

# Procesos de Transformación

1

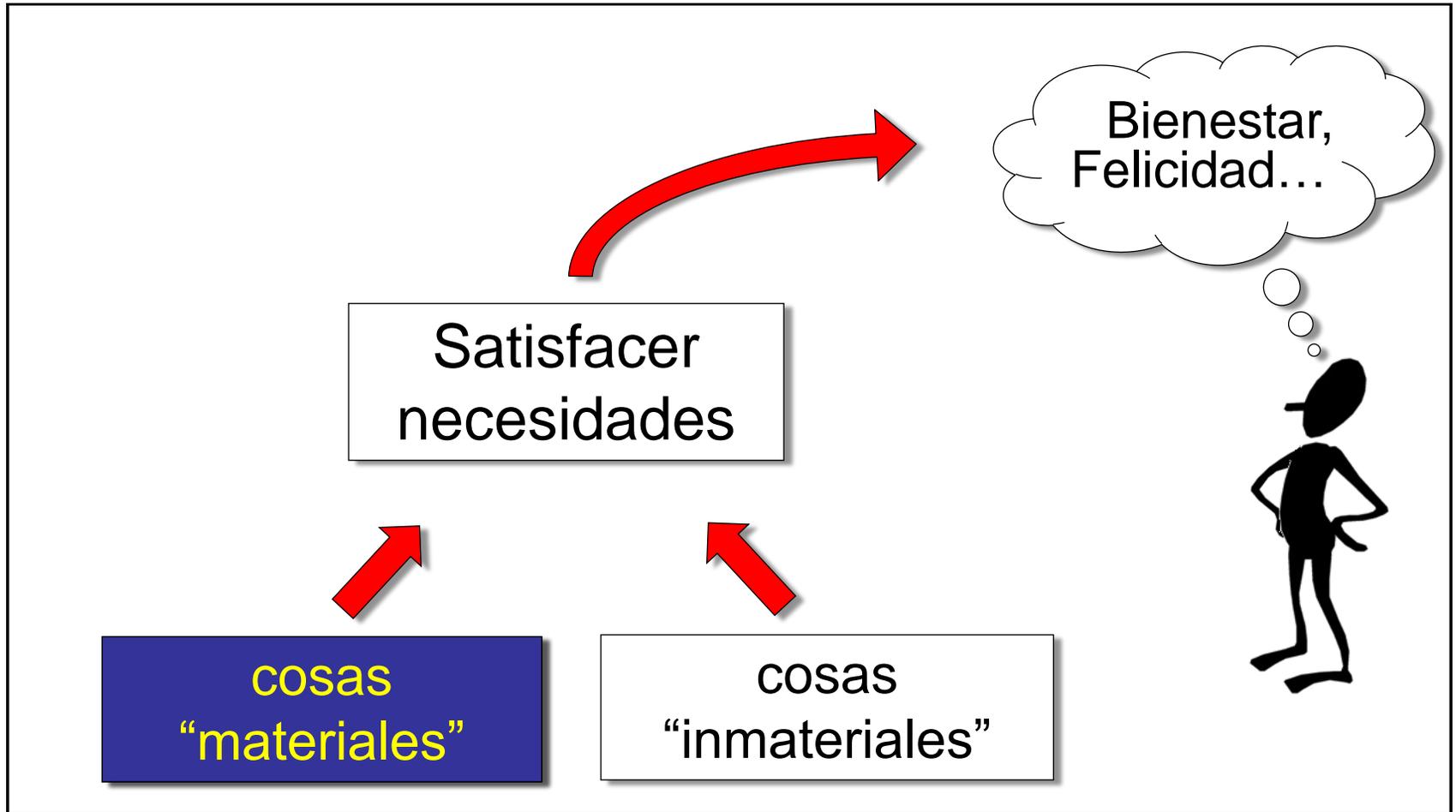
## Procesos de Transformación

En el contexto de la Ingeniería Química, por “Procesos de Transformación” nos referimos a procesos en los que ocurre la transformación de materiales y energía en otros productos o formas de energía

## Procesos de Transformación

Muchos de estos procesos ocurren en el Universo, fuera de la voluntad o del control del ser humano.

Pero otros, son provocados o intervenidos por el ser humano debido a su interés en los materiales o energías involucradas.





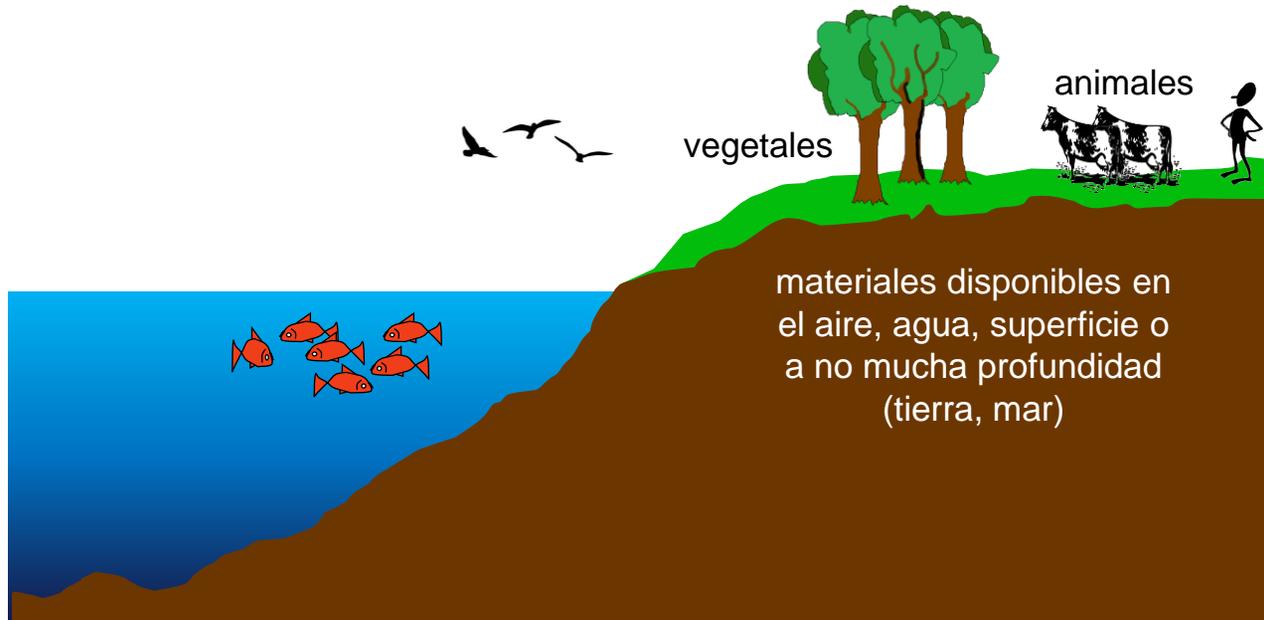


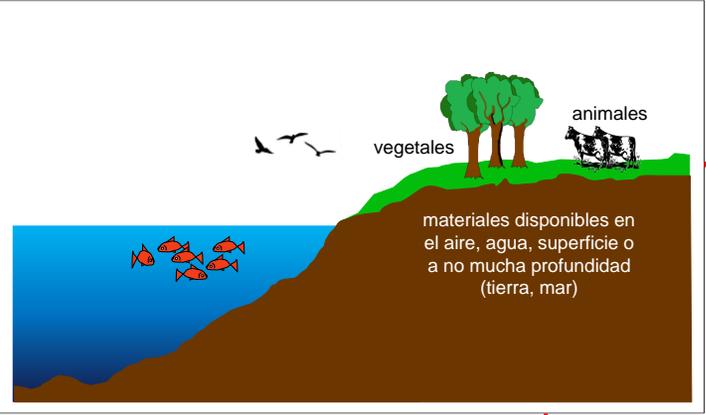
Las cosas de las que disponemos son las que se encuentran en el entorno con el que podemos interactuar.

¿de dónde obtenemos estas cosas?



Las cosas de las que disponemos son las que se encuentran en el entorno con el que podemos interactuar.





los productos naturales

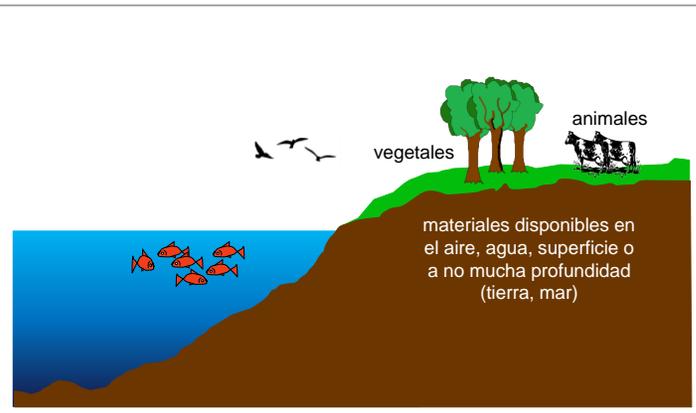
*Sólo unos pocos productos se usan o consumen tal cual se consiguen al estado natural.*

*La mayoría de los productos que usamos se obtienen a partir de otros materiales u objetos, a través de **procesos de transformación** y ensamblado de partes.*



productos para uso final





los productos naturales

*Cuando la “necesidad” a satisfacer es compartida por grupos grandes de personas, entonces las transformaciones requeridas se realizan a “gran escala”*

*Sólo unos pocos productos se usan o consumen tal cual se consiguen al estado natural.*



productos para uso final



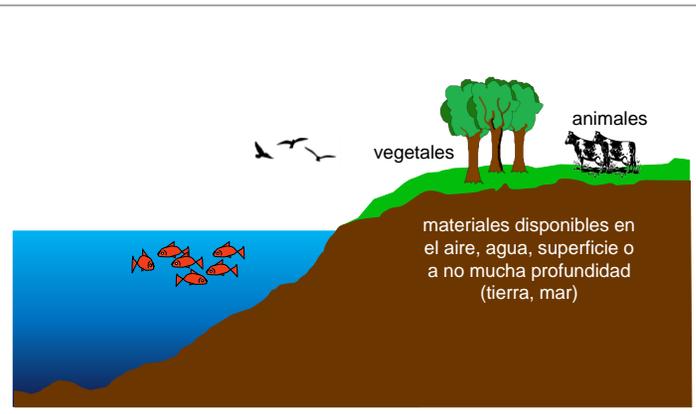
*Cuando la “necesidad” a satisfacer es compartida por grupos grandes de personas, entonces las transformaciones requeridas se realizan a “gran escala”*

... y para encarar esta problemática, contamos con el auxilio de la “Ingeniería Química”



*Cuando la “necesidad” a satisfacer es compartida por grupos grandes de personas, entonces las transformaciones requeridas se realizan a “gran escala”*

*El interés en obtener productos “que no existen como tales en la naturaleza” para satisfacer necesidades de grupos grandes de personas es una fuerza impulsora para el surgimiento y desarrollo industrial.*



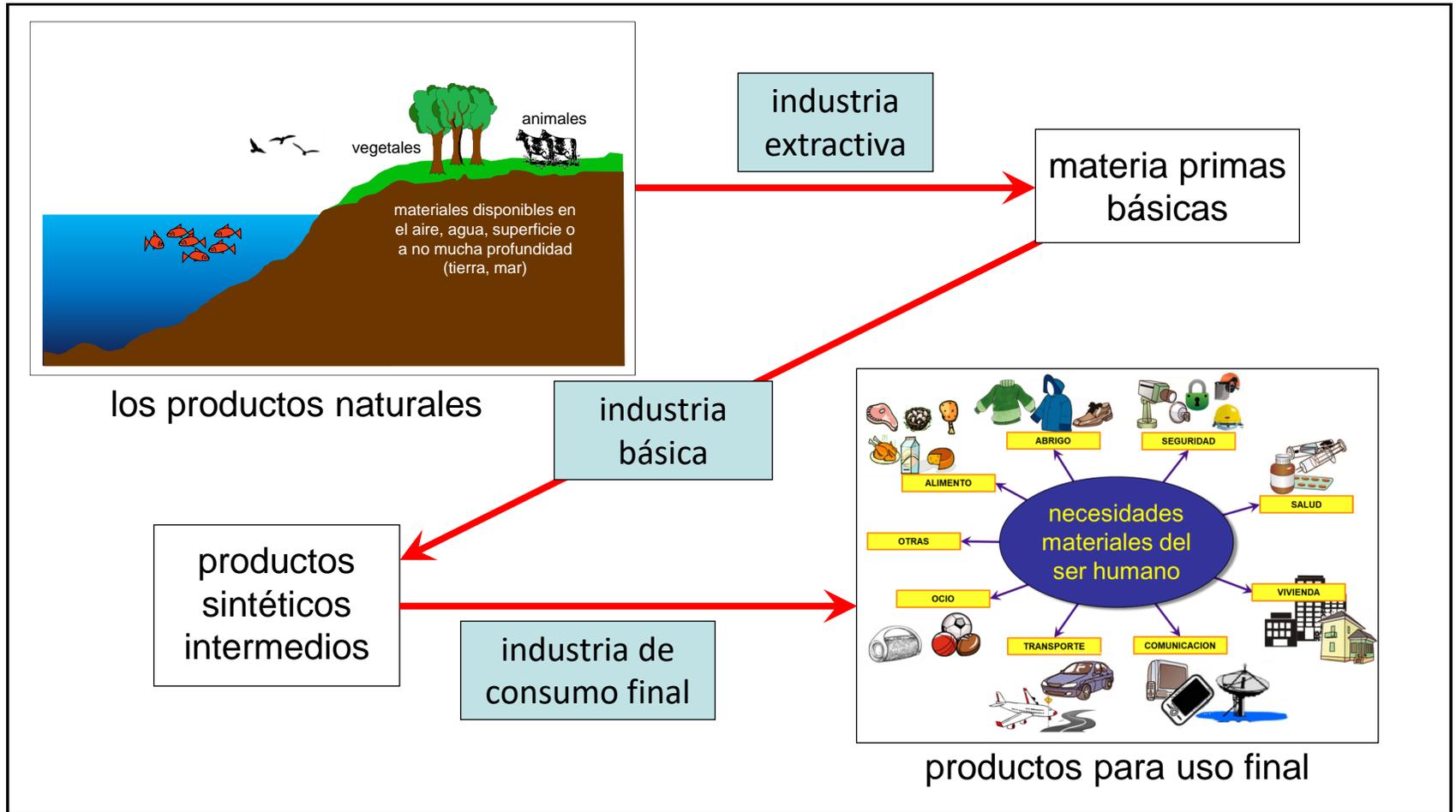
los productos naturales

*Sólo unos pocos productos se usan o consumen tal cual se consiguen al estado natural.*

*Cuando la “necesidad” a satisfacer es compartida por grupos grandes de personas, entonces las transformaciones requeridas se realizan a “gran escala”*



productos para uso final



## Industria de Procesos

Son industrias que obtienen los productos de interés a través de procesos de transformación de otros productos (materias primas).

Toda producción industrial supone:

- Fabricación a gran escala
- Satisfacción de una “necesidad”

## Industria de Procesos

Son industrias que obtienen productos a través de procesos de transformación de materias primas.

Toda producción industrial

*Una de las grandes diferencias entre la actividad industrial y la actividad doméstica o artesanal es el factor "ESCALA"*

- **Fabricación a gran escala**
- Satisfacción de una "necesidad"

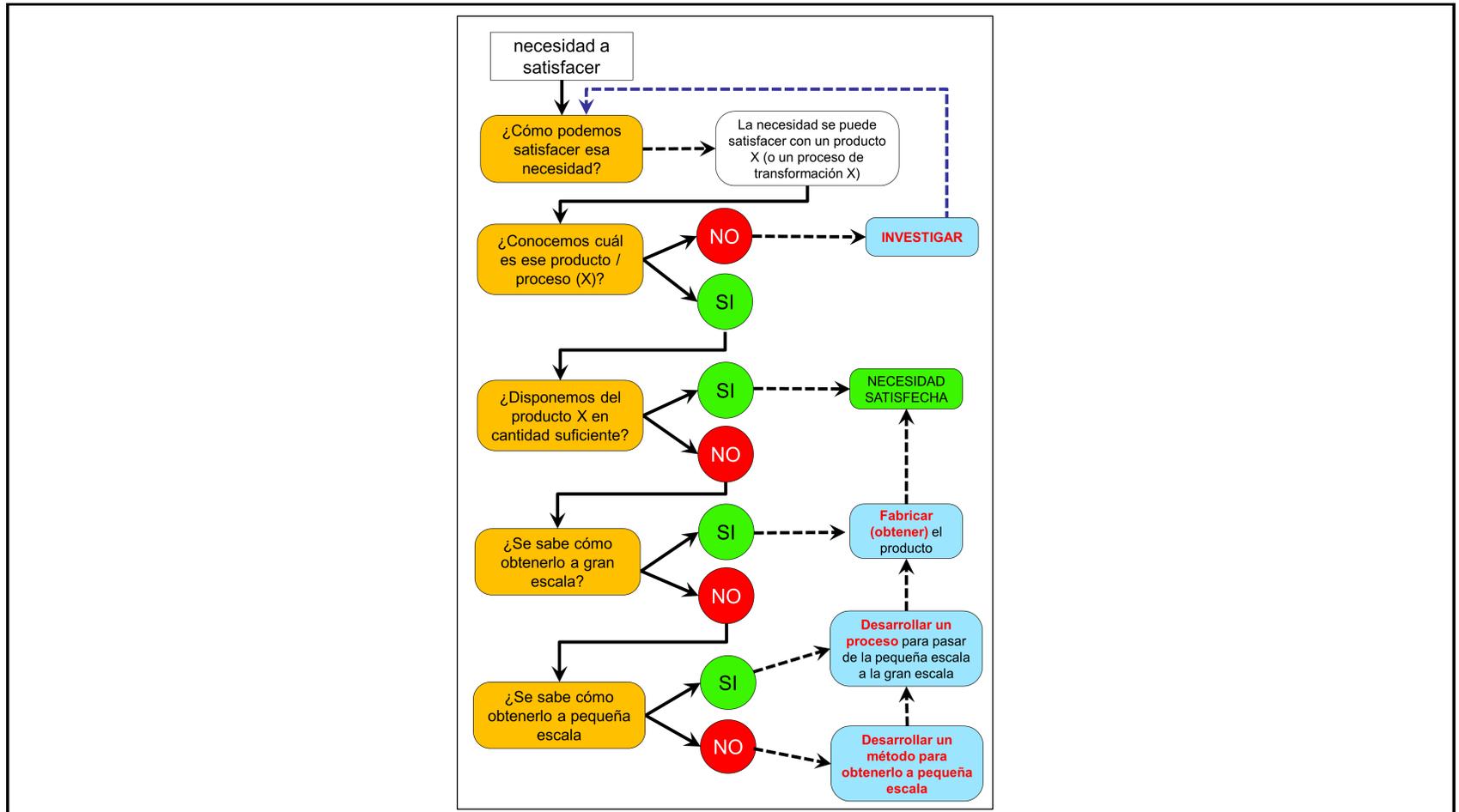
*Debe existir una “necesidad a satisfacer” que haga que valga la pena el esfuerzo de producir el producto*

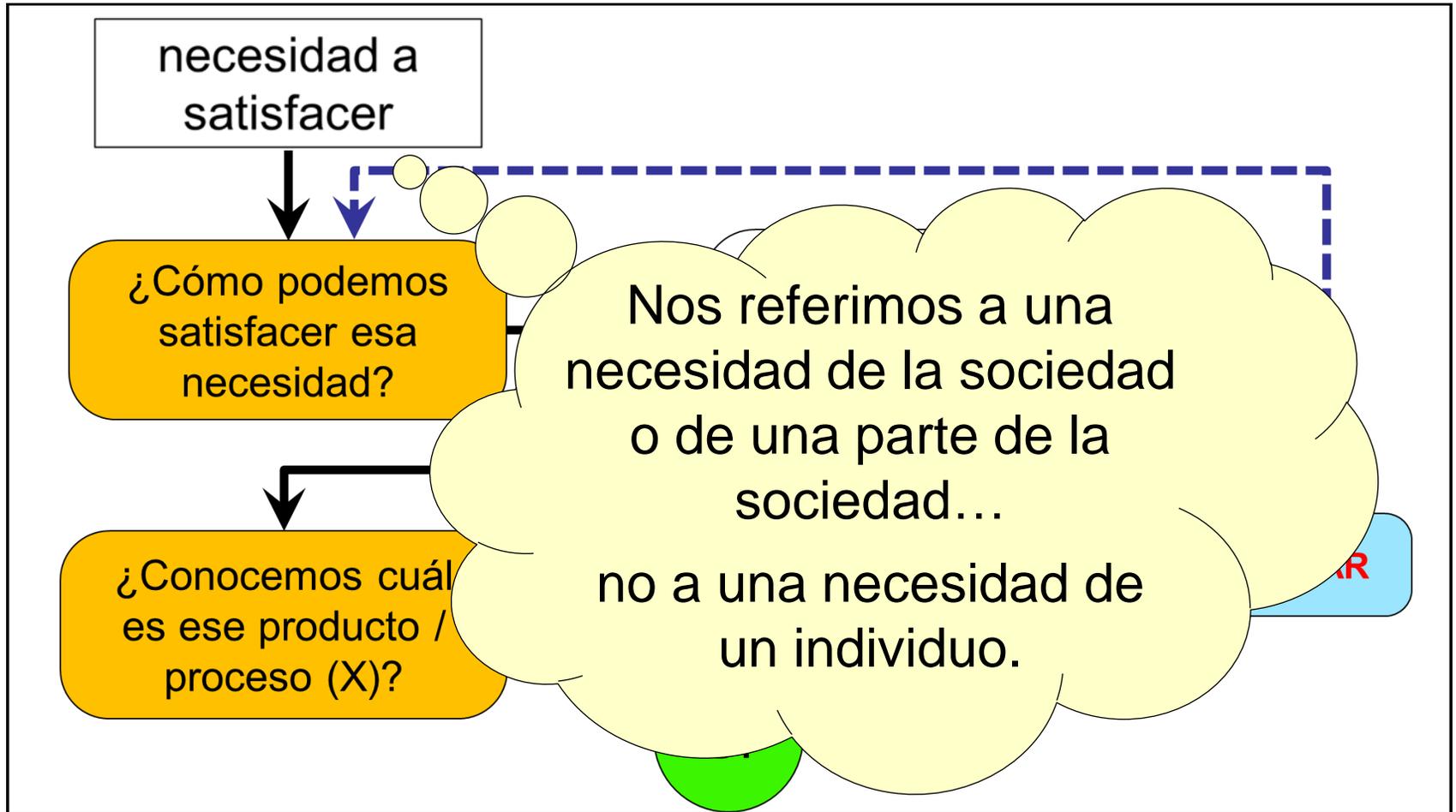
Son in  
través  
(mater

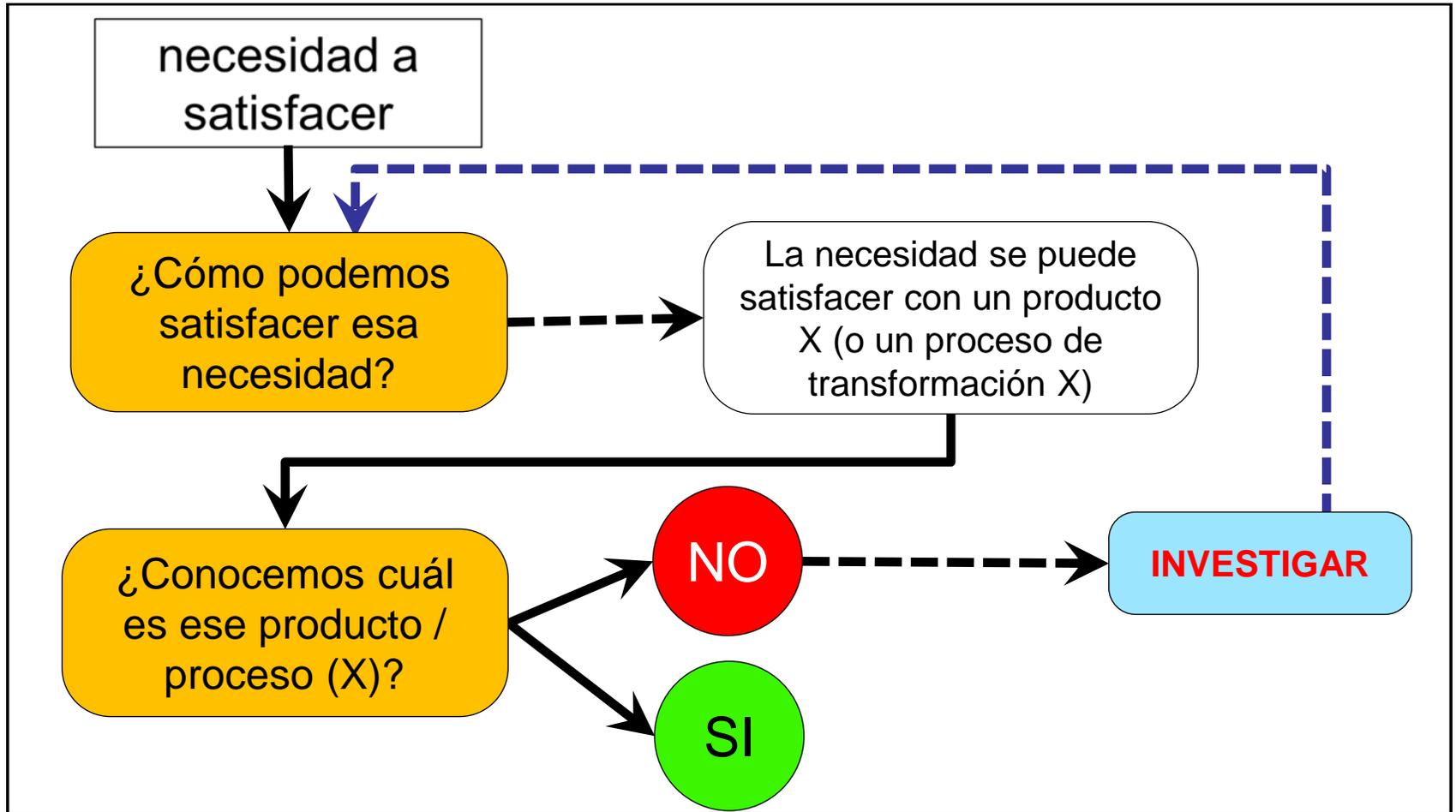
interés a  
s productos

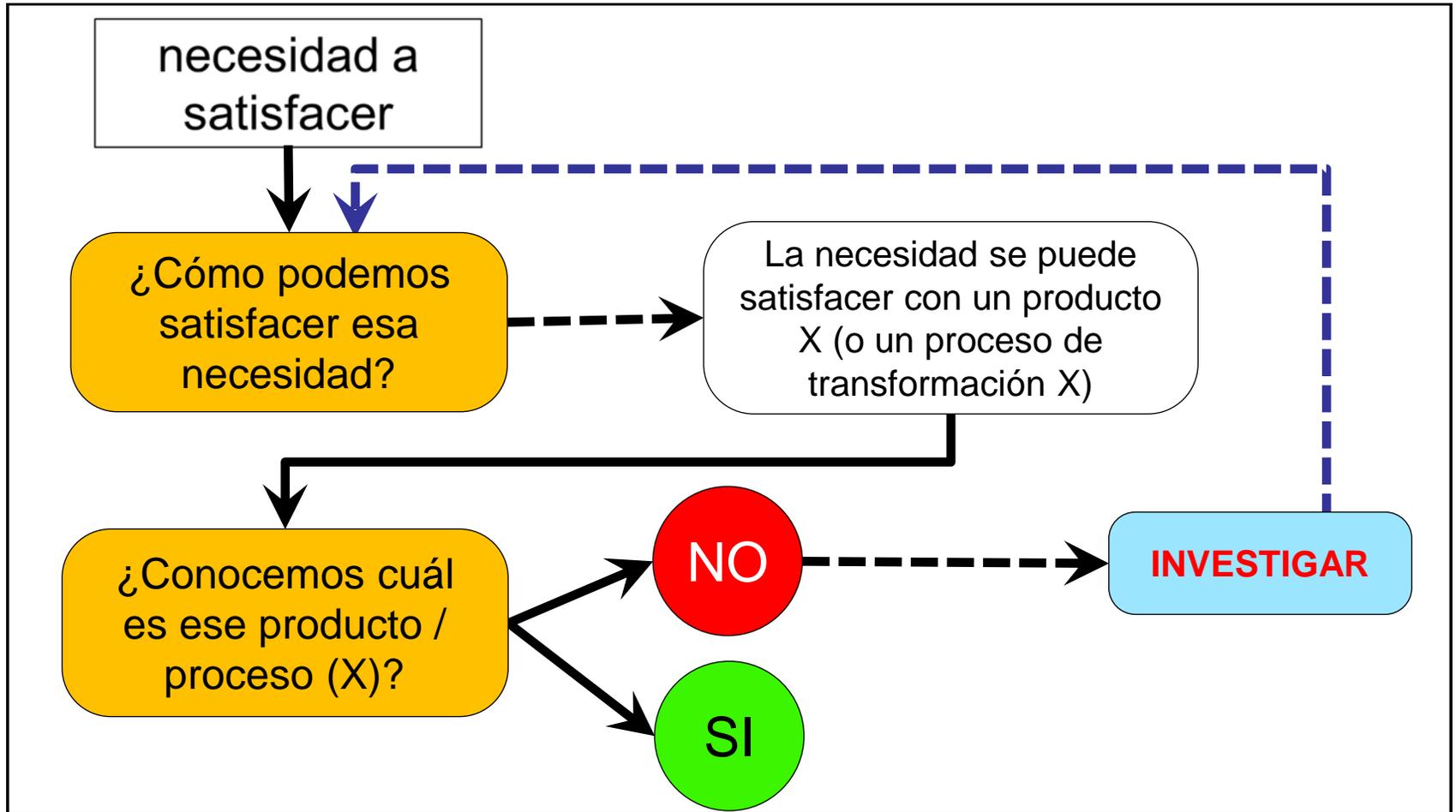
Toda producción industrial supone:

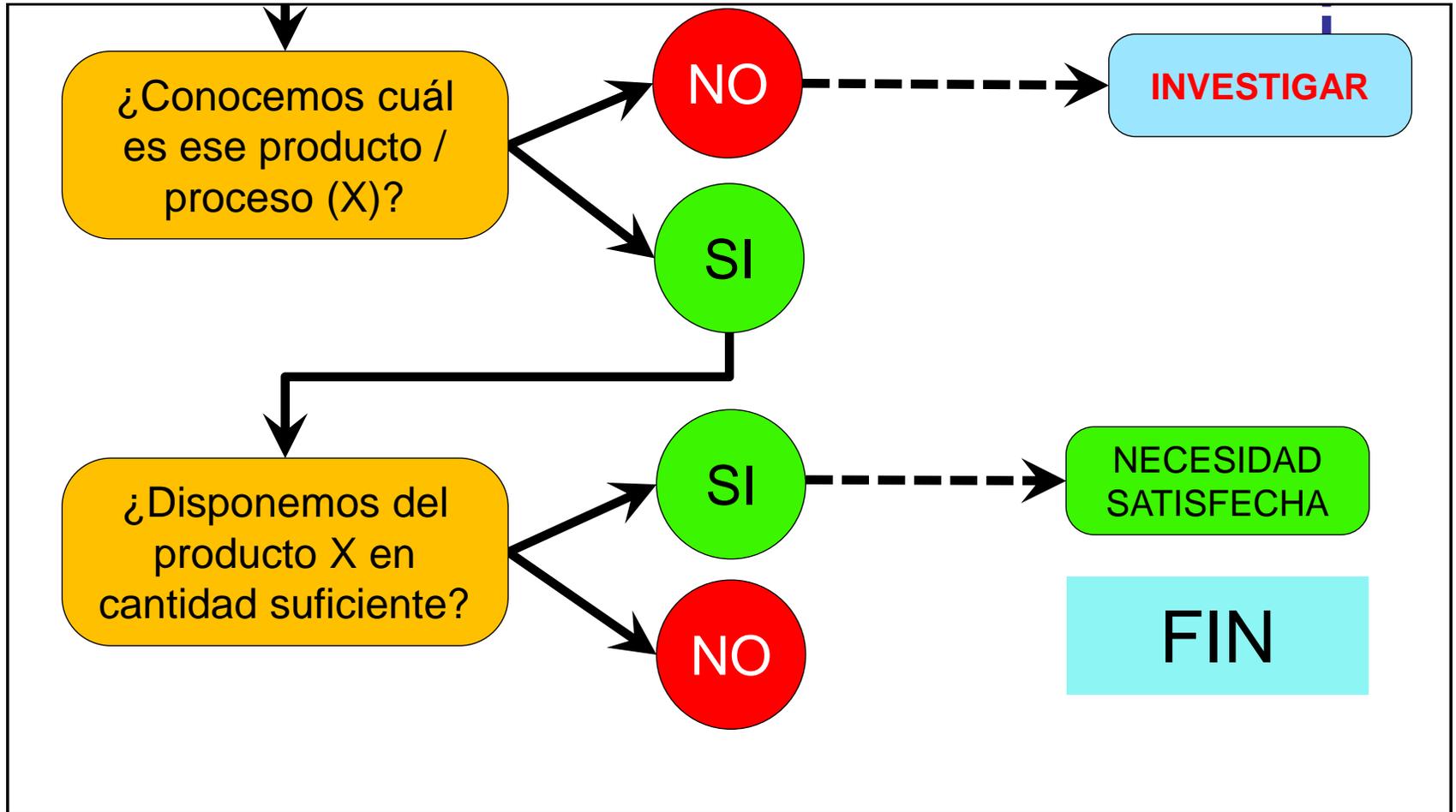
- **Fabricación a gran escala**
- Satisfacción de una “necesidad”

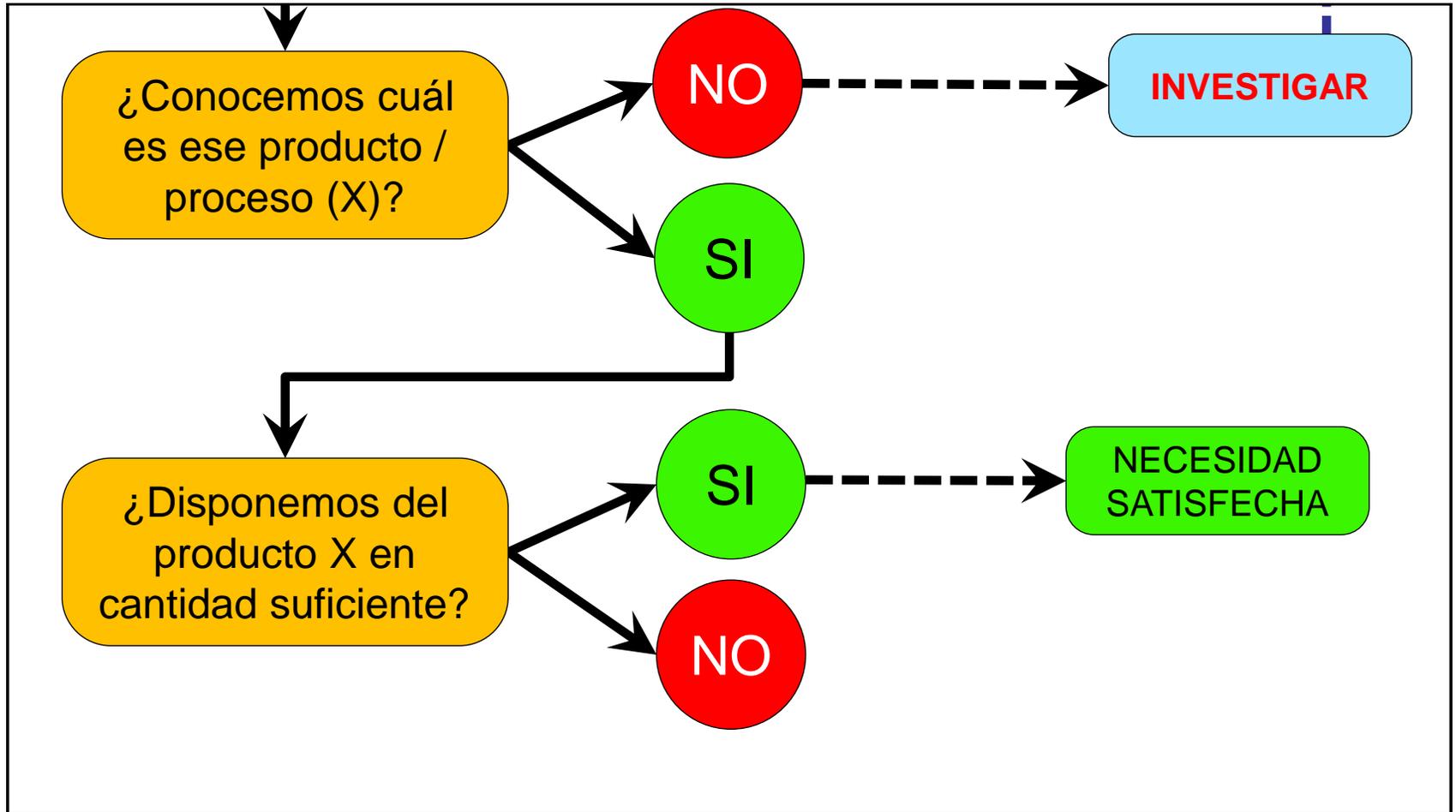


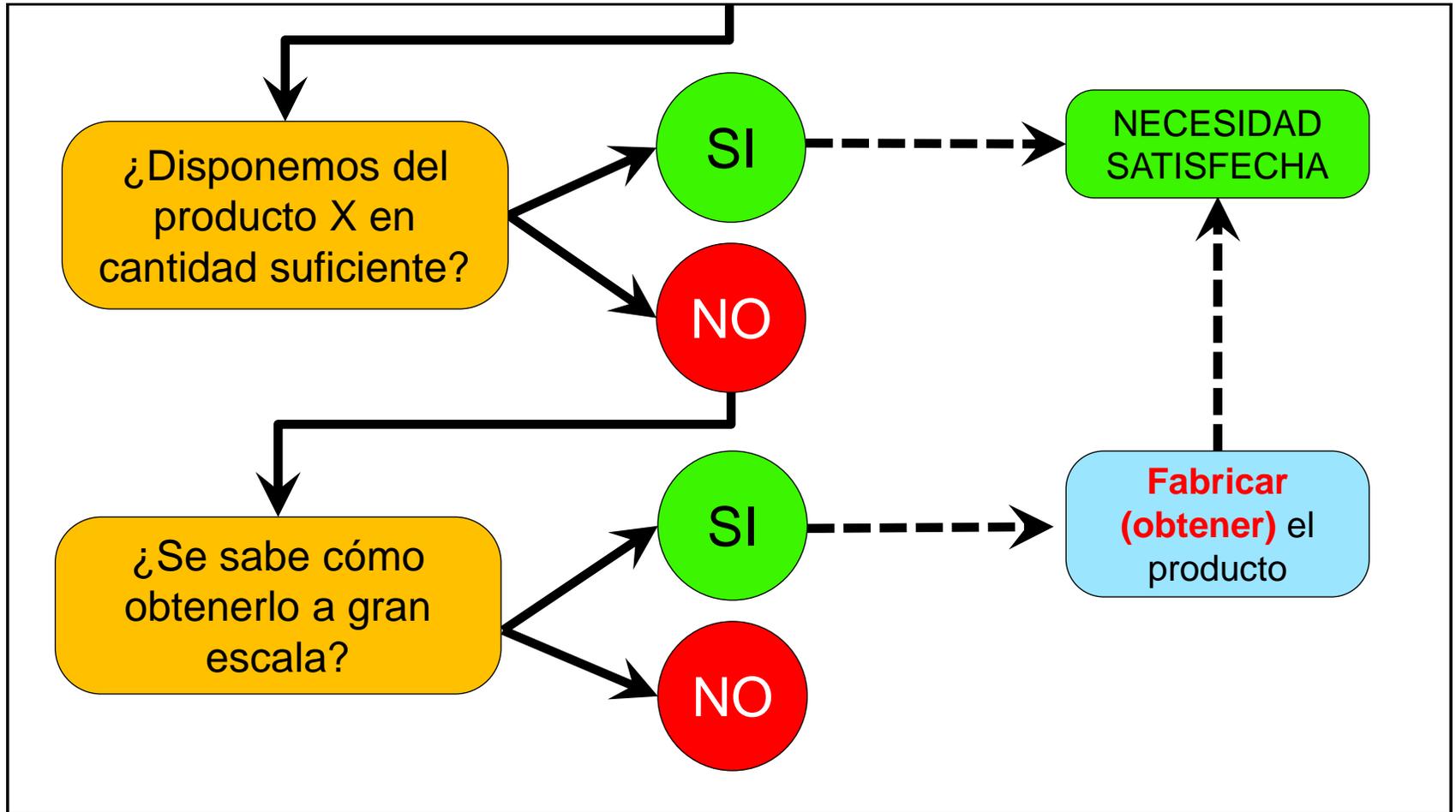


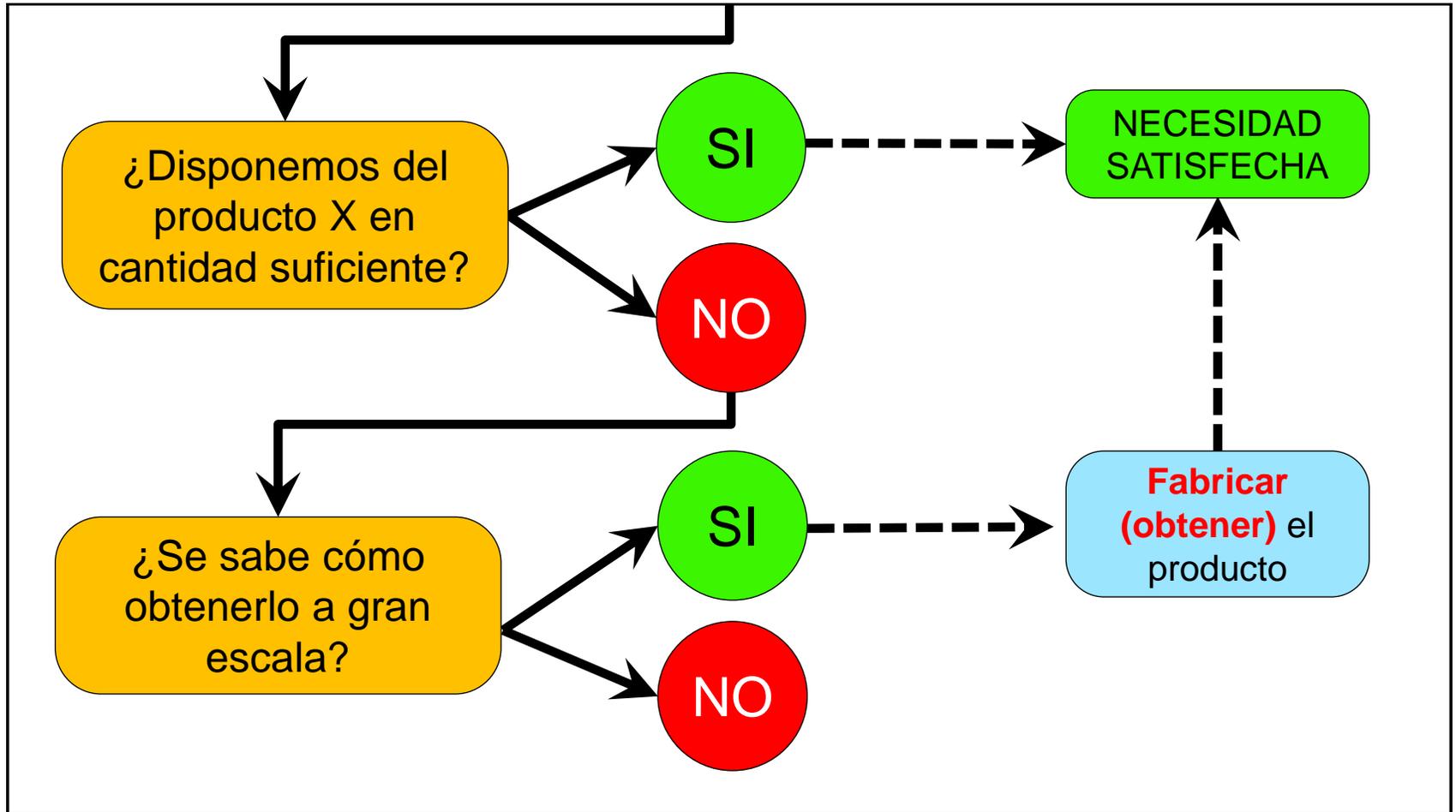


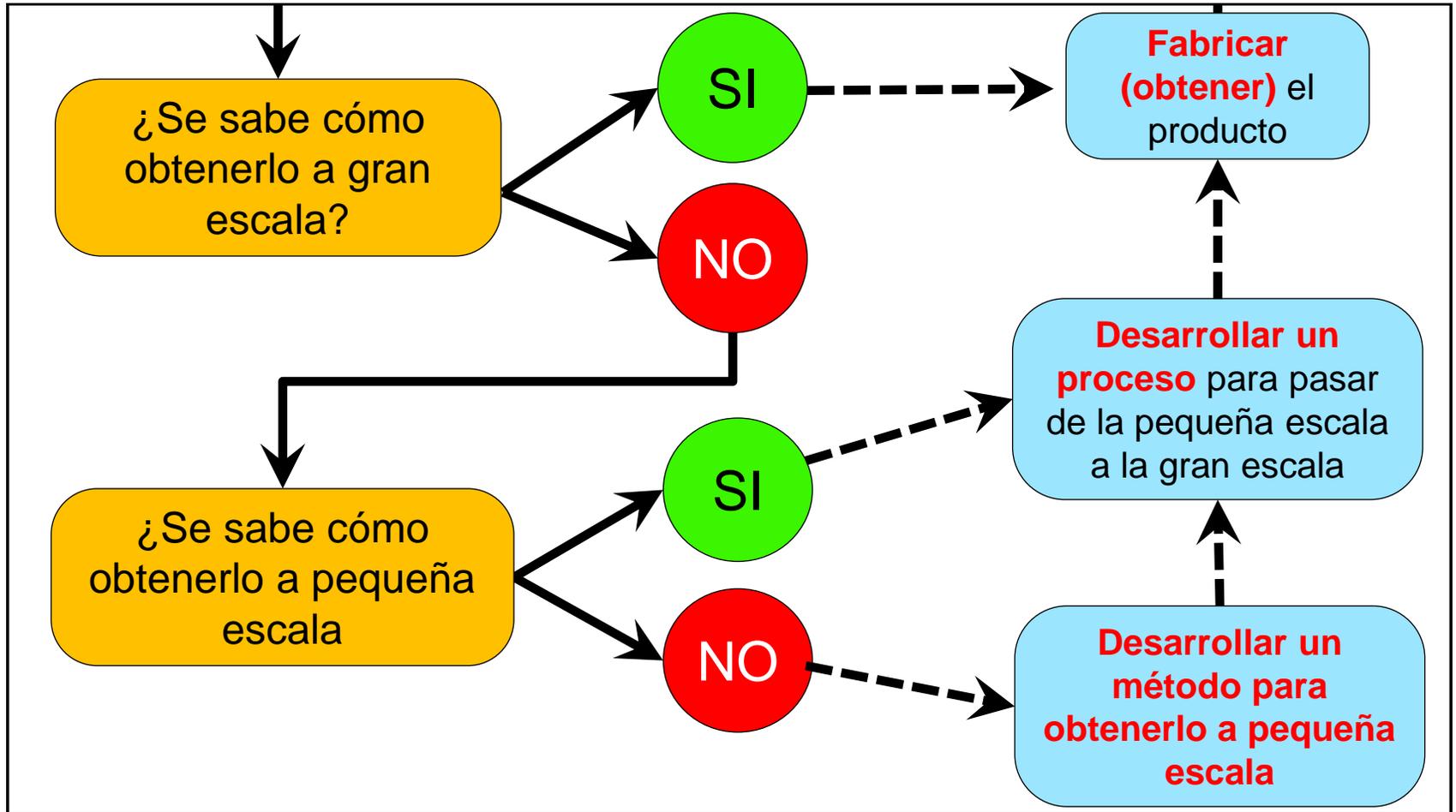


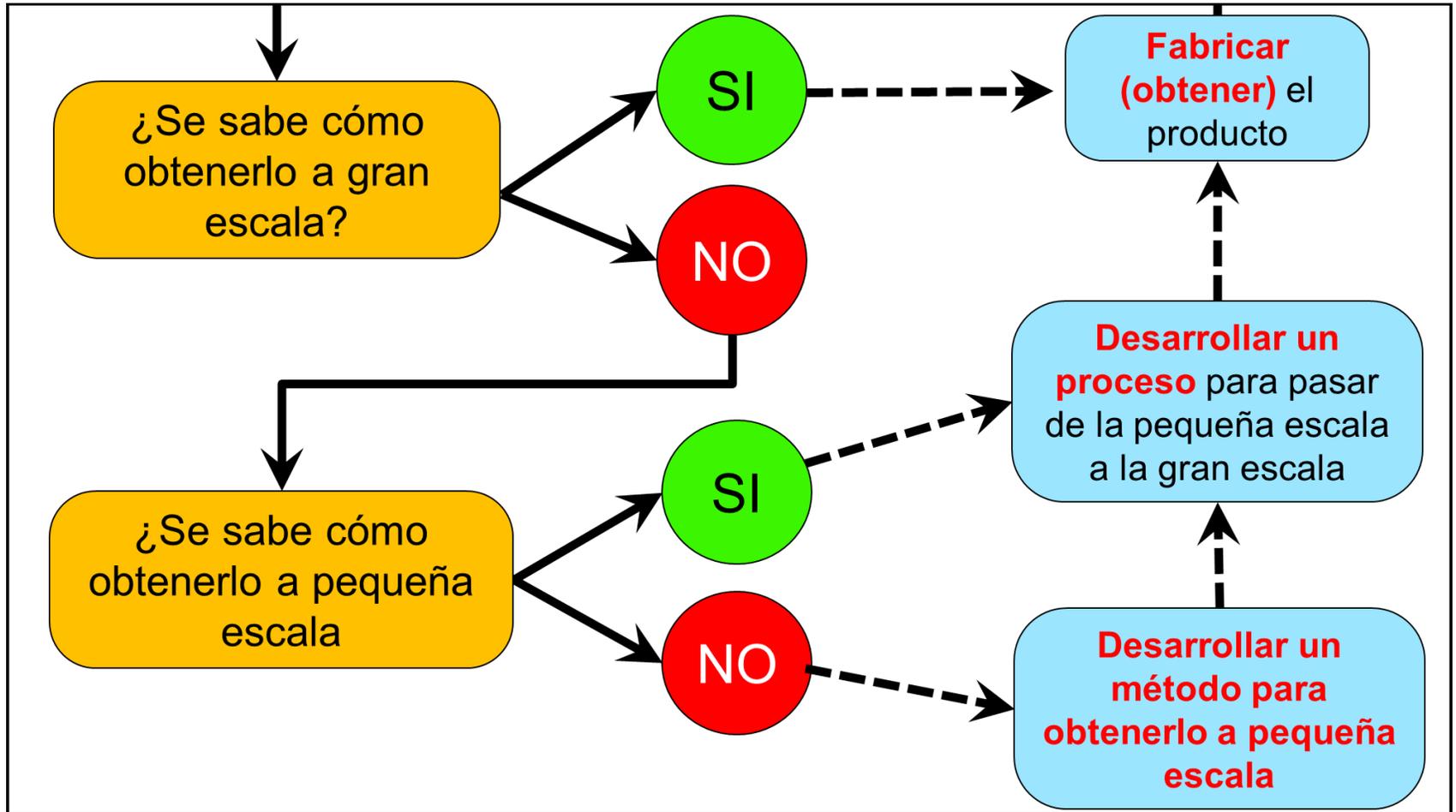


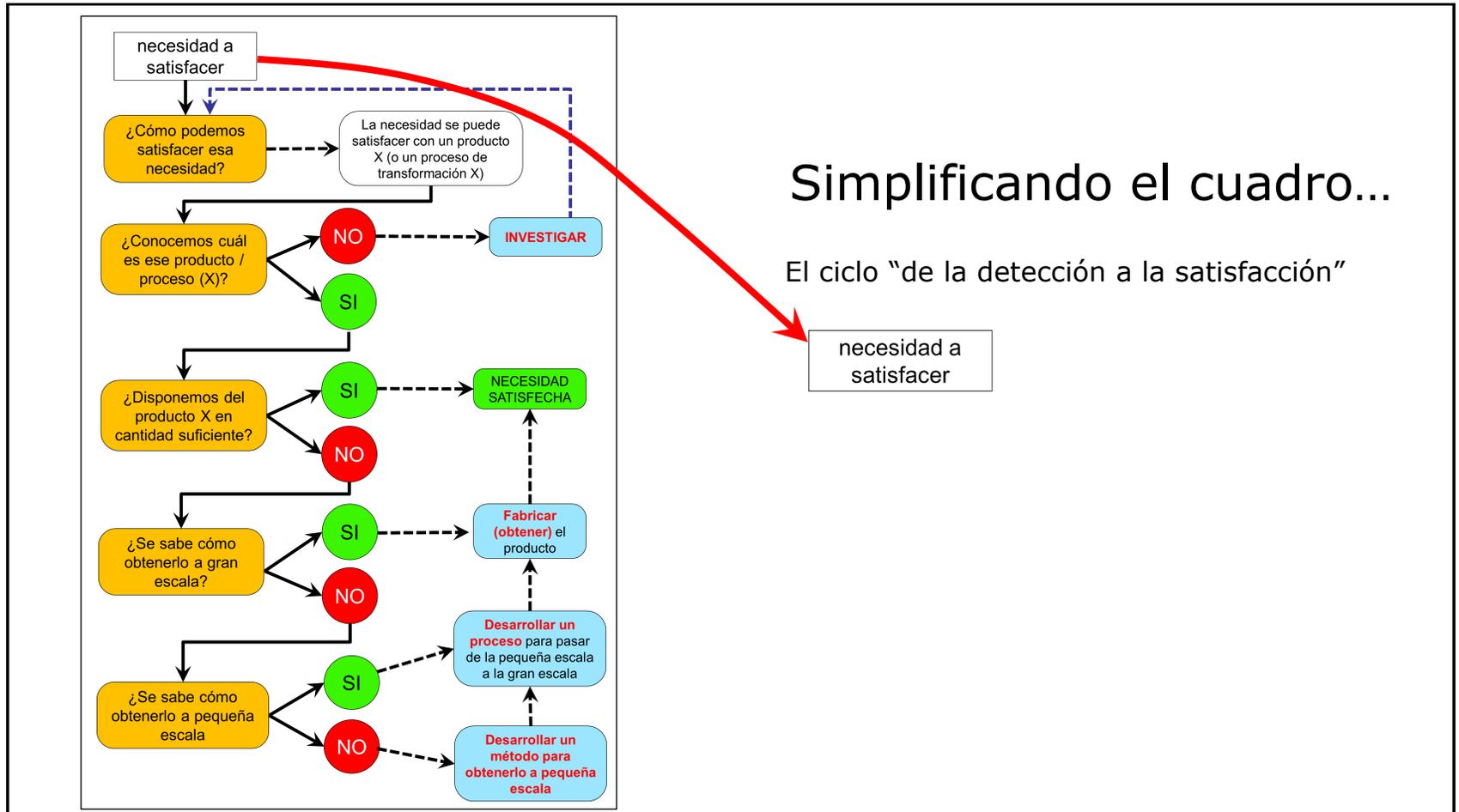








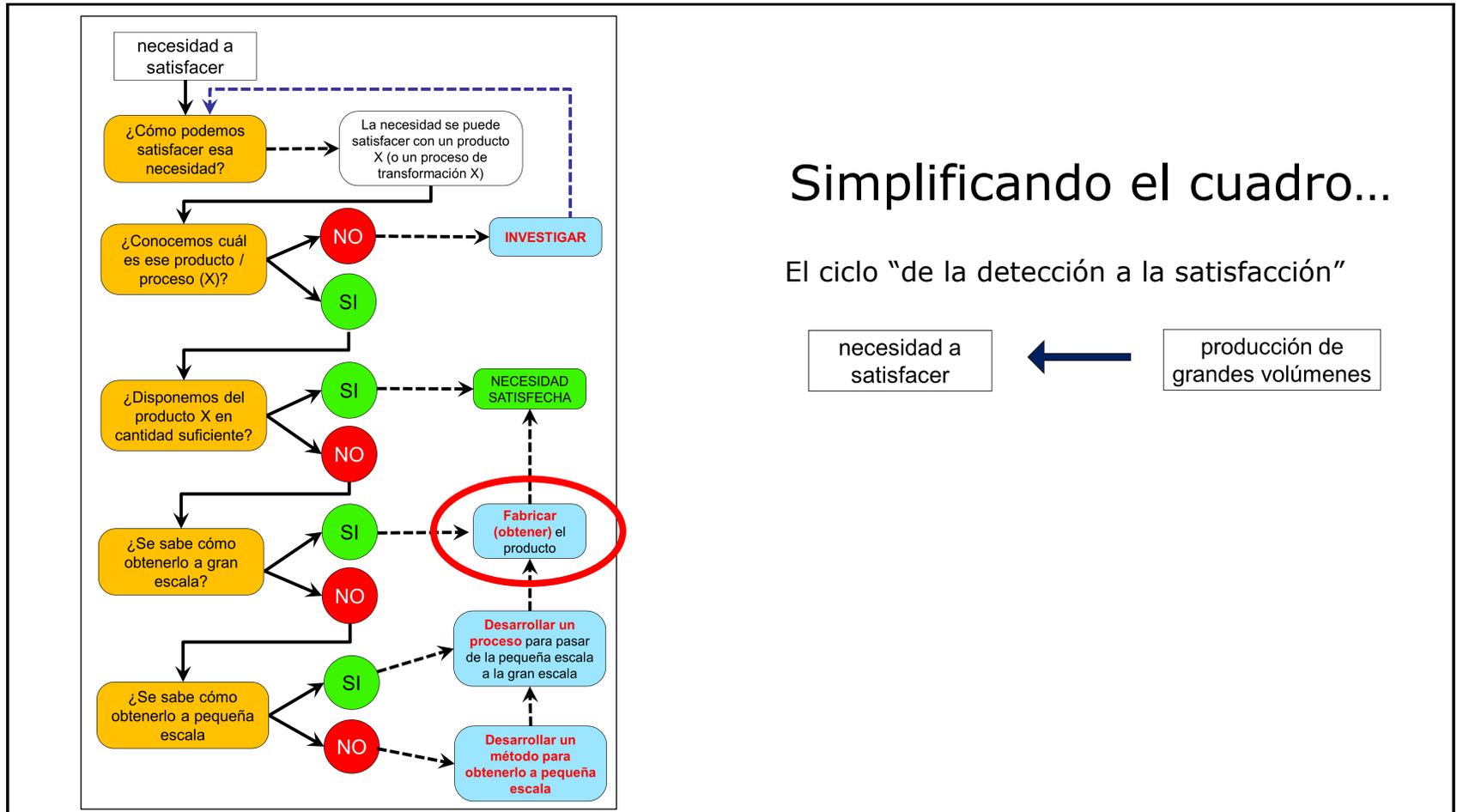




## Simplificando el cuadro...

El ciclo "de la detección a la satisfacción"

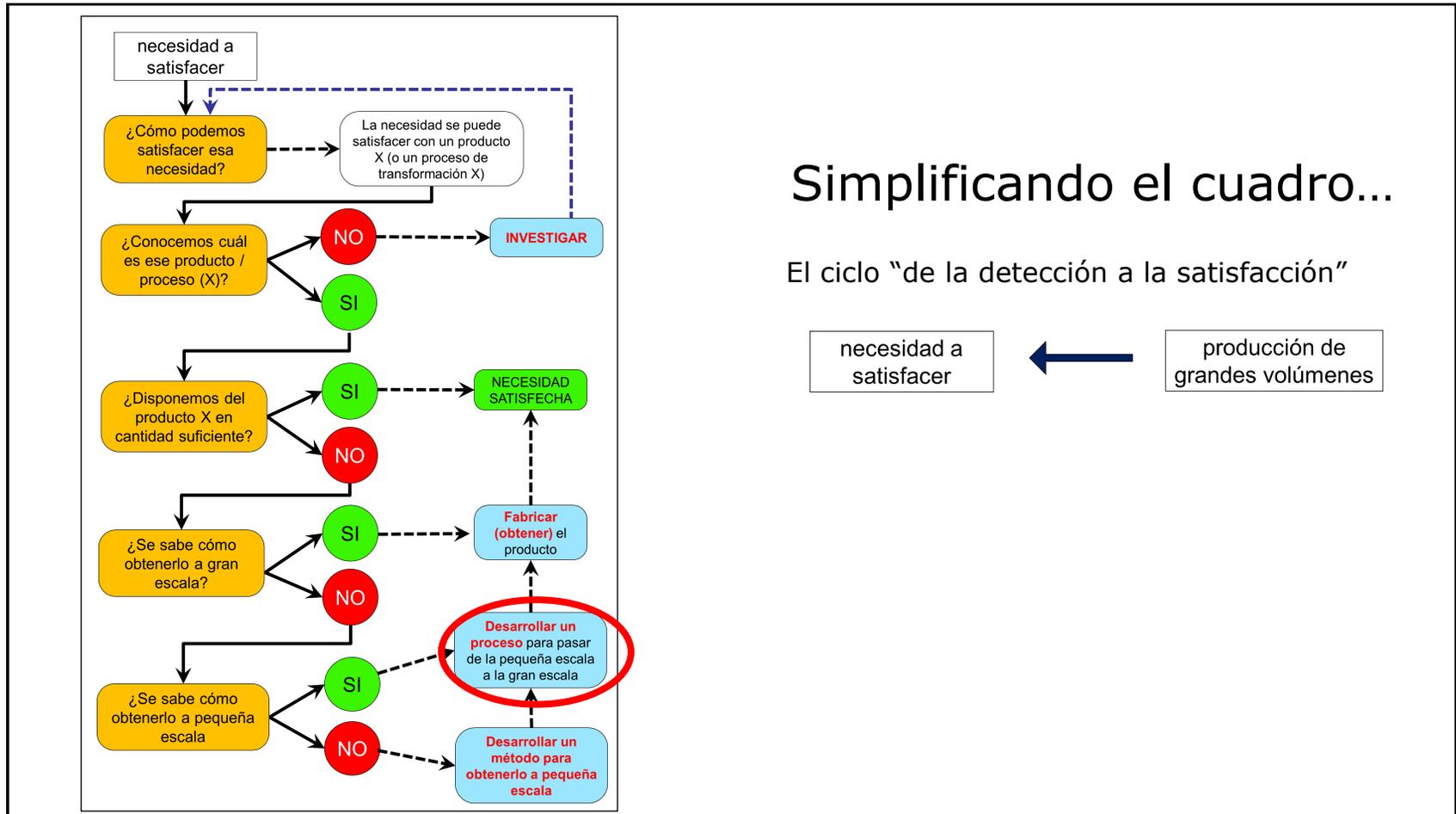
necesidad a satisfacer



## Simplificando el cuadro...

El ciclo "de la detección a la satisfacción"

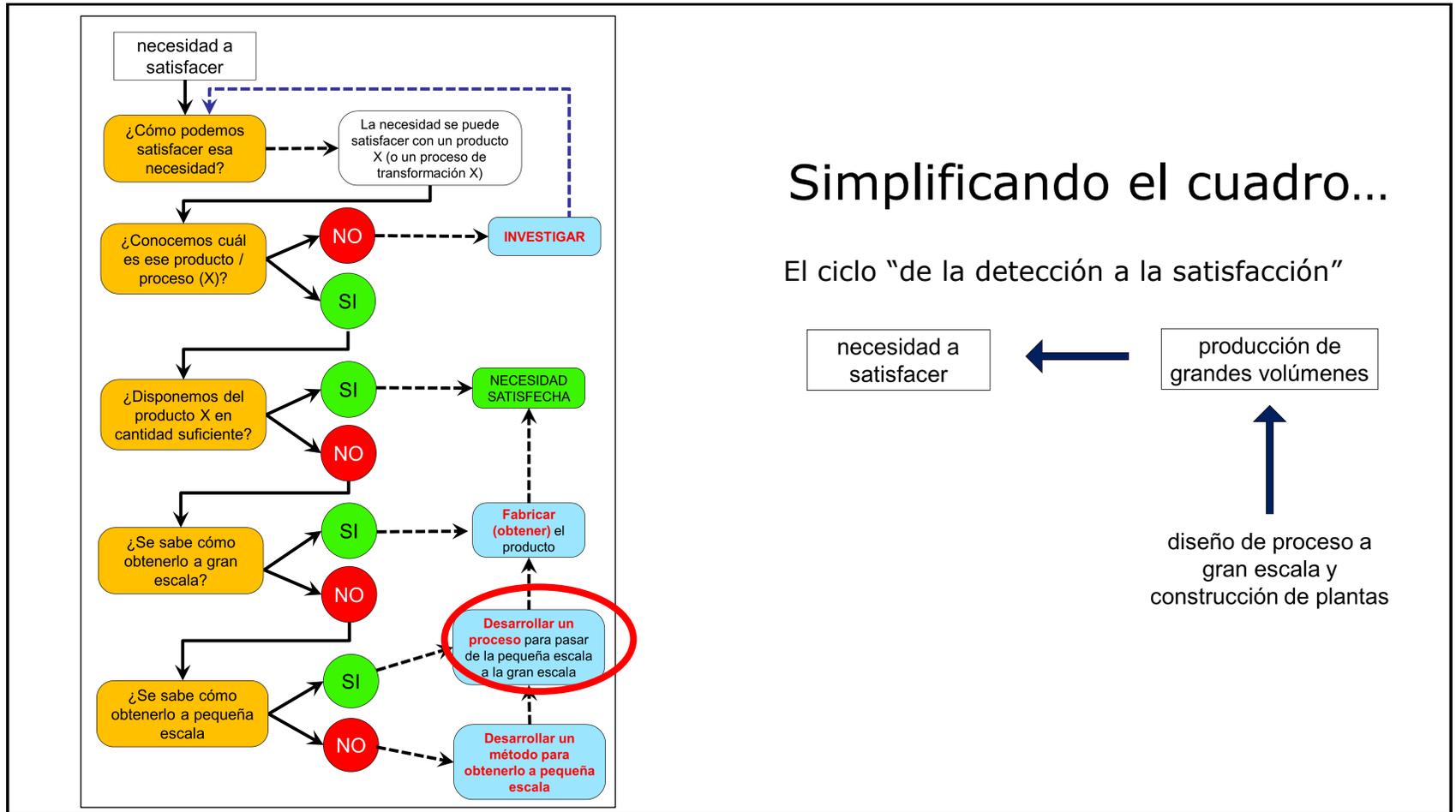


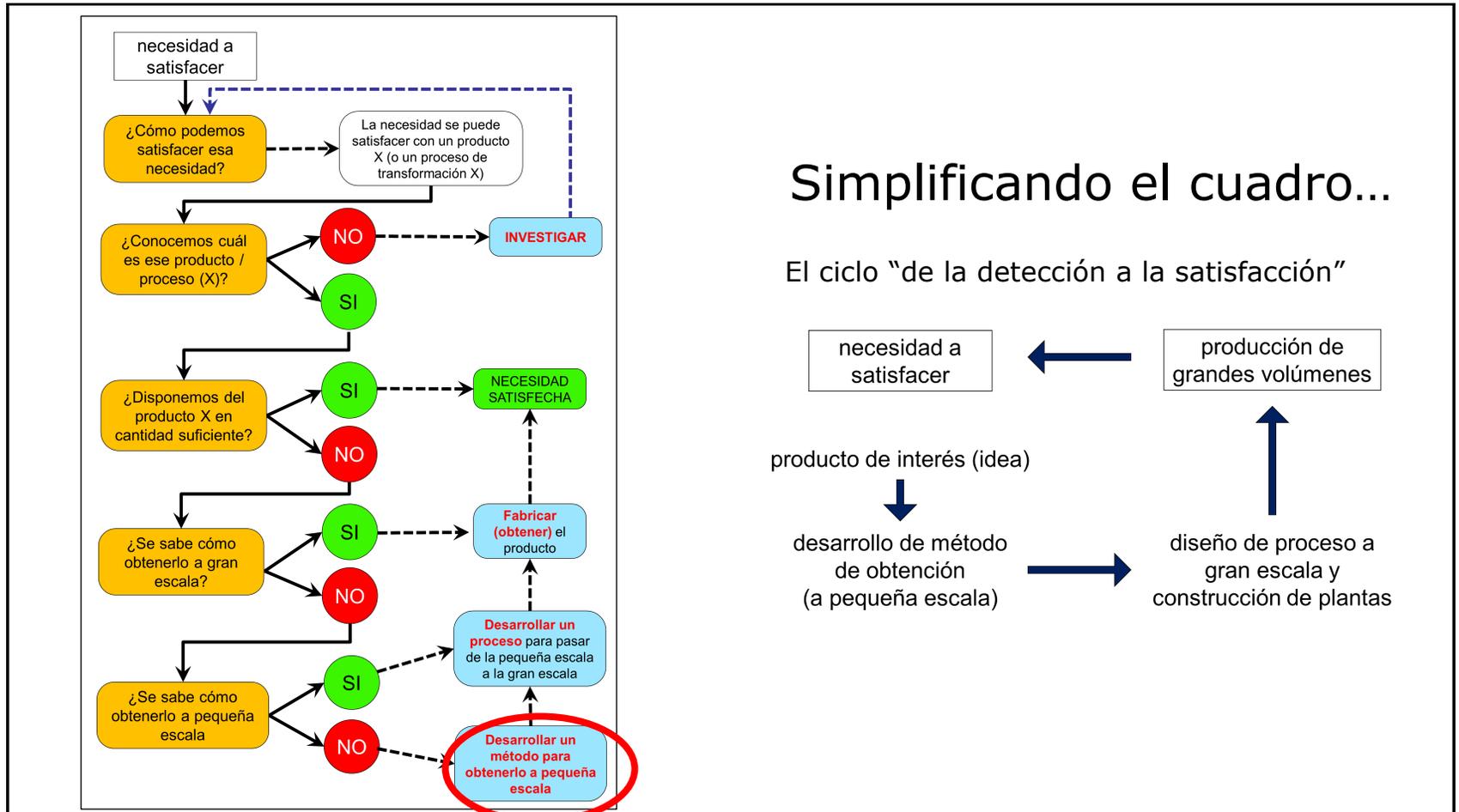


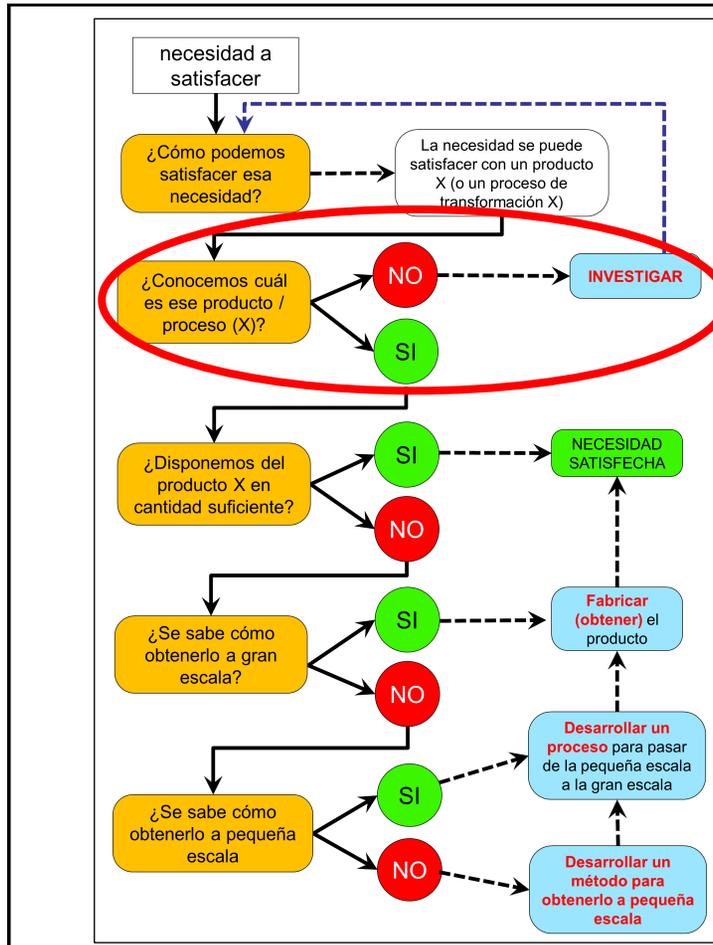
## Simplificando el cuadro...

El ciclo "de la detección a la satisfacción"



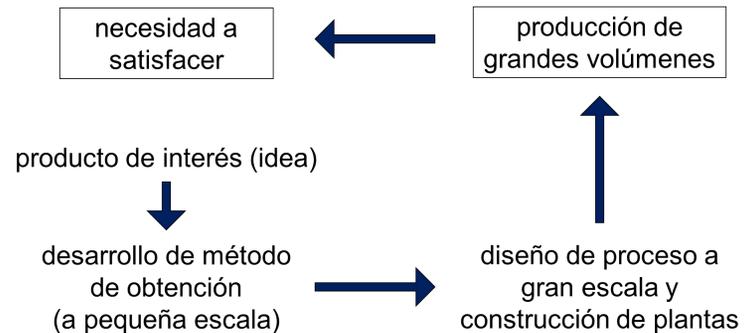




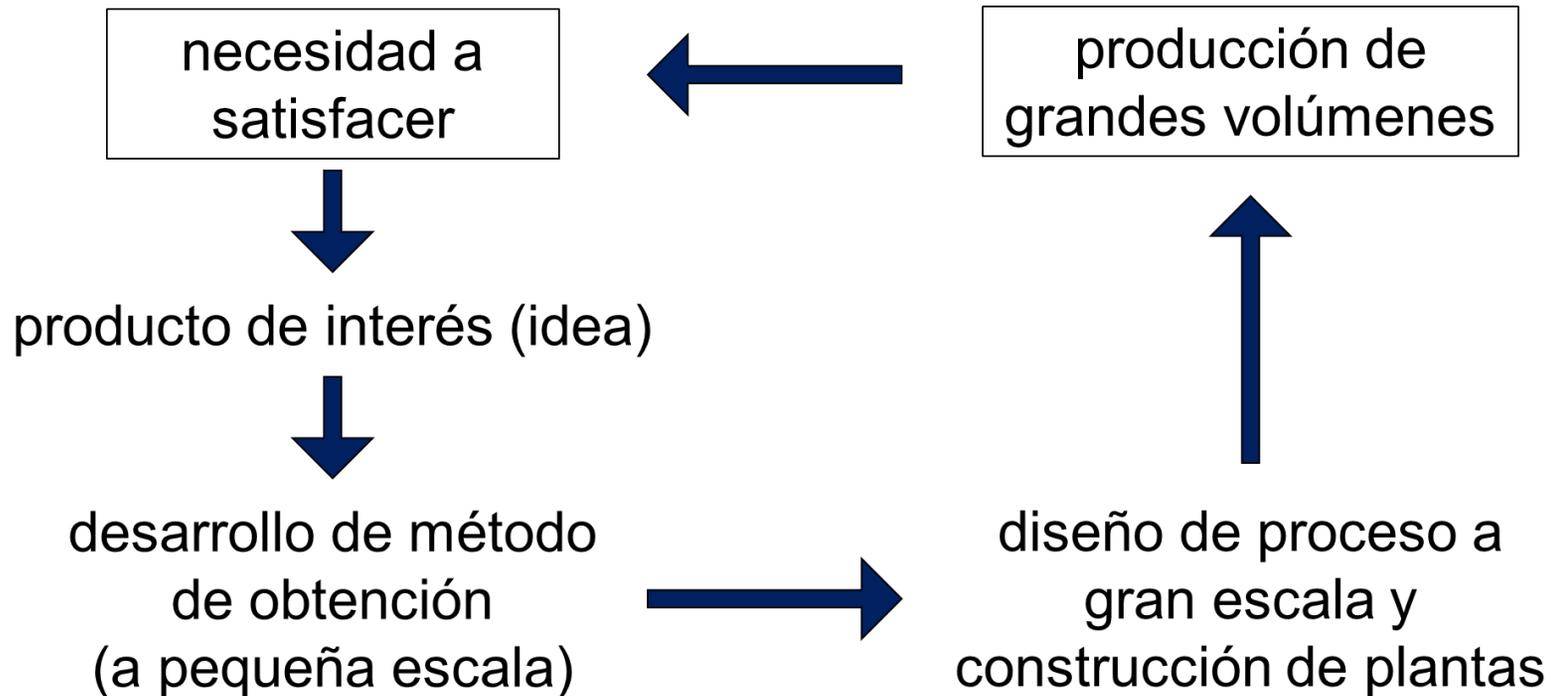


## Simplificando el cuadro...

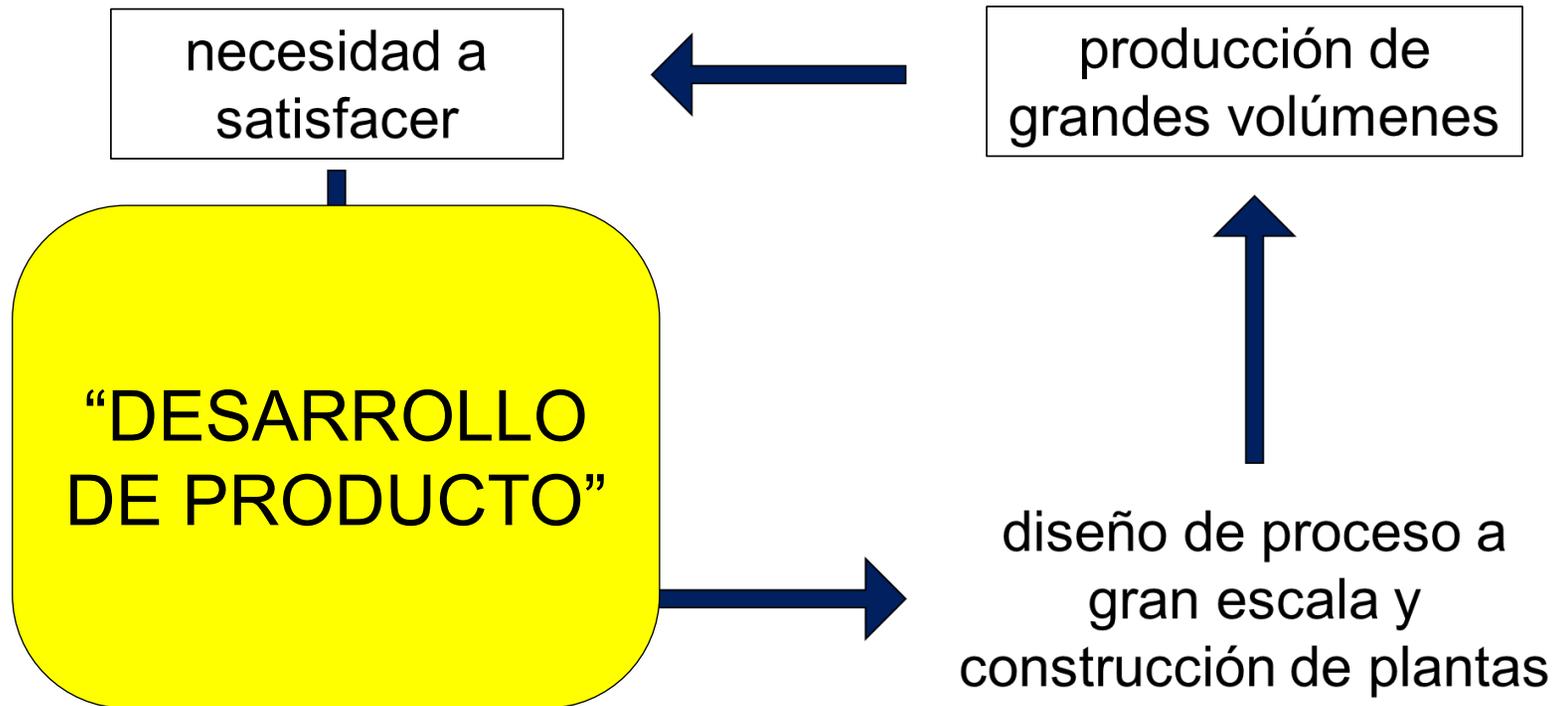
El ciclo “de la detección a la satisfacción”



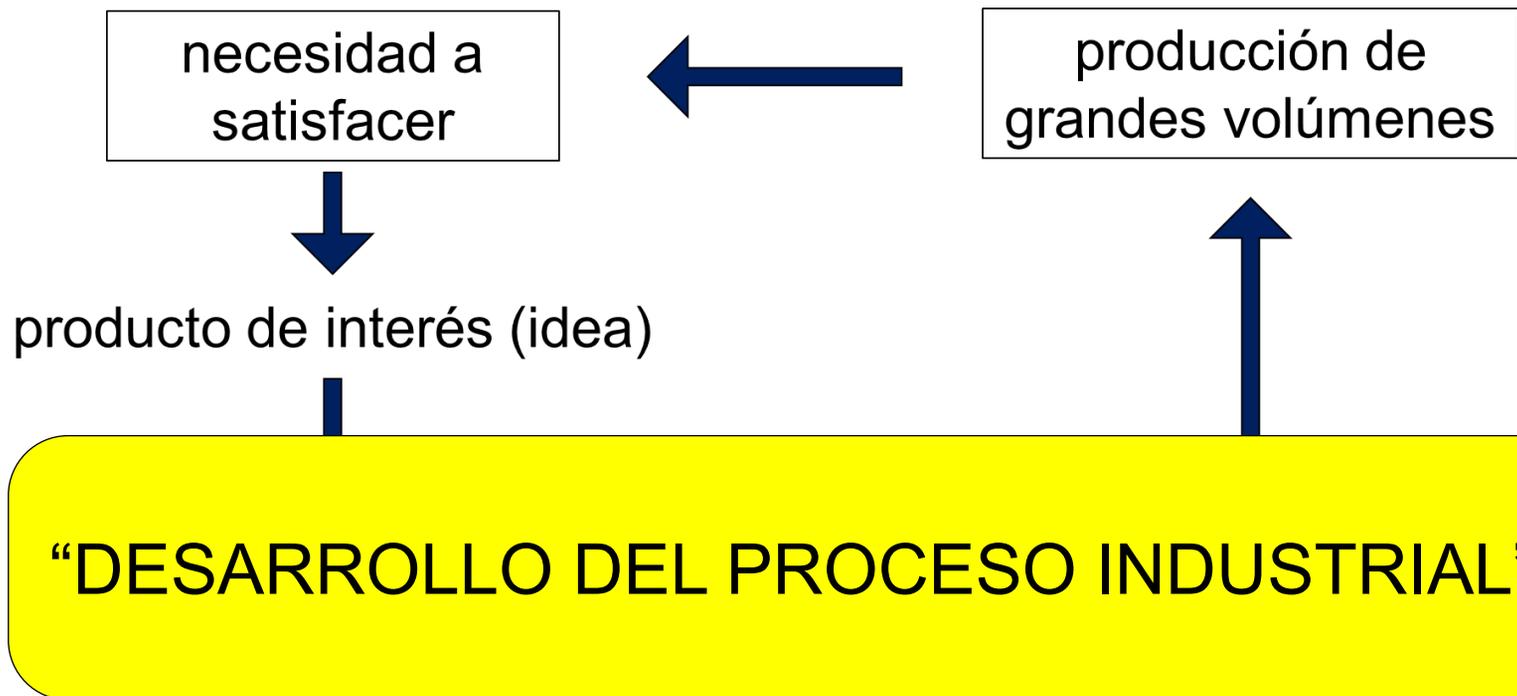
## El ciclo “de la detección a la satisfacción”



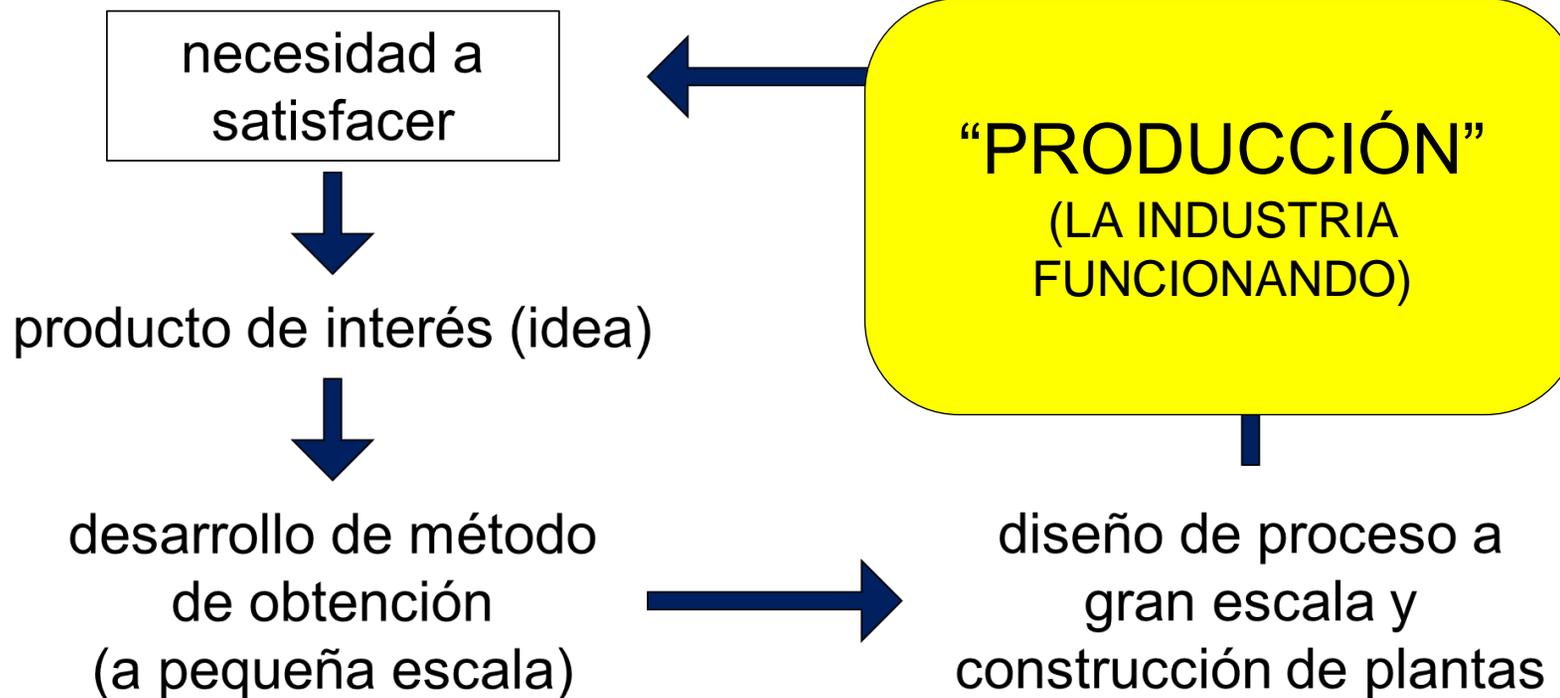
# El ciclo “de la detección a la satisfacción”



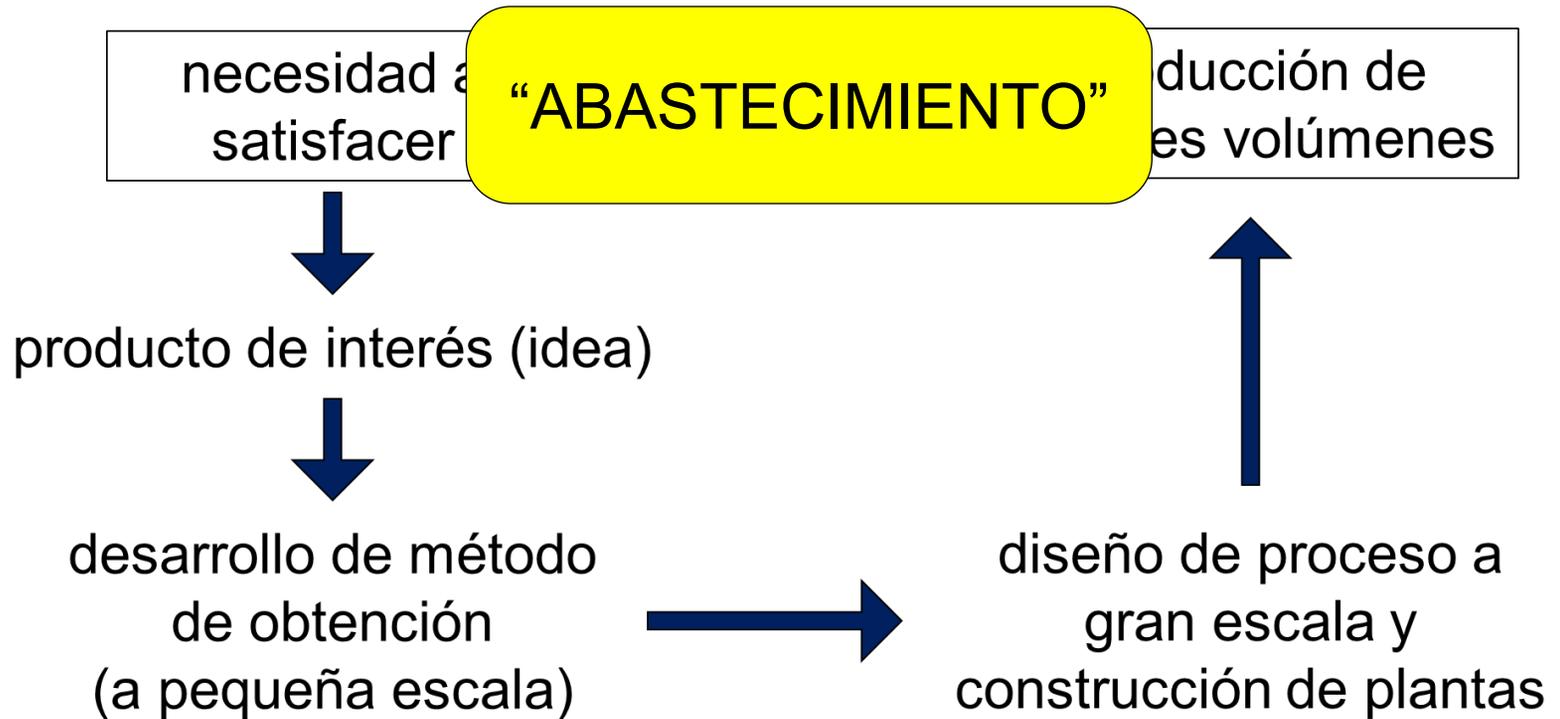
# El ciclo “de la detección a la satisfacción”



# El ciclo “de la detección a la satisfacción”



# El ciclo “de la detección a la satisfacción”



## El ciclo “de la detección a la satisfacción”

... y en cada una de estas fases, con diferentes grados de involucramiento y dependiendo del producto, puede ser necesaria la participación de personas con formación en Ingeniería Química.

de obtención (a pequeña escala)      gran escala y construcción de plantas

# ANALISIS DE UN CASO

*Avatares de un “proceso de transformación” que ha tenido (y tiene) gran impacto en el desarrollo de la humanidad.*

# ANALISIS DE UN CASO



Nitrógeno

Fertilizantes



Amoníaco

## Necesidad del Nitrógeno para la vida

El nitrógeno es necesario para que todos los organismos se mantengan vivos y crezcan porque es un componente esencial para las proteínas, ADN y ARN.

El Nitrógeno abunda en la atmósfera (el 78% del aire es  $N_2$ )...

Pero cuando respiramos, ¿cuánto del  $N_2$  que ingresa a los pulmones queda retenido y pasa a la sangre?

# Pregunta

Al respirar, ¿cuántas moléculas de  $N_2$  entran en promedio por segundo a nuestros pulmones?

Dato: Los adultos inhalamos medio litro de aire en cada inspiración (y lo hacemos unas 16 a 20 veces por minuto).

→ Lo que inhalamos es (en promedio)  $18 \times 0,5 = 9$  l/min

**¿Cuánto de eso es  $N_2$ ?**

El  $N_2$  constituye el 78% del aire (en volumen)

→ Por lo tanto inhalamos  $9 \times 0,78 = 7$  l/min de  $N_2$ .

**Y ¿cuántas moléculas hay en 7 litros?**

En las condiciones de P y T del aire que respiramos, un mol ocupa unos 24 litros → inhalamos unos  $7/24 = 0,29$  mol/s de  $N_2$

→ La cantidad de moléculas por segundo es:  $0,29 \times \text{Núm Avogadro}$

$$180.000.000.000.000.000.000.000 = 1,8 \times 10^{23}$$

## Pregunta

Al respirar, ¿cuántas moléculas de  $N_2$  entran en promedio por segundo a nuestros pulmones?

180.000.000.000.000.000.000.000

¿Cuántas de esas moléculas se combinan con moléculas en nuestra sangre para quedarse en nuestro cuerpo?

0

## Necesidad del Nitrógeno para la vida

El nitrógeno es necesario para que todos los organismos se mantengan vivos y crezcan porque es un componente esencial para ADN, ARN y proteína.

El Nitrógeno abunda en la atmósfera (el 78% del aire es  $N_2$ )...  
...sin embargo el  $N_2$  es bastante inerte.

¿Cómo incorporamos N a nuestras células?

Las plantas necesitan incorporarlo como  $NO_3^-$  o como  $NH_4^+$ .  
Los animales se comen las plantas.

---

Artículo interesante sobre el Nitrógeno (y otros asuntos relacionados):  
[http://www.bbc.com/mundo/noticias/2014/06/140611\\_elementos\\_nitrogeno\\_vida\\_muerte\\_finde\\_dv](http://www.bbc.com/mundo/noticias/2014/06/140611_elementos_nitrogeno_vida_muerte_finde_dv)

## El Nitrógeno en la naturaleza

Hay nitrógeno (N) en el aire, en el agua, en los organismos vivos (animales, vegetales, bacterias, etc...) y en el suelo (no vivo).



# El Nitrógeno en la naturaleza

¿dónde hay Nitrógeno?



*atmósfera*

seres vivos  
(grupos  
-NH<sub>2</sub>, -NH-)

*capa superficial*

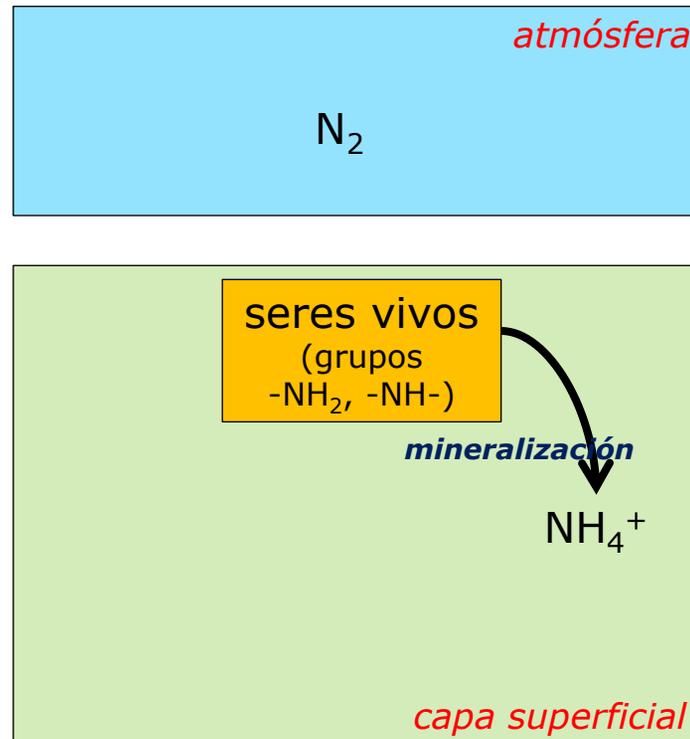
# El Nitrógeno en la naturaleza



# Ciclo del Nitrógeno

## MINERALIZACIÓN (AMONIFICACIÓN)

De N orgánico a  $\text{NH}_4^+$   
Causado por: deshechos orgánicos de seres vivos, putrefacción

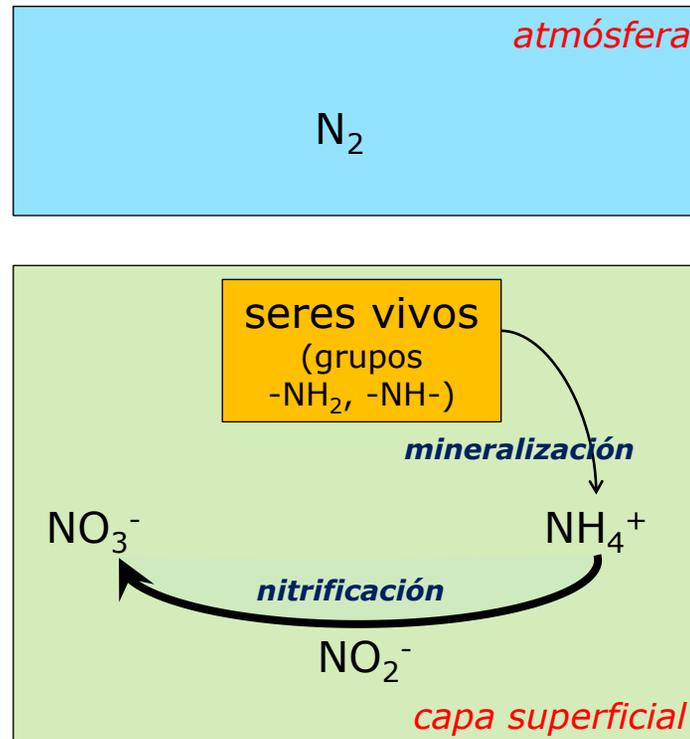


# Ciclo del Nitrógeno

## NITRIFICACIÓN

Conversión del  $\text{NH}_4^+$   
del suelo o agua a  
 $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$

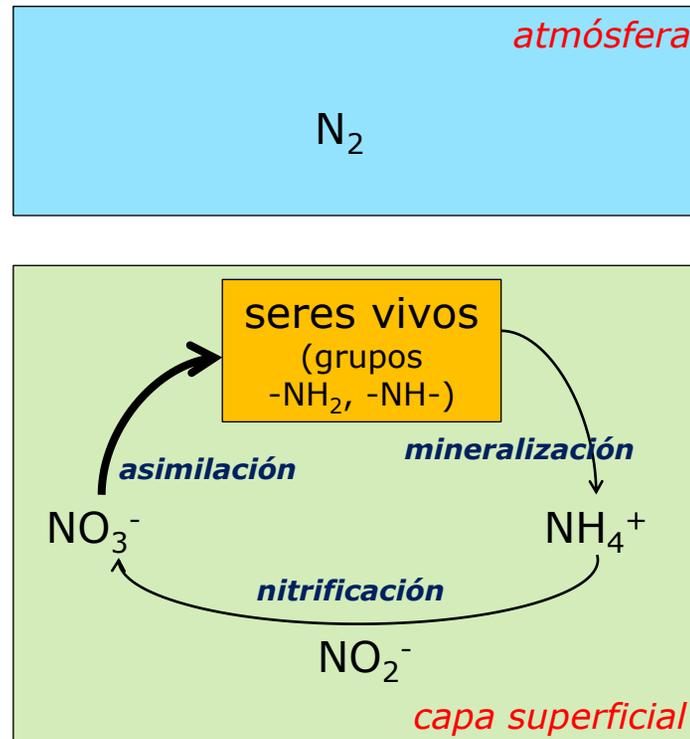
Causado por: Bacterias



# Ciclo del Nitrógeno

## ASIMILACIÓN

De  $\text{NO}_3^-$  a N orgánico  
Causado por: Bacterias y plantas (planta anfitriona)

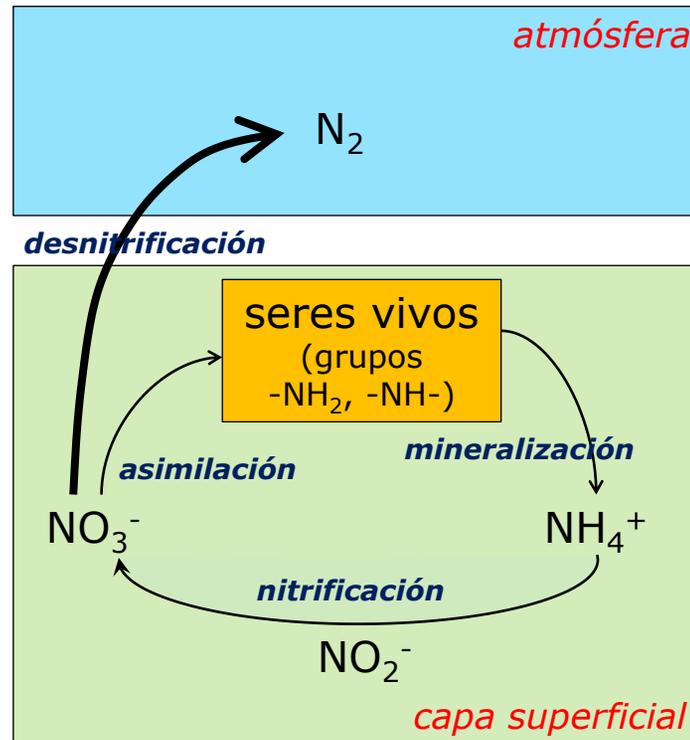


# Ciclo del Nitrógeno

## DESNITRIFICACIÓN

Conversión del  $\text{NO}_3^-$  del suelo o agua a  $\text{N}_2$

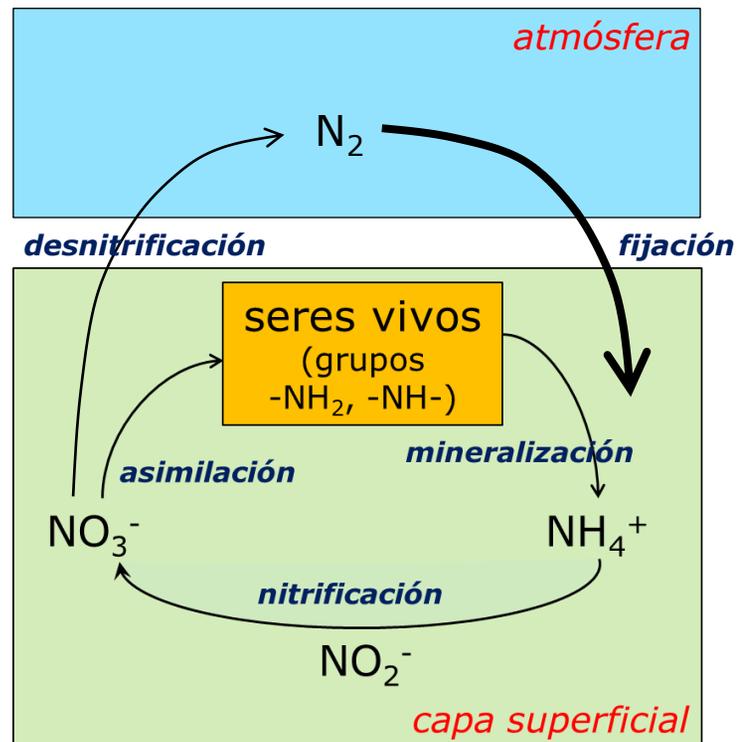
Causado por: Bacterias (*Pseudomonas fluorescens*)



# Ciclo del Nitrógeno

## FIJACIÓN

Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N



# Ciclo del Nitrógeno

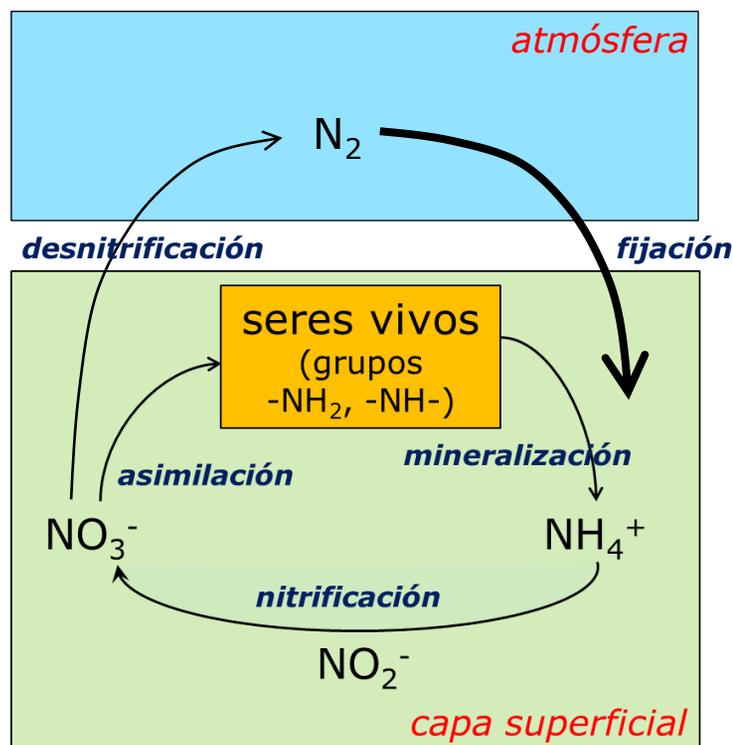
## FIJACIÓN

Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N

### Fijación biológica

(reducción a  $NH_4^+$ )

Causado por bacterias en procesos simbióticos (ej. Rhizobium en leguminosas)





La planta alimenta las bacterias que “viven” en los nódulos de sus raíces y éstas le dan el Nitrógeno

# Ciclo del Nitrógeno

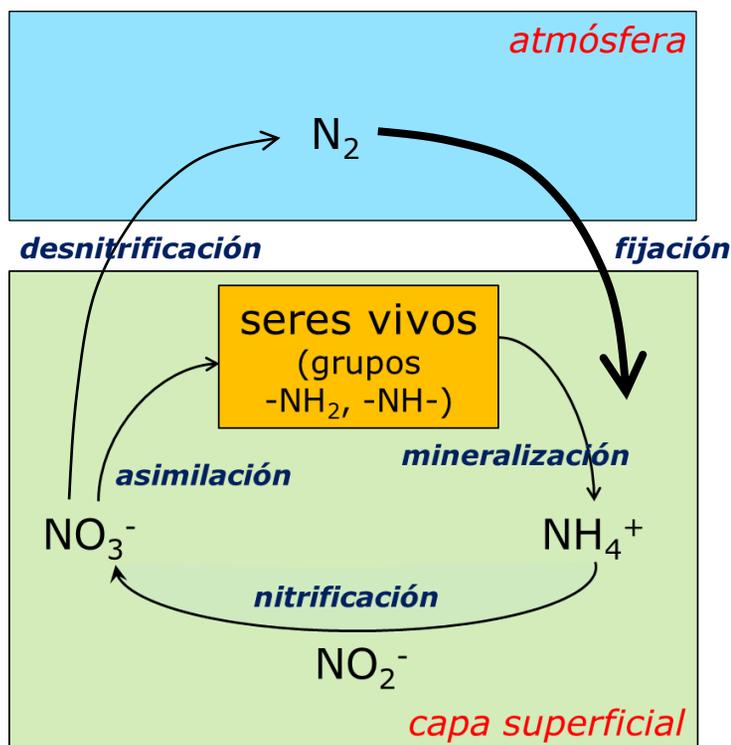
## FIJACIÓN

Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N

### Fijación biológica

(reducción a  $NH_4^+$ )

Causado por bacterias en procesos simbióticos (ej. *Rhizobium* en leguminosas) o no simbióticos (por ej. azotobacter, cianobacterias,...)



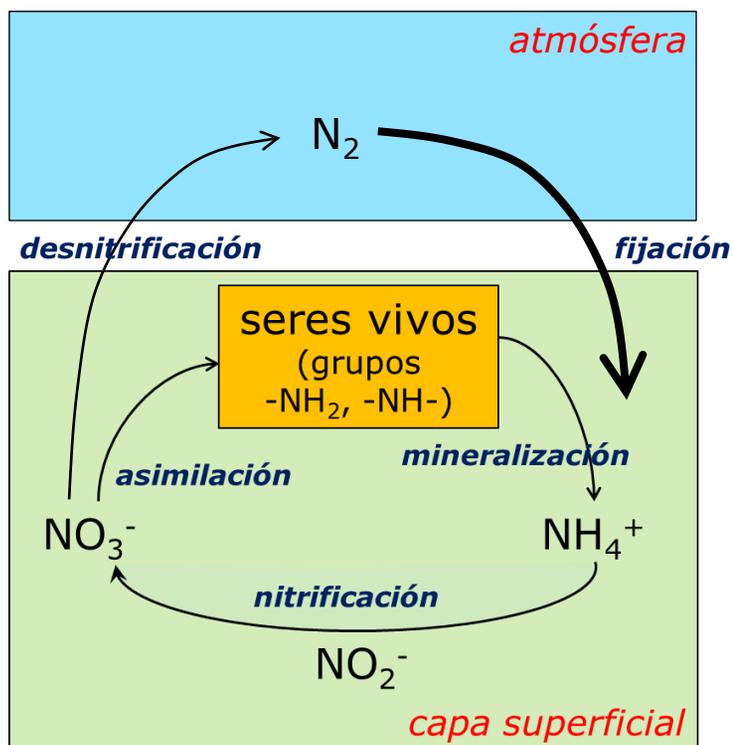
# Ciclo del Nitrógeno

## FIJACIÓN

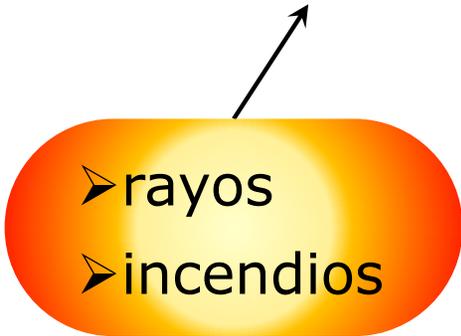
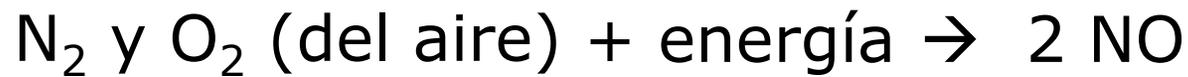
Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N

Fijación biológica

Fijación atmosférica



## Fijación atmosférica



➤ rayos

➤ incendios

Luego... NO se oxida a  $\text{NO}_2$  (más fácilmente)  
y éste a  $\text{NO}_3^-$  ó  $\text{HNO}_3$

# Ciclo del Nitrógeno

## FIJACIÓN

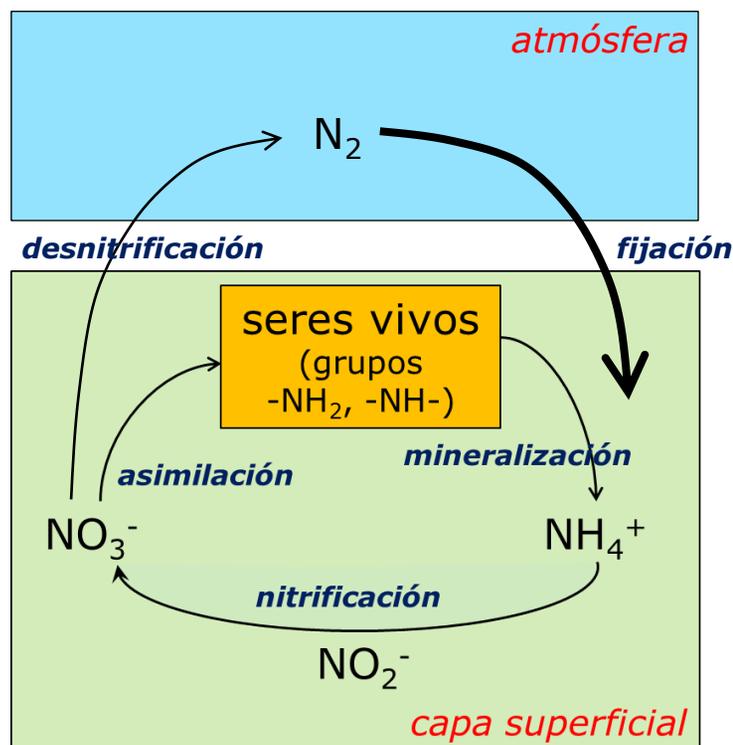
Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N

### Fijación biológica

### Fijación atmosférica

(oxidación a  $NO_3^-$ )

Causada por rayos (tormentas eléctricas), altas temperaturas (incendios)



# Volviendo a la cuestión de la ingesta de N...

## Necesidad del Nitrógeno para la vida

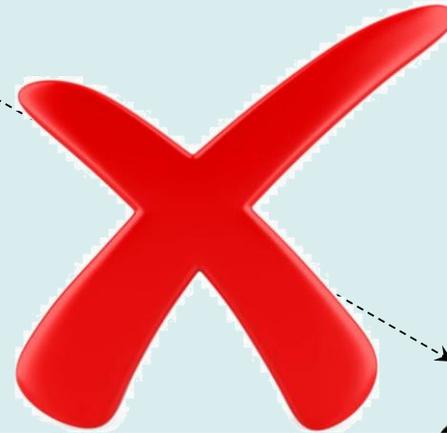
El nitrógeno es necesario para que todos los organismos se mantengan vivos y crezcan porque es un componente esencial para ADN, ARN y proteína.

El Nitrógeno abunda en la atmósfera (el 78% del aire es  $N_2$ )...  
...sin embargo el  $N_2$  es bastante inerte.

¿Cómo se incorpora el N a la materia orgánica?

Las plantas necesitan incorporarlo como  $NO_3^-$  o como  $NH_4^+$ .  
Los animales se comen las plantas.

Vivimos inmersos en un mar de nitrógeno  
(78% del aire que nos rodea)



Vivimos inmersos en un mar de nitrógeno  
(78% del aire que nos rodea)

$N_2$

*bacterias*

*vegetales*

*animales*

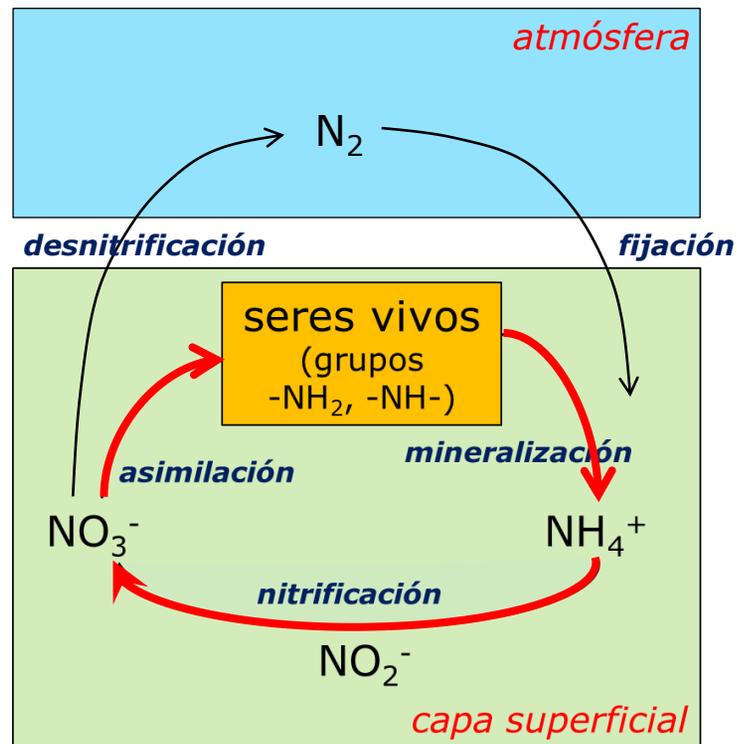


## Asegurando la alimentación...

A poco tiempo de comenzar a cultivar la tierra, el ser humano se dio cuenta de los efectos benéficos de “abonar” el suelo con estiércol (8000 AC).

Desde cierto punto de vista, esta acción de “abonar” la tierra podría ser vista como el “reciclar el N orgánico”, llevándolo desde “donde está presente” hasta “donde se necesita” y así fue como se desarrolló la agricultura durante milenios.

# Ciclo del Nitrógeno



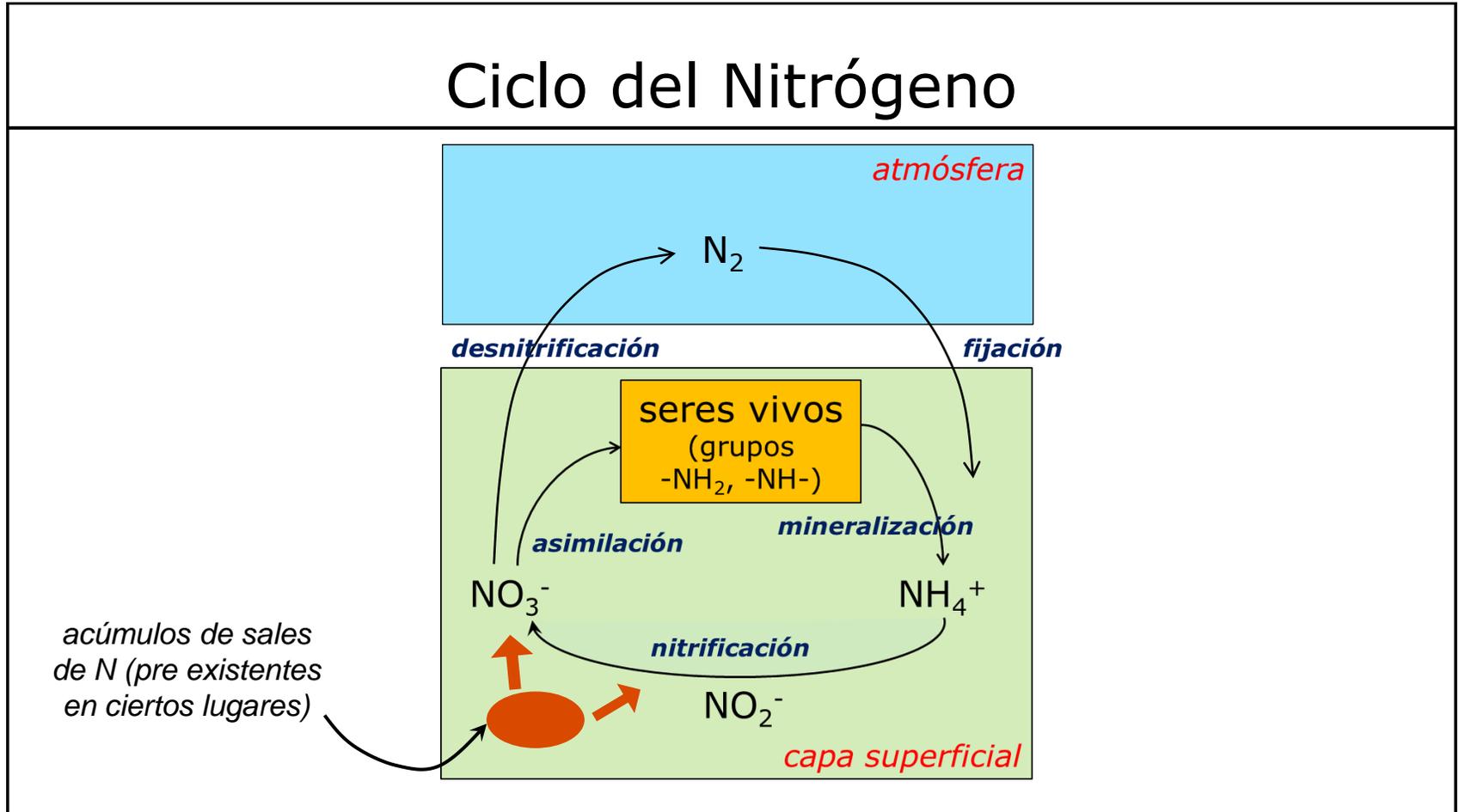
## Asegurando la alimentación...

A poco tiempo de comenzar a cultivar la tierra, el ser humano se dio cuenta de los efectos beneficiosos de "abonar" el suelo con estiércol (8000 AC).

Desde cierto punto de vista, esta acción de "abonar" la tierra podría ser vista como el "reciclar el N orgánico", llevándolo desde "donde está presente" hasta "donde se necesita" y así fue como se desarrolló la agricultura durante milenios.

Con el tiempo se fueron descubriendo acúmulos naturales ricos en sales de Nitrógeno que son excelentes fertilizantes.

# Ciclo del Nitrógeno



## Asegurando la alimentación...

Hasta comienzos del siglo XX, los únicos acúmulos de N en formaciones naturales eran el guano (excremento de ciertas aves) de Perú y el salitre (nitratos de sodio, potasio) de Chile.



Afiches sobre el uso del salitre chileno alrededor del mundo

## Asegurando la alimentación...

Hasta comienzos del siglo XX, los únicos acúmulos de N en formaciones naturales eran el guano (excremento de ciertas aves) de Perú y el salitre (nitratos de sodio, potasio) de Chile.

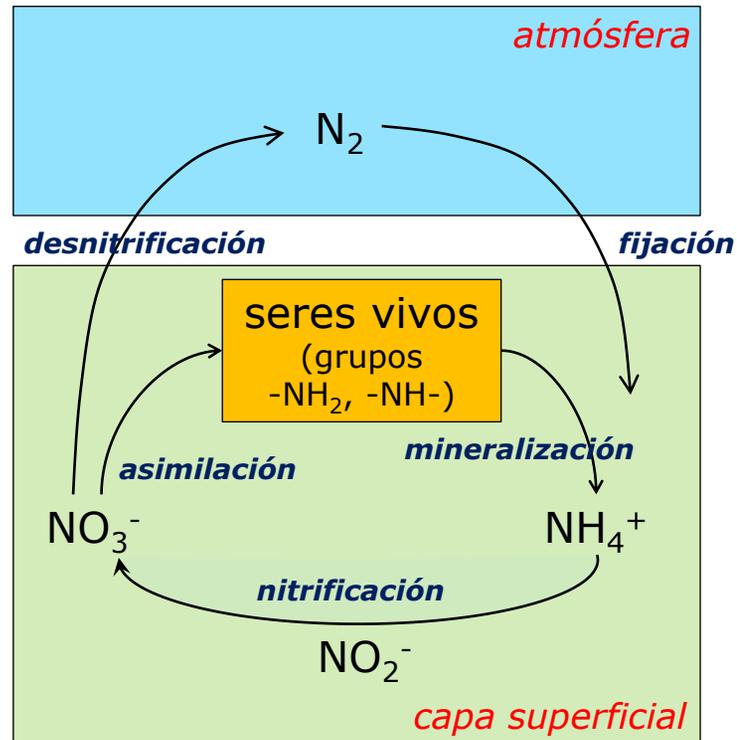
Un “detalle” a considerar:

Las fuentes minerales de N son recursos “agotables”.



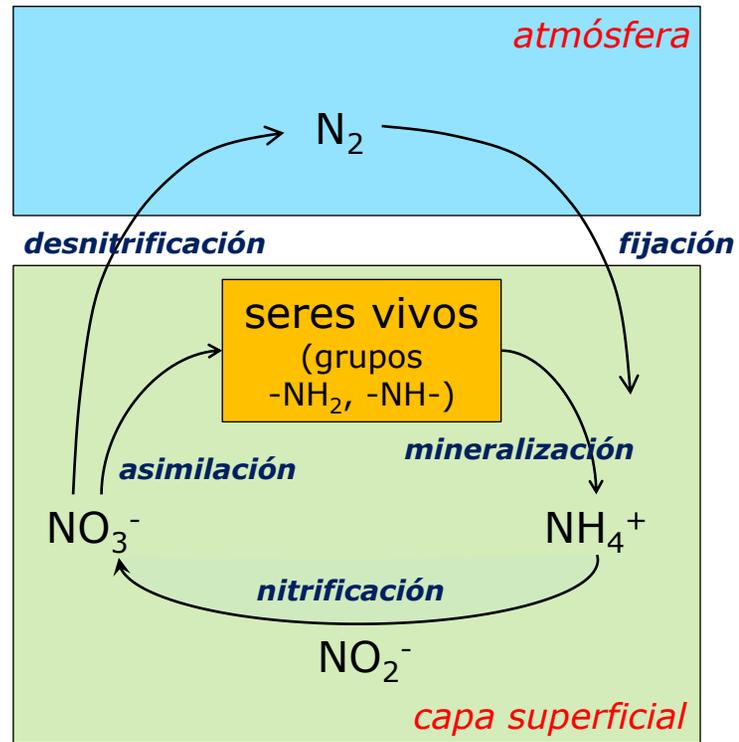
## Asegurando la alimentación...

Con el tiempo la naturaleza llega a un *equilibrio* cuando,  
velocidad de fijación  
=  
velocidad de desnitrificación



# Asegurando la alimentación...

Pero... ¿y si queremos alimentar a más población?

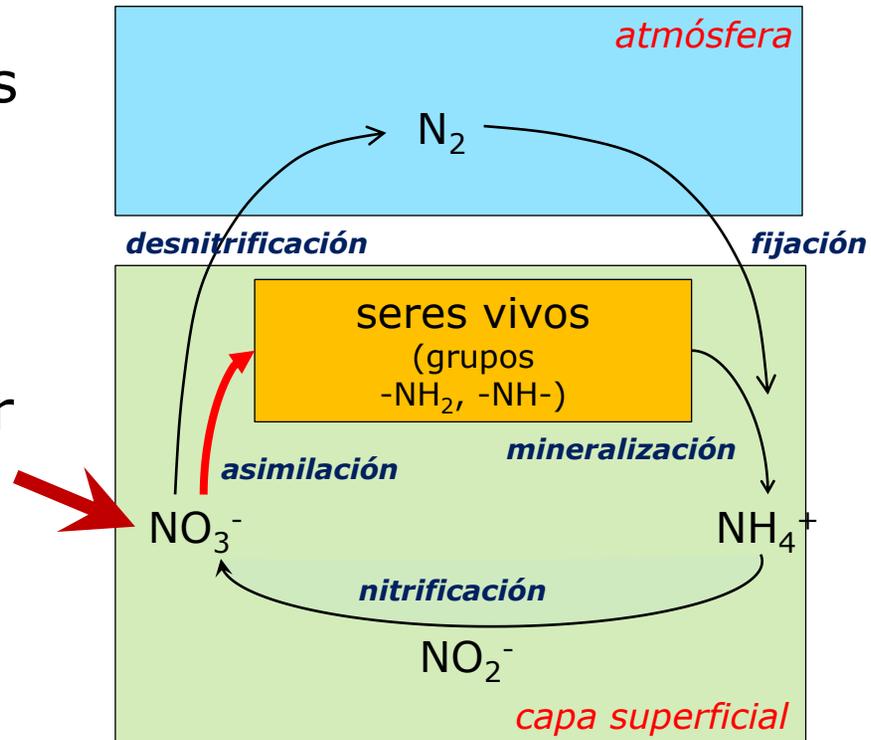


## Asegurando la alimentación...

Pero... ¿y si queremos alimentar a más población?

Deberemos (entre otras cosas) aumentar la cantidad de N asimilable en la capa superficial

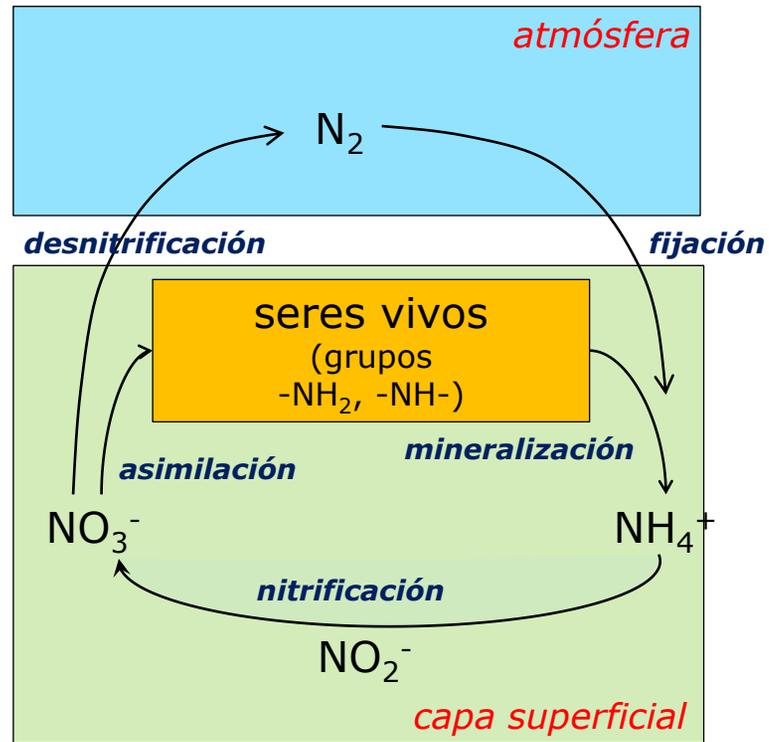
... pero ¿cómo?



## Asegurando la alimentación...

Para aumentar la cantidad de N asimilable en la capa superficial deberíamos...

¿ ?

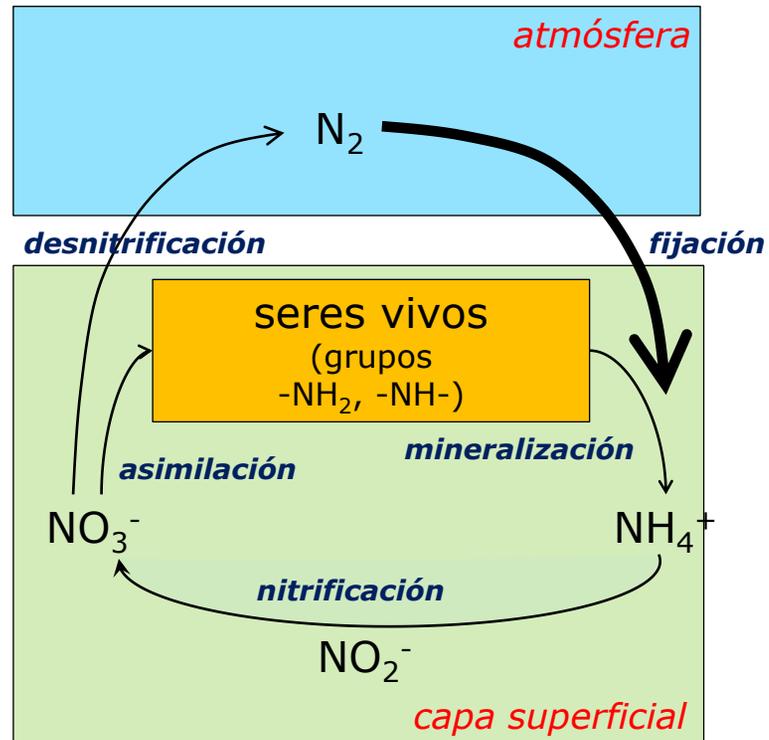


## Asegurando la alimentación...

Para aumentar la cantidad de N asimilable en la capa superficial deberíamos...

aumentar la velocidad de fijación (por sobre la de desnitrificación).

... pero ¿cómo?



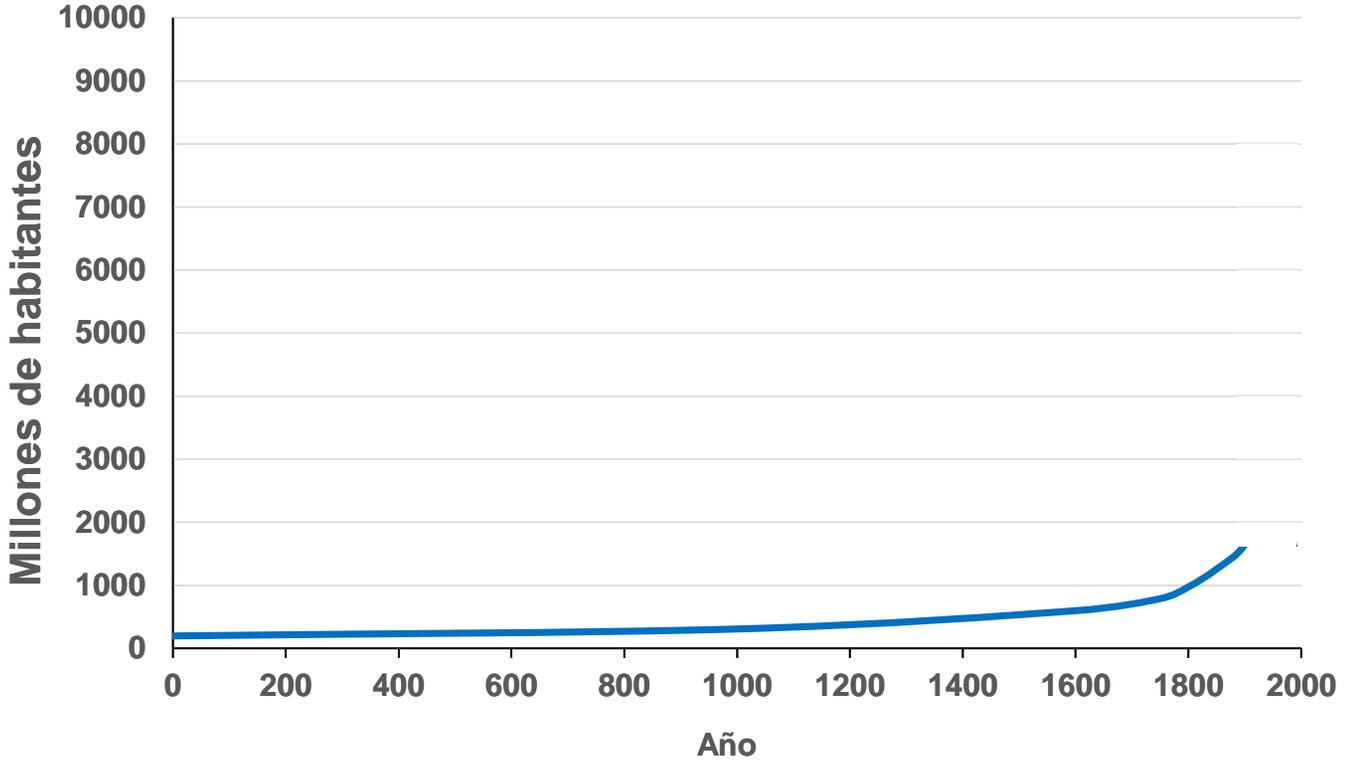
## Un poco de historia...

Hasta comienzos del siglo XX, los únicos acúmulos de N en formaciones naturales eran el guano (excremento de ciertas aves) de Perú y el salitre (nitratos de sodio, potasio) de Chile.

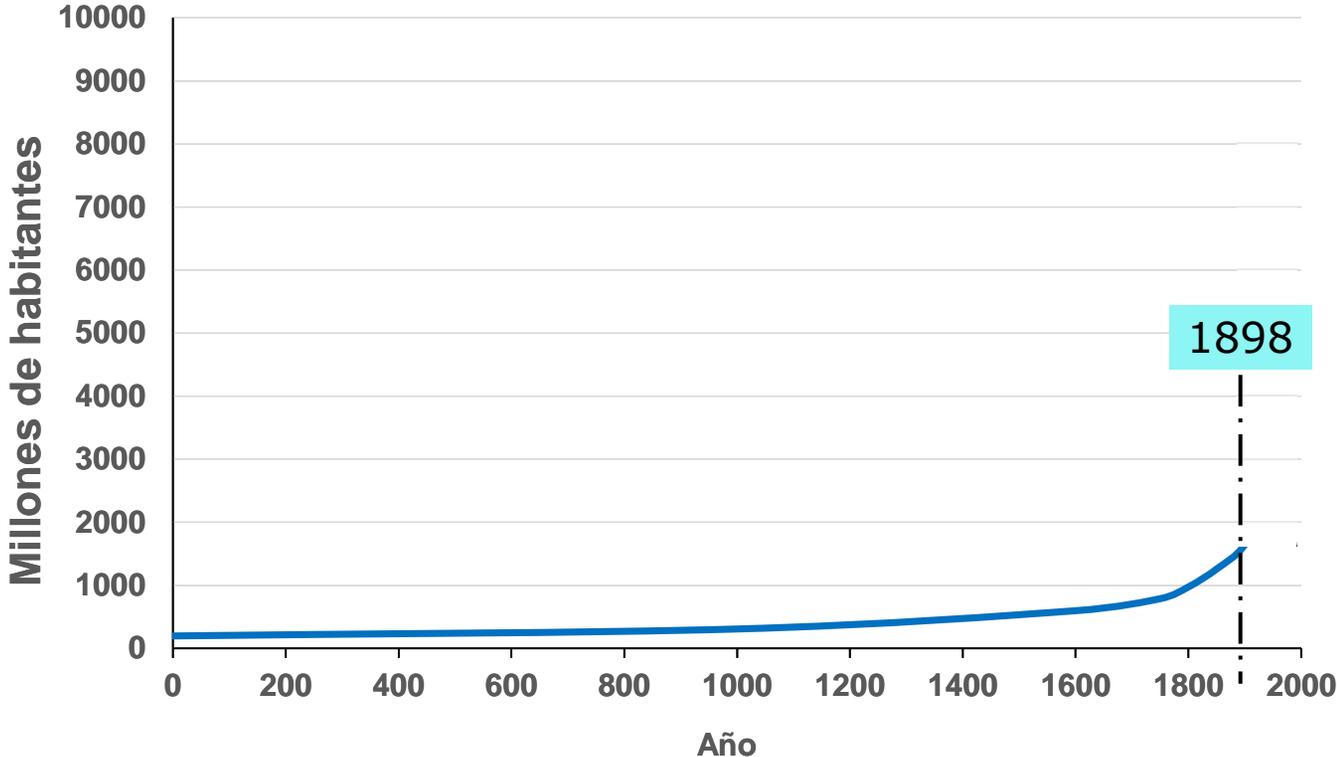
Las fuentes minerales de N son recursos "agotables".

A medida que aumentaron las necesidades humanas de derivados de nitrógeno fue cada vez más difícil depender exclusivamente de las fuentes naturales.

# Evolución de la población mundial



# Evolución de la población mundial



## Un poco de historia...

En 1898 el químico William Crookes en su discurso de asunción a la presidencia de la *British Science Association* afirmó que los suministros de fertilizantes de nitrógeno eran limitados...

... y que para seguir incrementando el abastecimiento de alimentos, para una población que crecía cada vez más, había que buscar otros medios para poder aprovechar la vasta reserva de nitrógeno presente en el aire.

Extracto de la presentación que hizo Crookes a sus colegas en el discurso inaugural de la reunión anual de la British Science Association, Bristol, 1898.

El texto completo puede verse en:  
<https://archive.org/stream/wheatproblembas00davigoog#page/n69/mode/2up>

The fixation of atmospheric nitrogen, therefore, is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists. It is certainly deeply important in its practical bearings on the future welfare and happi-

to solve the momentous problem. As far back as 1892 I exhibited, at one of the Soirées of the Royal Society, an experiment on "The Flame of Burning Nitrogen." I showed that nitrogen is a com-

## The World's Wheat Supply 45

a ton of argon. In the free gaseous state this nitrogen is worthless; combined in the form of nitrate of soda it would be worth about £2000.

For years past attempts have been made to effect the fixation of atmospheric nitrogen, and some of the processes have met with sufficient partial success to warrant experimentalists in pushing their trials still further; but I think I am right in saying that no process has yet been brought to the notice of scientific or commercial men which can be considered successful either as regards cost or yield of product. It is possible, by several methods, to fix a certain amount of atmospheric nitrogen; but to the best of my knowledge no process has hitherto converted more than a small amount, and this at a cost largely in excess of the present market value of fixed nitrogen.

The fixation of atmospheric nitrogen, therefore, is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists. It is certainly deeply important in its practical bearings on the future welfare and happi-

## 46 The World's Wheat Supply

ness of the civilised races of mankind. This unfulfilled problem, which so far has eluded the strenuous attempts of those who have tried to wrest the secret from nature, differs materially from other chemical discoveries which are in the air, so to speak, but are not yet matured. The fixation of nitrogen is vital to the progress of civilised humanity. Other discoveries minister to our increased intellectual comfort, luxury, or convenience; they serve to make life easier, to hasten the acquisition of wealth, or to save time, health, or worry.

The fixation of nitrogen is a question of the not far-distant future. Unless we can class it among certainties to come, the great Caucasian race will cease to be foremost in the world, and will be squeezed out of existence by races to whom wheaten bread is not the staff of life.

Let me see if it is not possible even now to solve the momentous problem. As far back as 1892 I exhibited, at one of the Soirées of the Royal Society, an experiment on "The Flame of Burning Nitrogen." I showed that nitrogen is a com-

The fixation of atmospheric nitrogen, therefore, is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists.

The fixation of nitrogen is a question of the not far-distant future. Unless we can class it among certainties to come, the great Caucasian race will cease to be foremost in the world, and will be squeezed out of existence by races to whom wheaten bread is not the staff of life.

La fijación del nitrógeno atmosférico es, por lo tanto, uno de los mayores descubrimientos que espera al ingenio de los químicos.

A menos que podamos considerar la fijación del nitrógeno como una de las certezas venideras, la gran raza caucásica dejará de ser la más importante del mundo y será aplastada, hasta dejar de

**NECESIDAD A  
SATISFACER**

## Ciclo del Nitrógeno

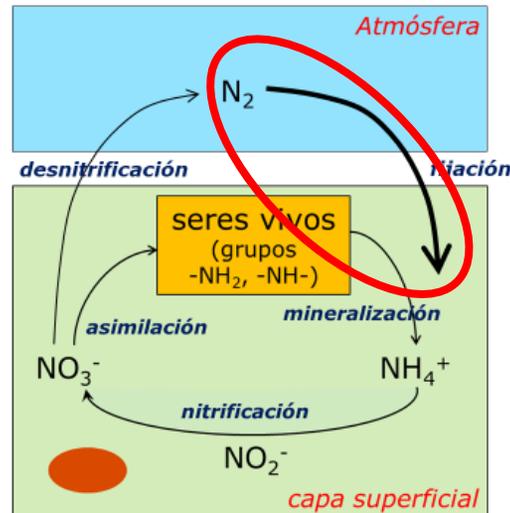
### FIJACIÓN

Conversión de  $N_2$  atmosférico a compuestos de N

Fijación biológica

Fijación atmosférica

¿Fijación antropogénica?



En otras palabras..., lo que planteaba Crookes era la necesidad de encontrar maneras para desarrollar la fijación antropogénica

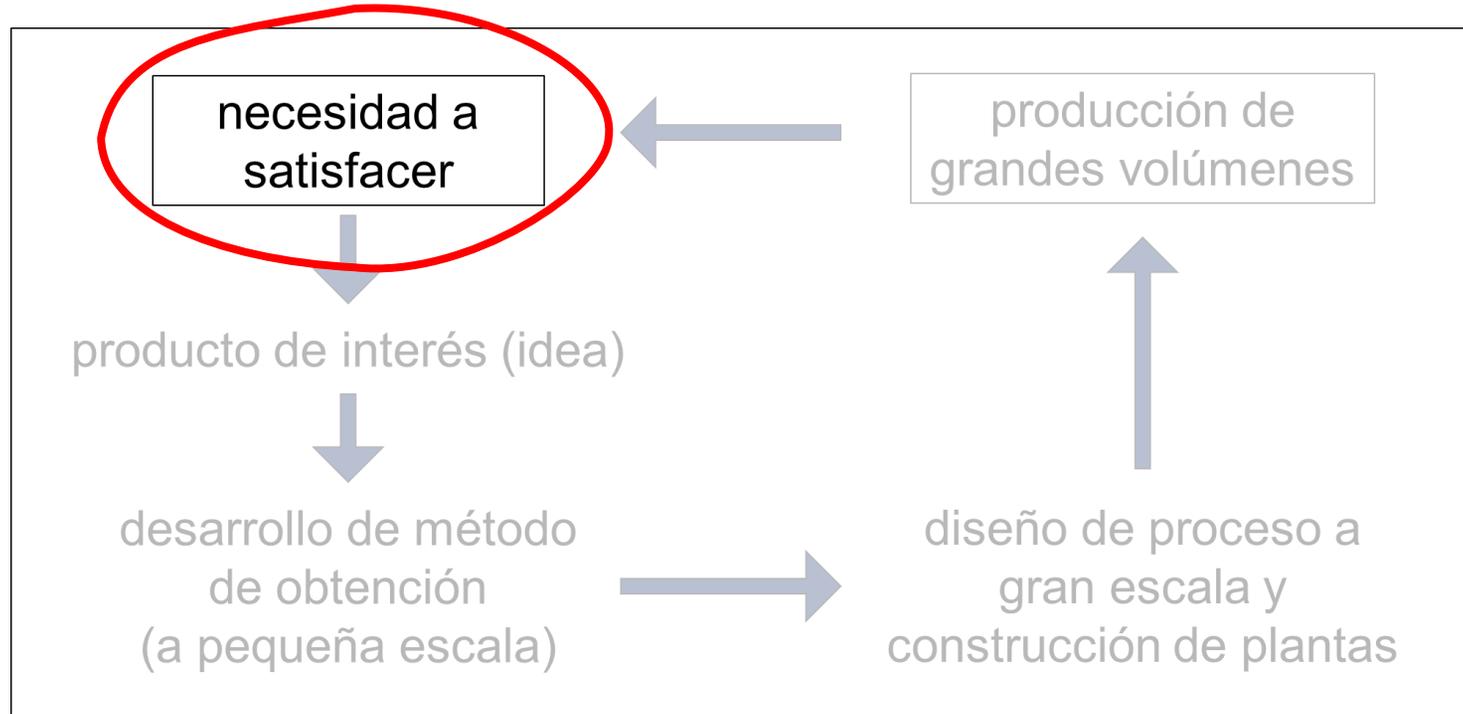
## La fijación del nitrógeno atmosférico.



Acabamos de ver una  
necesidad a satisfacer:

“fijar nitrógeno atmosférico”

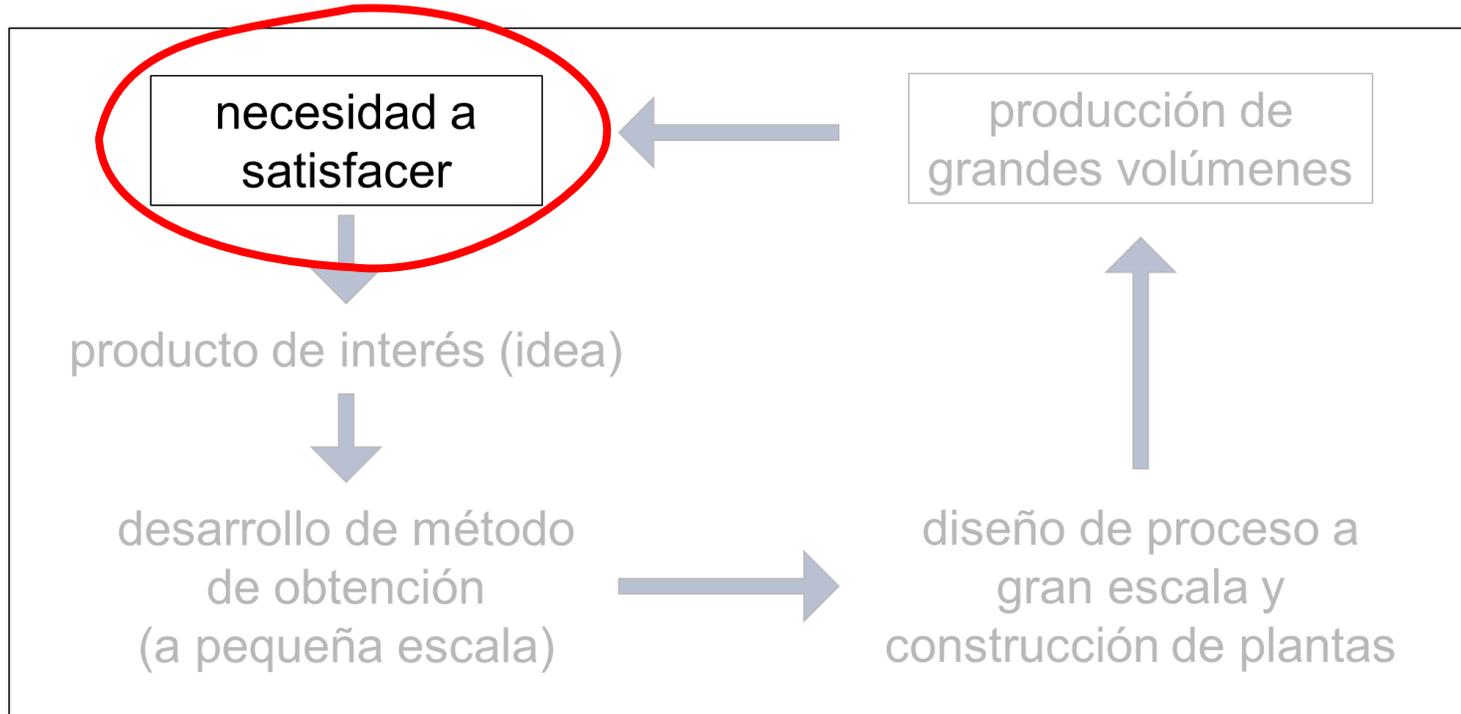
## ¿Recuerdan?



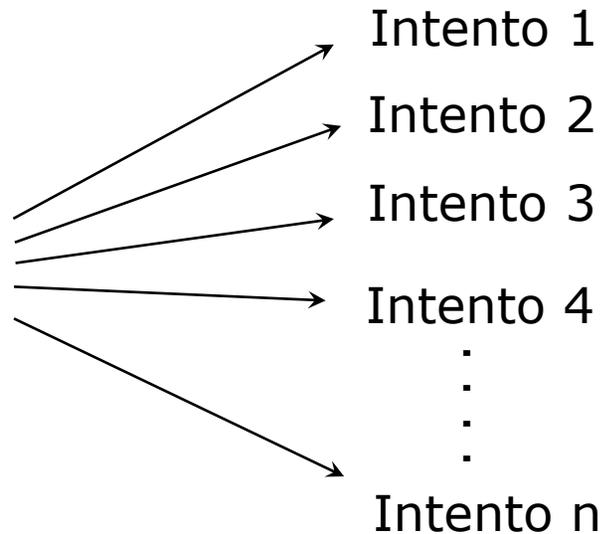
En clase se mostraron algunas escenas tomadas del capítulo 7 de la serie “Genius” sobre la vida de Einstein



## ¿Recuerdan?



**Necesidad  
a Satisfacer**



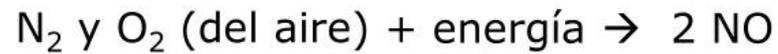
Algunos  
con éxito,  
otros no

Pueden ver y descargar pdf en <https://murray.chem.ufl.edu/pubs/paper.15.pdf>  
("Nitrogen Fixation" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)

## INTENTOS DE SOLUCIÓN

Ya hablamos sobre la “Fijación atmosférica” ...

### Fijación atmosférica



➤ rayos  
➤ incendios

Luego... NO se oxida a  $\text{NO}_2$  (más fácilmente)  
y éste a  $\text{NO}_3^-$  ó  $\text{HNO}_3$

## **INTENTOS DE SOLUCIÓN**

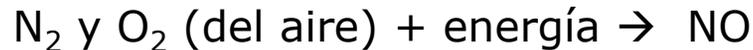
Ya hablamos sobre la “Fijación atmosférica” ...

No resulta extraño que el primer método que se desarrolló para la fijación del nitrógeno fuera el reproducir el efecto de la “fijación atmosférica” haciendo reaccionar el nitrógeno y oxígeno que abundan (y que ya están perfectamente mezclados) en el aire (... que es la fuente más barata de ambos reactivos)

## INTENTOS DE SOLUCIÓN

### 1 Fijarlo como ácido nítrico (Birkeland–Eyde process, 1902)

Por medio de **arco eléctrico** se produce monóxido de nitrógeno (NO)



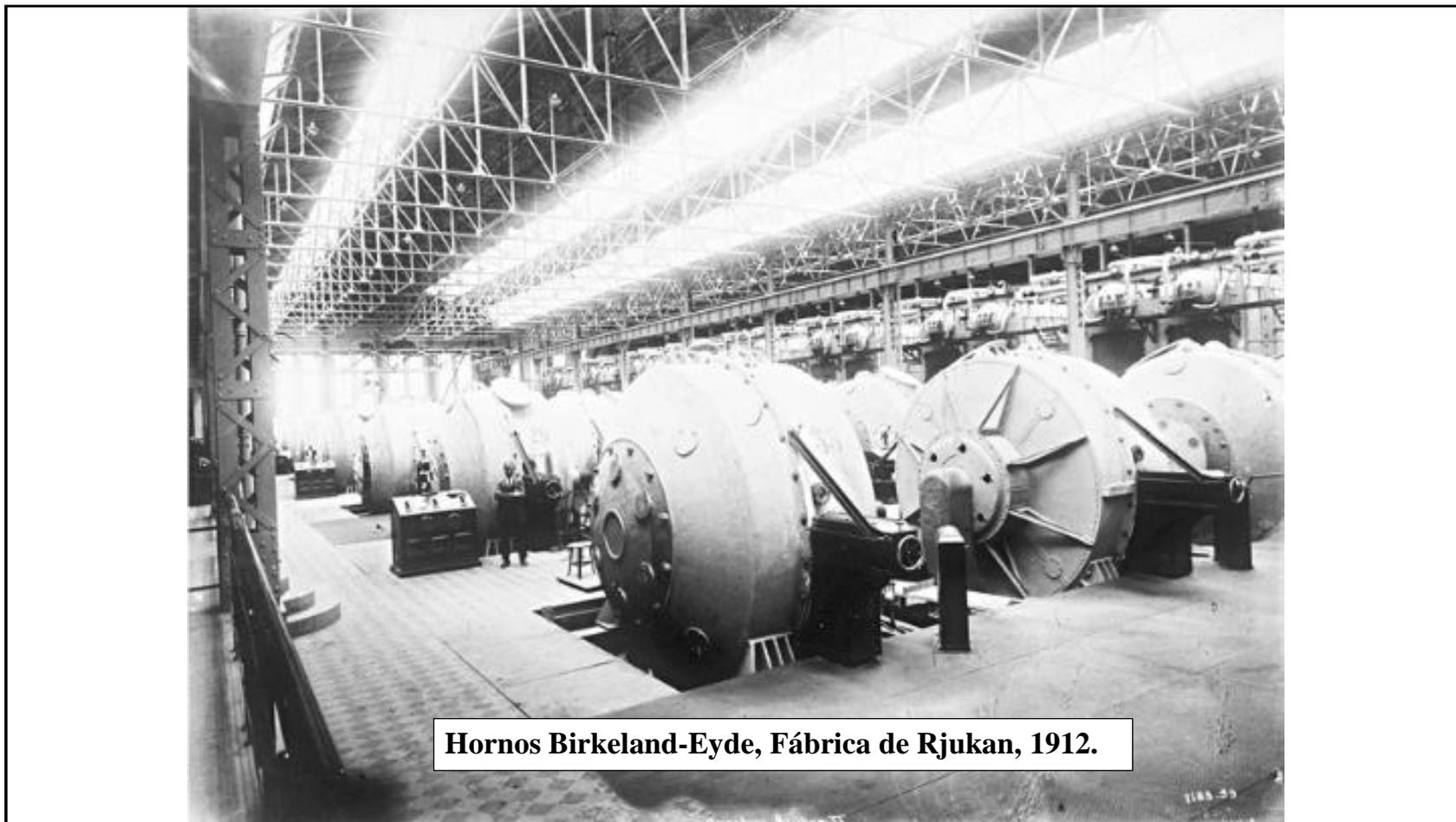
El NO es luego oxidado a  $\text{NO}_2$  y absorbido en agua para formar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

**... pero es un proceso poco eficiente, muy caro !!!**

---

Particularidades interesantes...

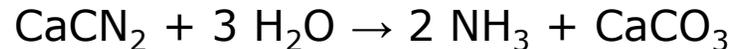
- Birkeland y Eyde eran Noruegos y aprovecharon la existencia de muchas corrientes de agua en zonas montañosas de Noruega con "saltos" que permitían generar electricidad relativamente "barata".
- La "oscura" ciudad de Rjukan (fundada por Eyde) donde se asentaron los trabajadores de su empresa Norske Hydro



## INTENTOS DE SOLUCIÓN

### ② Fijarlo como cianamida (Frank - Caro, 1906)

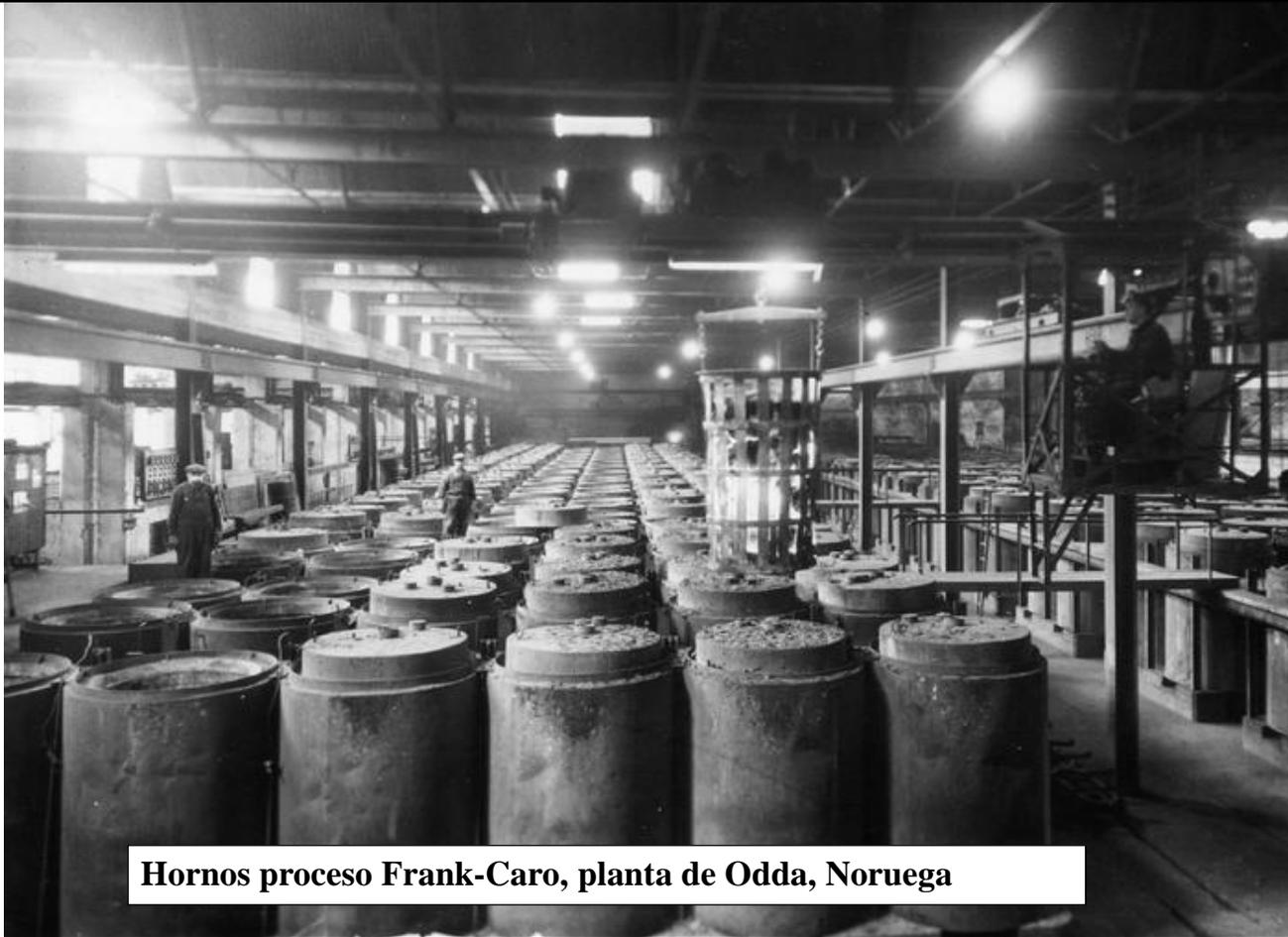
Se parte de carbón y cal (CaO) que a altas temperaturas ( $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) reaccionan para dar  $\text{CaC}_2$  (carburo de calcio). Éste se hace reaccionar con  $\text{N}_2$  para obtener  $\text{CaCN}_2$  (cianamida de calcio) que puede usarse directamente como fertilizante o para obtener otros compuestos de N:



**... menos consumo de energía que el método del NO, pero también es un proceso poco eficiente y caro**

Particularidades interesantes...

- El carburo de calcio se fabricaba desde antes (de Frank-Caro) pero la reacción con  $\text{N}_2$  del aire se había intentado sin éxito por investigadores que la calificaron de imposible
- Las condiciones para la reacción del  $\text{CaC}_2$  con  $\text{N}_2$  fueron descubiertas por Frank y Caro, buscando obtener cianuros, para ser usados en la lixiviación de mineral de oro.

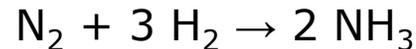


**Hornos proceso Frank-Caro, planta de Odda, Noruega**

## INTENTOS DE SOLUCIÓN

### ③ Fijarlo como amoníaco (Haber - Bosch, 1913)

Se hace reaccionar  $N_2$  con  $H_2$  (obtenido del agua o de hidrocarburos)

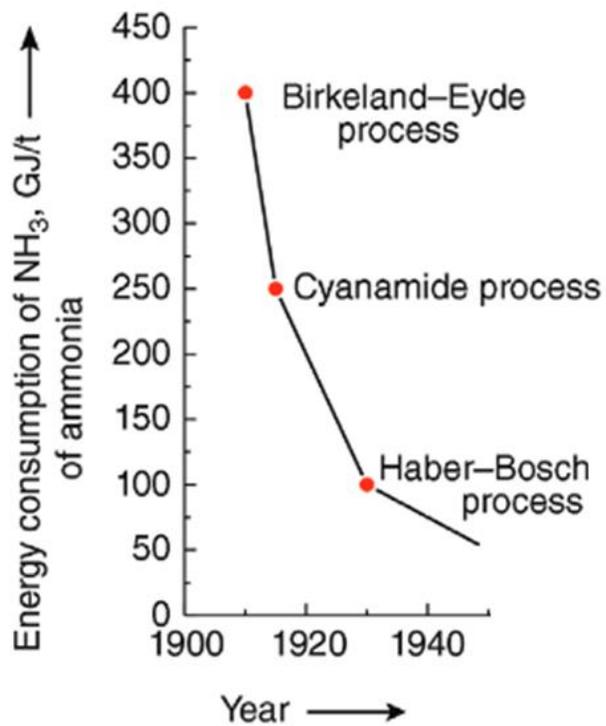


**... menos consumo de energía y más limpio que los anteriores.**

**Pasado el período de desarrollo se convirtió por lejos en el método más difundido** (y que se sigue usando aún hoy)

---

Particularidades interesantes...  
(Dedicaremos una clase a ver algunas)

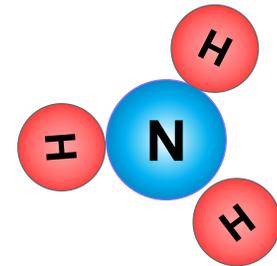


Comparación del consumo de energía para la fabricación de NH<sub>3</sub> por distintos métodos.

Fuente: <https://murray.chem.ufl.edu/pubs/paper.15.pdf>

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco

La fórmula del amoníaco es  $\text{NH}_3$



Podríamos sintetizarlo haciendo reaccionar...  
... Hidrógeno y Nitrógeno.

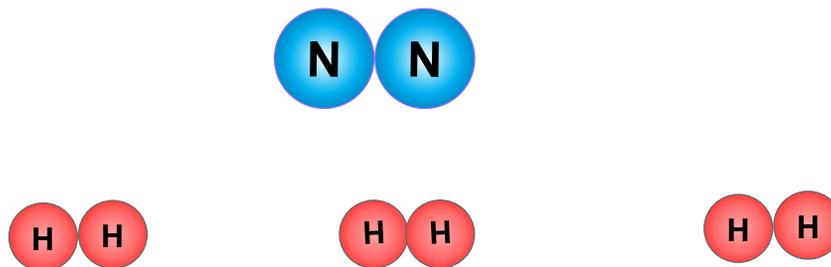
La ecuación que representa la reacción química:



## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



Para que las moléculas reaccionen...

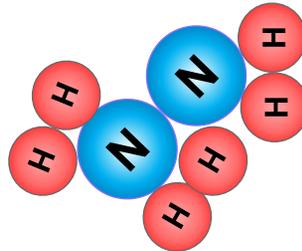


... deben ponerse en contacto.

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



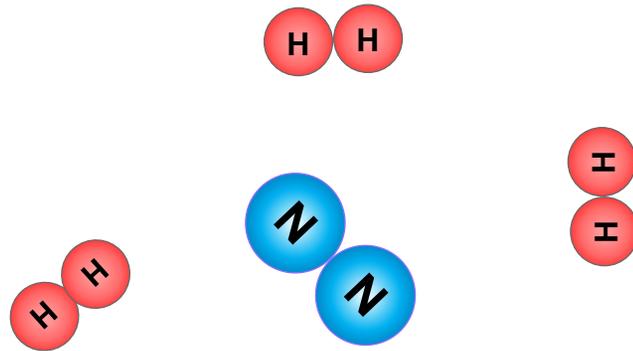
Para que las moléculas reaccionen...



## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



Para que las moléculas reaccionen...

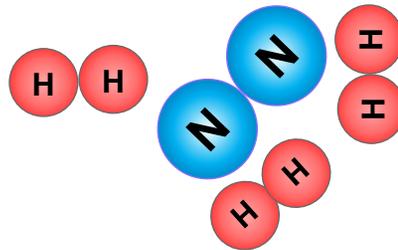


... no alcanza con que choquen!

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



Para que las moléculas reaccionen...



... no alcanza  
con que  
choquen!

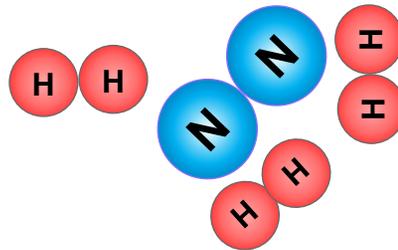
Si mezclamos  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en condiciones normales...

**... no pasa nada!**

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



Para que las moléculas reaccionen...

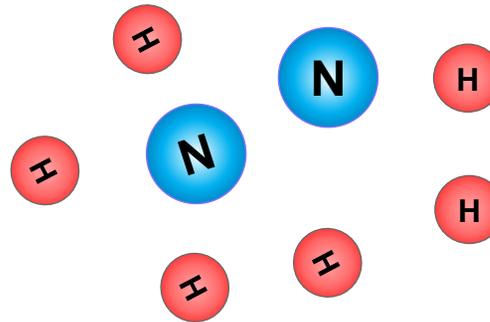


Primero, se deberían romper los enlaces entre los átomos de H, y entre los átomos de N,..

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



Para que las moléculas reaccionen...

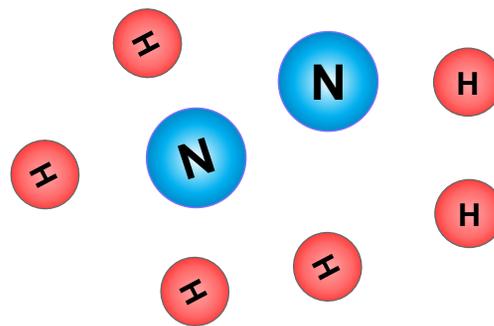


Primero, se deberían romper los enlaces entre los átomos de H, y entre los átomos de N,..

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco

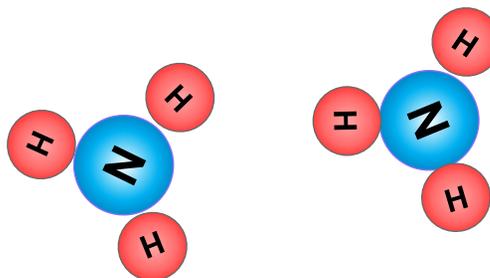


Para que las moléculas reaccionen...



... y luego, se deberían unir los átomos de N e H para formar moléculas de  $\text{NH}_3$

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



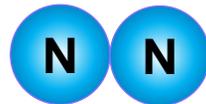
... y luego, se deberían unir los átomos de N e H para formar moléculas de  $\text{NH}_3$

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco

Romper la molécula  $H_2$  es relativamente fácil. 

Pero la molécula  $N_2$  es químicamente muy estable.

Romper el triple enlace  $N \equiv N$  exige mucha energía (muy alta energía de activación).



... y si la molécula de  $N_2$  no se rompe, no hay reacción!

De hecho, la velocidad de la reacción química a temperatura ambiente es casi nula (imperceptible).

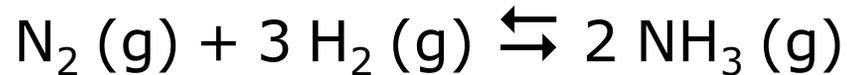
## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



- Debido a la alta energía de activación, para lograr velocidades de reacción significativas ayudaría el trabajar a altas temperaturas.
- Sin embargo, la reacción es reversible; se llega a un equilibrio.

Durante años, varios intentos de combinar Nitrógeno e Hidrógeno fallaron, llevando incluso a pensar a algunos que era imposible obtener  $\text{NH}_3$  más allá de algunas trazas.

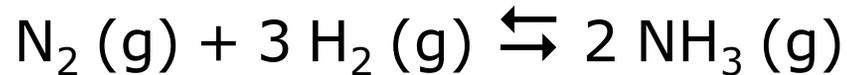
## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



- Debido a la alta energía de activación, para lograr velocidades de reacción significativas ayudaría el trabajar a altas temperaturas.
- Sin embargo, la reacción es reversible; se llega a un equilibrio. Y por ser una reacción exotérmica, a mayor temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

¿Con qué otra condición podemos “jugar” para intentar modificar el punto de equilibrio?

## Peculiaridades de la reacción de obtención de amoníaco



- Debido a la alta energía de activación, para lograr velocidades de reacción significativas ayudaría el trabajar a altas temperaturas.
- Sin embargo, la reacción es reversible; se llega a un equilibrio. Y por ser una reacción exotérmica, a mayor temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- Trabajando a altas presiones el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- El uso de catalizadores reduce la energía de activación pues facilita la ruptura de los enlaces de nitrógeno y permite que la velocidad de reacción sea razonable para encarar un proceso "rentable" a gran escala.



**Le Chatelier**



**Nernst**



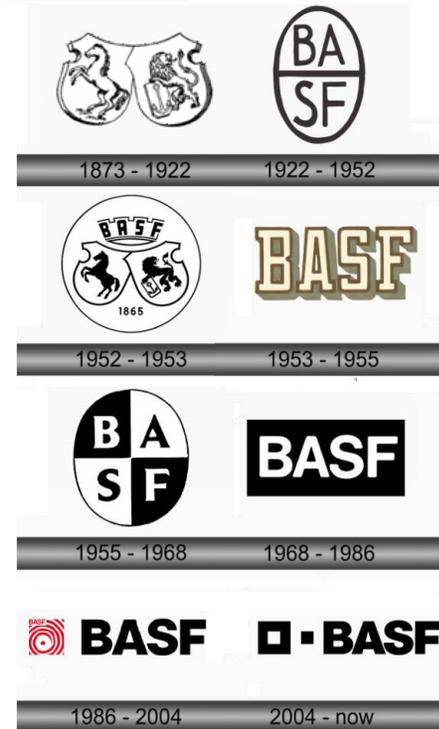
**Fritz Haber**



**Wilhelm Ostwald**



**Le Rossignol**



**Un poco de historia. Eventos en la línea de la reacción química de obtención de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno:**

- Le Chatellier trabajó en la reacción y patentó avances en 1901... pero tuvo un accidente (explotó el equipo) y abandonó. Mucho después escribió: *“Dejé que el descubrimiento de la síntesis de amoníaco se me escapara entre los dedos. Fue el mayor error de mi carrera científica”*.
- En 1900 Ostwald (el de las leyes de Ostwald, catálisis y equilibrio químico, premio Nobel 1909) que estuvo trabajando en la reacción, patentó un método para obtener amoníaco a partir del aire usando un catalizador de hierro. Sin embargo, como cuento a continuación se probó que Ostwald estaba errado.
- Hoy es la principal industria química del mundo, pero en sus inicios BASF era una empresa química focalizada en el carbonato de sodio y los colorantes (ASF viene de “Fábrica de soda y anilina”. La B es Badische, de la región/ciudad de Baden). A principios de los 1900 les iba muy bien con la alizarina, y estaban trabajando en otro colorante (el índigo) pero querían diversificar. BASF adoptó la estrategia de invertir en investigación científica asociándose en algunos casos con institutos de investigación externos. Una de esas áreas en la que estaba decidida a ganar liderazgo era en la fijación de N. Incorporaron al ingeniero Karl Bosch, que lideraba un equipo dedicado a este propósito.

- Para entonces BASF estaba asociada con grupos que trabajaban con el horno de arco eléctrico, y el propio Bosch estaba atrás del método de la cianamida. Sin perjuicio de ello, la empresa estaba muy abierta a las novedades en el tema fijación de nitrógeno y no descartaba ninguna posibilidad. Así que enterados de lo de Ostwald, en 1902 BASF compró la patente para desarrollar ese método del amoníaco a escala industrial Sin embargo nunca funcionó (el amoníaco que aparecía se formaba por reacción con nitrógeno de impurezas del metal pero no con el nitrógeno del aire)
- En 1904 Haber lideraba el departamento de fisicoquímica y electroquímica de la Universidad de Karlsruhe. Interesado en el problema de la fijación del N se había abocado desde el principio al estudio del método del arco eléctrico (que era “la tendencia de moda”). Por un encargo se “topó” con el asunto de fabricación de amoníaco, pero no porque lo hubiera buscado sino porque le pidieron que trabajara con la reacción. De hecho, el quiso desligarse de ese trabajo, pidiéndole a Ostwald si podía tomar el encargo. Finalmente hizo experimentos y estudió la reacción  $N_2 + 3H_2$  pero a presión atmosférica y más allá de los aprendizajes sobre el comportamiento de la reacción no pudo encontrar conversiones significativas que lo motivaran a seguir por ese camino. Publicó sus hallazgos pero no le dio mayor trascendencia porque las conversiones eran tan pequeñas que no justificaban invertir para lograr producción a gran escala (y volvió a dedicarse a lo de la obtención de nítrico por arco eléctrico).

- Para ese entonces, se pensaba que reacciones exotérmicas tenían que proceder espontáneamente, sin embargo, se veía que calentando el  $\text{NH}_3$  se descomponía completamente (¿o casi?). Algunos notaron que la descomposición no era 100% completa, quedaban trazas de  $\text{NH}_3$  pero una primer explicación fue que seguramente ese amoníaco eran restos fríos que no se habían descompuesto porque no habían alcanzado las temperaturas altas. De hecho, estaba difundida la idea de que el  $\text{NH}_3$  no podía obtenerse a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  porque a bajas temperaturas no había reacción y a altas temperaturas se descomponía todo. Algunos en cambio, empezaron a pensar en que los restos de  $\text{NH}_3$  quedaban porque se llegaba a un equilibrio Haber entre ellos, quien pensó incluso que para mejorar los resultados se debía conseguir algún catalizador pero aún así, como decía arriba, publicó sus hallazgos pero se estaba tan lejos de tener grados de conversión satisfactorios que no había mucha motivación por explorar este camino y de hecho por 1906 Haber siguió dirigiendo sus esfuerzos al método del nítrico en horno eléctrico.
- En esos años, Nernst, interesado en temas de equilibrio, tomó como base los trabajos de Haber de síntesis de amoníaco a presión atmosférica, pero cuando los intentó reproducir llegó a valores diferentes a los reportados por éste (conversiones más bajas que las reportadas por Haber). De todas maneras, avanzó más que Haber trabajando a mayores presiones (del orden de 30 bar) y llegó a obtener mejores de conversión que a presión atmosférica. En el reporte de su trabajo, 1907 Nernst (por aquél entonces ya toda una autoridad en físicoquímica) hizo públicas sus objeciones a los hallazgos de Haber meses antes.

- Las críticas de Nernst hirieron el orgullo de Haber, que se volvió a embarcar en el asunto (motivado sólo para probar que no se había equivocado). En realidad parece que sí se había equivocado, pero Haber no se detuvo en repetir sus viejos experimentos. Ahora en otro laboratorio, con otros asistentes y con la capacidad de probar mayores presiones, apostó a más. Usó mayores presiones que las de Nernst y un reactor de acero (contribución de su ingeniero asistente, Robert Le Rosignol), probó con varios metales como posibles catalizadores, ...y la historia ya es conocida.
- Vean que el tema de la mayor presión no era sólo cuestión de ocurrírsele sino de conseguir compresor y equipos que pudieran resistirla, y que tampoco se sabía hasta dónde se iba a poder llegar con las conversiones a altas presiones. Si hubieran sabido cuál era la conversión a 150 bar, tal vez algún otro hubiera intentado conseguirlo antes. Pero sin saber hasta dónde se podía llegar, y con tantos antecedentes de fracasos, la mayoría no transitó por ese arduo camino que suponía desarrollar equipamiento para soportar tan altas presiones, tiempo, dinero, con muchos riesgos de accidentes, y sin certezas de llegar a algo.
- Por eso, otros que trabajaron en esta reacción años antes (incluyendo maestros de la ciencia como Le Chatellier, Ostwasld, Nernst), tal vez, sin poder probar altas presiones y con algún que otro fracaso frustrante, desistieron antes de llegar a ver resultados que los motivaran a seguir
- Haber se aprovechó de los descubrimientos de sus predecesores pero “hizo camino al andar” y tuvo suerte de que el camino lo llevó a un buen final

- Por si fuera poco, la presión alta no alcanzaba había que catalizar para aumentar la velocidad. Haber probó también con varios materiales como catalizadores hasta que se quedó con el Osmio (se lo suministró un contacto que por azar había terminado relacionado con la empresa Osram). Habiendo resuelto lo de la conversión, Haber y su equipo también se preocuparon por cuestiones tales como la recirculación de los gases que no reaccionaban, recuperación de calor, etc.
- Engler (un alto cargo dentro de BASF) había sido jefe de Haber en la Universidad de Karlsruhe, lo apreciaba y conocía sus trabajos (con el horno de arco eléctrico) y cuando Haber tuvo avances con el  $\text{NH}_3$  (en 1908) Engler no dudó en recomendar a BASF para que apoyara a Haber. Ni bien, Haber empezó a vislumbrar su éxito le advirtió a BASF.
- En Marzo de 1909 finalmente Haber llegó a tener las condiciones para producir 2 ml de amoníaco por minuto de manera estable (durante horas) y dio por alcanzado el objetivo Y su primer aviso telegráfico a Engler fue simplemente “Es tropft Hr” “Sr., está goteando”). En Julio de 1909 técnicos de BASF liderados por Karl Bosch se instalaron en el laboratorio de Haber para presenciar el funcionamiento del equipo y se convencieron de que “había futuro en ello”. Se estaba muy lejos de resolver el problema de los fertilizantes para el mundo, pero el camino empezaba en ese equipo.
- (Reflexión ¿Qué habría pasado si Nersnt no hubiera criticado el trabajo de Haber, y en consecuencia, Haber no se hubiera sentido motivado a retomar el tema?)



El diseño experimental de Fritz Haber – Le Rosignol

# La contribución de Fritz Haber

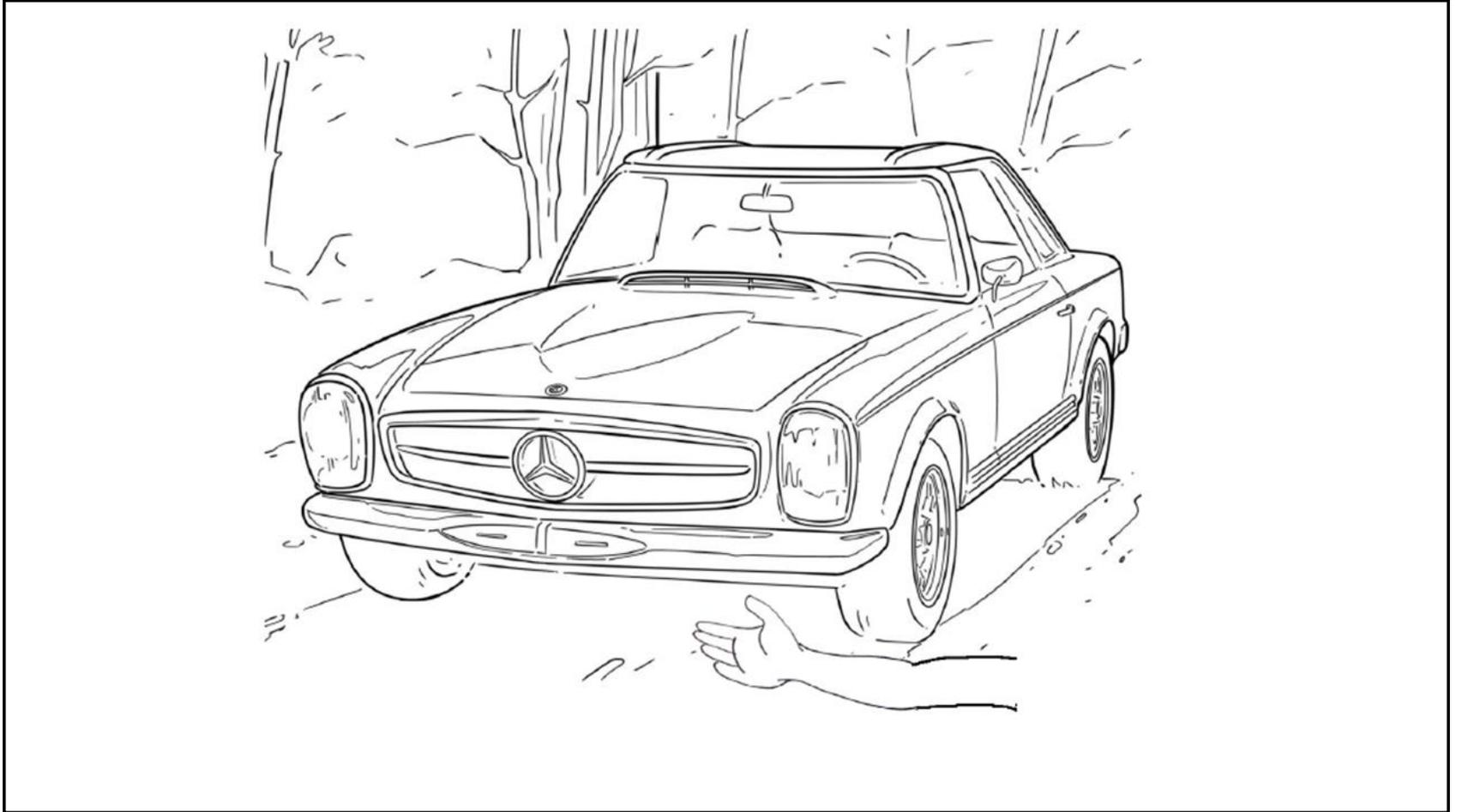
Encontrar una forma para hacer factible la síntesis de amoníaco.

- ✓ Uso de altas temperaturas      **500 °C**
- ✓ Uso de altas presiones      **150 bar**
- ✓ Uso de catalizador

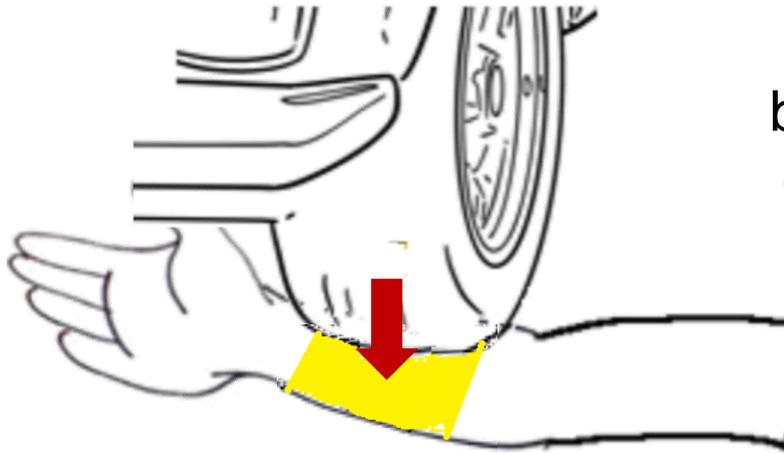
¿Se imaginan una presión de 150 bar?

$$1 \text{ bar} = 100.000 \text{ Pa} = 100.000 \text{ N/m}^2$$

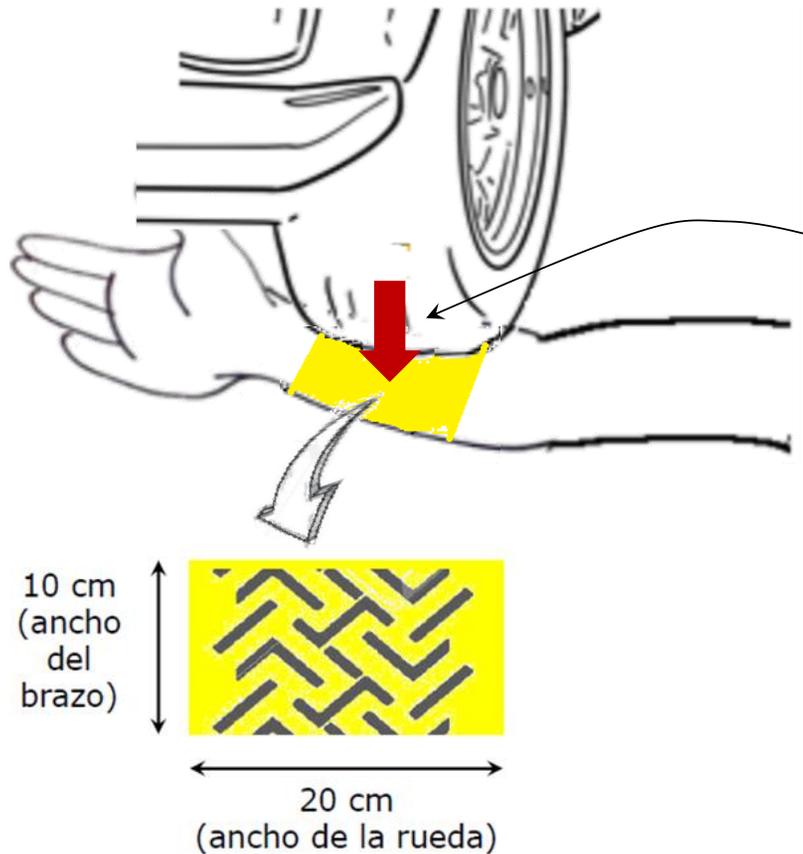
$$\approx 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ kg/cm}^2$$



119



¿Qué presión soporta el brazo si una de las ruedas queda apoyada sobre él?



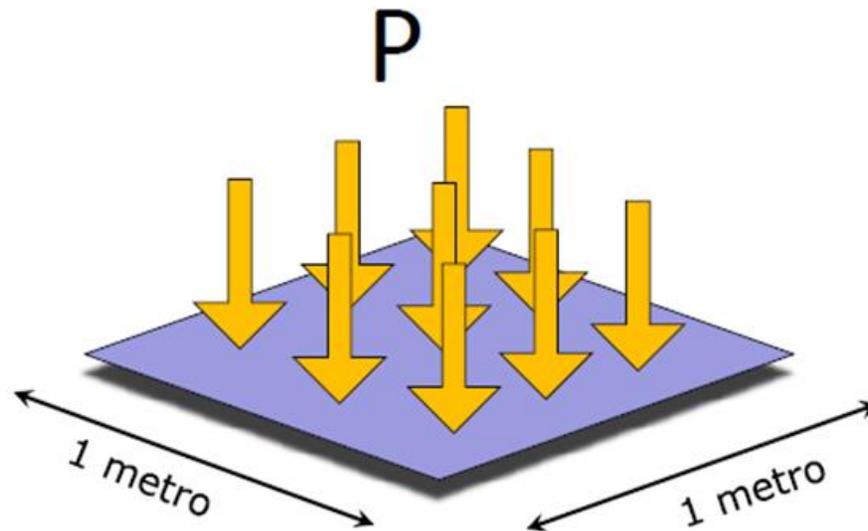
Peso de un auto con el conductor  $\approx 2800$  kg

Fuerza transmitida por la rueda  $\approx 700$  kg

Superficie de aplicación de la fuerza  $\approx 200$  cm<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \text{presión} &= 700 \text{ kg} / 200 \text{ cm}^2 = \\ &= 3,5 \text{ kg/cm}^2 = \\ &\approx 3,4 \text{ bar} \end{aligned}$$

Si la presión es 150 bar, ¿qué fuerza soporta ese metro cuadrado de pared?



$$150 \text{ bar} = 150 \times 10^5 \text{ Pa} = 15 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$
$$F = 15 \times 10^6 \text{ N} \approx 1,53 \text{ millones de kg}$$



Fritz Haber

El trabajo de Haber permitió llevar a cabo una reacción química con grados de conversión razonables para producción industrial y cuya disponibilidad significó un gran avance para la humanidad.

A Haber se le otorgó el Nobel de Química en 1919 por esto. Pero a este proceso de obtención de  $\text{NH}_3$  se lo conoce como el " Proceso Haber - Bosch "

# Proceso Haber - Bosch



Fritz Haber



Carl Bosch

¿cuál fue la contribución de Bosch?

necesidad a  
satisfacer



producto de  
interés (idea)

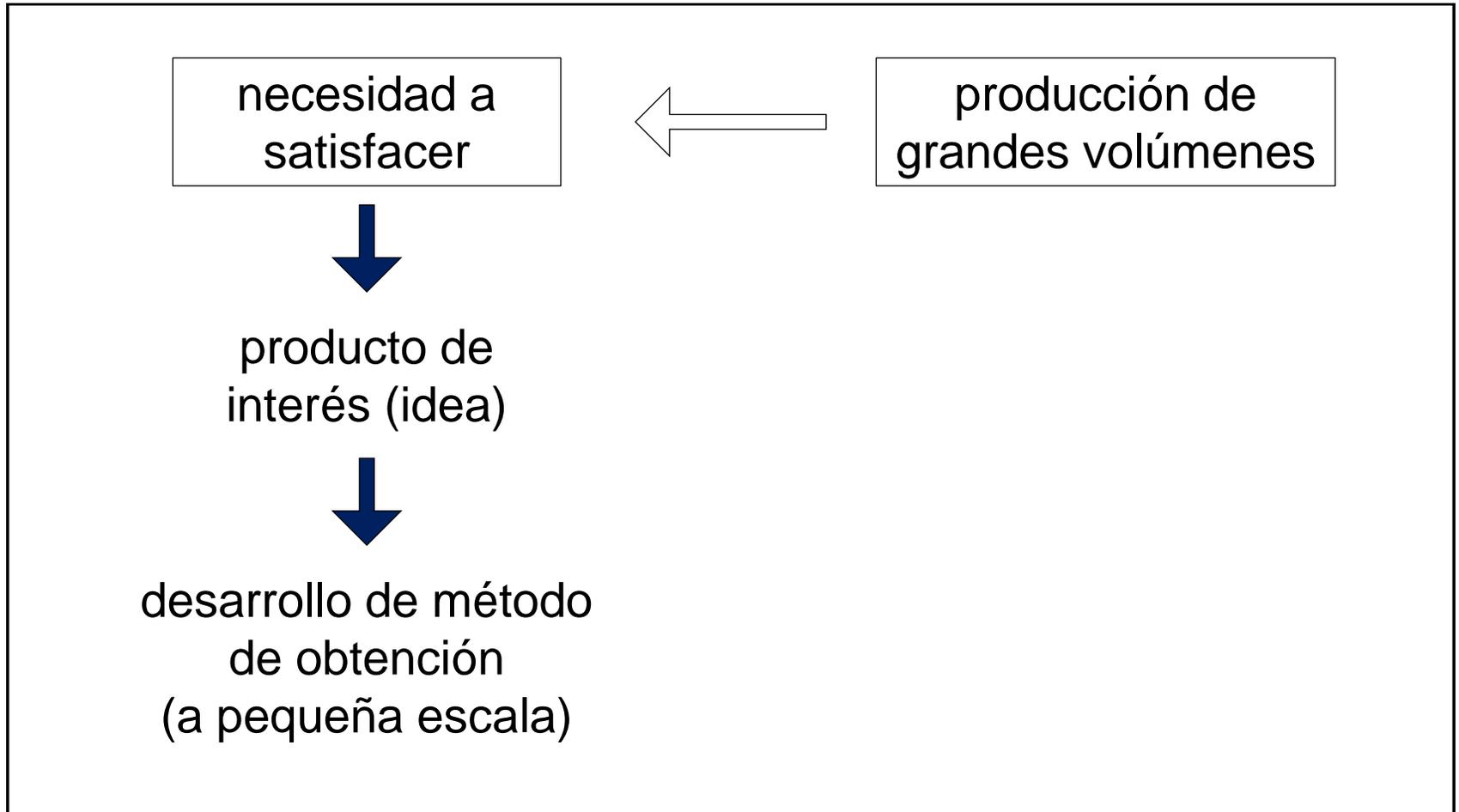


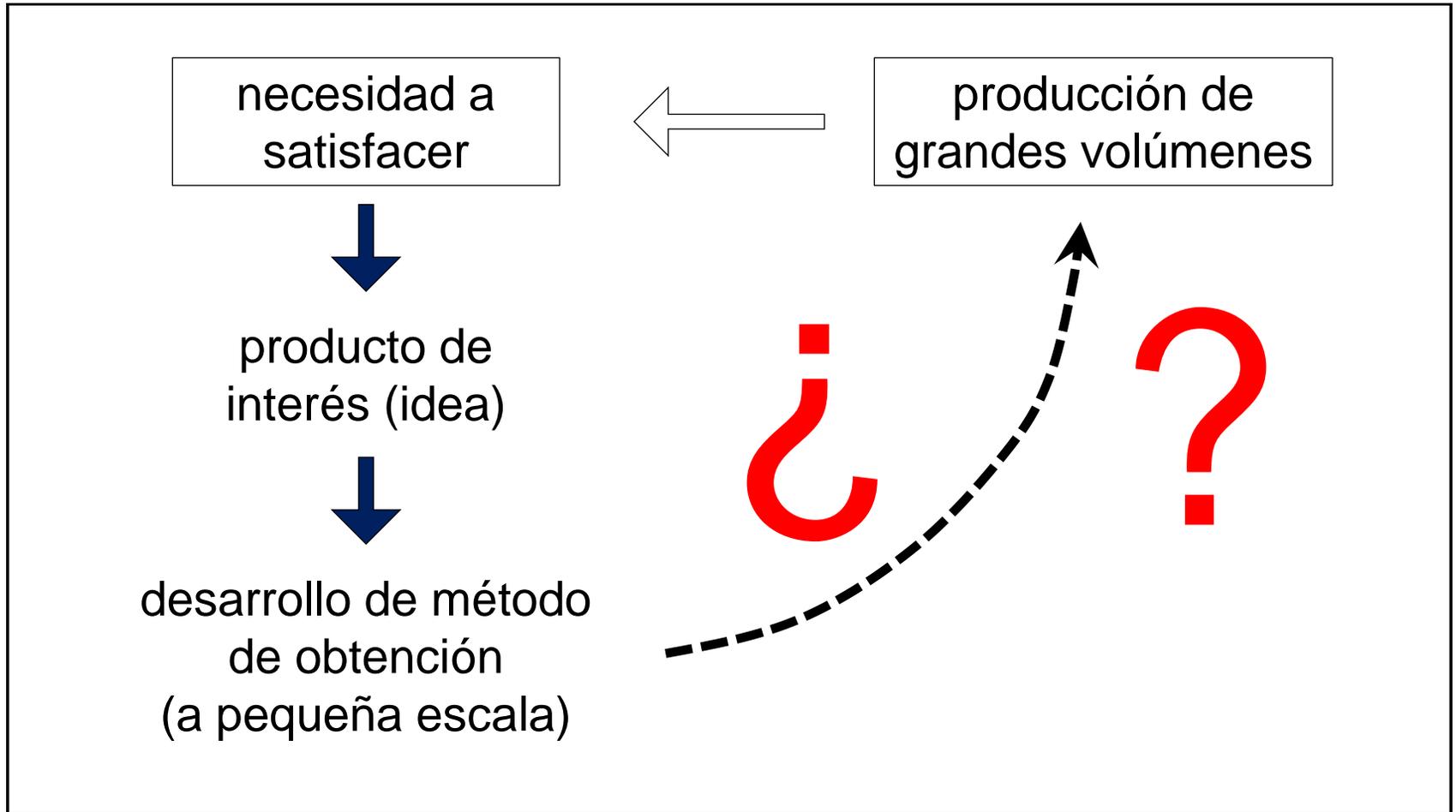
desarrollo de método  
de obtención  
(a pequeña escala)

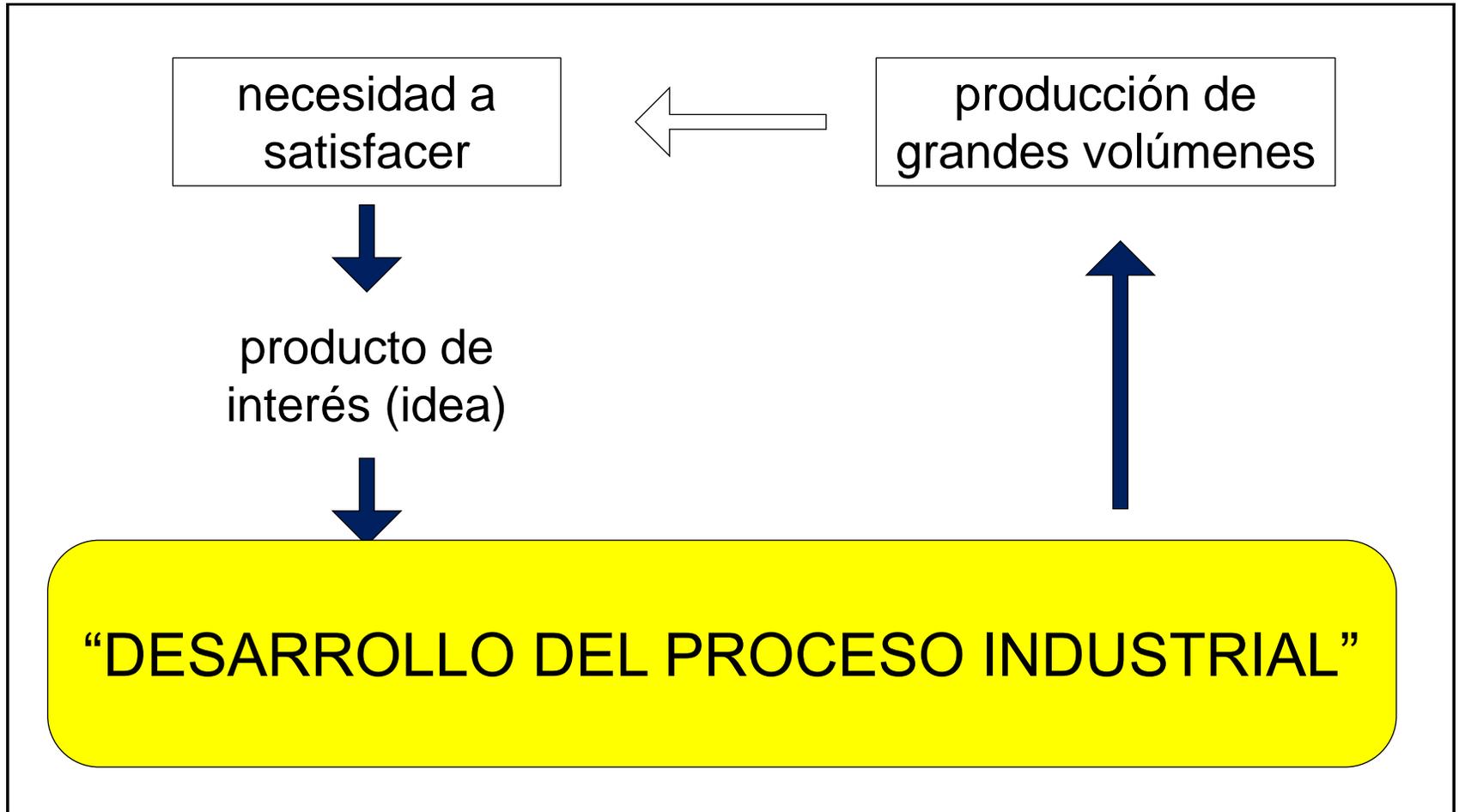


*hasta acá llegó  
Haber*









# Proceso Haber - Bosch



Fritz Haber



Carl Bosch

La contribución de Bosch fue convertir el método de Haber en un proceso de fabricación a escala industrial.

A Bosch se le otorgó el Nobel de Química en 1931 por su contribución a los procesos de transformación de alta presión.

## “Desarrollo de proceso”

En pequeña o gran escala, la “esencia” del proceso de transformación no cambia.

Pero el llevar el proceso a gran escala tiene varias implicancias que exigen resolver una gran cantidad de “problemas” diferentes.

El pasaje de la pequeña escala a la gran escala no se puede hacer de cualquier manera.

## “Desarrollo de proceso”

El pasaje de la pequeña escala a la gran escala debe asegurar que el proceso pueda hacerse:

- manteniendo los parámetros de calidad del producto
- de manera rentable
- de manera segura para los trabajadores
- de manera segura para la comunidad
- de manera segura para el medio ambiente
- de manera sostenible
- cumpliendo todas las reglamentaciones
- respetando las normas éticas
- ...

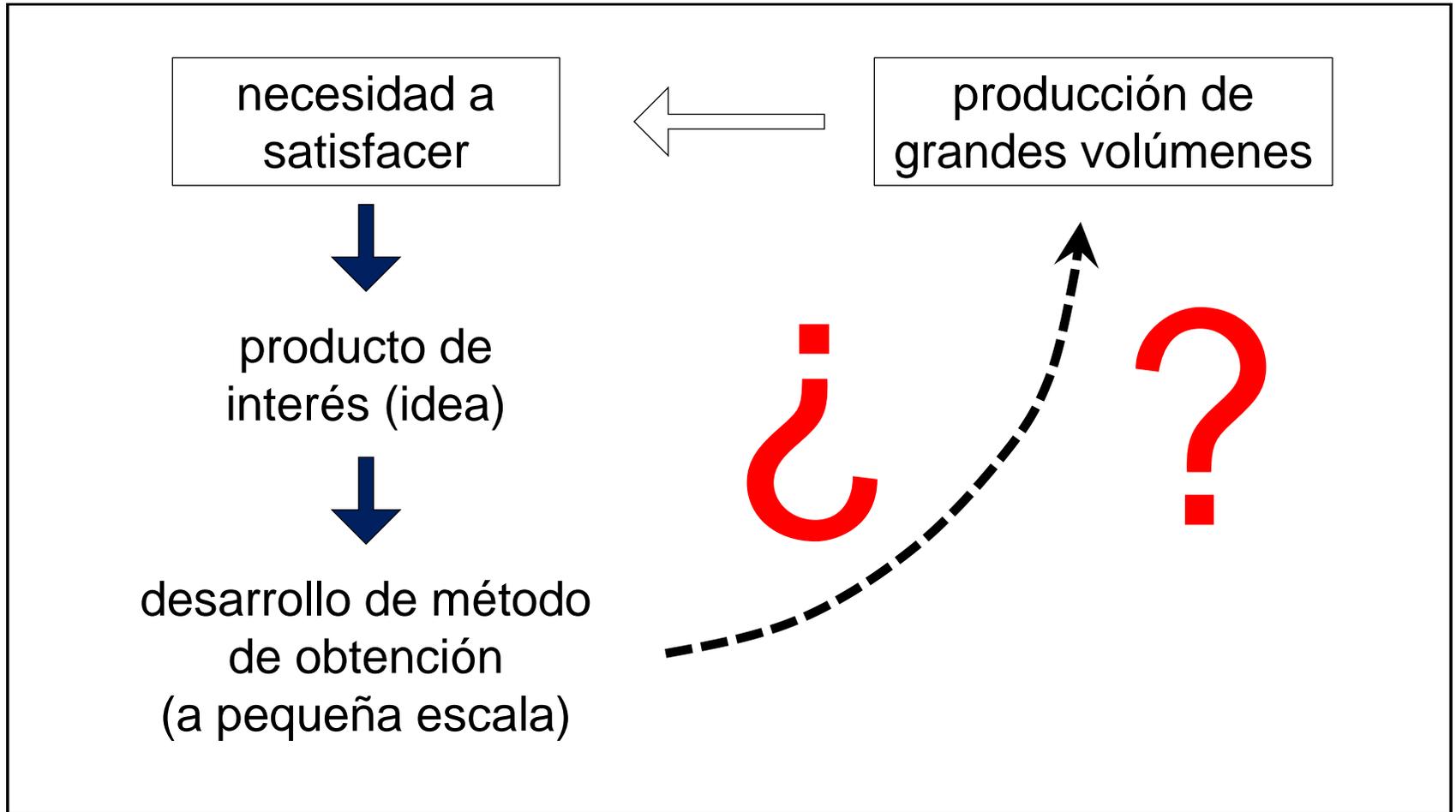
## “Desarrollo de producto”

El pasaje de la pequeña escala a la gran escala debe asegurarse:

- mantener los parámetros de producción
- de manera sostenible
- de manera que respetando las normas éticas
- de manera que respetando las normas éticas
- ...

Para esto nos ayudará la Ingeniería Química !!!

La Ingeniería Química nos ayudará a que el proceso de transformación que da lugar al producto deseado y que se estudió a pequeña escala se pueda llevar a gran escala (tomando en cuenta todos los cuidados anteriores)





3 litros / día

pequeña  
escala



miles de toneladas  
por día

gran escala

# Algunas cuestiones a resolver...

... para pasar de la escala de laboratorio a la escala industrial

- Diseño y construcción de equipos que soporten las altas presiones
- Mejoras en el catalizador a usar
- Uso de las fuentes de H más adecuadas

(entre otras)

# La contribución de Carl Bosch

Una de las contribuciones de Bosch fue el desarrollo y la construcción del reactor y de los demás equipos requeridos para la puesta en marcha de la síntesis del amoníaco a gran escala.

- Reactores (para amoníaco y otros)
- Condensador/Separador
- Intercambiador/Recuperador de calor
- Compresores
- Purificadores de gases
- ... entre otros

¿Cómo debería ser el reactor para poder obtener varias toneladas por hora?



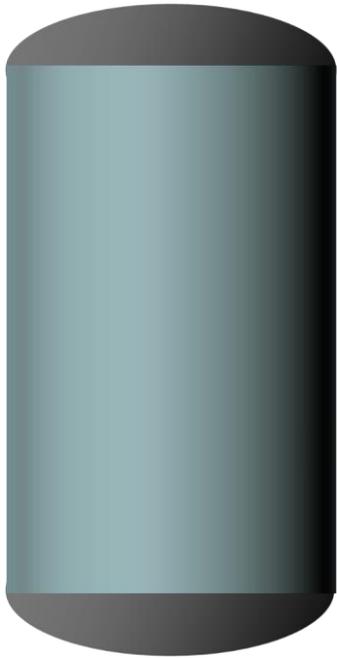
Entre otras cosas, el reactor tiene que soportar 150 bar que es una presión alta para las presiones con las que nos topamos en nuestra vida en la superficie de la Tierra.

... y los hombres de principios del siglo XX estaban menos propensos aún a manejar esas presiones.

- Para soportar las condiciones de la reacción el reactor tiene que estar construido de un material que soporte esas altas presiones y temperaturas y que en esas condiciones sea inerte frente a los productos químicos que contendrá.
- En aquellos años se disponía de la tecnología para fabricar acero cromo-níquel (que tiene una alta resistencia mecánica, - mayor que la del acero común).
- Pero el hierro a elevadas temperatura y presión es permeable al hidrógeno. Y el hidrógeno que permea, en estas condiciones de temperatura, es capaz de eliminar al carbono con formación de hidrocarburos.
- Con esto el acero pierde resistencia y después de un cierto tiempo de funcionamiento el reactor puede rajarse y explotar.

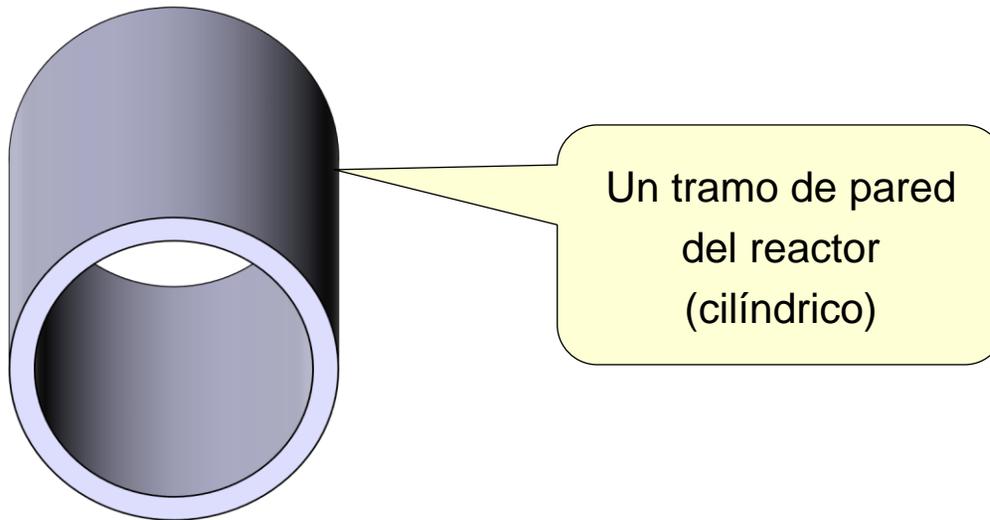
Una idea...

.. se construye el reactor con hierro dulce pobre en carbono (químicamente más resistente).



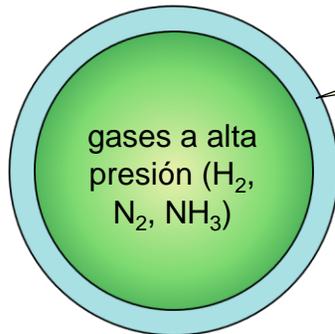
Una idea...

.. se construye el reactor con hierro dulce pobre en carbono (químicamente más resistente).



Una idea...

.. se construye el reactor con hierro dulce pobre en carbono (químicamente más resistente).

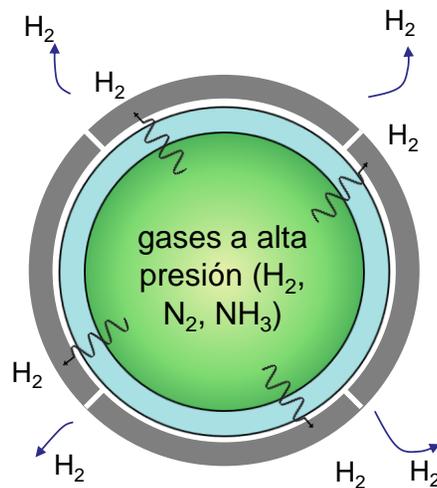


Al ser de hierro pobre en carbono, las paredes del reactor resisten mejor el ataque químico del H<sub>2</sub>

Una idea...

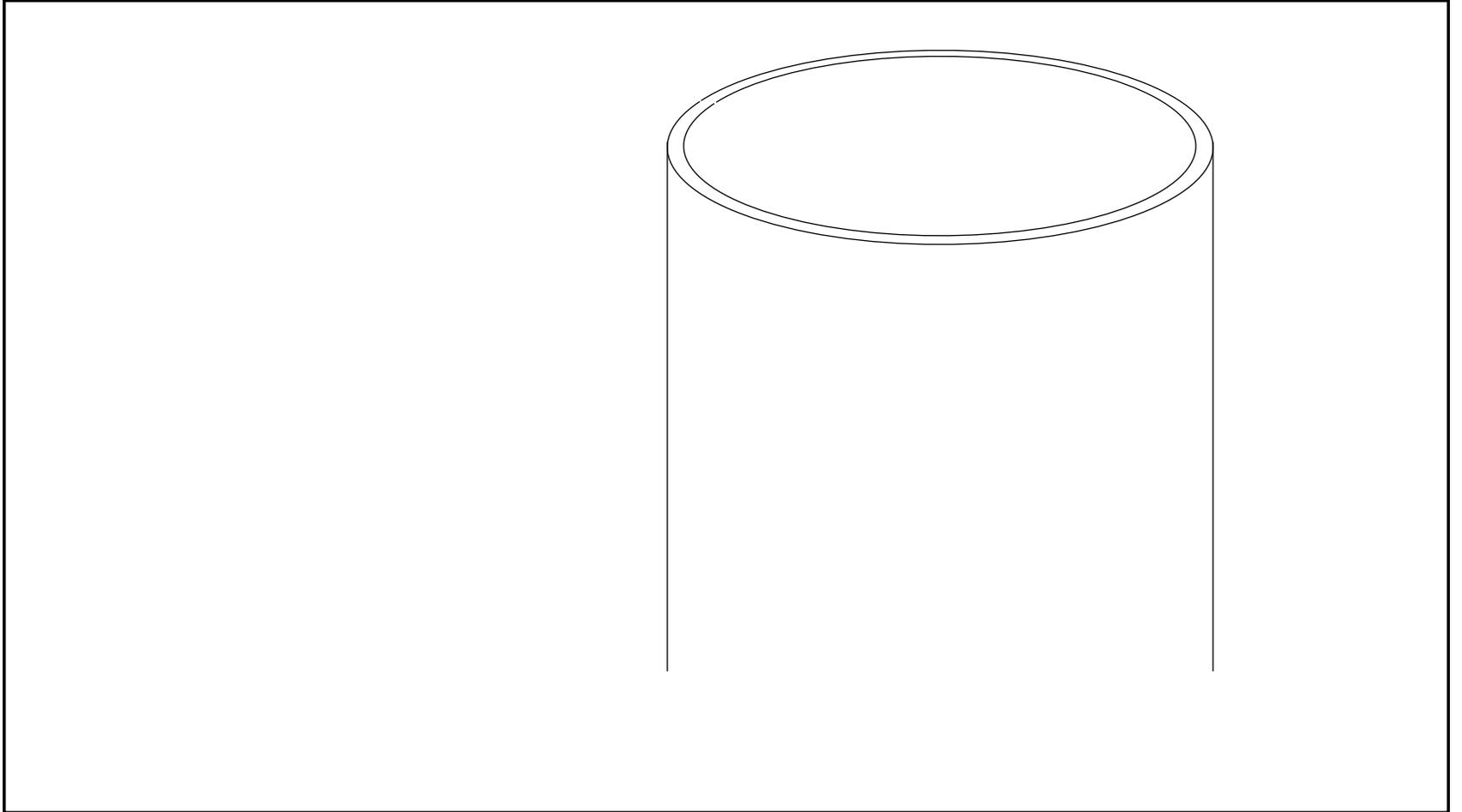
.. se construye el reactor con hierro dulce pobre en carbono (químicamente más resistente).

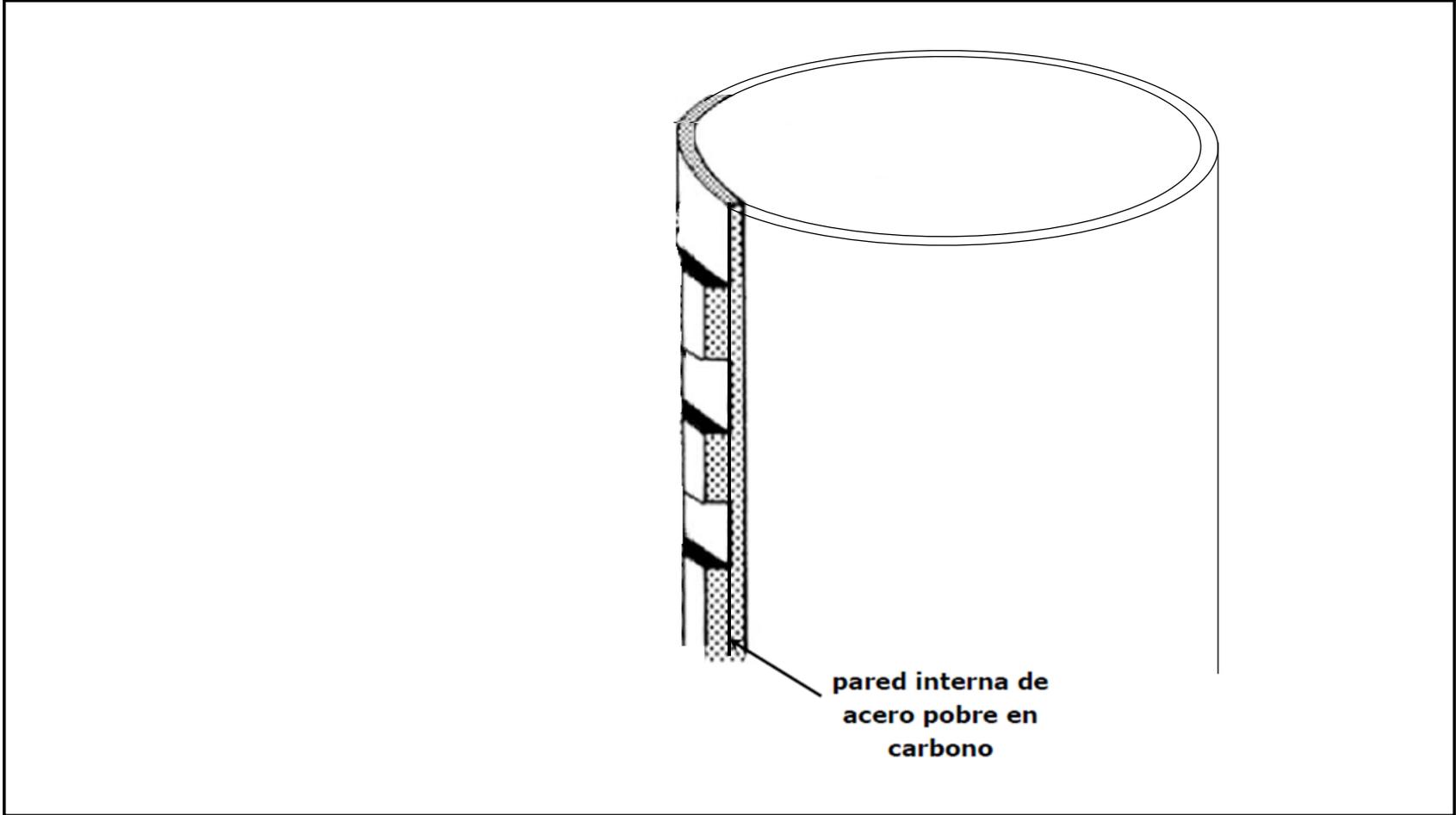
Ahora bien, este material no soporta grandes presiones ni puede evitar que el  $H_2$  se difunda a través.

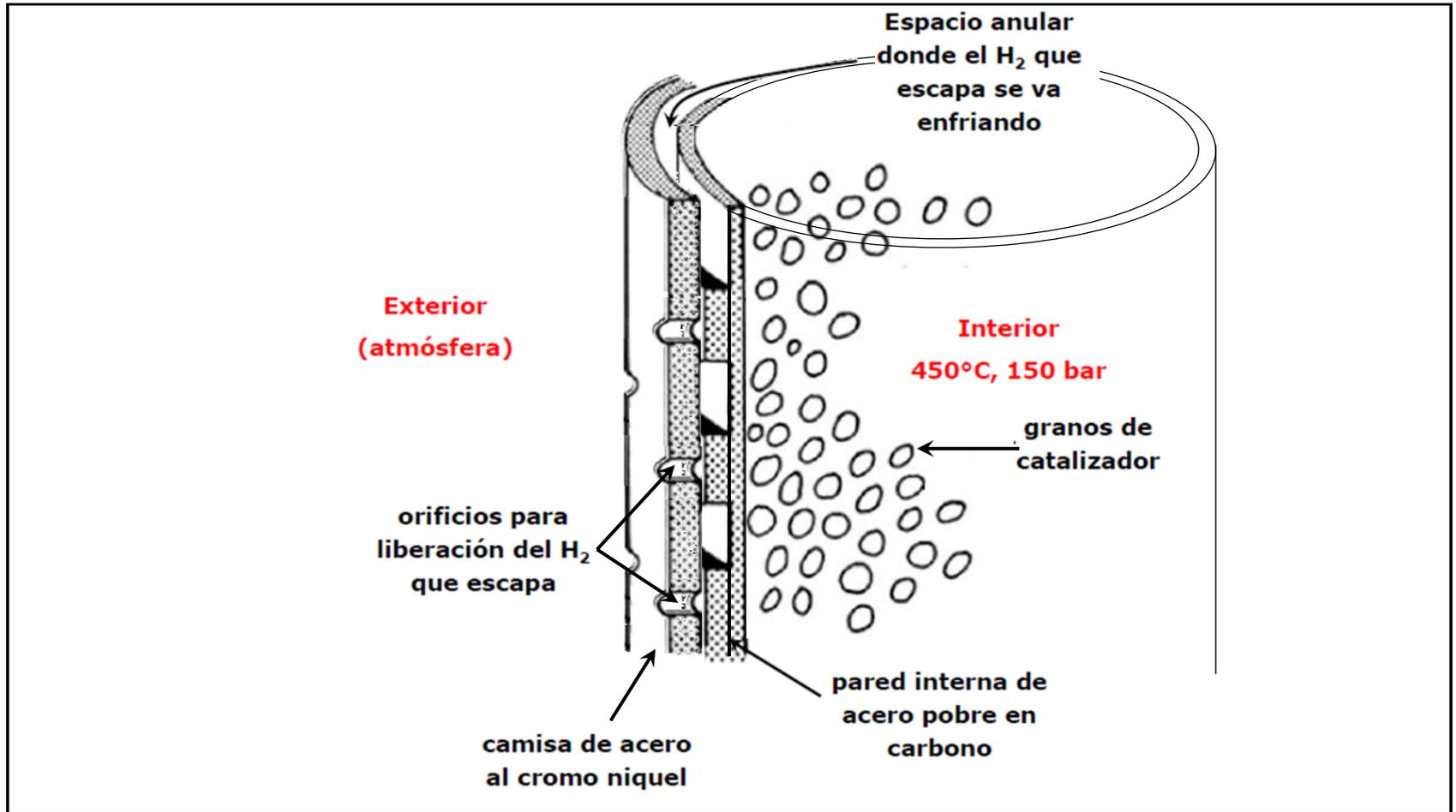


Pero estas dificultades pueden salvarse si se reviste este tubo con un segundo tubo de acero al cromo-níquel, resistente a la presión

y se procura simultáneamente que el hidrógeno que se difunda a través del primero se pueda eliminar del espacio entre ambos con facilidad y a baja presión (para así, no atacar al externo)







# La contribución de Carl Bosch

Una de las contribuciones de Bosch fue el desarrollo y la construcción del reactor y de los demás equipos requeridos para la puesta en marcha de la síntesis del amoníaco a gran escala.

- Reactores (para amoníaco y otros)
- Condensador/Separador
- Intercambiador/Recuperador de calor
- Compresores
- Purificadores de gases
- ... entre otros

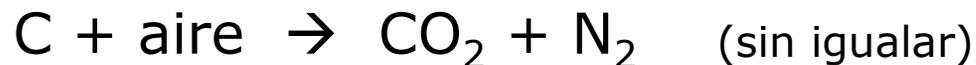
## La contribución de Carl Bosch

Una de las contribuciones de Bosch fue el desarrollo y la construcción del reactor y de los demás equipos requeridos para la puesta en marcha de la síntesis del amoníaco a gran escala.

Pero Bosch también contribuyó en el perfeccionamiento de los métodos industriales para la obtención y manipulación de los gases reaccionantes, hidrógeno y nitrógeno.

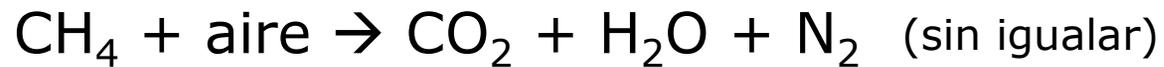
## Fuentes de hidrógeno:

Al principio, cuando Bosch empezó a producir amoníaco industrialmente usó agua como fuente de H<sub>2</sub> y usó Carbón (coke) para “liberar” el H<sub>2</sub> del agua, y para separar el O<sub>2</sub> del N<sub>2</sub> del aire



(Luego CO y CO<sub>2</sub> se pueden separar con relativa facilidad de los otros gases H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>)

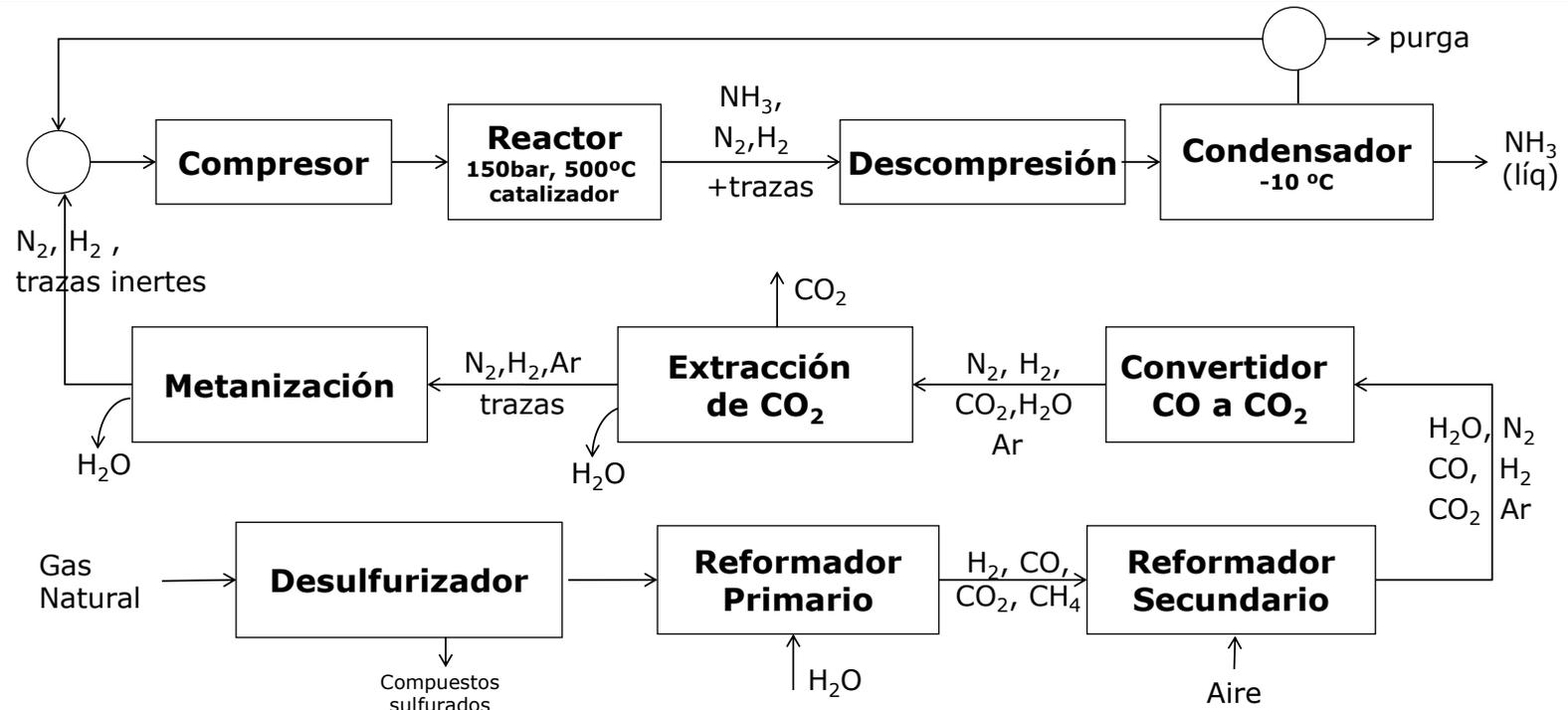
Podemos usar Metano (en lugar de carbón)



Este método de obtención del Hidrógeno (a partir de la reacción del vapor de agua con el metano) se conoce como "Steam Methane Reforming")

El Metano no se encuentra puro en la naturaleza, pero es el principal componente del gas natural (que abunda en muchos países)

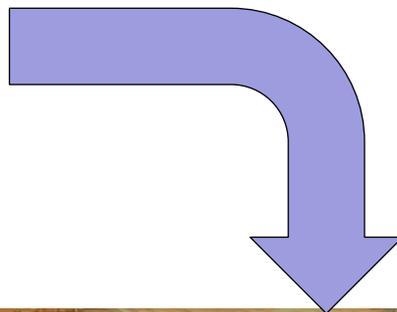
# Proceso de obtención $\text{NH}_3$ usando Gas Natural





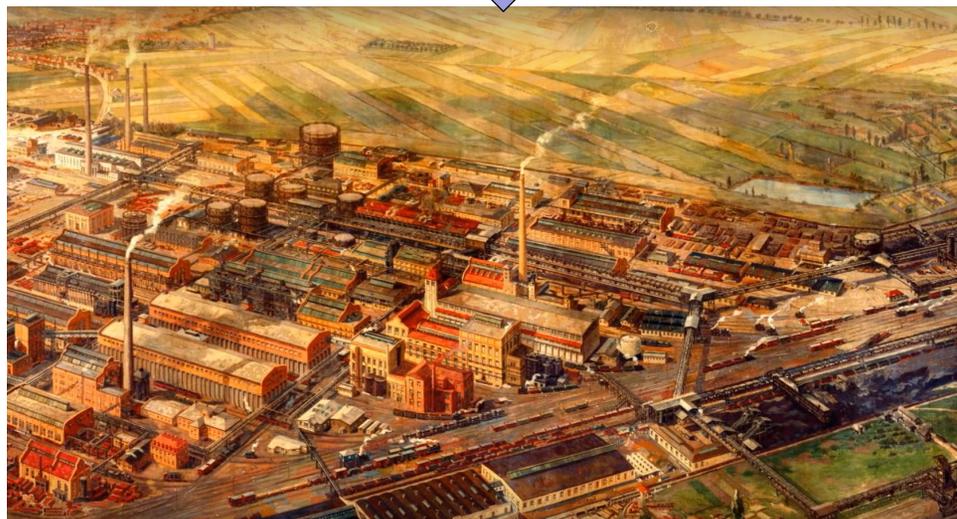
“125 ml por hora”

1909



En unos 4 años, Bosch logró llevar la reacción química del laboratorio a una planta que produjo 8.700 ton ya en el primer año.

1913



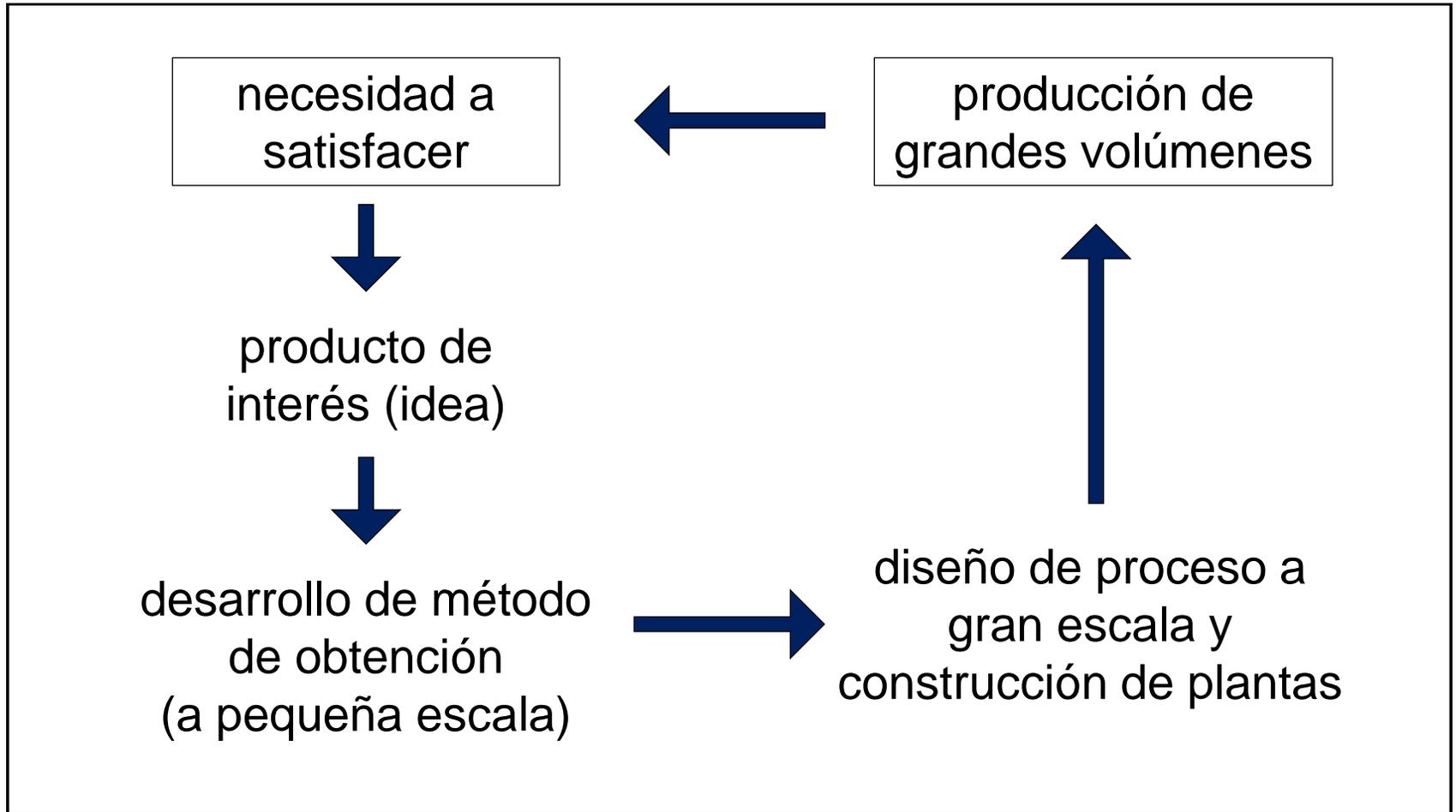
# Proceso Haber - Bosch

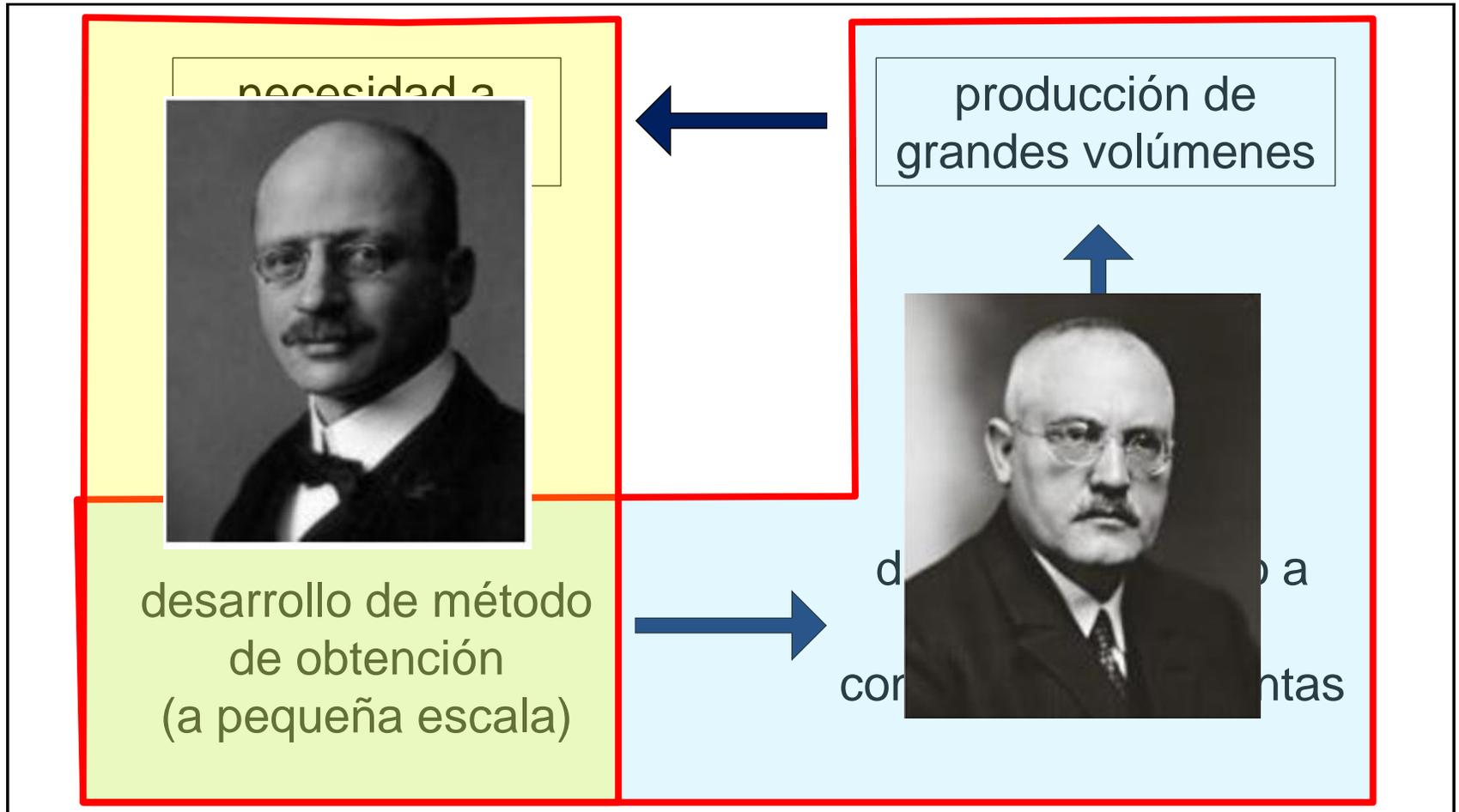
Vimos que Haber encontró las condiciones para producir la reacción y Bosch diseñó el reactor a escala industrial

- ✓ altas presiones **100-1000 bar**
- ✓ altas temperaturas **400 – 600 °C**
- ✓ uso de catalizador

**Hierro (magnetita ) con  $K_2O$ ,  $CaO$  ,  $SiO_2$  , y  $Al_2O_3$  como promotores**

En estas condiciones el grado de conversión es del orden del 25%

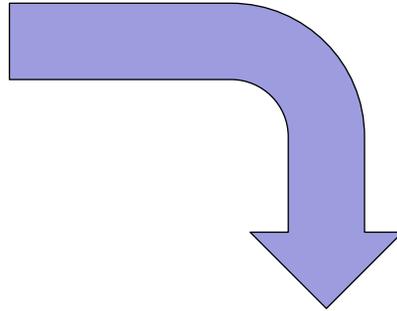






“125 ml por hora”

1909



En unos 4 años, Bosch logró llevar la reacción química del laboratorio a una planta que produjo 8.700 ton ya en el primer año.

1913





En unos 4 años, Bosch logró llevar la reacción química del laboratorio a una planta que produjo 8.700 ton ya en el primer año.

1913



Desde los tiempos de Haber y Bosch la tecnología ha avanzado muchísimo.

Nuevos materiales (el reactor ya no es en dos partes), nuevos catalizadores, otras formas de obtener el H<sub>2</sub>,...

Artículo interesante sobre evolución del proceso:  
<https://www.aidche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production>



Planta de ICI (UK) para  
producción de 1.500  
ton/dia

1980



Planta en Saudi Arabia  
para producción de  
3.300 ton/día

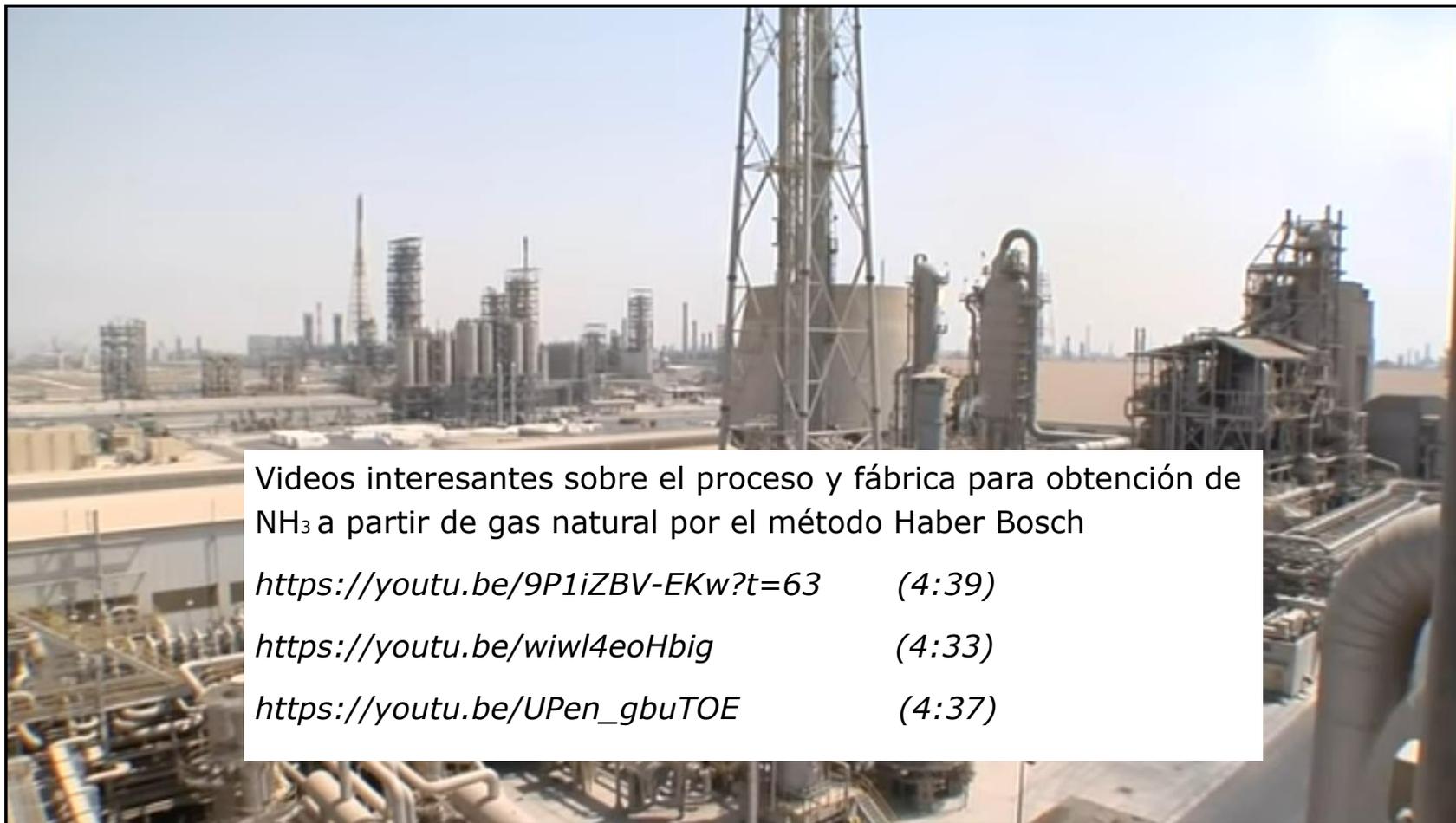
2014



161



162



Videos interesantes sobre el proceso y fábrica para obtención de  $\text{NH}_3$  a partir de gas natural por el método Haber Bosch

<https://youtu.be/9P1iZBV-EKw?t=63> (4:39)

<https://youtu.be/wiwl4eoHbig> (4:33)

[https://youtu.be/UPen\\_gbuTOE](https://youtu.be/UPen_gbuTOE) (4:37)

## Comparación del consumo de energía para la fabricación de $\text{NH}_3$ por distintos métodos.

