda de  $393 \text{ nm}$ . Por consiguiente, con la luz del Sol el  $\text{NO}_2$  sufre una disociación a NO y O:



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



donde el signo \* representa a un estado atómico excitado y M es la molécula con la cual interactúa la molécula de ozono excitada para desactivarse.

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  $\text{NO}_x$ . 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  $\text{NO}_x$ . 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 redactar 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  $\text{NO}_x$ . Esos sistemas reducen entre un 85 y un 95% la emisión de esos gases. Aún con esas instalaciones, la emisión de  $\text{NO}_x$  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.

### Actividades

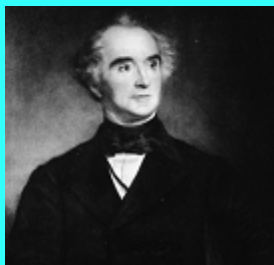
En el aula, el efecto de la lluvia ácida puede simularse colocando una tiza blanca en un tubo de ensayos que contiene 2 ó 3 ml solución diluida de  $\text{HNO}_3$ . y observando la acción corrosiva del ácido. Si los alumnos carecen de experiencia en el laboratorio, para evitar accidentes por contacto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



### III FERTILIZANTES

#### 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 estuvo aplicando desde las civilizaciones sumerias y caldeas. Pero fue recién en el siglo XIX que la acción de los fertilizantes fue estudiada científicamente, tanto por Justus von Liebig en Alemania como 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), estudió en Francia con Gay-Lussac y, a los 21 años, fue nombrado Profesor de Química en la Universidad de Giessen. Si bien se especializaba en la Química Orgánica, a partir de 1840 se dedicó a la Química Agrícola, disciplina a la cual muchos lo consideran el fundador. En Giessen estableció un laboratorio donde desarrolló un instrumental de avanzada para el análisis de sustancias inorgánicas y orgánicas. También se dedicó al estudio de las proteínas animales lo que lo llevó a escribir su “Química Animal” en 1842. Sus teorías acerca de que la ingesta de proteínas era imprescindible para recuperar la energía gastada en el ejercicio muscular lo llevó a prestar su nombre para dos productos comerciales: un alimento infantil que supuestamente reemplazaba a la leche materna, y un extracto de carne, que se consume hasta hoy en día como suplemento proteico.

Es así que en 1840 enunció 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 recur-



sos 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

### 3.2. Los nutrientes de los vegetales

La Tabla 3.a. muestra los 16 elementos que los vegetales deber incorporar para un buen desarrollo estructural y fisiológico. Tres de ellos(C, H y O) que las plantas toman del aire y del agua son considerados "constituyentes masivos" y, salvo sequías extremas nunca son elementos limitantes en el sentido de la ley de Liebig. Entre los demás, que deben estar en el suelo, se encuentran varios de los que se necesitan porcentajes importantes, aunque pequeñas y se los llama “macronutrientes” y otros de los que sólo se requieren cantidades mínimas. Estos últimos son llamados “oligoelementos” o “micronutrientes”. Dado el interés industrial del presente trabajo, solo se desarrollarán algunos fertilizantes que aportan como nutrientes N, P y K.

El término “nutriente esencial se aplica a todo elemento químico que:

- Es necesario para que la planta complete su ciclo vital

- Cumpla una función que no pueda ser reemplazada por otro elemento.

En cantidades relativamente grandes		En cantidades pequeñas		
Del aire como CO <sub>2</sub> , o del agua del suelo	De los sólidos del suelo	De los sólidos del suelo		
	Concentración promedio (% m/m)	Concentración promedio (mg/kg)	pro-	
Carbono	Nitrógeno	1,5	Cloro	100
Hidrógeno	Potasio	1,0	Hierro	100
Oxígeno	Calcio	0,5	Manganeso	50
	Magnesio	0,2	Cinc	20
	Fósforo	0,2	Boro	20
	Azufre	0,1	Cobre	6
			Molibdeno	0,1

Tabla 3.a. Elementos químicos esenciales para las plantas<sup>16</sup> Tomado de **Marschner, H., (1995)** *Mineral Nutrition of Higher Plants*, Academic Press.

Los elementos son esenciales para la planta en tanto están o directamente involucrados en el metabolismo, por ejemplo, integrando algún constituyente esencial de vegetal (como puede ser el nitrógeno de los aminoácidos proteicos) o como indispensables para la producción de una etapa metabólica (como el manganeso que actúa como cofactor en algunas reacciones enzimáticas)

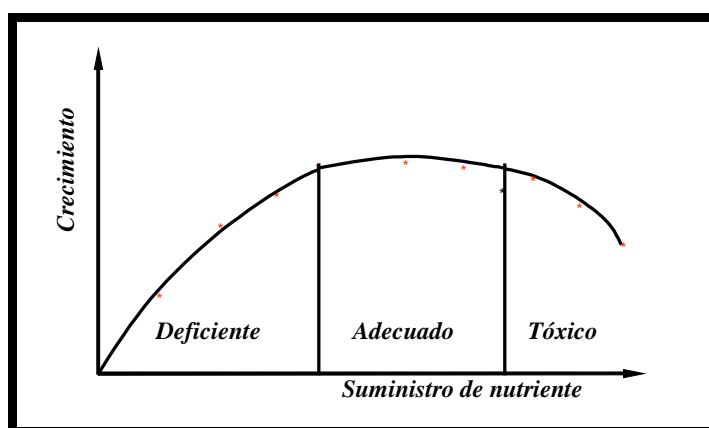


Figura. 3.1. Respuesta del crecimiento de una planta al suministro de nutriente

Algunos elementos se llaman “nutrientes benéficos”. Estos no son esenciales y que las plantas pueden completar su ciclo sin ellos. Un ejemplo es el silicio, que estimula el crecimiento de algunas especies (pero no todas). No todos los elementos son esenciales o beneficiosos para el crecimiento

<sup>16</sup> Las concentraciones pueden variar dependiendo de la especie vegetal y las condiciones ambientales. Por lo que no deben usarse como estándares para los ensayos.

vegetal. Así, el aluminio puede ser altamente tóxico en suelos ácidos y el sodio puede ser tóxico si su concentración es elevada (como es el caso de la irrigación con agua salada)

El desarrollo de una planta puede ser afectado tanto por una deficiencia en un nutriente como por su exceso. La Figura 3.1. muestra una curva característica que da el crecimiento en función del suministro de nutriente.

### 3.3. El suelo

El suelo es una delgada capa de material sólido que recubre la superficie de la Tierra. Desde el punto de vista científico, constituye el objeto de estudio de la Edafología. Una de las definiciones que emplea la Edafología sobre el suelo es:

*"Ente natural organizado e independiente, cuyos constituyentes, propiedades y génesis son el resultado de la actuación de una serie de factores activos (clima, organismos, relieve y tiempo) sobre un material pasivo (la roca madre)".*

De acuerdo con su profundidad se distinguen tres capas del suelo:

1. **Horizonte A:** Constituye la capa superior del suelo hasta una profundidad de unos pocos centímetros. Contiene la mayor parte de la materia orgánica del suelo y es donde tiene lugar la actividad biológica. El horizonte A de un suelo se denomina, también, nivel de lixiviación, de eluviación<sup>17</sup> o lavado, porque es el que resulta empobrecido como resultado de este proceso.
2. **Horizonte B o Subsuelo:** Esta situada debajo del horizonte A y recibe material orgánico y mineral disuelto de dicho horizonte. También se lo denomina "nivel de iluviación<sup>18</sup>" o acumulación, porque en él se produce el depósito de las sales procedentes del lavado del nivel superior
3. **Horizonte C:** Es el más profundo y esta formado por material rocoso que ha sufrido alguna transformación física o química de las rocas originales.

Hoy en día se suelen agregar otros horizontes a los ya indicados:

**Horizonte 0.** Es aquella capa superior del suelo dominada por materia orgánica. En él, material mineral constituye una fracción muy pequeña (menos del 5% en peso). Es ligeramente más oscuro que las capas subyacentes.

---

<sup>17</sup> Eluviación: arrastre hacia debajo de las sustancias solubles o coloidales del suelo por agua de infiltración.

<sup>18</sup> Iluviación: proceso de arrastre en profundidad de partículas tamaño arcilla (suspensión) o de otros constituyentes del suelo

Horizonte D. Es el horizonte más profundo y está formado por roca sin alteración física o química alguna. De acuerdo con la definición dada más arriba no sería parte del suelo ya que es roca madre sin transformación alguna.

**Horizonte E.** Es un suelo mineral superficial que ha perdido silicatos, hierro, aluminio o arcilla dejando una concentración muy elevada de arena y limo sin estructura remanente de la roca madre. Su color es mucho más claro que el horizonte A y su textura más arenosa que dicho horizonte.

**Horizonte W.** Es una capa de agua líquida (W) o de hielo permanentemente congelado (Wf) dentro del suelo.

Algunos edafólogos distinguen horizontes mixtos (AE, AB, BE, etc.) según la capa presente propiedades de dos horizontes)

### 3.3.1 Las fases del suelo

Los suelos están constituidos por tres fases: sólida, líquida y gaseosa.

Cuantitativamente en un suelo normal la fracción mineral representa de un 45-49% de su volumen. La materia orgánica suele estar presente en porcentajes variables pero pequeños.

### 3.3.2. Composición y constitución de los minerales del suelo.

El grupo más importante de los minerales del suelo es el de los silicatos. Todos los silicatos están constituidos por una unidad estructural común, el anión silicato ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>. El silicio está situado en el centro del tetraedro de coordinación y con los 4 átomos de oxígeno situados en los vértices. Compensando las cargas negativas se encuentran diversos cationes interactuando con los átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno de una disposición tetraédrica pueden formar enlaces covalentes con los de silicio de otra disposición tetraédrica. De acuerdo con el número de vértices de tetraedros compartidos — que pueden ser 0, 1, 2, 3, y 4 — se originan los grandes grupos de silicatos. Una representación de estos agrupamientos se muestra en la Tabla 3.b.

Nº de átomos de oxígeno compartidos por cada tetraedro	Tipo de agrupamiento de los tetraedros	Nombre del gran grupo de silicato
0	aislados	Nesosilicatos

1	parejas	Sorosilicatos
2	anillos	Ciclosilicatos
2 y 3	cadena	Inosilicatos
3	planos	Filosilicatos
4	tridimensional	Tectosilicatos

Tabla 3.b. Los grandes grupos de silicatos

Dentro de cada gran grupo de silicatos se forman los diferentes minerales de acuerdo con los cationes que estén unidos a los otros átomos de oxígeno.

### 3.3.3. Estabilidad de los minerales del suelo

La estabilidad se define como la resistencia que opone el mineral a toda modificación en su composición química o de su estructura cristalina. Por tanto a mayor estabilidad menor será la alteración.

La estabilidad depende de numerosos factores. Algunos se deben al propio mineral mientras que otros están determinados por las características del medio en que se encuentran. En medios muy agresivos es frecuente encontrar sólo minerales muy estables, mientras que en otros suelos se pueden encontrar minerales inestables.

Las alteraciones debidas a la composición dependen de que el mineral contenga iones más o menos solubles y de cómo se comporten frente a la oxidación y la hidrólisis.

La estabilidad disminuye en aquellos minerales cuya estructura es más o menos abierta y aumenta si los empaquetamientos son densos y compactos. La fuerza del enlace entre las partículas del mineral también es un factor importante. La estabilidad disminuye con la superficie específica. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas de un mineral tanto más sensible es a las alteraciones.

La exfoliación (facilidad que tiene un mineral de fracturarse de un modo regular) y la fragilidad (facilidad de fractura de una manera desordenada) y las inclusiones son también factores que disminuyen la estabilidad.

Entre los factores ambientales que afectan la estabilidad podemos mencionar:

La temperatura del suelo (cuyo incremento aumenta la velocidad de alteración)

La humedad, que favorece la hidrólisis

El drenaje, que regula el tiempo de contacto del agua con partículas del suelo y la concentración de las sales disueltas.

La acidez o alcalinidad. Los valores extremos de la escala del pH potencian la alteración.

El potencial redox. Según el ambiente que predomine, oxidante o reductor, los minerales que contengan formas reducidas u oxidantes podrán o no alterarse.

El factor biótico. Los organismos (principalmente microorganismos y raíces de las plantas) atacan a los minerales de los que extraen nutrientes.

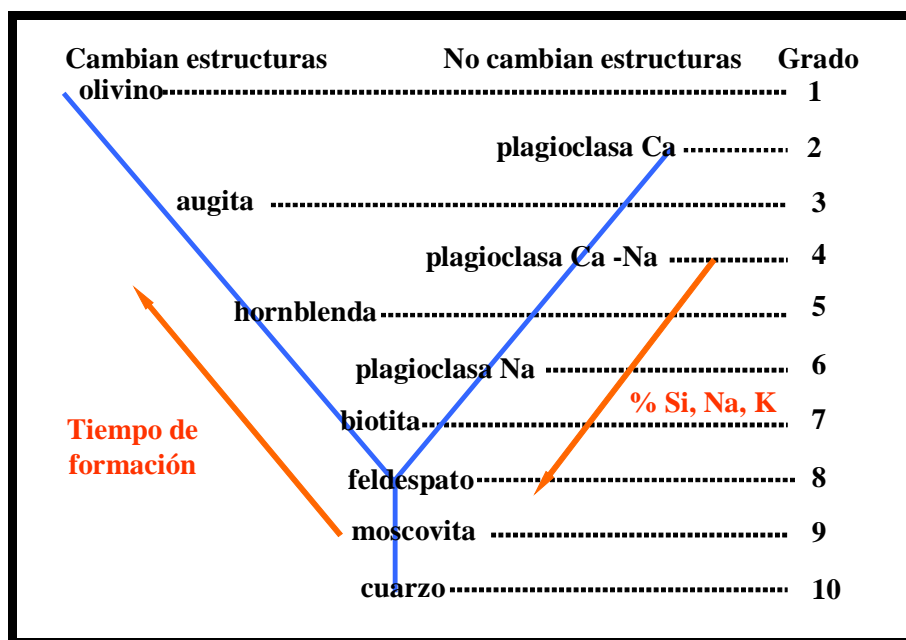


Figura 3.2. Escala de Goldich

Se han propuesto varias formas de evaluar la estabilidad de los minerales. Entre ellas podemos mencionar la escala de Goldich, quien estudiando la mineralogía de numerosas rocas de muy distinta naturaleza y los suelos a partir de ellas desarrollados estableció una escala de 10 grados. (Figura 3.2)

Reiche propuso un índice potencial de alteración sobre la base de la composición química de los minerales. Este índice viene expresado por la razón del porcentaje molar de alcalinos y alcalinotérreos menos el agua estructural y el total de iones presentes sin tener en cuenta ahora el agua.

$$I_{Reiche} = \frac{\text{moles}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} - \text{H}_2\text{O})}{\text{moles}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Keller propuso utilizar como parámetro de la estabilidad química de los minerales sus energías libres estándar de formación.

### 3.3.4. Especies mineralógicas

De manera similar a lo que ocurre con las rocas, en el suelo se encuentra una gran variedad de minerales, aunque las posibilidades de su existencia están reguladas por su estabilidad en el medio edáfico.

En los suelos hay minerales muy estables que provienen sin transformarse de la roca madre. Se les conoce como minerales primarios, siendo el más común el cuarzo. Otros minerales se transforman durante la edafización. Se los conoce como minerales secundarios.

Las diferencias en estabilidad es la responsable de que la mineralogía de que las fracciones gruesas (arenas) y la de las finas (arcillas) sea distinta. Las arenas constituyen una fracción muy estable (los granos de las arenas tienen baja superficie específica) y en ellas predominan los granos heredados, más o menos transformados. Las arcillas se caracterizan por su gran superficie específica están constituidas por minerales que no guardan relación genética alguna con los que existían en la roca madre (minerales neoformados)

### 3.3.5. Constituyentes orgánicos.

Son un conjunto complejo de sustancias formadas por restos vegetales y organismos que están sometidos a un constante proceso de transformación y descomposición. Normalmente se presenta en cantidades muy inferiores a la fracción mineral, no obstante su papel es tan importante o más para la evolución y propiedades de los suelos

Se suelen distinguir dos grupos.

- **Grupo de materiales vivientes.**

Microbiota: microorganismos: algas, bacterias, hongos, protozoos...

Mesobiota: nematodos, gusanos...

Macrobiota: raíces vegetales, lombrices...

Representa un grupo enormemente diverso, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo. Valores usuales son de 10.000 a 10.000.000 de organismos por gramo de suelo para la microflora y de 1.000 a 100.000 para la microfauna.

- **Grupo de materiales no vivientes.**

Está constituido por restos orgánicos frescos (tejidos vegetales y animales), productos excretados por los organismos, productos de descomposición y compuestos de síntesis.

Dentro de este grupo se encuentra el *humus*. Se define como materia orgánica transformada y alterada. Constituye un conjunto muy complejo de compuestos orgánicos coloidales de color oscuro sometidos a un constante proceso de transformación llamado humificación. Dentro de él se definen un grupo de sustancias llamadas sustancias húmicas.

La transformación de la materia orgánica puede llegar a una degradación tal que da lugar a productos inorgánicos sencillos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. En este caso, se habla del proceso de mineralización.

Dependiendo de las características del suelo y de la naturaleza de los restos vegetales aportados dominará la humificación o la mineralización aunque siempre se dan los dos procesos con mayor o menor intensidad.

La humificación es responsable de la acumulación de la materia orgánica en el suelo mientras que la mineralización conduce a su destrucción.

En la transformación de los restos orgánicos se pueden diferenciar tres etapas sucesivas.

i) Transformación química inicial, es una alteración que sufren los restos vegetales antes de caer al suelo. Las hojas son atacadas por los microorganismos, en el mismo árbol, y se producen importantes transformaciones en su composición y estructura. Se caracteriza por la pérdida de sustancias orgánicas y elementos minerales P, N, K, Na.

ii) Acumulación y destrucción mecánica. La hojarasca, ramas, tallos, etc., se acumulan sobre el suelo y se van destruyendo mecánicamente, fundamentalmente por la acción de los animales que reducen su tamaño, lo mezclan con la fracción mineral y lo preparan para la posterior etapa.

iii) Alteración química. En esta etapa se produce una intensa transformación de los materiales orgánicos y su mezcla e infiltración en el suelo. Los restos orgánicos en el suelo pierden rápidamente su estructura celular y se alteran a un material amorfo que va adquiriendo un color cada vez más negro, con una constitución y composición absolutamente distintas a los originales. Poco a poco los restos transformados se van disgregando, difuminándose en el suelo y finalmente se integran totalmente con la fracción mineral, formando parte íntima del plasma basal del suelo.

El papel de los microorganismos es decisivo para el desarrollo de estos procesos. Los microorganismos necesitan del carbono como fuente de energía (oxidán el carbono y lo devuelven a la atmósfera como  $\text{CO}_2$ ) y del nitrógeno para incorporarlo a su protoplasma y a ambos elementos los toman de los restos vegetales. En los restos vegetales el porcentaje de carbono es muy abundante, aproximadamente 58%. El nitrógeno es un elemento se encuentra en menor proporción, por ese elemento compiten las raíces de las plantas y los microorganismos.

La relación C/N, es un parámetro que evalúa la calidad de los restos orgánicos de los suelos. Cuando los restos orgánicos tienen una relación C/N de alrededor de 100 se dice que la razón es alta. Es el caso de las espículas de los pinos. Como contienen poco nitrógeno la actividad biológica es limitada. Se trata de una vegetación acidificante. Cuando la relación C/N vale 30 los restos contienen suficiente nitrógeno para soportar una intensa actividad microbiana. En este caso la vegetación se dice *mejorante*.

Cuando se incorporan los restos orgánicos al suelo se produce una intensa actividad microbiana, debido a la abundancia de materiales fácilmente atacables. Al ir quedando los restos más estables



que sólo pueden ser descompuestos por los organismos más agresivos disminuye la actividad. Al principio actúan hongos, después diversas bacterias y por último los actinomicetos.

Los restos orgánicos se transforman más rápidamente que la fracción mineral. El fin inexorable de todos los compuestos orgánicos del suelo es su mineralización, por tanto su destrucción. Pero muchos compuestos son lo suficientemente estables como para permanecer en cantidades suficientes en los suelos (su descomposición se compensa con los aportes). Los compuestos húmicos pueden tener una vida media de cientos a miles de años. La humificación, enormemente compleja, se desarrolla en tres fases fundamentales.

i) Degradación de las moléculas. Las macromoléculas de los restos orgánicos (celulosa, almidón, pectina, lignina, proteínas, etc.) se fragmentan a formas más sencillas, más cortas. Los polímeros se transforman en monómeros. A esta etapa se le llama despolimerización enzimática o humificación directa.

ii) Oxidación de los compuestos aromáticos con formación de quinonas.

iii) Condensación, polimerización y fijación de nitrógeno, formando aminoácidos y péptidos, para originar los ácidos húmicos. En esta fase los compuestos orgánicos sencillos formados en la etapa anterior se reorganizan, conservando sus estructuras orgánicas para dar nuevo polímeros más estables. Es la fase de polimerización biológica o humificación indirecta. Para que se desarrolle es imprescindible la actuación de las bacterias.

La existencia de factores limitantes (ausencia de agua, baja temperatura, acidez, carencia de nitrógeno, etc.) obstaculizará en gran medida la correcta evolución de los restos orgánicos.

Las sustancias húmicas constituyen grupos heterogéneos que no están definidos por una composición determinada (como sería lo ideal) sino que se establecen sobre la base a su comportamiento frente a determinados reactivos (según sean solubles o precipiten).

Según su morfología, los humus se clasifican en “MOR” (que tienen materia orgánica poco transformada), “MODER” en los que hay mayor transformación de la materia orgánica y “MULL” en los que la materia orgánica ha sufrido transformaciones importantes. Cuanto mayor es la transformación de la materia orgánica tanto más oscuro es el humus. (Figura 3.2.)

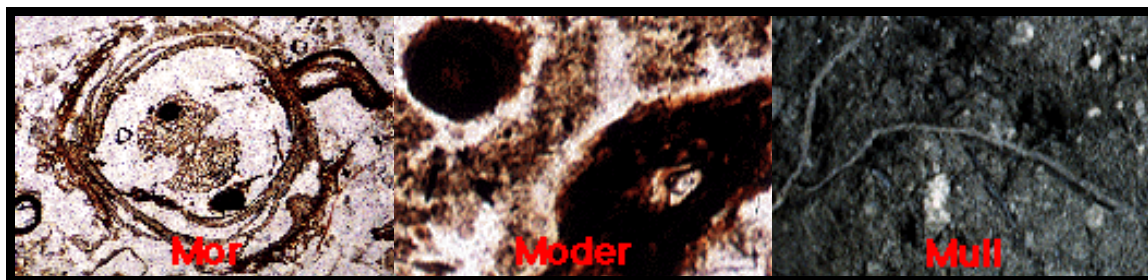


Figura 3.3. Diversos tipos de humus, Nótese el oscurecimiento a medida que aumenta la transformación de la materia orgánica

Es notable la facilidad con la que la materia orgánica tiende a unirse con la fracción mineral, en particular con los cationes, arcillas y óxidos de hierro y aluminio, formando complejos organominerales cuyas características se relacionan con la mayor parte de las propiedades físicas y fisicoquímicas de los suelos.

### 3.3.6. Propiedades físicas del humus.

- Confiere al suelo un determinado color oscuro
- Estructura. Da lugar a una buena estructura, estable. Las sustancias húmicas tienen un poder aglomerante, las cuales se unen a la fracción mineral y dan buenos flóculos en el suelo originando una estructura grumosa estable, de elevada porosidad, lo que implica que la permeabilidad del suelo sea mayor.
- Tiene una gran capacidad de retención de agua lo que facilita el asentamiento de la vegetación, dificultando la acción de los agentes erosivos
- La temperatura del suelo es mayor debido a que los colores oscuros absorben más radiaciones que los claros.
- Protege al suelo de la erosión. Los restos vegetales y animales depositados sobre la superficie del suelo lo protege de la erosión hídrica y eólica. Por otra parte, como ya hemos mencionado, el humus tiene un poder aglomerante y da agregados que protegen a sus partículas elementales de la erosión.
- Protege al suelo de la contaminación. La materia orgánica adsorbe plaguicidas y otros contaminantes y evita que estos percolen hacia los acuíferos.

### 3.3.7. Propiedades químicas y fisicoquímicas de las sustancias húmicas

Las sustancias húmicas tienen propiedades coloidales, debido a su tamaño y carga (retienen agua, hinchan, contraen, fijan soluciones en superficie, dispersan y flocculan).

La materia orgánica es por tanto una fase que reacciona con la solución del suelo y con las raíces.

- Capacidad de cambio. La materia orgánica fija iones de la solución del suelo, los cuales quedan débilmente retenidos, están en posición de cambio, evita por tanto que se produzcan pérdidas de nutrientes en el suelo.

La capacidad de cambio es de 3 a 5 veces superior a la de las arcillas, es por tanto una buena reserva de nutrientes.

- Influye en el pH. Produce compuestos orgánicos que tienden a acidificar el suelo.
- Influye en el estado de dispersión/floculación del suelo.
- Por su carácter ácido, es un agente de alteración. Descompone los minerales.

### 3.3.8. Cantidad y distribución de la materia orgánica en el suelo

Los contenidos son tan variables que se encuentran valores entre 0.5 y 10%.

Se concentra en el horizonte superficial y disminuye gradualmente con la profundidad (a excepción de determinados tipos de suelos, como *podsoles*<sup>19</sup>, *turbas* y *fluvisoles*<sup>20</sup>).

En los suelos de pradera el contenido en materia orgánica es mayor que en los de bosque y alcanza niveles más profundos

En la cantidad y calidad de la materia orgánica intervienen numerosos factores que dependen

- Del material orgánico original: cantidad, calidad, edad y tamaño de los restos.
- De las características del suelo: presencia de microorganismos, existencia de nutrientes, pH, aireación y minerales.
- De las características climáticas: humedad, temperatura y alternancias climáticas, fundamentalmente.

### 3.3.9. Constituyentes de las fases líquida del suelo

La fase líquida del suelo está constituida por soluciones acuosas de distintas especies. El agua procede de la atmósfera (lluvia, nieve, granizo, humedad atmosférica) y/o de otras fuentes como infiltraciones laterales, capas freáticas etc. ...

Las especies disueltas proceden de la alteración de los minerales y de la materia orgánica.

El agua ejerce importantes acciones, tanto para la formación del suelo (interviene decisivamente en la meteorización física y química, y translocación de sustancias) como desde el punto de la fertilidad. Su importancia es tal que la popular sentencia "Donde no hay agua, no hay vida" puede adaptarse y decir que "Donde no hay agua, no hay suelos".

La fase líquida circula a través del espacio poroso, queda retenida en los huecos del suelo y está en constante competencia con la fase gaseosa. Los cambios climáticos estacionales, y concretamente las precipitaciones atmosféricas, hacen variar los porcentajes de cada fase en cada momento.

---

<sup>19</sup> Podsoles: suelos que se encuentran en zonas húmedas y cálidas en las que han tenido lugar fenómenos de lixiviación.

<sup>20</sup> Fluvisoles: (del latín *fluvi*, río) se caracterizan por estar formados por materiales disgregados acarreados por el agua que no presentan estructura en terrones. Suelen presentar capas alternadas de arena, arcilla o grava arrastradas por inundaciones o crecidas.

### 3.3.10. La fase gaseosa del suelo

La fase gaseosa cambia fácilmente y es muy difícil de muestrear y estudiar. Sin embargo es una fase muy importante para la respiración de los organismos y responsable de las reacciones de oxidación. Se sitúa en los poros del suelo. En los poros las fases líquida y gaseosa están en mutua competencia, variando sus contenidos a lo largo del año. Un suelo en “capacidad máxima” (cuando todos los poros están saturados de agua) no contendrá fase gaseosa mientras que cuando el suelo se deseca presentará un porcentaje más elevado. En condiciones ideales la fase atmosférica representa un 25%, otro 25% para el agua y un 50% para la fase sólida. Se admite que un porcentaje de aire del 10% es insuficiente.

Se supone que la fase gaseosa de los suelos tiene una composición parecida a la del aire atmosférico, pero mucho más variable.

	Aire atmosférico %	Aire suelo %
Oxígeno	21	10 – 20
Nitrógeno	78	78,5 – 80
CO <sub>2</sub>	0,03	0,2 – 3
Vapor de agua	variable	hasta saturación

Tabla 3.c. Composiciones medias del aire en la atmósfera y en el suelo

Esta composición media del aire del suelo varía no solo con la profundidad sino con los cambios estacionales. En los períodos de mayor actividad biológica (primavera y otoño), hay menos O<sub>2</sub> y más CO<sub>2</sub>.

El aire del suelo muestra variaciones locales principalmente en los contenidos de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En el suelo hay menos O<sub>2</sub> que en el aire y más CO<sub>2</sub>. Esto se debe a que los procesos que tienen lugar en el suelo — respiración de las plantas, actividad de microorganismos, procesos de mineralización y procesos de oxidación — implican el consumo de O<sub>2</sub> y el desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

El aire del suelo está en continuo intercambio con el aire atmosférico y gracias a esta constante renovación la atmósfera del suelo permite que continúen los procesos de oxidación. Este movimiento puede realizarse por movimiento en masa o por difusión. El movimiento en masa se produce debido a variaciones de temperatura y de presión entre las distintas capas del suelo y entre este y la atmósfera. Estos gradientes hacen que entre y salga aire del suelo. El viento impulsa el aire dentro del suelo y succiona aire de la atmósfera. También la lluvia al penetrar dentro de los poros expulsa al aire del suelo. En el movimiento por difusión la superficie del suelo actúa como una membrana permeable que permite el paso de los gases. Se intercambian selectivamente los gases del suelo con los de la atmósfera para tratar de equilibrar su composición. Así, cuando en el suelo aumenta el CO<sub>2</sub>, se produce una difusión del CO<sub>2</sub> a la atmósfera y si en el suelo disminuye el O<sub>2</sub> se produce una difusión del O<sub>2</sub> de la atmósfera al suelo. Es el factor principal en los intercambios de gases entre el suelo y el aire exterior y, por tanto, el causante principal de la renovación de la atmósfera del suelo.

La difusión depende de cada tipo de gas y de la porosidad del suelo.

Los fluidos (gases o líquidos) tienden a difundirse de un medio a otro. Si a través de una superficie  $A$  se transfieren espontáneamente por difusión una cantidad  $dn$  de moles de fluido en un tiempo  $dt$  se define “flujo de difusión” mediante la expresión

$$\Phi = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$$

El flujo de difusión gas de un medio a otro es proporcional al gradiente de concentración y viene dado por la Ley de Fick:

$$\Phi = -D \frac{\partial c}{\partial y}$$

Donde  $\partial c/\partial y$  es el gradiente de concentración en la dirección en que se transfiere el fluido a través de la superficie  $A$ .  $D$  es un coeficiente de proporcionalidad llamado “coeficiente de difusión” El signo menos se debe a que el flujo ocurre desde el medio en el que la concentración es mayor al medio donde la concentración es menor.

### 3.3.11. Propiedades físicas y químicas del suelo

#### 3.3.11.1 Textura

El suelo está constituido por partículas de muy diferente tamaño. Conocer esta granulometría es esencial para cualquier estudio del suelo.

INTERNACIONAL						
Piedra	Grava	Arena gruesa	Arena fina	Limo	Arcilla	
20	2	0,2	0,02	0,002	<i>mm</i>	
USDA						
Piedra	Grava	Arenas			Limo	Arcilla
20					0,002	<i>mm</i>
		Muy gruesa	gruesa	media	Fina	Muy fina
	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05

Tabla 3.d. Escalas granulométricas de Atterberg (o Internacional) y de la USDA

Para clasificar a los constituyentes del suelo según su tamaño de partícula se han establecido muchas clasificaciones granulométricas. Básicamente todas aceptan los términos de grava, arena, limo y arcilla, pero difieren en los valores de los límites establecidos para definir cada clase. De to-

das estas escalas granulométricas, son la de Atterberg o Internacional (llamada así por haber sido aceptada por la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo) y la americana del USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos) las más ampliamente utilizadas. Ambas clasificaciones se reproducen en la Tabla 3.d.

El término textura se usa para representar la composición granulométrica del suelo. Cada término textural corresponde con una determinada composición cuantitativa de arena, limo y arcilla. Notemos que cuando se habla de textura se prescinde del contenido en gravas; sólo se refiere a la fracción del suelo que se conoce como “tierra fina”, cuyas partículas tienen un diámetro menor a 2 mm. Cuando los suelos tienen cantidades más o menos similares de arcillas, limos y arenas, se dice que son suelos de textura franca o suelos medianos. Un suelo que contiene más del 50% de arcilla se dice que tiene una textura arcillosa. Si contiene más del 60% de arena, se dice de textura arenosa. Los términos texturales se definen de una manera gráfica en un diagrama triangular que representa los valores de las tres fracciones. Las clases texturales se representan en la Figura 3.4.

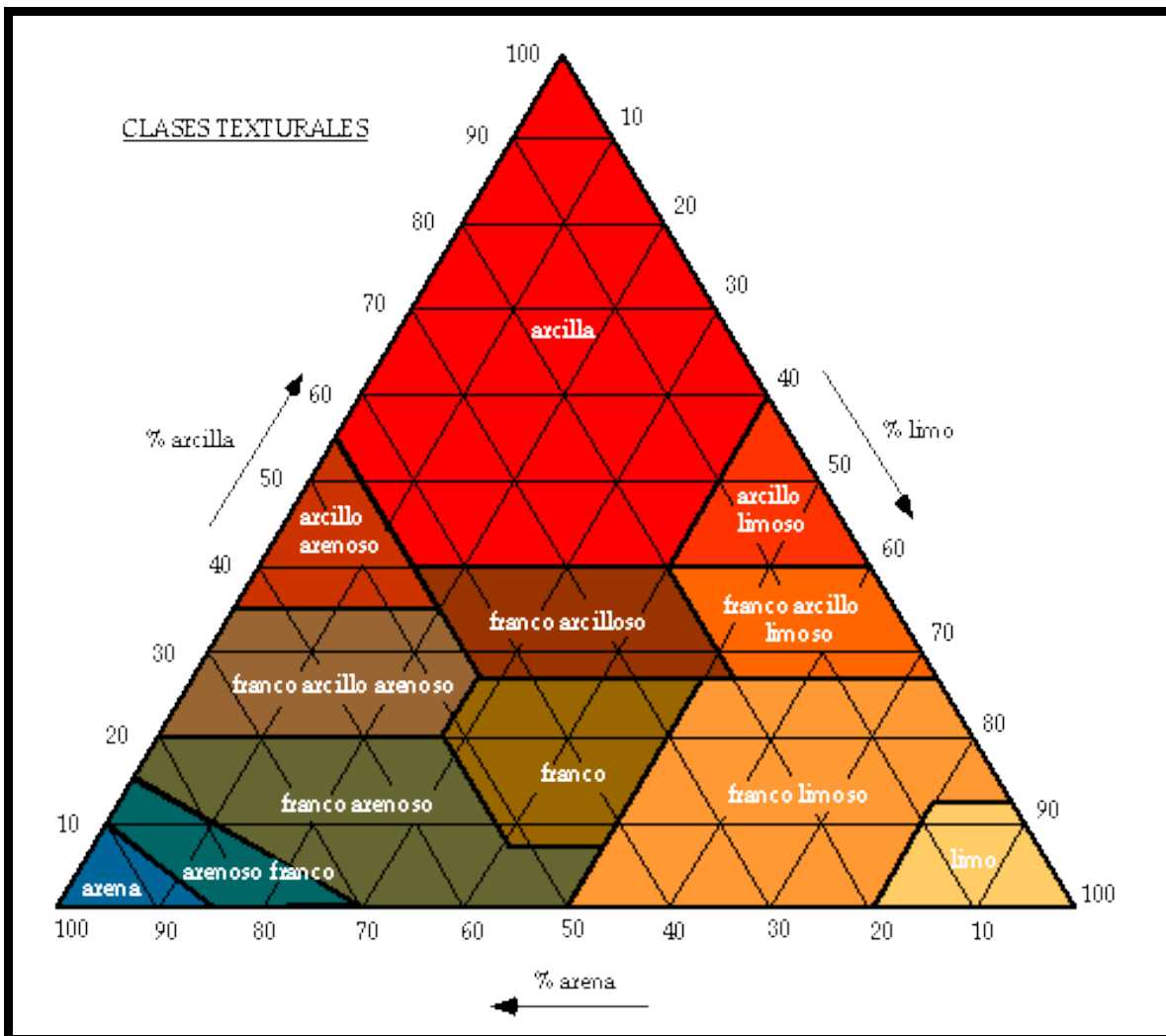


Figura 3.4. Clases texturales

### 3.311.2 Acidez del suelo

La acidez del suelo mide la concentración en iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  llamados oxonio o hidronio.

En los suelos los iones oxonio están tanto en solución, como adsorbidos en masas coloidales llamadas “complejos de cambio” o “complejo adsorbente”. De modo que hay dos tipos de acidez: la acidez activa o real (en solución) y la de reserva (debido a los iones oxonio adsorbidos). Ambas están en equilibrio dinámico. Si se eliminan  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solución se liberan otros tantos  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorbidos. Como consecuencia el suelo muestra una fuerte resistencia a cualquier modificación de su pH, es decir, está fuertemente tamponado.

Los factores que hacen que el suelo tenga un determinado valor de pH son diversos, fundamentalmente:

- Naturaleza del material original. Según que la roca madre sea de reacción ácida o básica así será el suelo.
- Los residuos de la actividad orgánica, que son de naturaleza ácida. Es el llamado “factor biótico”
- Las precipitaciones, ya que el agua de lluvia tiende a arrastrar los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  que son los que potencian la alcalinidad del suelo.
- El carácter ácido-base del complejo adsorbente. Según que esté saturado con cationes de reacción básica ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...) o de reacción ácida ( $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{Al}^{3+}$ ).

El pH de un suelo influye en sus propiedades físicas y químicas. Los pH neutros son los mejores para mantener la estabilidad de las propiedades físicas. A pH muy ácidos hay una intensa alteración de minerales y la estructura se vuelve inestable. En pH alcalino, la arcilla se dispersa y se destruye la estructura.

La asimilación de nutrientes del suelo está influenciada por el pH, ya que, en determinadas condiciones de pH, ciertos nutrientes se pueden bloquear y no ser asimilados por las plantas.

Las mejores condiciones para el desarrollo de las plantas se encuentran a pH 6-7,5.

### 3.3.12. Propiedades agrológicas del suelo

Los suelos arenosos son inertes desde el punto de vista químico, carecen de propiedades coloidales y de reservas de nutrientes. En cuanto a las propiedades físicas presentan mala estructuración, buena aireación, muy alta permeabilidad y nula retención de agua.

Por el contrario los suelos arcillosos son muy activos desde el punto de vista químico, adsorben iones y moléculas, floculan (la fracción arcilla permanece inmóvil) y dispersan (migran), muy ricos en nutrientes, retienen mucha agua, bien estructurados, pero son impermeables y asfixiantes.

Los suelos limosos tienen nula estructuración, sin propiedades coloidales, son impermeables y con mala aireación.

Los suelos francos son los equilibrados con propiedades compensadas.

### 3.4. Fertilización del suelo

Los suelos están expuestos a la erosión eólica e hídrica, a la contaminación por agentes naturales (como ser las emisiones 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>21</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 rejillas 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  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y, a veces,  $\text{KNO}_3$ .

---

<sup>21</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.



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, establecida 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. Un abono "NPK 15:15:15" contiene 15% de cada nutriente. 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.

### **3.5. Consumo actual de fertilizantes y expectativas para los próximos años**

A lo largo de los últimos 100 años se ha producido una expansión notable en el consumo de fertilizantes, fundamentalmente desde la puesta en marcha de la planta de BASF en Oppau para la producción de amoníaco por síntesis. De valores que no llegaban al millón de toneladas/año a fines de la década de 1910, en los últimos 10 años el consumo trepó a un promedio de 145 millones de toneladas/año. La Food and Agriculture Organization de las Naciones Unidas (FAO) ha proyectado para el 2030 la cosecha mundial de cereales y oleaginosas se incrementará en un 57% respecto de los valores de fines del siglo XX. Esto demandará un consumo anual de 157 a 200 millones de toneladas de fertilizantes. En la Tabla 3.e., se representa el consumo mundial estimado de fertilizantes para el período 2019/19. Se observa también que los fertilizantes nitrogenados están disminuyendo levemente su participación en el consumo global.

Año	2015	2016	2017	2018	2019
Nitrógeno	112.539	113.955	115.498	116.905	118.222
Fosfato	42.113	42.865	43.785	44.652	45.527
Potasio	31.973	32.802	33.629	34.452	35.257
Total (N + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + K <sub>2</sub> O)	<b>186.625</b>	<b>189.622</b>	<b>192.912</b>	<b>196.009</b>	<b>199.006</b>

Tabla 3.e. Demanda mundial de fertilizantes (en miles de toneladas). Fuente: *World Fertilizer Trends and Outlook to 2019*. FAO, Roma, 2016.

Para el período 2015/19, la FAO estimó que la producción mundial de amoníaco, fosfatos y potasa evolucionará según la Tabla 3.f.

Año	2015	2016	2017	2018	2019
Amoníaco (como N)	153.766	159.490	164.724	168.056	171.433
Ácido fosfórico (como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	46.009	47.297	48.484	50.052	51.148
Potasio (como K <sub>2</sub> O)	44.028	45.428	47.512	49.917	51.835

Tabla 3.f. Producción mundial de amoníaco, ácido fosfórico y potasa (en miles de toneladas). Fuente: *World Fertilizer Trends and Outlook to 2019*. FAO, Roma, 2016.

### 3.6. Los fertilizantes y la eutrofización de las aguas superficiales

La "eutrofización" es el enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes para las plantas. Si bien la eutrofización se produce en forma natural, normalmente está asociada a los nutrientes que el hombre incorpora al suelo y que son arrastrados por factores climáticos hacia lagos o ríos. El estudio más completo sobre la eutrofización a nivel internacional es el del Programa Cooperación sobre la Eutrofización, de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE), realizado en la década de 1970 en 18 países. Tanto los fertilizantes nitrogenados como los fosforados contribuyen a la eutrofización. Pero el grado de eutrofización se basa normalmente sobre la concentración del nutriente limitante que, en la mayoría de los casos es el fósforo.

Los síntomas y efectos de la eutrofización son los siguientes:

- Aumento de la producción y biomasa de fitoplancton, algas asociadas y macrofitas.
- Modificación de las características del hábitat debida a la transformación del conjunto de plantas acuáticas.

- Sustitución de especies ícticas deseables (por ejemplo, salmónidos en los países occidentales) por otras de menor valor comercial. .
- Producción de toxinas por determinadas algas.
- Aumento de los gastos de operación de los sistemas públicos de abastecimiento de agua, además de problemas de gusto y olor, especialmente durante los períodos de proliferación de algas.
- Disminución de la concentración de oxígeno en el agua, lo que suele provocar mortandad de peces.
- Obstrucción de los canales de riego por las plantas acuáticas.
- Olores desagradables producidos por la descomposición de las algas.
- Impedimentos a la navegación debido al crecimiento de densas masas de malas hierbas.
- Pérdidas económicas debidas a la modificación de las especies ictícolas, mortandad de peces, etc.

En la Tabla 3g. se da la clasificación de los estados tróficos de los lagos en función de la concentración de fósforo, los niveles de materia orgánica y la turbidez del agua.

<b>Estado trófico</b>	<b>Materia orgánica</b> <i>mg/m<sup>3</sup></i>	<b>Promedio total de fósforo<sup>1</sup></b> <i>mg/m<sup>3</sup></i>	<b>Profundidad de Secchi*</b> <i>m</i>
Oligotrófico	Bajo	8,0	9,9
Mesotrófico	Medio	26,7	4,2
Eutrófico	Alto	84,4	2,45
Hipertrófico	muy alto	750-1200	0,4-0,5

\*Estos valores constituyen la clasificación preliminar de la OCDE. Profundidad de Secchi = sistema que permite medir la turbidez de la columna de agua en un lago.

Tabla 3.g. Niveles tróficos y características de los lagos<sup>22</sup>

<sup>22</sup> Adaptado de Janus, L.L., and R.A. Vollenweider. 1981. The OECD Cooperative Programme on Eutrophication. Summary Report. Canadian Contribution. Canada Center for Inland Waters, Burlington.

**Sabía Ud que...**

La reserva de agua potable subterránea más grande del país es el acuífero “El Puelche”? Este es un enorme lago subterráneo que abarca desde el sur de la Provincia de Santa Fe hasta buena parte de la Provincia de Buenos Aires y se encuentra a profundidades que van desde unos pocos metros hasta los 100 metros. En varias zonas, este recurso hídrico está contaminado, tanto por fertilizantes como por residuos industriales, hasta el punto de que ya no reúne las condiciones establecidas en las normas actuales para el consumo humano de agua potable.

**3.7. Nitrato de amonio**

El nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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  $1,29 \text{ g/cm}^3$ , 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  $1,65 \text{ g/cm}^3$ .

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

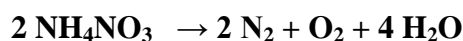
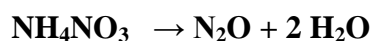
.En algunos casos, a la corriente del melt se le agrega nitrato de magnesio u óxido de magnesio. Estos agregados cumplen varias funciones: elevan la temperatura de transición cristalina del producto sólido final, actúan como desecante, extraen agua del producto reduciendo el apelmazamiento y permiten 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 NO y NO<sub>2</sub>. 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.

En el 2014, la producción mundial de nitrato de amonio fue de unos 57.8 millones de toneladas. Los 10 principales productores de nitrato de amonio para fertilizantes están dados en la Tabla 3.h. Según el “Ammonium Nitrate (AN): 2014 World Market Outlook and Forecast up to 2018” presentado por Merchant Research & Consulting, la estimación para la producción del 2017, será levemente superior a los 58 millones de toneladas.

País	Producción (tn)	Año
Federación Rusa	8.401.000	2013
Ucrania	2.518.000	2012
EE.UU.	1.714.312	2014
Polonia	1.341.101	2014
Reino Unido	996.100	2005
Egipto	784.000	2014
Rumania	753.210	2013
Lituania	644.954	2014
Turquía	491.205	2014
Brasil	484.655	2014

Tabla 3.h. Principales productores de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> para fertilizantes. Fuente: Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT.

Los diez mayores productores de nitrato de amonio para otros usos

País	Producción (tn)	Año
Brasil	206.069	2014
España	83.788	2007
Japón	40.994	2006
Ghana	37.312	2013
Austria	19.607	2008
Vietnam	9.886	2008
Kirgistan	9.493	2010
Costa de Marfil	3.471	2014
República del Congo	1.245	2007
Camerún	755	2012

Tabla 3.i. Principales productores de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> para otros usos. Fuente: Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT.

**Grado de fertilizante** (Fertilizer grade),

es un código que etiqueta mediante tres números los macronutrientes primarios: nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K). El primer valor corresponde al contenido de nitrógeno total, el segundo al fósforo disponible ( $P_2O_5$ ), y el tercero al contenido de potasio soluble en agua ( $K_2O$ ), en ese orden. Así si el código de un grado de fertilizante es 15-30-15, ese código indica que el fertilizante contiene 15% en peso del elemento nitrógeno, 30% en peso de  $P_2O_5$  y 15% en peso de  $K_2O$ . Si el fertilizante es urea, se indica 46-0-0, ya que la urea contiene 46% del elemento nitrógeno y no contiene ni fósforo ni potasio. Cuando se indica el porcentaje del elemento N presente en el fertilizante, este elemento puede estar formando nitrato, nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico soluble en agua y/o urea o nitrógeno orgánico insoluble.

**3.8. Nitrosulfato de amonio**

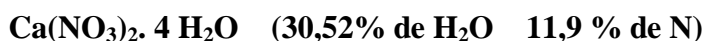
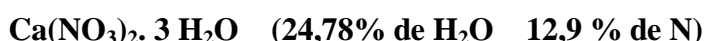
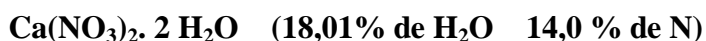
Este producto resulta de la combinación del nitrato de amonio con sulfato de amonio. Desde el punto de vista químico puede considerarse como una sal doble. Se lo obtiene industrialmente mezclando sus componentes con 4% de agua. Generalmente se le agrega un pequeño exceso de sulfato de amonio lo que, 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  $NH_4NO_3$  de 95 – 97%,  $(NH_4)_2SO_4$  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.

**3.9. Nitrato de calcio**

El  $Ca(NO_3)_2$  anhidro es un sólido blanco que funde a 561 °C. Es muy soluble en agua con el que forma tres hidratos



Es sumamente higroscópico, al punto que en su exposición al aire absorben tanto vapor de agua que se vuelven deliquescentes. 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 CaO y un 16,5% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para evitar que en la fertilización el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  precipite formando sales insolubles, debe evitarse su mezcla con fosfatos solubles o con fertilizantes a base de sulfatos. Usualmente, las agencias gubernamentales no califican al nitrato de calcio como oxidante, por lo que no suele haber restricciones para la manipulación y el transporte como las hay para el nitrato de amonio. Sin embargo, el tetrahidrato se suele clasificar como agente oxidante 5.1. que puede en conjunción con el oxígeno, incrementar la combustión de otros materiales.

Para fines no agrícolas, el nitrato de calcio se utiliza en el tratamiento de aguas residuales para minimizar la producción de sulfuro de hidrógeno. También se emplea como aditivo para acelerar el proceso de fraguado del cemento y del hormigón.

En el año 2013, la producción mundial de nitrato de calcio fue de 14.6 millones de toneladas.

### 3.10 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 compuesto 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.j. se dan algunas propiedades de la urea

Número CAS	57-13-6
Masa molar	60,06 <i>uma</i>
Punto de fusión	- 135 °C
Punto de ebullición	Descompone
Apariencia en condiciones ambientales	Cristales blancos
Densidad a 20 °C	1,335 $\text{g}/\text{cm}^3$
Solubilidad en agua	Muy soluble

Tabla 3.j. 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







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

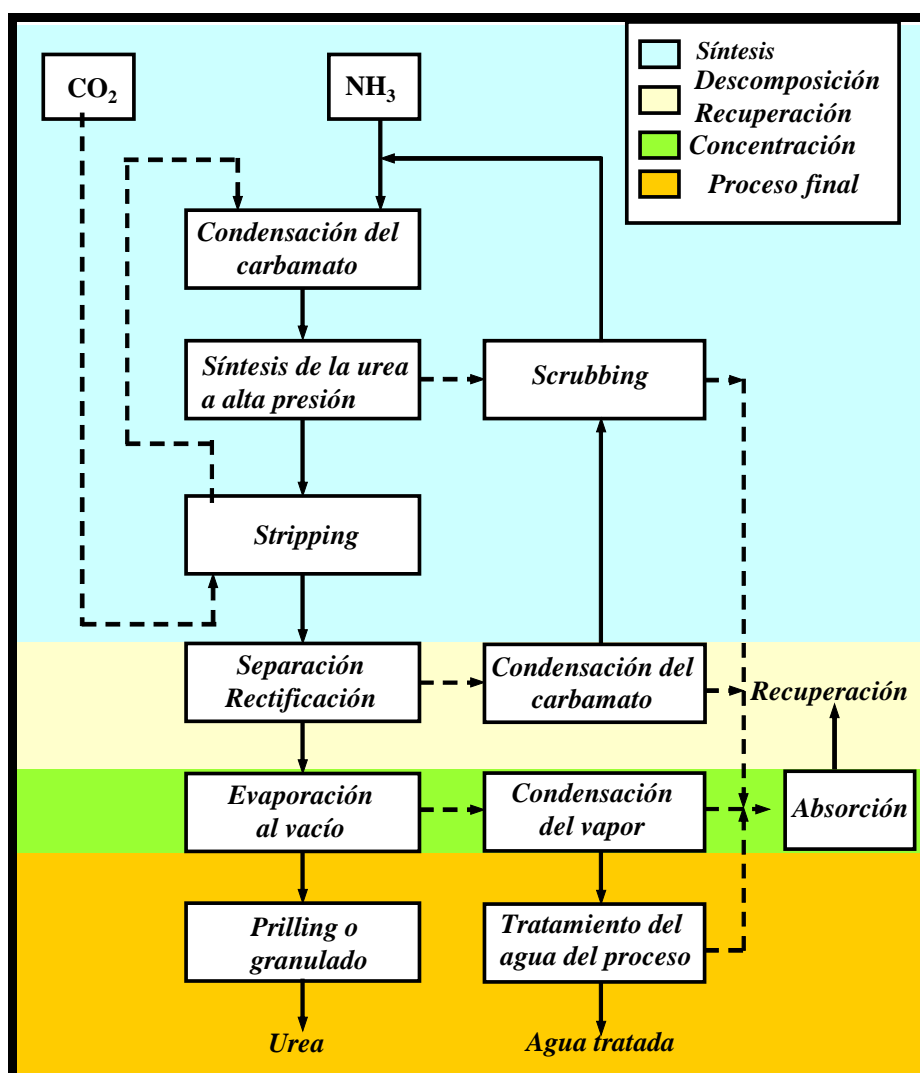


Figura 3.5. Esquema de la obtención de urea por un proceso de reciclado total utilizando  $\text{CO}_2$  para el stripping.

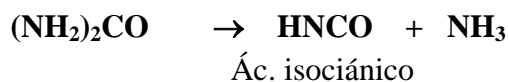
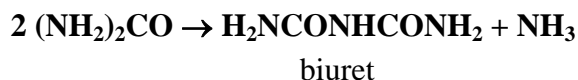
Para descomponer el carbamato de amonio se requiere comprimir y calentar los efluentes del reactor. Las primeras plantas de urea descomponían el carbamato en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en una sola etapa realimentando el proceso con estos gases. Posteriormente se desarrollaron nuevos métodos para

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 CO<sub>2</sub> para este propósito y otras que emplean el NH<sub>3</sub>. La figura 3.5. muestra un esquema de stripping con CO<sub>2</sub>

El carbamato de amonio arrastrado por la corriente gaseosa es condensado e ingresa al reactor de síntesis del amoníaco conjuntamente con el CO<sub>2</sub> y el NH<sub>3</sub>. 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 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> sea de 2,95 – 3. Estas condiciones rinden una conversión del 60% para el CO<sub>2</sub> y un 41% para el NH<sub>3</sub>. Los efluentes del reactor, conteniendo el CO<sub>2</sub> y el NH<sub>3</sub> que no han reaccionado ingresan al stripper a casi la misma presión del reactor. En el stripper, parte de la corriente de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> que no han reaccionado se reciclan al reactor de síntesis y parte se combina para producir 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 isociánico.



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 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 el 2016, la producción mundial de urea fue de unas 178 millones de toneladas, para una capacidad instalada de 211,5 millones de toneladas. Los principales productores (en 2015) se visualizan en la Tabla 3.k.

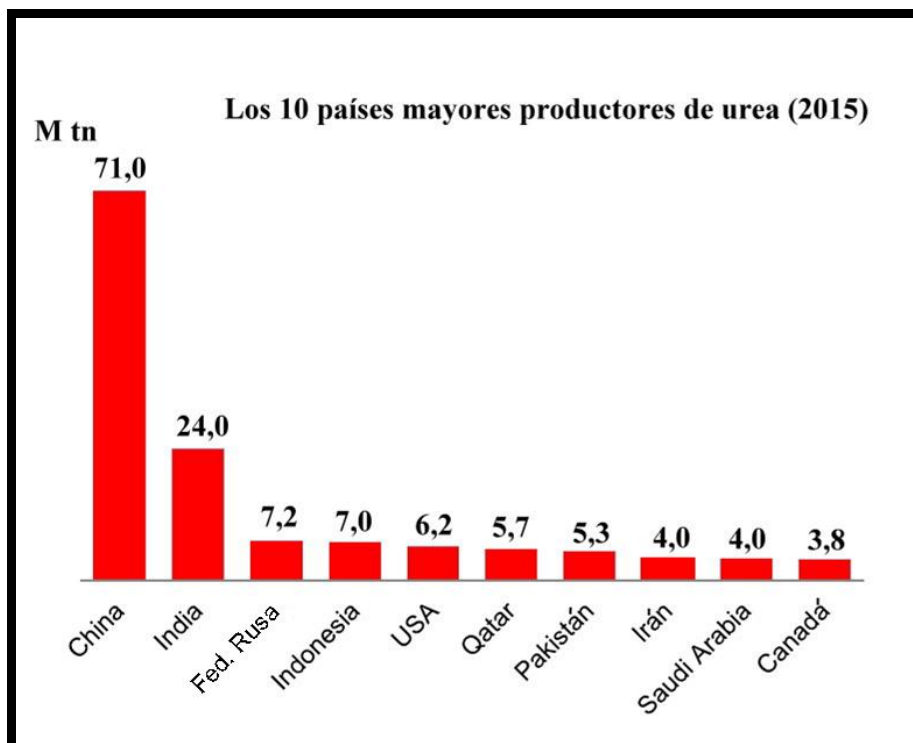


Tabla 3.k. Principales productores de urea (2015). Fuente: FAO.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Producción mundial</b>	<b>68.821</b>	<b>71.119</b>	<b>74.452</b>	<b>77.613</b>	<b>76.388</b>	<b>80.690</b>
Total Europa Occidental	2 329	2 337	2 572	2 752	2 841	2 799
Total Unión Europea	3 817	4 317	4 691	4 498	4 571	4 405
Total Europa Central	1 355	1 709	1 805	1 517	1 482	1 324
Total Europa del Este y Asia	5 310	5 952	6 084	5 463	5 499	5 810
Total América del Norte	4 524	4 718	4 603	4 596	4 520	4 636
Total América Latina	2 328	2 514	2 321	2 095	1 943	2 051
Total África	2 738	2 420	2 211	2 191	2 070	2 253
Total Asia Occidental	7 400	8 038	8 421	9 260	8 954	9 795
Total Sud Asia	13 002	13 211	12 873	13 490	13 319	14 024
Total Este asiático	29 590	30 079	33 355	36 018	35 525	37 788
Total Oceanía	245	145	208	230	236	211

Tabla 3.I. Producción de amoníaco, mundial y por regiones en miles de toneladas de N. Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306)

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

### 3.11. 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>.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Producción mundial	42.651	45 033	46 954	48 105	48 623	47.529
Total Europa Occidental	5 434	5 193	5 467	5 458	5 194	5 374
Total Unión Europea	9 378	10 101	10 683	10 302	10 315	10 606
Total Europa Central	3 246	3 873	4 229	4 088	4 221	4 216
Total Europa del Este y Asia	14 606	16 130	16 245	16 045	15 879	15 951
Total América del Norte	7 823	8 141	8 168	8 355	8 369	8 304
Total América Latina	1 624	1 796	1 829	1 737	1 784	1 753
Total África	2 601	2 560	2 714	2 715	2 854	2 581
Total Asia Occidental	748	601	662	724	870	902
Total Sud Asia	357	400	429	514	514	529
Total Este asiático	4 564	4 751	5 448	6 646	7 027	6 097
Total Oceanía	1 647	1 588	1 765	1 824	1 912	1 824

Tabla 3.m. Producción de nitrato de amonio, mundial y por regiones en miles de toneladas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306).

### 3.12. Nitrato amónico cálcico

El nitrato amónico cálcico es un fertilizante a base de de amoniaco y calcio, se caracteriza por tener, como fertilizante, mejores propiedades que el nitrato de amonio, menor apelmazamiento y menor absorción de agua. Sus efectos sobre el ph del suelo son casi neutros etc. La pérdida de nitrógeno en el nitrato amónico cálcico es mucho menor que en la urea, fertilizantes de amonio bicarbonato, y otros compuestos de amonio nitrogenado, por lo que es conveniente para el uso fuera de estación durante el verano o en invierno.

#### 3.12.1 Especificaciones

Nitrato amónico cálcico decahidratado
Nº CAS: 15245-12-2
Formula: $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Aspecto: 2-4mm blanco granulado
Ca: 18.5% <i>min.</i>
CaO: 25.6% <i>min.</i>
N: 15.5% <i>min.</i>
$\text{NO}_3\text{-N}$ : 14.4% <i>min</i>
$\text{NH}_4\text{-N}$ : 1.1% <i>min</i>
materia insoluble en agua: 0.2% <i>max.</i>
pH: 5 – 7
Cl: 0.002% <i>max</i>

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
	14	15	14	14	15	14
Producción mundial	144	143	047	107	253	524
Total Europa Occidental	7 697	8 010	7 619	7 937	8 387	8 060
	10	11	10	11	12	11
Total Unión Europea	988	474	900	299	212	744
Total Europa Central	2 962	3 242	3 028	3 083	3 492	3 375
Total Europa del Este y Asia	1 247	1 438	1 367	1 178	1 424	1 248
Total América del Norte	0	0	0	0	0	0
Total América Latina	0	0	0	0	0	0
Total África	300	293	319	288	305	255
Total Asia Occidental	994	1 121	773	714	763	525
Total Sud Asia	628	706	589	537	494	690
Total Este asiático	315	333	352	370	389	370
Total Oceanía	0	0	0	0	0	0

Tabla 3.n. . Producción de nitrato amónico cálcico, mundial y por regiones en miles de toneladas de  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306)

### 3.12. 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 avidéz 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.

Número CAS	7697-37-2
Masa molar	132,0 uma
Punto de fusión	235 Descompone
Apariencia en condiciones ambientales	Sólido blanco
Densidad a 20 °C	1,77 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua	75g/L (a 20 °C)

Tabla 3.n. Algunas propiedades del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

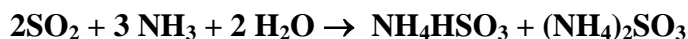
Se han desarrollado varios métodos para obtener  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

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

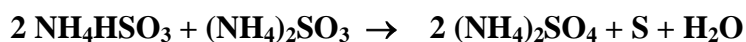


El carbonato de calcio, insoluble, es separado por filtración de la solución de sulfato de amonio el que se extrae por destilación a presión reducida.

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 a



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.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Producción mundial</b>	<b>4 404</b>	<b>4 496</b>	<b>4 730</b>	<b>4 831</b>	<b>5 028</b>	<b>5 157</b>
Total Europa Occidental	853	815	867	870	863	887
Total Unión Europea	1 081	998	1 056	1 054	1 058	1 079
Total Europa Central	229	184	189	185	195	193
Total Europa del Este y Asia	486	511	492	490	429	437
Total América del Norte	718	788	898	894	919	913
Total América Latina	345	337	333	334	353	342
Total África	56	52	49	75	87	92
Total Asia Occidental	53	46	60	50	30	30
Total Sud Asia	133	133	120	126	121	128
Total Este asiático	1 438	1 528	1 623	1 723	1 943	2 051
Total Oceanía	94	103	99	85	89	86

Tabla 3.ñ. Producción de sulfato de amonio, mundial y por regiones en miles de toneladas de N.  
Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306).

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.

La tabla 3.ñ. resume la producción mundial del sulfato de amonio.

### 3.14. Fosfatos de amonio

De los tres posibles ortofosfatos de amonio sólo se producen el  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Producción mundial</b>	<b>22 355</b>	<b>25 506</b>	<b>25 297</b>	<b>24 184</b>	<b>24 147</b>	<b>24 452</b>
Total Europa Occidental	67	69	76	70	46	40
Total Unión Europea	243	252	245	155	94	79
Total Europa Central	189	183	169	86	48	38
Total Europa del Este y Asia	2 580	3 235	2 887	3 087	3 086	2 893
Total América del Norte	5 108	5 476	5 005	5 089	5 328	5 253
Total América Latina	1 381	1 491	1 895	1 820	1 646	1 657
Total África	1 092	1 378	1 743	2 250	1 870	1 788
Total Asia Occidental	42	13	39	32	311	283
Total Sud Asia	0	0	0	0	0	0
Total Este asiático	11 680	13 401	13 331	11 532	11 516	12 168
Total Oceanía	217	260	152	217	296	331

Tabla 3.o. Producción de fosfato de amonio, mundial y por regiones en miles de toneladas de  $\text{NH}_4\text{PO}_4\text{H}_2$  Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306).



	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Producción mundial</b>	<b>32 789</b>	<b>33 310</b>	<b>34 951</b>	<b>34 182</b>	<b>32 872</b>	<b>32 789</b>
Total Europa Occidental	248	177	219	136	22	17
Total Unión Europea	1 320	1 352	1 247	1 029	973	994
Total Europa Central	217	339	268	103	159	177
Total Europa del Este y Asia	2 865	2 225	2 032	1 693	1 571	1 998
Total América del Norte	7 064	6 632	6 187	5 691	4 528	4 316
Total América Latina	581	313	343	319	242	281
Total África	3 508	3 018	3 012	2 404	2 664	2 228
Total Asia Occidental	1 536	1 765	2 708	2 836	3 348	3 332
Total Sud Asia	4 134	4 240	4 438	4 483	4 027	4 436
Total Este asiático	12 039	13 897	15 094	16 003	15 745	18 107
Total Oceanía	598	705	650	514	566	715

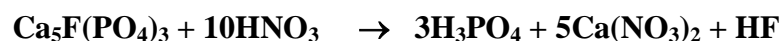
Tabla 3.p. Producción de fosfato diamónico, mundial y por regiones en miles de toneladas de  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{H}$  Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306).

### 3.15. 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



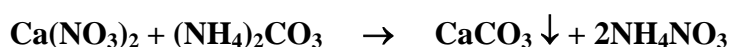
En muchos casos, en el material de partida el flúor está sustituido por cloro, hidróxido, óxido o carbonato. Además de este tipo de rocas, existen yacimientos de minerales que contienen fósforo y que son el resultado de la mineralización de residuos biológicos, que se conocen como “fosforitas”.

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  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 3.9. se muestra un esquema de un proceso integrado para la fabricación de nitrofosfatos.

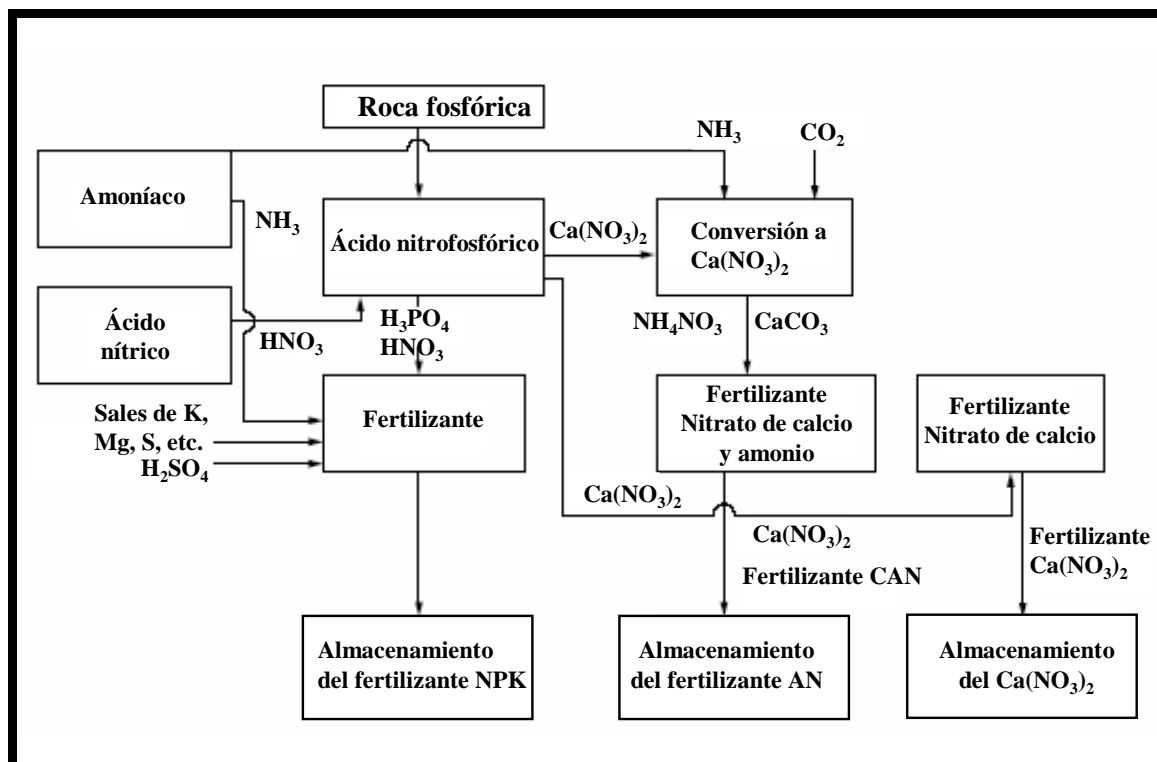


Figura 3.9. Proceso integrado de obtención de nitrofosfatos. Adaptado de EFMA. Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate Route. Booklet 8. Brussels. 2000.

De la página web:

[http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/eeymar/default\\_archivos/practicafertilizantes2005Revisado.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/eeymar/default_archivos/practicafertilizantes2005Revisado.pdf)

se puede bajar un archivo sobre prácticas de fertilizantes y fertilización donde 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.

La estimación de la demanda mundial y regional de fertilizantes nitrogenados se da en la Tabla 3.q.

	2017	2018	2019	Variación (%)
Mundial	115.498	116.905	118.222	2,36
África	4.414	4.541	4.692	6,30
Norte de África	1.946	1.991	2.037	4,68
África Sub-sahariana	2.467	2.550	2.655	7,62
América	23.061	23.470	23.822	3,30
América del Norte	14.396	14.523	14.594	1,38
Sudamérica y Caribe	8.665	8.947	9.228	6,50
Asia	70.843	71.626	72.342	2,12
Asia occidental	3.091	3.171	3.233	4,59

Asia del Sur	23.148	23.650	24.139	4,28
Asia del Este	44.605	44.805	44.970	0,82
Europa	15.375	15.450	15.535	1,04
Europa central	3.111	3.157	3.194	2,67
Europa occidental	8.036	7.954	7.891	-1,80
Europa oriental y Asia central	4.228	4.339	4.450	5,25
Oceanía	1.806	1.819	1.831	1,38

Tabla 3.q. Valores estimados de la demanda de fertilizantes nitrogenados, en miles de toneladas de N. Fuente: FAO, *World Fertilizer Trends and Outlooks to 2019*. Roma, 2016.

### 3.16. Ácido fosfórico y óxido de potasio.

Dado que no se obtienen a partir del aire, la descripción de los procesos de estos nutrientes escapan a los contenidos de este trabajo. De modo que sólo daremos alguna información sobre producción mundial, demanda y balance<sup>23</sup> en las tablas 3.r y 3.s.

	2016	2017	2018	2019
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Capacidad instalada	57.773	60.573	61.223	62.903
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Producción	47.297	48.484	50.052	51.148
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Demanda industrial	6.766	7.038	7.297	7.415
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Disponible para fertilizantes	40.531	41.416	42.775	43.732
P consumo de fertilizantes/demanda	42.865	43.785	44.652	45.527
Demanda de fertilizantes a base de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38.456	39.271	40.042	40.819
Demanda de fertilizantes con P, pero no H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4.408	4.514	4.610	4.708
Balance potencial H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.075	2.175	2.713	2.913

Tabla 3.r. Fuente: *World Fertilizer Trends and Outlook to 2019*, FAO, 01/05/2016.

	2016	2017	2018	2019
K <sub>2</sub> O Capacidad instalada	55.449	59.820	60.090	60.790
K <sub>2</sub> O Producción	45.428	47.512	49.917	51.835
K <sub>2</sub> O Demanda industrial	4.061	4.181	4.300	4.421
K <sub>2</sub> O Disponible para fertilizantes	41 366	43.331	45.616	47.414
K consumo de fertilizantes/demanda	32.802	33 629	34 452	35 257
Balance potencial K <sub>2</sub> O	8.564	9.701	11.165	12.157

Tabla 3.s. Fuente: *World Fertilizer Trends and Outlook to 2019*, FAO, 01/05/2016.

<sup>23</sup> Balance potencial: Producción – Demanda para No fertilizante – Demanda de fertilizante.

Si bien, no tiene relación con el aire como materia prima, podemos mencionar que también se emplea KCl como fertilizante, cuya producción mundial, durante 2016, fue de 60 millones de toneladas.

### 3.17. Superfosfato triple

Este producto se obtiene tratando la roca fosfórica, por ejemplo apatita, con ácido sulfúrico, ácido fosfórico o una mezcla de ambos. Este tipo de fertilizante incluye todos los superfosfatos con 46% mínimo de  $P_2O_5$  en los que el 80% de este material sea soluble en agua.

El fósforo desempeña un papel importante en la fotosíntesis, la respiración, el almacenamiento y transferencia de energía, la división y el crecimiento celular y otros procesos de las plantas.

La fertilización con fósforo es clave, no sólo para restituir los niveles de nutriente en el suelo, sino también para obtener plantas más vigorosas y promover la rápida formación y crecimiento de las raíces, haciéndolas más resistentes a la falta de agua. El fósforo también mejora la calidad de frutas y granos, siendo vital para la formación de las semillas. La deficiencia de fósforo retarda la madurez del cultivo.

El superfosfato triple aporta, además, calcio como nutriente secundario. la Tabla 3.r. expresa la producción mundial y por regiones de este fertilizante.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Producción mundial</b>	<b>6 629</b>	<b>6 792</b>	<b>6 081</b>	<b>5 453</b>	<b>6 255</b>	<b>5 340</b>
Total Europa Occidental	54	22	11	7	9	9
Total Unión Europea	275	347	335	209	313	263
Total Europa Central	221	326	324	203	304	254
Total Europa del Este y Asia	199	201	196	227	232	217
Total América del Norte	0	0	0	0	0	0
Total América Latina	1 065	1 088	1 174	1 133	1 194	1 126
Total África	1 537	1 294	1 501	1 532	1 895	1 202
Total Asia Occidental	1 020	962	824	969	783	800
Total Sud Asia	80	60	48	79	90	95
Total Este asiático	2 339	2 796	1 964	1 281	1 709	1 589
Otros	115	45	39	22	39	48

Tabla 3.t Producción de superfosfato triple, mundial y por regiones en miles de toneladas de producto. Fuente: International Fertilizer Association:

[http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT\\_Excel\\_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306](http://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306).

Si bien, no tiene relación con el aire como materia prima, podemos mencionar que también se emplea KCl como fertilizante, cuya producción mundial, durante 2016, fue de 60 millones de toneladas.

Estimaciones de producción de los distintos fertilizante para el año 2017

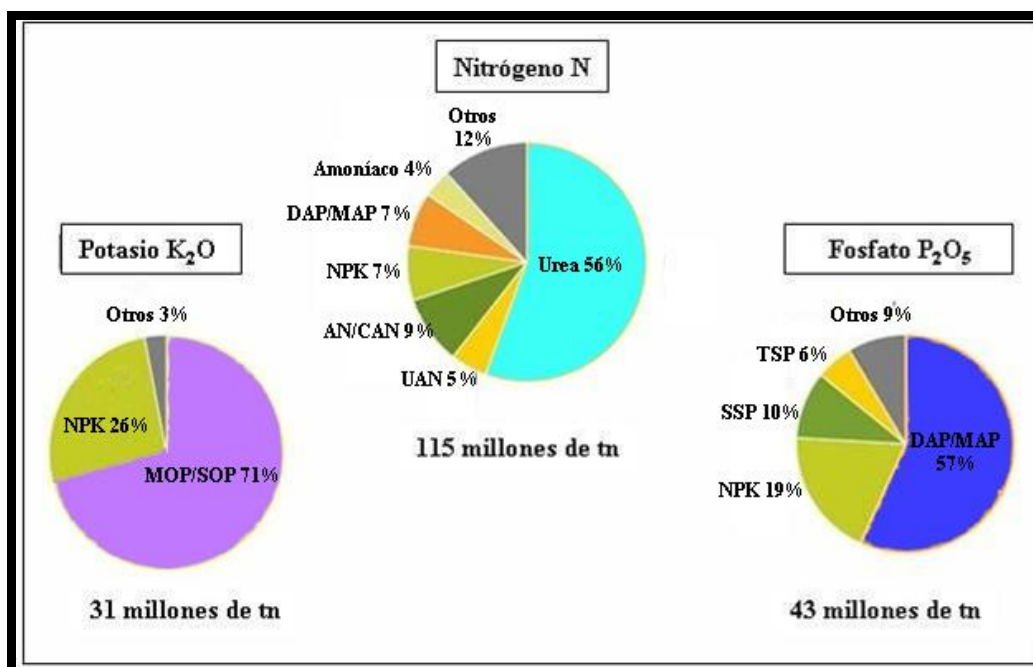


Figura 3.7. Producción estimada de fertilizantes para el año 2017. (DAP: fosfato diamónico, MAP: fosfato monoamónico, AN: nitrato de amonio, CAN: nitrato de calcio y amonio; UAN: Urea-nitrato de amonio; MOP: cloruro de potasio; SOP: sulfato de potasio; TSP: Superfosfato triple; SSP: superfosfato simple.

### 3.18. Bibliografía de consulta

**Clausen, C.A. – Mattson, G., (1982):** *Fundamentos de Química Industrial*, Ed. LIMUSA, México D.F.

**European Fertilizer Manufacturers' Association.** *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry*. Booklets 1 – 8. Bruselas. 2000

**Felder, R. M.- Rosseau, R.W., (1981):** *Principios Básicos de los procesos Químicos*, Ed. El Manual moderno S.A, México D.F.

**Glasstone, S., (1978):** *Termodinámica para químicos*, Aguilar S.A. de ediciones, Madrid.

**Henglein, F. A., (1968):** *Chemical Technology*, Franklin Book Company Inc., New York.

**Henglein, F. A., (1951):** *Compendio de Tecnología química, Para estudiantes de Química e Ingeniería*, 5ª. Edición, Manuel Marín, Editor, Barcelona.

**Hougen, O. A. – Watson, K. M. – Ragatz, R. A., (2005):** *Principios de los procesos químicos*. Tomo II: Termodinámica. Ed. Reverté. Barcelona. .

**Katz, M., "La Química y sus contextos: El caso Fritz Haber" en, Galagovsky, L. (Directora), (2011):** *Química y Civilización*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires, pp. 75 – 92.

**Katz, M., (2006):** *El aire como materia prima*, Ministerio de Educación de la Nación, Bs. Aires.

**Katz, M., (2016):** *Historia del Atomismo*, Asociación Química Argentina, Buenos Aires.

**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.

**Othmer, K., (2002):** *Enciclopedia de la Tecnología Química*, Editorial LIMUSA S.A, México D.F.

**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.

**U.S. Environmental Protection Agency** Background Report AP – 42 Section 6.8 *Ammonium nitrate fertilizer*. EPA. Research Triangle Park. North Carolina. 2000

**U.S. Environmental Protection Agency.** *Alternative Control Techniques Document: Nitric and Adipic Acid Manufacturing Plants*. EPA. Research Triangle Park. North Carolina. 1991.

**Vian Ortuño, A., (1995):** *Introducción a la Química Industrial*. 2ª. Edición. Ed. Reverté S.A. Barcelona.

**United Nations Industrial Development Organization (UNIDO).** *Process Technologies for Nitrogen Fertilizers*. United Nations. New York: 1978

*World fertilizer trends and outlook to 2018*, en <http://www.fao.org/3/a-i4324e.pdf>

*Yara Fertilizer Industry Handbook* en:

[http://yara.com/media/press\\_releases/2074452/press\\_release/201701/new-yara-fertilizer-industry-handbook-published/](http://yara.com/media/press_releases/2074452/press_release/201701/new-yara-fertilizer-industry-handbook-published/)



## ÍNDICE ALFABÉTICO

### A

ácido nítrico, iv, v, 8, 32, 38, 53, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 93, 106, 107

aire, 8, i, iii, iv, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 44, 53, 56, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 74, 75, 85, 94, 96, 99, 100, 109, 110, 111

aire desflogisticado, 5

amoníaco, i, iii, iv, 1, 7, 8, 14, 17, 21, 22, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 49, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 90, 91, 93, 97, 99, 101, 103, 104, 105, 107

Anaximandro, 2

Anaxímenes, 2

*Apeirón*, 2

Argón, 1

Aristóteles, 2, 3, 4

atmósfera, 1

### B

BASF, 38, 44, 47, 58, 90

Benet Lawes, J., 73, 74

Birkeland y Eyde, 38, 58

biuret, 99, 100

Bosch, C., 38, 39, 48, 51

Boyle, R., 18

### C

Caillelet, L. P., 8

carbamato de amonio, 97, 98, 99, 101

Caro, A., 37

Chaptal, J. A., 6

Clases texturales, 87

Claude, Dorn iv, 18, 22, 23, 25, 28, 29, 32, 38, 39, 44, 48, 51, 52

### D

Demócrito, 3

dióxido de azufre, 1, 7

Dorn, F., 7

DuPont, 58, 59

Empédocles, 3, 4

eutrofización, v, 91

expansión isentrópica, 22, 23, 28, 30

### F

Faraday, M., 8

Fausser, 51, 59

*fluvisoles*, 84

fosfato diamónico, 105, 106, 111

fosfato monoamónico, 105, 111

Frank, N., 37

Fränkl, 25, 26, 30

### G

Gay-Lussac, J. L., 6, 9, 73

### H

Haber, Fritz, iii, 38, 39, 44, 45, 46, 50, 51,  
53, 112  
Haber-Bosch, método, 38  
helio, iv, 7, 8, 10, 14, 31, 34, 35  
Helio, 1  
Humboldt, A. von, 6  
humus, v, 80, 82, 83

## J

Jabir, 57  
Joule, James P.: iv, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 20,  
28, 35

## K

Kamerlingh Onnes, Eike: 8  
Kapila,, 2  
Katasulf, 104

## L

Lavoisier, A. L., 5, 57  
Lecoq de Boisbaudran, P. E., 7  
Leucipo, 3  
Linde, iv, 18, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 38

## M

macrobiota, 80  
Masacre de Ypres, 45  
Mendelejeff, D., 7  
mercurius calcinatus per se, 5  
mesobiota, 80  
método Casale, 48  
microbiota, 80  
Moder, 82  
Monge, 7  
Mor, 82  
Morveau, Guiton de, Bernard, 7  
Mull, 82

## N

NEC, 48  
nitrato de amonio, v, 53, 58, 65, 70, 71, 93,  
94, 95, 96, 97, 101, 102, 106, 107, 111  
nitrato de calcio, v, 96  
nitrato de Chile, 37, 38, 58  
nitrofosfatos, v, 106  
nitrógeno, 1, 17, 38, 75, 85, 91  
nitrosulfato de amonio, v, 96

## O

Ostwald, W., 38, 44, 58  
óxido de potasio, v, 109  
óxido nitroso, 1  
oxígeno, 1, 17, 75, 85  
ozono, 1

## P

pH, 57, 78, 83, 84, 88, 101, 102  
podsoles, 84  
Polzenius, F. E., 37  
presión dual, v, 63, 66, 67  
Priestley, J., 5, 6  
prills, 93, 94, 96, 99, 100

## R

Ramsay, W., 7

## S

Samkhya, 2  
Scheele, C. W., 4, 5  
stripping, 98, 99  
Strutt, J. (Lord Rayleigh), 7  
suelo, i, v, 37, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81,  
82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 102,  
103, 110  
sulfato de amonio, 95, 96, 103, 104, 105  
superfosfato triple, v, 110, 111

## T

Tales de Mileto, 2  
Tanmatras, 2  
Termodinámica, iv, 11, 15, 17, 20, 112  
Textura, v, 86  
Thomson, W. (Lord Kelvin), iv, 9, 10, 11, 12,  
13, 16, 20, 28, 35  
van Marum, M., 7  
von Liebig, J., 73

## U

Uhde, 48, 51, 67  
urea, 43, 53, 54, 55, 56, 71, 90, 93, 95, 96, 97,  
98, 99, 100, 101, 102

## V

...

A lo largo de este trabajo se dan los fundamentos teóricos de la destilación del aire y de los principales procesos industriales para la separación de sus componentes y aquellos que usan dichos componentes como materia prima, especialmente, para la síntesis del amoníaco, ya que esa síntesis, al proveer compuestos de nitrógeno a precios accesibles posibilitó un desarrollo espectacular de la agricultura contribuyendo a paliar, en cierta medida, el hambre de la humanidad.

También se hace referencia a los principales fertilizantes que se emplean actualmente, particularmente, aquellos que aportan el nutriente nitrógeno.

Se incluyen algunos desarrollos termodinámicos vinculados a los procesos industriales que se describen, así como referencias biográficas de los científicos que contribuyeron a esos procesos.

Miguel Katz, además de ser Profesor en Química y Licenciado en enseñanza de la Química es Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia.



A lo largo de su extensa carrera ha sido docente de Historia de la Ciencia en varias instituciones argentinas así como en el Instituto Superior del Profesorado "Dr. Joaquín V. González", donde alternó su pasión por esta disciplina con el dictado de cursos de Mecánica cuántica y Termodinámica. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo en temas de su especialidad y ha escrito innumerables trabajos sobre diversos aspectos de la Química.

ISBN 978-987-46579-0-9



9 789874 657909