

III

ADOBS NITROGENATS

LA QÜESTIO DEL NITROGEN

per FRANCESC HERNANDEZ, D. I. Q i P. Q.

CONSIDERACIONS PRELIMINARS

UNA de les indústries que avui retenen l'atenció de tècnics i economistes és, sens dubte, la que, en general, s'anomena del Nitrogen. En considerar la seva economia, es presenta de seguida a la vista l'enorme importància del nitrogen en la civilització moderna. El gas inert que dil·luïx la nostra atmosfera produeix, paradoxalment, els compostos més actius, essencials per a la nostra vida, i constitueix un dels fertilitzants elementals necessaris per als conreus que requereixen una àmplia producció que assegurï l'alimentació d'una població sempre creixent.

És d'una gran importància per a l'agricultor obtenir el nitrogen al més baix preu possible, puix que l'augment de rendiment dels conreus exigeix l'ús dels adobs. Naturalment, que aquest vindrà limitat pel màxim rendiment, passat el qual, les despeses originades per l'ús d'un excés d'adob no serien compensades per una major producció. Això ha ocorregut ja a alguns països, com per exemple Alemanya, on la propaganda intensíssima de la I. G. no ha pogut fer augmentar el consum dels voltants de les 400 mil tones de nitrogen per any, en què aquest es manté des del 1926¹.

La indústria del nitrogen és de primera importància comercial. El principal factor de la riquesa de Xile és, precisament, la indústria del nitrat que allà es produeix en grans quantitats. L'amoníac residual juga un paper importantíssim en la indústria del coc als països on aquesta s'ha desenvolupat. La indústria alemanya del nitrogen ha contribuït, també, d'una manera extraordinària al ressorgiment de l'Alemanya de la postguerra.

Tenint en compte aquestes consideracions, és natural que tots els països tractin d'independitzar-se, i aquest desig és impulsat per l'instint de conservació: defensa pròpia i producció agrícola assegurada.

Aquests últims anys, l'augment de consum ha originat un entusiasme a moltes nacions—per dissort no a casa nostra—que s'ha traduït en l'aparició de múltiples fàbriques de nitrogen. Naturalment, n'hi ha que tre-

¹ *L'Ind. Chimique*, juny 1930.

ballen en pèssimes condicions econòmiques: són excessivament petites o es troben mal emplaçades respecte dels centres productors de matèries primes, d'energia o consumidors i no poden resistir la competència. Una de les causes d'aquestes anormalitats és el defecte d'estadístiques serioses que, al nostre parer, són el fonament d'una sana economia.

Abans, doncs, d'examinar el futur d'aquesta indústria, anem a repassar la seva marxa durant la present centúria.

PRODUCCIÓ I CONSUM MUNDIALS D'ADOBNS NITROGENATS.—PREUS²

A principis de segle, el nitrogen inorgànic consumit al món no excedia de 300.000 tones l'any. Al 1913, aquesta xifra augmentà fins a 750.000 i el consum progressà durant la guerra en proporcions considerables. Al 1919 baixa a 1.000.000 de tones i es manté estacionari fins el 1924. A la temporada 1926-27, el consum arriba a 1.300.000 tones, i l'any següent es registra un enorme augment que fa pujar la xifra a 1.600.000 tones. Prenent com a base el consum de la postguerra (1.000.000), veurem que a la primera dècada l'augment fou d'un 4 %, i de 6 % (60.000 ton) durant el període 1910-14; aquest increment assoleix el 20 % durant la guerra (200 mil ton) de 1914-18, arribant l'últim any de la mateixa a 1.300.000 ton; després es retrocedeix al milió, on s'estaciona 6 anys. Del 1924 al 26 es registra un augment del 10 % (100.000 ton) o 15 % del 1924 al 1928 (150.000 ton). L'augment mig des del 1901 fins al 1928 ha estat d'unes 50.000 tones l'any, doblat durant els deu primers anys i en el període 1913-1928. L'augment en aquests últims anys ha estat molt important; però és encara massa recent la disbauxa econòmica originada per la guerra, perquè puguem fixar-nos massa en aquestes xifres. De continuar així, el món hauria de consumir el 1931-32, 2.000.000 de tones i 2.200.000 tones el 1932-1933. Si l'augment no excedeix de les 100.000 tones l'any, el que és més raonable, aquesta xifra no seria assolida fins al 1935-36. L'augment l'hem resumit en la gràfica adjunta (fig. 1) (en sh. t.).

Fins fa poc, la producció i la demanda han estat equilibrades; però a darrera hora, l'augment de la producció és molt constant i si els plans de construcció de noves instal·lacions que s'han anunciat es porten a cap, la capacitat productora dels 2.200.000 ton seria assolida ja el 1931, amb una anticipació d'alguns anys sobre la data en què la capacitat consumidora arribés a absorbir-la. Sembla, doncs, el més segur que es mantingui la competència i que continuïn baixant els preus i que es dediquin a altres fabricacions les instal·lacions i productors que no es trobin en condicions de resistir.

² V. *Ind. Eng. Chem.*, 1928.

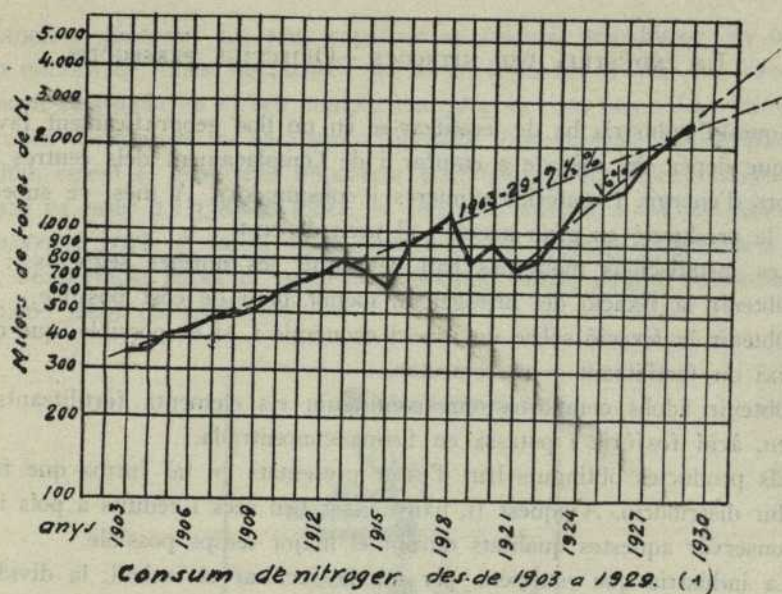


Fig. 1

Pot veure's el descens seguit en els preus, per la següent relació de números índex corresponents al període 1924-30³ (fig. 2):

1924-25	...	78,9
1925-26	...	75,6
1926-27	...	70,7
1927-28	...	67,5
1928-29	...	67,2
1929-30	...	64,4

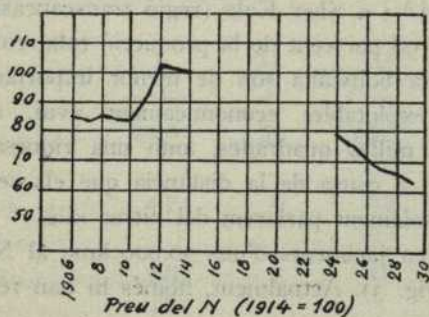


Fig. 2

³ L'Ind. Chimique, Setembre, 1930.

LA INDÚSTRIA DEL NITROGEN.—OBJECTIUS PERSEGUITS

Aquesta indústria ha de localitzar-se en un lloc geogràficament favorable, que depèn del mètode a emprar i de l'emplaçament dels centres productors d'energia i matèries primeres i consumidors. A més, ve supeditada a la producció en gran massa i al preu de cost.

Les instal·lacions modernes han de seguir les normes següents ⁴:

Obtenir la fixació del nitrogen al menor preu de cost possible.

Obtenir la fixació sobre un suport econòmic i, si és possible, que constitueixi un fertilitzant o un corrector.

Obtenir adobs compostos que continguin els elements fertilitzants nitrogen, àcid fosfòric i potassa en forma concentrada.

Els productes obtinguts han d'ésser presentats en tal forma que facilitin llur distribució. A aquest fi, han d'ésser ben secs i reduïts a pols i han de conservar aquestes qualitats durant el major temps possible.

La indústria que estudiem, per tal de facilitar el treball, la dividirem en quatre grups:

Adobs naturals (Nitrat sòdic i guano).

Sulfat amònic residual.

Fixació del nitrogen atmosfèric, i

Transformació dels productes obtinguts.—Adobs complexos.

ADOBS NITROGENATS NATURALS

Nitrat sòdic

Aquest producte ha estat trobat en quantitats explotables a Xile, Bolívia, Africa del Sud ⁵ i a Sher Kala (regió transcaucàsica) ⁶.

Pot dir-se que el 98 per cent de la producció total correspon a Xile. Els jaciments de la costa boliviana són de menor importància i els d'Àfrica del Sud no són explotables econòmicament avui, malgrat llur gran importància (10.000 milles quadrades, amb una riquesa mitja de 16 per cent de nitrat sòdic) a causa de la distància que els separa del mar (uns 500 km). Per això solament parlarem del nitrat xilè.

Aquest es troba en jaciments d'uns 30.000 km² al Nord del país, entre Taltal i Tarapacà (fig. 3). Actualment, només hi han reconeguts uns 5.800

⁴ R. BERR: *Conf. al Consv. Arts et Metiers*. París, 25 maig 1930.

⁵ *L'Ind. Chim.*; Inf. Comm. Abr. 1930, 289 - Chem. & Met. Eng. Gen. 1930.

⁶ MUSPRATT, Enc. Quim. Ind.

quilòmetres quadrats. La seva capacitat es calcula, actualment, en 600 a 1.000 milions de tones, de manera que la profecia del senyor W. CROOKES es veurà retardada en el seu compliment prop de 300 anys. Les fàbriques es troben distribuïdes a Tarapacà, Tocopilla, Antofagasta, Aguas Blancas, i Taltal, essent el grup més important el d'Antofagasta. L'exportació, que el 1900 va ésser d'1.338.890 tones, va pujar en 1910 a 2.251.000 tones i a 3.000.000 el 1918. A causa de la liquidació dels dipòsits de guerra a Europa, l'exportació baixà el 1919 a les 800.000 tones, pujant novament als 2.500.000 tones en 1928-29.



Fig. 3

El mineral o "caliche" conté una quantitat variable de nitrat, que oscil·la, per a les bones qualitats, de 48 a 74 per cent. Amb tot, aquesta riquesa a determinades regions és rarament assolida. A continuació donem els resums dels anàlisis de diverses mostres⁷:

	I	II	III	IV	V
Nitrat sòdic... ..	21,01	51	34,2	34,4	43,3
" potàssic			1,6		
Sulfat sòdic... ..	4,74	6	8,4	1,6	25,3
" càlcic			6,3	1,6	30,9
" magnèsic	5,93	3	2,0	5,4	
" alumínic... ..	9'81				

⁷ El primer anàlisi ha estat extret de FORBES, *Phil. Mag.* 1866, 32, 135; el segon de HARVEY, *Proc. Inst. C. E.*, 1885, 82, 337. Els altres tres de ULLMANN, *Ens. Tech. Chem.*, VIII, 448, Berlín 1920.

	I	II	III	IV	V
Clorur sòdic	55,27	26	32	4,0	Traces
" càlcic	0,33				
Iodur potàssic	0,87				
Iodat sòdic			0,2		
Insolubles	0,24	14	14,00	49,69	0,4
Aigua			1,1		

També són corrents les mostres d'inferior qualitat amb menys de 17 per cent de nitrat.

Dos són els mètodes d'extracció emprats actualment en gran escala a Xile: el dels "shanks" i el GUGGENHEIM; el primer no tracta, en general, "caliches" d'inferior qualitat; en canvi, el segon pot explotar-los tots amb un major rendiment que l'altre.

Mètodes d'extracció.—I. "Shanks".

És perfectament metòdic i consisteix en el tractament del "caliche" ric en nitrats, per solucions calentes saturades (en fred), que s'enriqueixen en nitrat a mesura que passen damunt de materials més carregats de nitrat. La solució més rica surt del bac (cachucho) carregat en últim terme, a una temperatura d'uns 112°C. Per mitjà d'aquesta solució circulant s'escalfa un conjunt de productes a una temperatura elevada, amb ço que s'obté la dissolució de les sals solubles; la solució obtinguda es clarifica per senzilla decantació després de separar els insolubles i es condueix als cristallitzadors. El nitrat obtingut té una composició aproximada de:

Nitrat sòdic	96,5
Clorur "	0,75
Sulfat "	0,45
Aigua	2,3

El calor útil emprat en escalfar el nitrat sòdic, és de 35,7 cal Kg, i és portat als bacs per solucions salines que han de traspasar al material fred la diferència entre les capacitats calorífiques de les quantitats corresponents d'aigua saturada diversament a l'entrada i sortida dels bacs i els calors d'escalfament de les sals insolubles en les aigües mares i les terres, fangs i minerals continguts en el "caliche". Quan aquest és d'elevada concentració en nitrat—com passa, per exemple, amb el de la província de Tara-

pacà, que conté de 35 a 45 per cent de nitrat—, les quantitats de calor secundàries són negligibles, tenint en compte els bons rendiments obtinguts, que varien entre 27 i 37 per cent de nitrat. Però si en lloc d'aquests minerals, cal escalfar-ne altres de més pobres, amb 80-85 % d'impureses, la qüestió es fa molt més difícil, i s'augmenten, naturalment, les quantitats de combustible despeses i el temps de calefacció. Els fangs en suspensió, en gran quantitat, impedeixen l'establiment de recalentadors intermediaris, la qual cosa dificulta tota l'extracció i fa desaparèixer aquella metodització de què parlàvem en començar.

II.—El mètode Guggenheim.

Aquest procediment, de l'"Anglo-Chilean Nitrate Corporation" en comptes d'operar l'extracció dels nitrats entre 50 i 100°C, ho fa entre 50 i 0°C; en ell no s'obtenen solucions que són difícils de refredar a menys de 50° C, en un país on les condicions climatològiques i la deficiència d'aigua no donen cap facilitat per aconseguir-ho. Es parteix d'una temperatura màxima de 50° C i es recorre a les màquines frigorífiques per a provocar la cristallització als 0° C.

Tres circuits líquids, tancats, contribueixen a aquest canvi de temperatures:

Circuit d'aigua: Recupera la calor perduda dels Diesel emprats per força motriu (camises dels cilindres, gasos de sortida, etc.) i la cedeix a les solucions salines fredes separades del nitrat cristallitzat.

Circuit de solucions salines: Les aigües mares a 0° C que contenen 330 gr de nitrat per litre (Les dels "shanks" contenen 450 gr a la temperatura inferior) recalentades a una temperatura tal que la dissolució del nitrat pugui fer-se als 50° C, es posen en contacte de "caliche" que ja ha sofert cinc rentades mitjançant solucions més concentrades. Els bacs d'esgotament són de doble fons i, successivament, cadascun d'ells serveix de bac d'entrada, de primer rentat, de segon, de tercer i bac de cua. Hi ha dos bacs intermediaris que no reben sals; però que augmenten la circulació i controlen la concentració. La riquesa en sals de la solució passa de 330 a 345 gr al primer intermediari i a 396-398 al segon. El bac ple de "caliche" fresc es prepara, abans d'entrar en circuit, de tal manera que la temperatura de la massa sigui convenient, ço que s'aconsegueix fent circular el líquid del bac intermediari al bac de preparació a través de canviadors de calor molt efectius. Les solucions saturades que surten d'aquest bac contenen 440-448 gr de sals per litre.

Aquestes solucions són enviades als cristallitzadors que actuen simultàniament com canviadors de calor. El descens de temperatura inicial és

aconseguit per escalfament de les solucions que surten a 0°C dels cristallitzadors, després d'ésser separat el NO_3Na que ha cristallitzat.

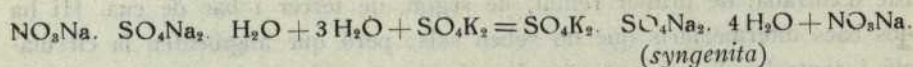
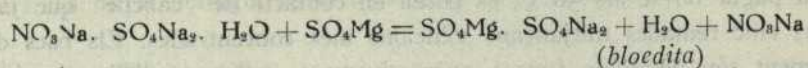
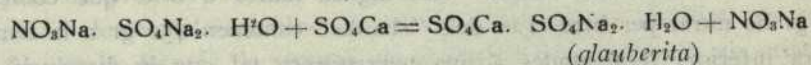
El circuit de salmorra circula per les màquines frigorífiques i passa després a refredar a 0° les solucions dels cristallitzadors.

La darapskita.

Sembla que podrien ésser emprats els mètodes dels "Shanks" i GUGGENHEIM en sèrie; però això, no sempre és possible per l'existència de la darapskita, sal doble insoluble a menys de 58° C. Aquesta sal, de fórmula $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{NO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$, assenyalada per primera vegada per OSANN en 1894, pot no formar-se a totes les fàbriques, segons sigui llur situació.

En la lenta recristallització que té lloc constantment a la pampa, a conseqüència de la dissolució de les sals per les petites quantitats d'aigua atmosfèrica precipitada que treballen d'una manera constant, sembla que els sulfats són arrossegats lentament cap als punts més baixos on formen bosses de "caliche" que contenen les quantitats de nitrat i sulfat justes per a formar la sal doble. Quan, després, el "caliche" és tractat per aigües mares a baixa temperatura, només es dissol el nitrat no combinat amb el sulfat per a formar la sal doble, la qual pot ésser descomposada per addició de la quantitat convenient de sulfats de calci, magnesi o potassi.

La reacció dóna altres sals dobles poc solubles, que queden als residus (rípios):



Els bacs intermediaris juguen un paper important en l'homogeneïtzació de les solucions i complexos cristallins que estan en contacte. Sembla que les solucions obtingudes són clares, mentre que les obtingudes per altres mètodes proposats per a substituir el dels "shanks", contenen una quantitat notable de fangs arrossegats que eren l'origen de dificultats ⁸.

⁸ *Chim. & Industr.* 1929, II, 178-183.

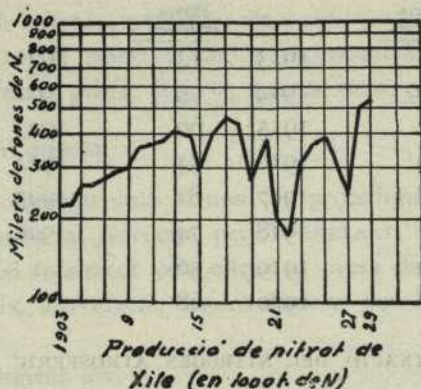


Fig. 4

Donem una gràfica (fig. 4), en la que es veuen les variacions sofertes per la producció xilena de nitrat sòdic des del 1903 al 1929.

Guanos

Encara que no tenen relació directa amb els adobs de què estem tractant, per considerar-se com a adobs nitrogenats donarem algunes dades que s'hi refereixen.

Aquest residu animal es troba a nombrosos llocs, particularment a les illes del Pacífic i Sud de l'Atlàntic, al Perú, Patagònia, Estats Units i illes del Mediterrani; però, en molts indrets, els dipòsits són quasi esgotats.

L'explotació es porta a cap principalment al Perú; s'obté un producte que conté com a elements fertilitzants, aproximadament:

Nitrogen, 5,7 per 100; P_2O_5 , 10 per 100; OK_2 , 2 per 100.

A continuació donem la producció al Perú des del 1905 fins al 1926⁹ (fig. 5):



Fig. 5

⁹ ULLMANN: "Enz Tech. Chem." IV Bd. 88-Berlin 1929

	Milers de tones		Milers de tones		Milers de tones
1905	68	1913	73	1921	63
1906	59	1914	79	1922	87
1907	82	1915	60	1923	133
1908	49	1916	54	1924	161
1909	28	1917	81	1925	147
1910	32	1918	74	1926	80
1911	69	1919	50		
1912	72	1920	68		

FIXACIÓ DEL NITROGEN ATMOSFERIC

És avui la principal font de nitrogen, la importància de la qual augmenta constantment. En 1913-14, només representava el 8 per 100 de

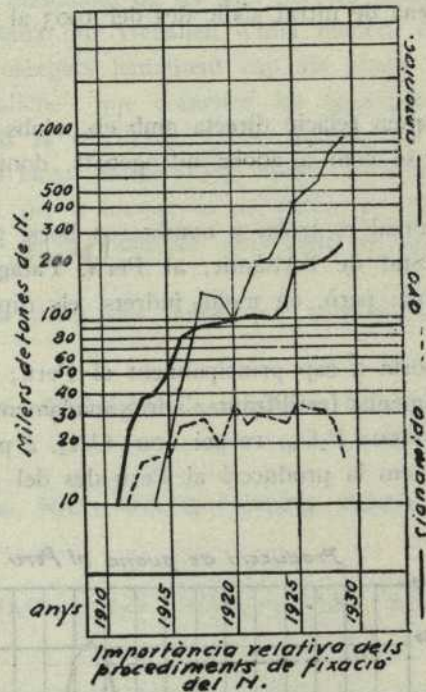


Fig. 6

la producció total, mentre que en 1928-29 representà el 56,5 per 100. La fixació pot tenir lloc, industrialment, de tres formes:

Per oxidació directa del nitrogen per a obtenir àcid nítric.

Per síntesi de l'amoníac.

Per fixació sobre el carbur càlcic en forma de cianamida.

Altres procediments de fixació han estat assajats, com per exemple la

fixació en forma de nitrurs metàl·lics, etc; però no són emprats en la indústria a què ens estem referint. De la importància assolida pels mateixos en dona una idea el gràfic (fig. 6), que acompanyem¹⁰.

Fixació per oxidació directa.

Aquest mètode, conegut amb el nom de procediment de l'arc, posat en pràctica industrialment a Noruega per BIRKELAND i EYDE el 1903, ha estat substituït quasi totalment pels altres, a causa de l'elevat consum d'energia que requereix. En efecte, segons ERNST, per Kg de nitrogen fixat es consumeixen:

- 61 kWh procediment arc.
- 16 " amoníac sintètic amb hidrogen electrolític.
- 14 " cianamida càlcica.
- 3 " amoníac sintètic amb hidrogen de gas d'aigua.

Aquest mètode, que assolí una gran importància abans de la guerra, fou eliminat, com ja s'ha dit, pels altres, quedant tan sols en marxa al 1928¹¹, les instal·lacions següents:

Rkujan i Nottoden, a Noruega, que fixava 35.000 ton de N/any.

La Roche de Rame, a França, amb 220 ton.

Patsch, a Austria, 200 ton i creiem que també

La Grande, Wash., als EE. UU., 300 ton.

A l'època de què parlem, hom projectava l'establiment de fàbriques a llocs on l'energia és suficientment barata per establir-les (una a l'illa de la Reunion¹² i una altra a Nova Zelanda¹³, mentre que la Norks-Hydro¹⁴, propietària de les grans empreses noruegues, començava la transformació de les seves fàbriques en vista de l'obtenció d'amoníac sintètic, amb la qual cosa, sense augmentar les instal·lacions hidroelèctriques, podran triplicar la quantitat de nitrogen fixat. Aquesta transformació, al país on l'energia és més barata del món, ens permetrà d'afirmar que la fixació del nitrogen pel procediment de l'arc, encara que sigui explotat en algun lloc gràcies a circumstàncies excepcionals, no té avui més que un interès històric. Per aquesta raó i per haver exposat en aquesta mateixa Societat fa pocs mesos¹⁵, els principis perquè es regeix el mètode d'oxidació directa, avui el passarem per alt i anirem de seguida a tractar dels altres: amoníac sintètic i cianamida.

¹⁰ *L'Ind. Chim.*, 1926, 228; 1928, 27, 207.

¹¹ *Chem. and Metall. Eng.*, Spbre. 1930, 538-30.

¹² MATIGNON, "Le rôle de l'azote"; *La Science et a Vie*, agost 1928.

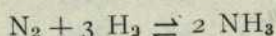
¹³ *Ind. & Eng. Chem.* 1926, 400.

¹⁴ Abreviatura de "Norks-Hydroelektrisk Kwaelstof, A. S." (Societat Noruega del nitrogen). Va començar a produir amoníac el febrer de 1928.

¹⁵ CIENCIA, vol. V, núm. 38, pàg. 159.

AMONÍAC SINTETIC

La síntesi directa de l'amoníac a partir dels seus elements, té lloc en presència de catalitzadors, segons l'equació:



Naturalment, el rendiment depèn de la pressió i temperatures a que tingui lloc la reacció. Com sigui que es desprenen 12.000 cal/gr per mol d'amoníac format, es té, automàticament, el calor necessari; per tant, no més cal, indispensablement, la instal·lació de compressió.

La reacció citada, en ésser portada a la pràctica, presenta algunes dificultats. A la pressió normal, el rendiment és tan petit que, econòmicament, no és practicable la síntesi; les pressions exigides varien en els diferents sistemes entre 100 i 1.000 atmosferes. Però el rendiment augmenta a mesura que baixa la temperatura i això, industrialment, també és difícil d'obtenir, ja que el calor després per la reacció fa augmentar la temperatura amb disminució del rendiment. Industrialment es treballa entre els 400 i 700°C., encara que, en determinats casos, aquestes xifres límits poden ésser variades.

Corbes d'equilibri

Pràcticament, es fa passar una barreja de tres parts d'hidrogen i una de nitrogen en condicions de pressió apropiades sobre un catalitzador escalfat prèviament a la temperatura convenient. Els gasos, en sortir de la cambra de catàlisi, es componen d'una barreja de N, H i amoníac en quantitats variables, que depenen de la pressió i temperatura emprades. Les màximes quantitats possibles d'amoníac en equilibri contingudes en els gasos de sortida, són donades en la taula següent per a diverses condicions¹⁶:

Temp. °C.	ATMOSFERES					
	1	100	100	300	600	1000
200	15,3	80,6	85,8	89,9	95,4	98,3
300	2,2	52,1	62,8	71,0	84,2	92,55
400	0,44	25,1	36,3	47,0	65,2	79,8
500	0,129	10,4	17,6	26,4	42,15	57,5
550	0,077	6,7	11,9	19,1	31,6	41,2
600	0,049	4,5	8,25	13,8	23,1	31,4
700	0,0223	2,14	4,1	7,28	12,6	12,9
800	0,0117	1,15	2,24			
900	0,0069	0,68	1,34			
1000	0,0044	0,44	0,87			

¹⁶ PASCAL, "Synthèses Industrielles", París 1924; 22-23.

Amb aquestes dades hem construït una corba (fig. 7), que demostra a bastament l'indicat. Del seu estudi es dedueix que un descens de la temperatura té un efecte superior a un augment de pressió. Per exemple, a 100 at i 500°C, l'amoniac en equilibri representa 10,4 per 100, mentre que a la mateixa pressió i 400°C., és 25,1 per 100 i a 300°C., 52,1 per 100. Si mantenint la temperatura als 500°C., pugem la pressió, veurem que a 200 at, l'amoniac en equilibri és de 17,6 per 100 i a 600 at, 32,15 per 100. Per tal d'aconseguir els majors rendiments possibles, s'han estudiat nombrosíssims

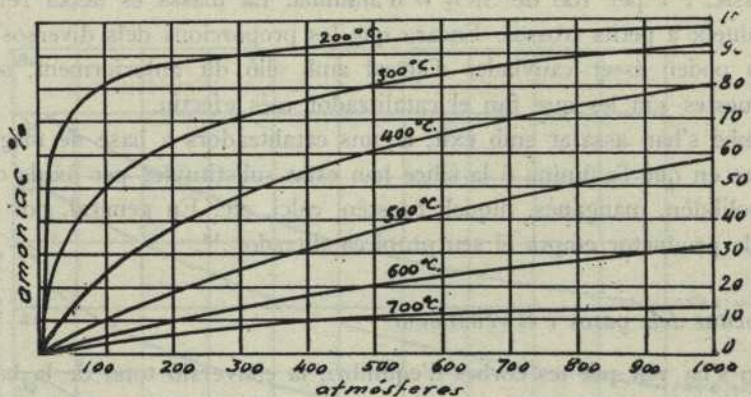


Fig. 7

catalitzadors a baixa temperatura. Avui es disposa d'excel·lents catalitzadors per a treballar a 450-475° C. En tractar d'obtenir amoniac a més baixa temperatura, apareixen dificultats derivades de l'extraordinari calor lliurat, que ha d'ésser eliminat amb la major rapidesa. Això només pot fer-se o disminuint la pressió o augmentant la velocitat dels gasos, i de totes dues maneres el rendiment baixa.

De tot l'esmentat, es dedueix la importància del catalitzador. Gairebé tots els materials emprats amb aquest objecte són a base de ferro amb substàncies que faciliten la síntesi.

Catalitzadors

Encara que els emprats industrialment varien segons les fàbriques i els sistemes de treball, tractarem de donar la composició d'un catalitzador de bons resultats i que podríem considerar com a tipus. La fórmula ja donada en aquesta mateixa revista en una altra ocasió ¹⁷, és la següent:

¹⁷ CIENCIA, l. c.

Oxid fèrric	98,00 %
" potàssic	1,00
" alumínic	1,00

En la patent que protegeix aquest producte (U. S. Patent 1.489,497), s'indica la possibilitat de variar el percentatge d'òxid potàssic de 0,25 a 2 per 100 i el d'alúmina entre 0,25 i 10 per 100. La preparació del producte pot fer-se com segueix: Es fon ferro en corrent d'oxigen i sobre l'òxid fèrric format i en fusió, es tira una barreja d'una part per 100 d'òxid sòdic o potàssic, i 1 per 100 de SiO_2 o d'alúmina. La massa es deixa refredar i es redueix a petits trossos. Encara que les proporcions dels diversos components poden ésser canviades d'acord amb allò dit anteriorment, sembla que aquestes són les que fan el catalitzador més efectiu.

També s'han assajat amb èxit, alguns catalitzadors a base de magnetita i d'altres en què l'alúmina o la sílice han estat substituïdes per òxids de cobalt, molibdèn, manganès, níquel, tugstèn, calci, etc. En general, pot dir-se que cada productor empra el seu propi catalitzador ¹⁸.

La velocitat dels gasos i el rendiment

Com s'ha vist per les corbes d'equilibri, la conversió total de la barreja nitrogen-hidrogen en amoníac, no és possible amb un sol pas de la mateixa sobre el catalitzador, i encara pràcticament el percentatge d'amoníac format només s'aproxima al màxim possible en equilibri. Si s'augmenta la velocitat dels gasos sobre el catalitzador, el percentatge d'amoníac format baixa, apartant-se d'aquell màxim.

El percentatge d'amoníac depèn del volum de gas que per unitat de volum de catalitzador passa per hora, és a dir, de la velocitat. Si, per exemple, per cada dmc de massa catalitzadora passen 10,000 litres de gas, direm que la velocitat és de 10,000. Per a veure la influència de la velocitat en el rendiment, donem les corbes corresponents, segons ERNST ¹⁹, a velocitats de 0 a 100,000 i pressions de 600 a 1,500 at per a una temperatura de treball de 475°C. (Figura 8). De l'examen de les corbes es veu que si continuéssim cap al zero (per a la velocitat), el percentatge d'amoníac en equilibri fóra el màxim. A 300 at, amb una velocitat de 10.000, s'obté—amb un tipus determinat de catalitzador—, 25 per 100 d'amoníac. A la mateixa pressió, però a una velocitat de 100,000, només s'obté un 10 per 100. Per cada dmc de catalitzador, en el primer cas s'obtenen 2.500 litres d'amoníac, men-

¹⁸ Per a majors detalls: ULLMANN, "Enz. Techs. Chem."; Berlín 1928, Bd. I, 383 i sgs.

¹⁹ ERNST, "The fixation of Atmospheric Nitrogen", 57.

tre que en el segon se n'obtenen 10,000; d'aquestes consideracions es dedueix que, de vegades, convé apartar-se de les millors condicions d'equilibri.

Quina és la millor velocitat?

No s'ha establert acord sobre aquest extrem entre els especialistes. La major part de fàbriques treballen a una velocitat de 20,000 o menys, mentre que el Comitè de productes nitrogenats del Departament d'Invencions i Municions britànic proposa una velocitat superior als 150,000.

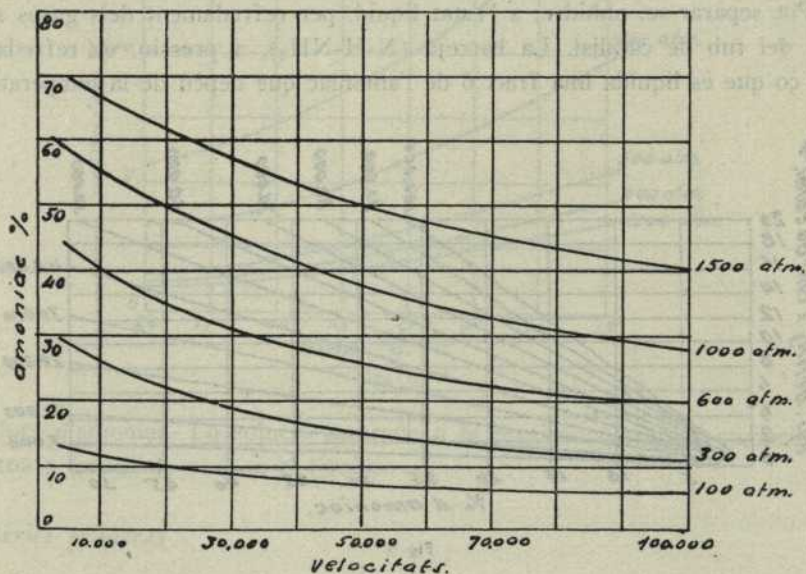


Fig 8

Naturalment, la velocitat a emprar dependrà d'una colla de consideracions. Una velocitat petita requereix un major volum de catalitzador. Les condicions tèrmiques també canvien amb la velocitat. En l'exemple citat, la relació amoníac-gas total = 100,000 : 10,000 = a 10 per 1; en l'altre cas era de 10,000 a 2,500, o sigui 4 per 1. Així, en el primer cas, el calor de formació d'un volum d'amoníac es distribueix entre deu volums de gas, mentre que en el segon, aquest calor només és distribuït entre 4 volums.

Els rendiments varien amb la velocitat emprada; les variacions van indicades en el gràfic de la figura 9.

Ja s'ha indicat que no tots els gasos es converteixen integralment en amoníac. Solament se'n forma un 5 a 10 per 100 sobre llur volum total

en sortir del catalitzador, i cal que tornin a passar per la cambra de catàlisi després d'haver-los lliurat de l'amoniac format; a fi de facilitar la continuïtat del procés, cal afegir als gasos, abans de tornar al catalitzador, un volum de barreja ($3 \text{ H}_2 + \text{N}_2$), equivalent a l'amoniac separat, a través d'un compressor que porta la pressió del conjunt novament a la normal de treball.

Separació de l'amoniac

L'amoniac format pot separar-se per refrigeració o per dissolució en aigua.

Pot separar-se, anhidre, a l'estat líquid, per refredament dels gasos sortints del tub de catàlisi. La barreja (N-H-NH_3), a pressió, és refredada, amb ço que es liquida una fracció de l'amoniac que depèn de la temperatura

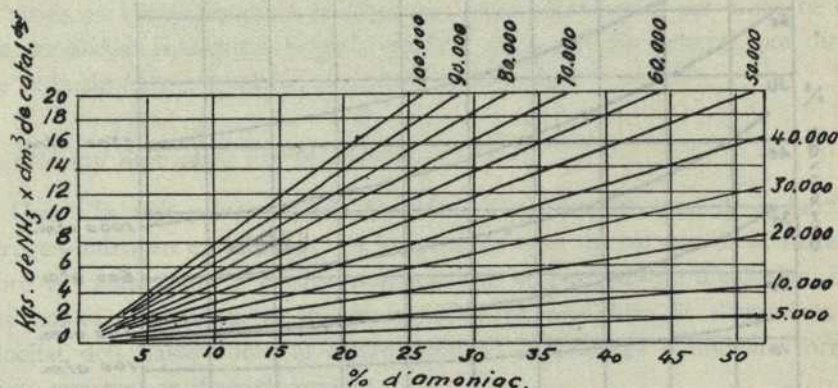


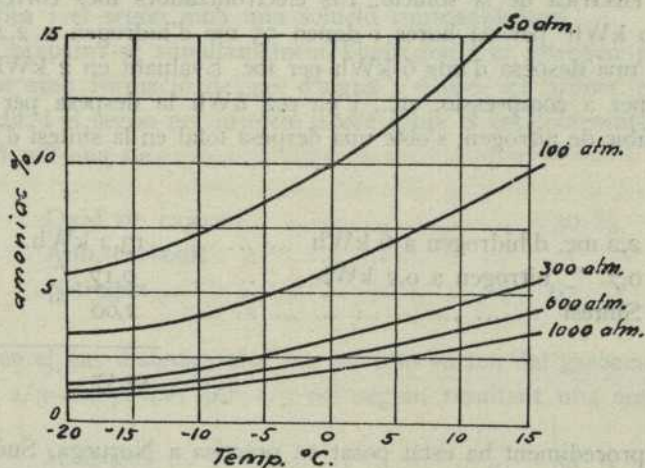
Fig. 9

i pressió finals. Donem unes corbes ²⁰ (fig. 10), que expressen directament el tant per 100 en volum d'amoniac que queda en la fase vapor en una barreja de tres parts d'hidrogen i una de nitrogen saturada de vapor d'amoniac. És interessant observar l'efecte de la pressió en la separació de l'amoniac. A 0°C., per exemple, l'amoniac que queda en la fase vapor descendeix del 10 per 100 a 50 at., a 6 per 100 a 100 at. Amb tot, no hi ha interès extraordinari a elevar massa la pressió, puix que aquest efecte disminueix fins al punt que de 600 a 1.000 at, només hi ha un 0,5 per 100 de diferència.

En el segon mètode, es fan circular en sentit contrari un corrent de gasos sortints del catalitzador i un altre d'aigua o d'aigua amoniacal, en torres d'absorció ("scrubbers"). La quantitat d'aigua emprada ha d'ésser la jus-

²⁰ LARSON & BLACK; *Journ. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) 1015.

ta per a obtenir solucions concentrades. Les condicions millors seran aquelles en què tot l'amoníac sigui separat i s'obtingui una solució saturada d'aquest cos. Generalment, s'obtenen solucions saturades a alta pressió; aleshores, es pot lliurar una porció de l'amoníac a l'estat gasós, suprimint la pressió que actua sobre la solució; l'amoníac en excés es separa i pot ésser conduït a un gasòmetre o liquidat tot seguit. En el primer cas, l'aigua que forma tanca en el gasòmetre ha d'ésser recoberta d'una capa d'oli per a evitar les



Fi. 10

pèrdues d'amoníac. La solució saturada a la pressió normal es comprimeix i torna a entrar de nou en el circuit.

Matèries primeres

HIDROGEN

La barreja que passa sobre el catalitzador es compon d'hidrogen i nitrogen el més purs possible. Anem a estudiar l'obtenció industrial d'aquests gasos, fase molt important en la síntesi de l'amoníac, ja que representa, de vegades, —sobretot pel que fa referència a l'hidrogen—, més de la meitat del cost total del procés, cost que varia amb el mètode emprat en la separació dels esmentats gasos.

Són diversos els procediments utilitzats en l'obtenció de l'hidrogen; els més importants són tres:

- Per electròlisi de l'aigua,
- per extracció del gas d'aigua, i
- per extracció dels gasos de forns de coc.

Procediment electrolític

És molt pràctic i usat amb èxit en aquelles regions on l'energia elèctrica resulta econòmica.

L'electròlisi té lloc en cèl·lules robustes dels sistemes proposats per FAUSER o per KNOWLES; l'electròlit és una solució de potassa càustica a 28 per 100 que circula constantment a fi de mantenir homogèniament la resistència elèctrica de la solució. Els electrolitzadors més corrents consumeixen 280 kWh per 24 hores i donen 55 mc d'hidrogen a 2,24 volt, ço que suposa una despesa d'uns 6 kWh per mc. Evaluant en 2 kWh l'energia necessària per a compressió, etc., i en 0,2 üWh la despesa per a obtenir un metre cúbic de nitrogen, s'obté una despesa total en la síntesi d'un kg d'amoniac de

2,2 mc. d'hidrogen a 6 kWh.	13,2 kWh.
0,7 " nitrogen a 0,2 kWh.	0,17 "
Síntesi	2,00 "
	<hr/>
	15,37 "

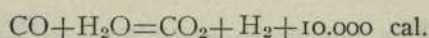
Aquest procediment ha estat posat en pràctica a Noruega, Suècia, França, EE. UU., Japó, Itàlia, Suïssa i Espanya (a Sabiñàigo), i pot competir, fins a cert punt, amb els gasos de forns de coc i d'aigua, sempre que el preu de l'energia no passi gaire de 0,01 pta.-or per kWh., encara que presenta el seriós inconvenient d'exigir una immobilització important de capital en la instal·lació electrolítica.

Hidrogen de gas d'aigua.

Aquest gas resulta de la injecció sobre coc al roig de vapor d'aigua; s'obté amb una composició mitjana de

Hidrogen	50,00 %
Oxid de carboni	43,00 "
Anh. carbònic... ..	4,00 "
Nitrogen	2,00 "
Altres gasos	1,00 "

i després es tracta per vapor d'aigua en presència d'un catalitzador a base d'òxid fèrric a la pressió normal i a uns 500° C. El vapor és descomposat pel CO, amb formació de CO₂ i lliurament de més hidrogen, d'acord amb l'equació



El calor després és suficient per a mantenir els 500° C sense necessitat d'una font exterior. D'aquesta manera, de 100 parts de gas d'aigua s'obtenen 90 parts d'hidrogen. En sortir del catalitzador, el gas es refreda per tal de separar l'aigua condensada; després d'això, conté 45 % de CO₂ i 3 % de CO. El primer és eliminat a pressió en "scrubbers" amb aigua i sosa càustica i el segon amb una solució cuproamoniacal.

Poden preparar-se simultàniament l'hidrogen i el nitrogen per combustió del coc amb formació de gas d'aigua i d'aire. El primer es produeix, com s'ha dit, i el segon per injecció d'aire sobre el coc, obtenint-se amb una composició mitjana de

Oxid de carboni... ..	30 %
Anh. carbònic	3 "
Nitrogen	67 "

Es barregen el gas d'aigua i el d'aire tal com surten del gasogen en la proporció de 2/3 del primer per 1/3 del segon, resultant una composició de

Hidrogen	34 %
Ox. de carboni	37 "
CO ₂	4 "
Nitrogen... ..	25 "

Aquest gas, tal com s'ha dit per al gas d'aigua, es fa passar junt amb vapor d'aigua sobre un catalitzador, i es comprimeix després a 15-30 at i es renta amb aigua i sosa. El gas, lliurat del CO₂, es comprimeix de nou a 200 at i es tracta per solucions cupro-amoniacals a fi d'eliminar el CO. La barreja obtinguda conté el N i H en proporcions esteoquimètriques i pot ésser sotmesa directament a la catàlisi.

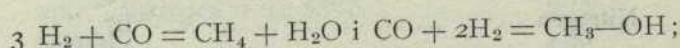
Aquest mètode, degut a BOSCH, va ésser posat en marxa a Oppau, abans de la guerra, per la B. A. u. S. F., i és, fins avui, l'emprat en les grans instal·lacions (Oppau i Merseburg, a Alemanya; Billingham a Anglaterra; Toulouse i La Madeleine a França; Syracuse i Hopewell als Estats Units, etc).

Hidrogen de forns de gas de coc.

Aquest mètode posat en marxa per G. CLAUDE, permet aprofitar els gasos residuals de la coquificació, que tenen per composició mitjana:

Hidrogen	50-55 %
Metan	20-25 "
Altres hidrocarburs	1-4 "
Oxid de carboni	8-10 "
Anh. carbònic... ..	2-3 "
Nitrogen	10-15 "

Els gasos són rentats a unes 25 at amb aigua i sosa per a separar el CO_2 i amb olis pesats o altres productes capaços de separar el benzol, i després són liquidats, a excepció de l'H; aquest es renta per barbotatge en el nitrogen líquid que absorbeix les últimes porcions de CO_2 i proporciona, a l'ensem, el nitrogen necessari per a preparar la barreja que ha d'ésser sotmesa a la catàlisi. El CO és eliminat a alta pressió per reacció amb l'H en presència d'un catalitzador amb formació de metan, aigua i metanol:



els gasos liquidats són lliurats a la pressió normal i utilitzats per a calefacció o il·luminació.

També es poden sotmetre els gasos dels forns de coc a l'acció del vapor d'aigua a alta temperatura que descomposa els hidrocarburs, amb ço que s'obté una barreja de H i CO; aquesta pot ésser tractada, de la mateixa manera que el gas d'aigua, per vapor d'aigua en presència d'un catalitzador. Aquest "cracking" establert per primera vegada als Establiments Kuhlmann, a França, s'ha estès considerablement pels avantatges que reporta.

Altres procediments d'obtenció de l'hidrogen.

Un mètode relativament recent (patentat al 1923) és el de LILJENROTH, que té com avantatge principal la de donar a l'ensem un suport magnífic per a l'amoniac: l'àcid fosfòric. L'H s'obté per reacció entre el fòsfor i el vapor d'aigua, a 700°C , en presència d'un catalitzador $\text{P}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 10 \text{H}_2$. El fòsfor pot obtenir-se al forn elèctric amb fosforita, sílice i carbó. A Alemanya treballa una instal·lació a Piesteritz (fàbrica de cianamida) que envia el fòsfor a Merseburg on és usat per a produir adobs nitro-fosfatats.

També pot considerar-se com una font important d'hidrogen el resultant d'alguns processos fermentatius, com per exemple, l'obtenció del butanol de fermentació. Al 1927, una sola companyia (Commercial Solvents Cor-

poration) podia fixar 13 tones diàries de nitrogen en forma d'amoniac, utilitzant l'hidrogen residual de la fabricació esmentada.

Aquests procediments—solament utilitzables en llocs determinats—representen algunes dificultats de caràcter econòmic (principalment el primer) que fan que no hagin assolit una major difusió.

Comparació entre els diferents mètodes d'obtenció d'H.

El mètode dels forns de còc és avui un concorrent seriós del gas d'aigua; amb tot i això, per ara, sembla que els preus de cost respectius són molt semblants. Quant a puresa del gas obtingut, sembla que els resultats són, també, molt aproximats.

A més, els capitals immobilitzats són, així mateix, semblants en ambdós casos, ja que si bé en el gas d'aigua cal establir un gasogen, en canvi s'obté un hidrogen més net—la depuració del qual, que per tant, és més senzilla i econòmica—, mentre que el gas de forns de coc conté una sèrie d'altres gasos que cal eliminar i exigeix la compressió d'un volum superior dels mateixos, la qual cosa suposa un augment en el consum d'energia.

Quant al nitrogen, el mètode del gas d'aigua dona aquest gas a un estat de puresa suficient per a l'objecte a què es destina, mentre que l'altre procediment requereix l'obtenció i purificació separada del nitrogen.

Després de les consideracions apuntades, es comprèn que el factor que determina l'avantatge d'un procediment envers els altres, serà el preu de cost de l'amoniac. La determinació d'aquest preu de cost presenta les seves dificultats, perquè si el preu de l'energia i del coc poden ésser fixats amb precisió, no passa el mateix amb els gasos de forns de coc, amb tot i que aquests tenen un valor, com ho demostra que és precís de donar-los una aplicació si es vol realitzar la coquificació en bones condicions econòmiques.

Aquest valor dels gasos dependrà de la utilització de què siguin objecte: si s'usen per a produir vapor, uns 0,07 frs. mc. contra 0,20-0,25 frs. mc. si s'usen per a il·luminació.

Per considerar-ho d'interès, donem a continuació una idea de la importància relativa dels diferents mètodes en 1927²²:

Hidrogen de gas d'aigua	70 %	de la producció total per a
Electrolític	15 "	produir amoniac.
De gasos de forns de coc... ..	12 "	
Producte residual	3 "	

²¹ Conferència R. BERR, ja citada.

²² ERNST & SHERMAN, *Journ. Ind. Engin. Chem.*; 1927, 196.

NITROGEN

Aquest pot ésser obtingut com a residu, com en el cas de la preparació de l'hidrogen, a partir del gas d'aigua, per destil·lació fraccionada de l'aire líquid (CLAUDE, LINDE) o per separació química de l'oxigen del mateix aire (com ho fan, per exemple, FAUSER i CASALE).

Essent prou coneguda la liquidació i fraccionament de l'aire, anem a parlar de la fixació de l'oxigen atmosfèric per tal de procurar-se el nitrogen. Això pot fer-se per combustió d'una part de l'hidrogen obtingut, com ja s'ha dit, en l'aire amb formació de vapor d'aigua. Si es considera que l'aire conté un 78 % de N i 21 % d'O, es requeriran unas 900 mc d'aire per a produir el nitrogen necessari per a una tona d'amoniac. Aquest aire contindrà uns 189 mc d'oxigen que requereixen 378 mc d'H per a ésser eliminats. L'hidrogen total necessari per tona d'amoniac serà d'uns 2,415 metres cúbics, mesurats en les condicions normals. Generalment, es calculen les entrades d'aire i hidrogen de tal manera, que del cremador surti una barreja en proporcions estequimètriques de nitrogen i hidrogen (N_2+3H_2); és a dir, es barregen 900 mc d'aire i 2.415 mc d'hidrogen abans d'entrar en l'aparell.

Donem una secció esquemàtica (fig. 11) del cremador, segons ERNST.

L'aire entra per 1 i l'hidrogen per 2. La barreja formada crema al capdavant del tub, a la cambra 4; passa, després, per trossos de porcellana i coure (tornejadures) 5, i, finalment, per 6 surt una barreja de nitrogen, vapor d'aigua i l'excés d'hidrogen. 7 és un refrigerant destinat a impedir una elevació excessiva de la temperatura. La combustió de l'hidrogen s'engega des de l'exterior amb la bugia 3.

Altres mètodes: A Suïssa, a la fàbrica de LONZA, a Viège, fa alguns anys s'assajà un procés consistent en la fixació de l'oxigen sobre el sulfit amònic que es transforma en sulfat. El sulfurós necessari és obtingut per torrefacció de pirites. L'absorció de l'oxigen té lloc en torres plenes de materials porosos, on circulen solucions de sulfit amònic a 30-33 %, a una temperatura de 70-75° C, i aire.

OBTENCIÓ DE L'AMONIAC

Ja hem exposat al principi les condicions en què es verifica la síntesi. Hi ha diversos procediments, les diferències dels quals són, en el fons, més aparents que reals, i basades en les diferents condicions emprades de pressió i temperatura, així com en el sistema (cíclic o en sèrie) de separar

l'amoníac format. En el primer cas, els gasos separats de l'amoníac tornen a passar pel mateix catalitzador; en el segon, passen successivament per diversos tubs de catàlisi, a la sortida de cada un dels quals es separa l'amoníac. Encara que són molts els sistemes proposats, només citarem com tenint gran importància industrial els de HABER-BOSCH, CLAUDE, FAUSER,

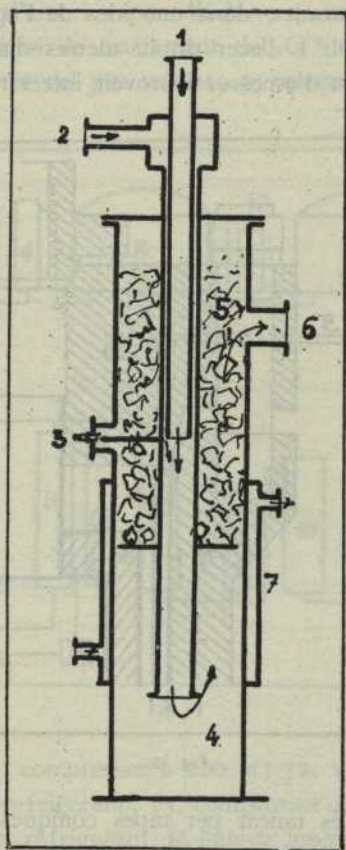


Fig. 11

CASALE, de l'"Atmospheric Nitrogen Corp.", i el MONT-CENIS. Essent absolutament impossible de descriure'ls en detall per la manca d'espai, ens limitarem a donar-ne una idea esquemàtica, però el més clara possible.

Procés HABER-BOSCH.

La barreja de N i H en proporcions equimoleculars és sotmesa a una pressió de 200 at a la catàlisi, per la qual es forma un 10-20 per cent d'a-

moníac en volum. Els gasos que surten del catalitzador són impulsats a una torre d'absorció, on l'amoniac és dissolt en l'aigua (sempre a 200 at). Els gasos no transformats, junt amb gasos frescos, són comprimits de nou a la pressió de treball i tornen a passar pel catalitzador. L'aigua saturada d'amoniac és refrigerada i conduïda a dipòsits després d'haver-la tornat a la pressió normal.

L'esquema de la figura 12 dóna una idea de l'aparell o tub de catàlisi, que consisteix en un tub 1 d'acer de 12 metres d'alçada i 1,1 m de diàmetre exterior, de 12 cm d'espessor i proveït interiorment d'un folro 2 d'a-

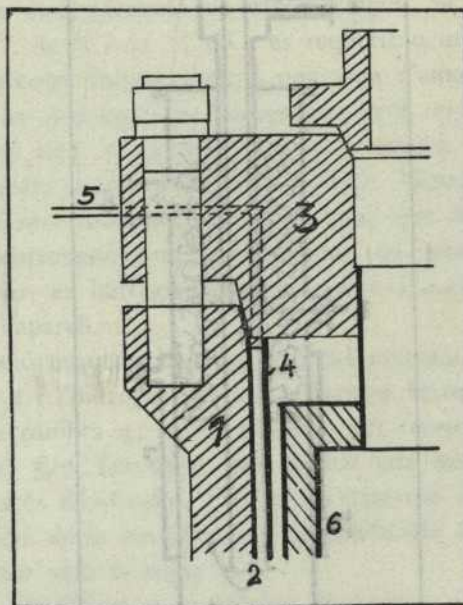


Fig. 12

cer dolç. Pels extrems és tancat per tapes còniques d'acer 3 que ajusten perfectament. El tub 1 té diversos forats de pocs mm de diàmetre per a donar sortida a l'H que travessa per difusió el folro. A l'interior d'aquest es troba un cilindre d'acer 4 concèntric, separat per anells a 1-2 cm de la paret interna d'aquell. En l'espai així format s'introdueix N per un tub que travessa la coberta 5. Concèntricament, es troba, finalment, el tub de ferro 6 que conté la massa de contacte o catalitzador i que està rodejat per una capa de ferro dolç. El conjunt pesa uns 60.000 quilos.

La massa de contacte omple el tub en la part superior i ocupa un volum d'uns 750 litres (2 tones). La barreja gaseosa passa a raó de 150 mc per hora (10 tones) i està en contacte del catalitzador uns 20 segons, obtenint-

se 750 Kg d'amoníac per hora, ço que representa una producció diària de 18 tones d'amoníac. La part inferior del tub actua com a recuperador de calor; a fi de disminuir la resistència que oposa al pas de la massa gaseosa, el catalitzador es troba dividit en trossets durs de 10-12 mm de diàmetre. La calefacció inicial de la massa s'obté elèctricament.

El dibuix esquemàtic (fig. 13), exposa la marxa del procés: 1 és el gasogen; 2 i 3, entrades d'aire i vapor d'aigua; 4, un rentador; 5, gasòmetre; 6, un forn de catàlisi de tractament del CO amb vapor d'aigua que entra per 7; 8, gasòmetre del gas tractat; 9, compressor a 25 at; 10, torre

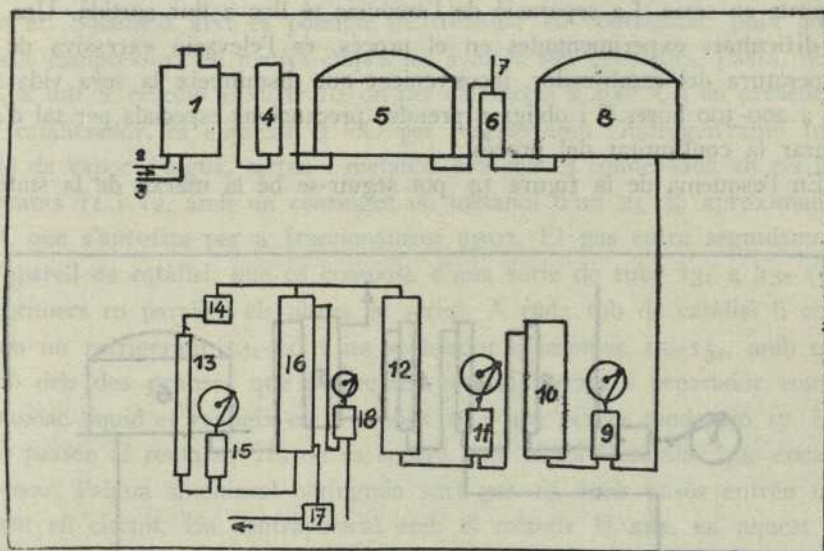


Fig. 13

d'absorció del CO_2 ; 11, compressor a 200 at; 12, torre d'absorció del CO; 13, tub de catàlisi; 14, refrigerant; 15, compressor a 200 at; 16, torre d'absorció de l'amoníac; 17, refrigerant de l'aigua amoniacal, i 18, bomba d'aigua. Aquest procediment és emprat en les grans instal·lacions alemanyes, angleses i nordamericanes, que fixen avui més de 500.000 ton de N l'any.

Mètode CLAUDE.

Al contrari del HABER, aquest mètode empra pressions més altes que arriben a les 1000 atmosferes, per la qual raó és, també, conegut amb el nom de *procediment de les hiperpressions*. De les corbes d'equilibri donades abans, es dedueix que a 550°C i 1000 atmosferes, pot obtenir-se, teòricament, la transformació en amoníac de més del 40 per cent de la massa ga-

seosa; és evident que en aquestes condicions, a igualtat de producció, la cambra o aparell de catalisi serà de volum molt més reduït. Sembla, a primera vista, que l'economia en aparellatge i espai ha d'ésser compensada per la major energia absorbida en la compressió a una pressió més alta. Amb tot, aquest augment de consum d'energia és tan sols d'un 23 % aproximadament, com es dedueix de les corbes corresponents que són logarítmiques.

Com que s'obté una major concentració d'amoníac en els gasos de sortida del catalitzador, és suficient llur refredament per a liquidar l'amoníac. Els gasos, en lloc de passar per un aparell catalitzador, ho fan per cinc, col·locats en sèrie. La separació de l'amoníac té lloc a llur sortida. Una de les dificultats experimentades en el procés, és l'elevació excessiva de la temperatura del catalitzador, inconvenient que disminueix la seva vida activa a 200-300 hores²⁸ i obliga a prendre precaucions especials per tal d'assegurar la continuïtat del procés.

En l'esquema de la figura 14 pot seguir-se bé la marxa de la síntesi.

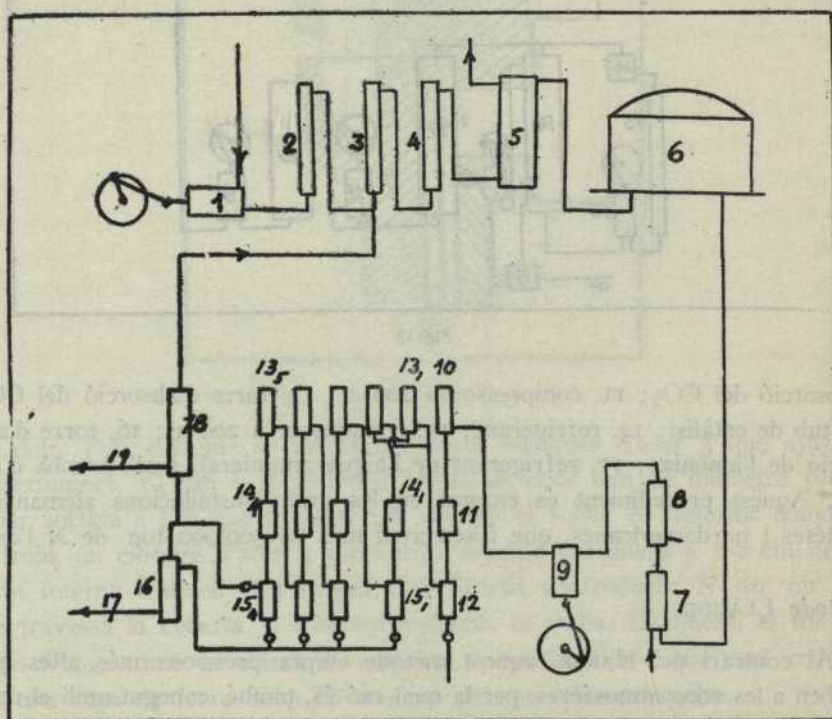


Fig 14

²⁸ C. R. Acad. Scien. París, 1922; 174, 682.

L'obtenció i purificació de l'H es realitza a partir dels gasos de forn de coc que són comprimits en 1, rentats amb oli pesat al "scrubber" 2, i amb aigua i sosa en el 3, per a eliminar el CO_2 ; són assecats en la torre 4 i fraccionats després de liquidar-los en l'aparell 5; els gasos liquidats que contenen un 50 per 100 de metan són lliurats, mentre que l'hidrogen amb un 20 % de nitrogen és conduït al gasòmetre 6, del qual passen a un cremador 7, on es crema una part de l'hidrogen a expenses de l'aire exterior que entra a l'aparell, formant-se vapor d'aigua que es condensa en el refrigerant 8. Aleshores, la barreja ($3 \text{ H}_2 + \text{N}_2$) obtinguda passa a la secció de compressió 9 on, en 8 etapes, la seva pressió és elevada fins a les 1.000 at. Solament així és possible de treballar en continuïtat, puix amb aparells compressors en menys etapes les avaries són constants. Passa, després, al tub de reacció auxiliar 10, on per calefacció a 400°C i en presència d'un catalitzador, és eliminat el CO per reacció amb l'hidrogen amb formació de vapor d'aigua, metan i metanol. L'aigua és condensada en els refrigerants 11 i 12, amb un contingut en metanol d'un 25 % aproximadament, que s'aprofita per a fraccionament apart. El gas entra seguidament en l'aparell de catàlisi, que es compon d'una sèrie de tubs 13₁ a 13₅ (els dos primers en paral·lel, els altres en sèrie). A cada tub de catàlisi li correspon un refrigerant 14₁-14₄ i un separador d'amoníac 15₁-15₄, amb excepció dels dos primers que posseeixen un refrigerant i separador comú. L'amoníac líquid es reuneix en el dipòsit 16 i surt per la conducció 17. Els gasos passen al rentador 18, on es separa amb aigua l'amoníac que encara contenen; l'aigua amoniacal obtinguda surt per 19, i els gasos entren novament en circuit. En contraposició amb el mètode HABER, en aquest es perd una part del treball de compressió en expandir-se els gasos residuals que han d'ésser comprimits de nou.

Els tubs de catàlisi (fig. 15)²⁴, tenen 1,5 d'altura per 24 cm de diàmetre exterior, per 10 cm de diàmetre interior, i són d'acer. L'espai interior conté un tub concèntric recobert d'una capa de ferro dolç 2, dins del qual es troba la massa catalitzadora 3, de composició semblant a la ja indicada; per a iniciar la reacció el tub s'escalfa elèctricament mitjançant resistències exteriors. Sembla que per Kg de catalitzador s'arriben a obtenir 6 Kg/hora d'amoníac.

Aquest mètode és emprat en diversos països (França, 17 fàbriques, amb 18.000 tones l'any; Espanya, 2 instal·lacions amb unes 3.000 tones de N l'any; Estats Units, etc.). De les dades que disposem pot calcular-se una fixació anyal de 80.000 tones de nitrogen per aquest procediment.

²⁴ Bull. Sté belge Ingenieurs et Industriels, 1924, V.

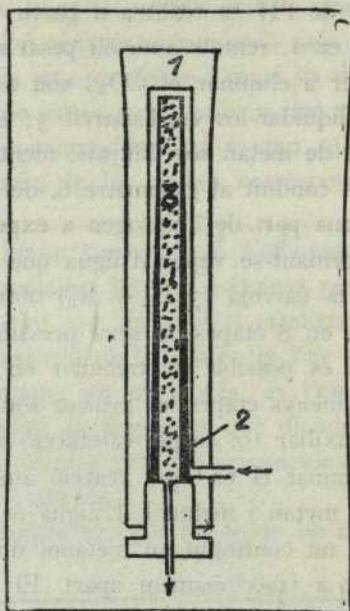


Fig. 15

Procediment FAUSER.

Presenta com a particularitat l'obtenció electrolítica de l'hidrogen en els electrolitzadors del mateix nom i el precalentament i distribució dels gasos en l'interior del tub de catalisi.

El dibuix figura 16 explica la marxa del procediment. La barreja $3\text{H}_2\text{-N}_2$ és extreta del gasòmetre 5 pel compressor 6 que eleva la pressió a unes 250 at i tot seguit entren per E els gasos al tub de catalisi (fig. 17) 7, d'uns 8 metres d'alçada, puguen pel recuperador de calor A i passen per l'exterior del feix B. La barreja passa per les espirals de calefacció elèctrica C i després al tub de reacció D. Quan la reacció està en marxa i la temperatura del catalitzador és d'uns 500°C es tanca el corrent de calefacció, com en els mètodes descrits. La barreja de gasos que surt calenta, en passar pel feix de tubs deixa una part del seu calor als gasos d'entrada, abandona el tub de catalisi per F i es refreda al refrigerant 8. Segueix la instal·lació de condensació de l'amoniac 9, on la pressió d'aquest és disminuïda gradualment fins a arribar a la normal. Els gasos residuals passen al circuit novament, a través del compressor 10. L'amoniac surt per 11.

El nitrogen s'obté per combustió de l'hidrogen en l'aire de la manera ja explicada, al cremador 3, i es refrigera a 4. L'hidrogen es produeix a la bateria d'electrolitzadors 1 i es recull al gasòmetre 2.

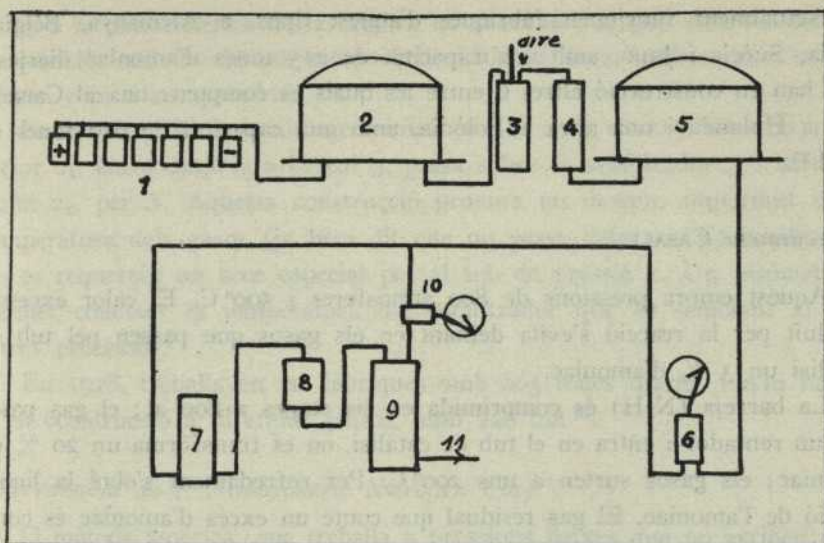


Fig. 16

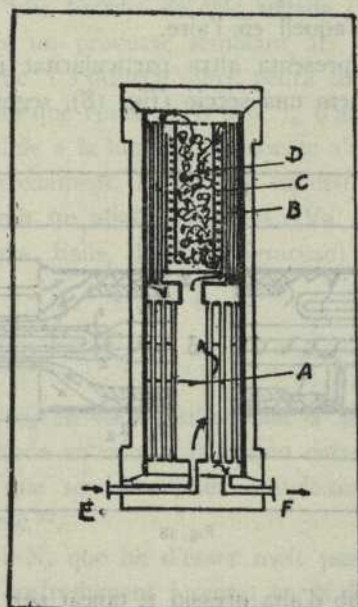


Fig. 17

El catalitzador és del tipus Fe_2O_3 , al que s'han afegit de 4 a 5 % d'agents activadors, i té una durada d'uns 6 mesos. El tub de catalisi conté uns 1.500 Kg de massa de contacte i produeix unes 10 tones al dia d'amoniac.

Actualment funcionen fàbriques d'aquest tipus, a Alemanya, Bèlgica, Itàlia, Suècia i Japó, amb una capacitat de 215 tones d'amoníac diàries i n'hi han en construcció altres 6 entre les quals es compten: una al Canadà, una a Holanda i una altra a Polònia, amb una capacitat de 640 tones en total²⁵.

Procediment CASALE.

Aquest emprà pressions de 800 atmosferes i 500° C. El calor excessiu produït per la reacció s'evita deixant en els gasos que passen pel tub de catàlisi un 3 % d'amoníac.

La barreja (N-H) és comprimida en sis etapes a 800 at; el gas passa per un rentador i entra en el tub de catàlisi, on es transforma un 20 % en amoníac; els gasos surten a uns 200° C. Per refredament s'obté la liquefacció de l'amoníac. El gas residual que conté un excés d'amoníac és comprimit i torna de nou al circuit.

L'hidrogen s'obté per un procediment qualsevol dels descrits i el N per combustió d'una part d'aquell en l'aire.

Aquest mètode no presenta altra particularitat interessant que el tub de catàlisi, del qual donem una secció (fig. 18), segons MIOLATI²⁶.

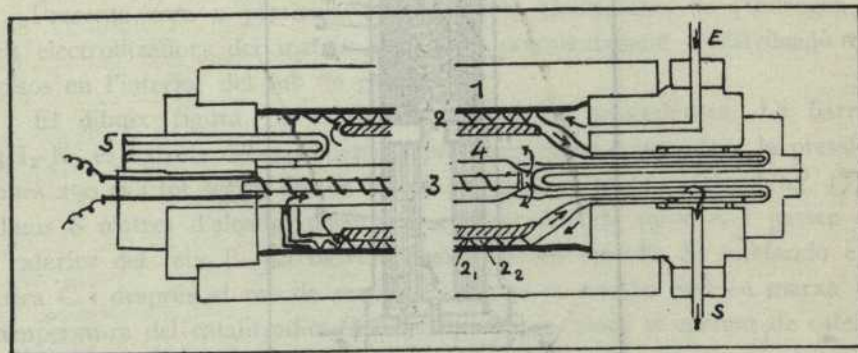


Fig. 18

Es compona de un tub d'alta pressió 1, tancat per ambdós extrems i que conté una sèrie de tubs concèntrics. En el més petit, es troba l'espiral de calefacció 3. En l'espai anular que queda hi ha un segon tub que conté la massa de contacte 4. L'espai 2, comprès entre una capa isoladora que

²⁵ *L'Ind. Chim. Ab.* 1930, 287.

²⁶ MIOLATI, *Giorn. chim. ind. appl.* 1923:5, 439.

hi ha a la part exterior de la cambra de contacte i la part interior del tub de pressió, està dividit per parets helicoidals en dues cambres 2₁ i 2₂ que actuen com a recuperador.

La barreja hidrogen-nitrogen entra per *E* a la cambra intermitja exterior 2₁, entra després a l'espai 3, passa sobre el catalitzador 4 i surt, seguint 2₂, per *S*. Aquesta construcció provoca un descens important de la temperatura dels gasos (ja hem dit que no passa dels 200° C) i, per tant, no es requereix un acer especial per al tub de pressió 1. Un piròmetre 5 permet conèixer la temperatura del catalitzador que és semblant al dels altres processos.

En 1928, treballaven 20 fàbriques amb 665 tones diàries i n'hi havien 4 en construcció a diferents països, amb 228 ton²⁷.

Procediment de l'"Atmospheric Nitrogen Corp".

O mètode americà, que treballa a pressions baixes que no arriben a les 100 at: Segons les dades de PASCAL²⁸, la barreja bruta comprimida i rentada, és assecada amb una barreja de calç sodada i amidur sòdic. El catalitzador sembla que és un producte semblant als descrits, que conté una quantitat d'amidur sòdic i s'utilitza sobre pedra tosca. A una pressió d'unes 90 at s'obté un gas que conté de 6 a 9 % d'amoniac. Com que el catalitzador és molt sensible a la humitat, l'amoniac s'ha de recollir en SO₄H₂ o bé liquar-lo per refredament. El tub de catàlisi és semblant al Haber, ja descrit, i és fet amb un aliatge de Fe-Cr-Va. Existeixen instal·lacions als EE. UU. (Niagara Falls, Peoria, Syracuse) i a Noruega (Norks-Hydro).

Procediment MONT-CENIS.

Obté del 10 al 25 % en volum, d'amoniac a 400° C i pressions encara inferiors a les del mètode anterior, car varien entre 80 i 90 at, amb catalitzadors molt actius que semblen ésser complexos ferrocianics del tipus del ferrocianur alumínic²⁹.

La barreja de H i N, que ha d'ésser molt pura, s'obté amb gasos de forns de coc per fort refredament i rentat en N líquid.

La marxa del procés és semblant a la descrita. Actualment, és emprat a Alemanya per la I. G. a les fàbriques de la "Hibernia A. G." i la Mont-Cenis A. G. que han estat adquirides recentment per aquella firma, i la

²⁷ *L'Ind. Chim.* 1928, 174.

²⁸ "Synthèses Industrielles", París 1924.

²⁹ *Chem. Ztg.* 1927, 49, 33.

capacitat total de fixació de les quals s'evalua en unes 30.000 tones a l'any de N.

Comparació entre els diferents mètodes estudiats.

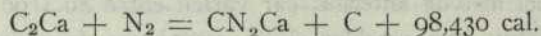
És extraordinàriament difícil comparar uns procediments amb altres, ja que el preu de cost de l'amoníac depèn del lloc d'emplaçament, preus de matèries, energia, etc.

A més, els especialistes no estan, tampoc, d'acord sobre aquest extrem. Segons SCHONFELDER³⁰ i PATART³¹, el mètode CLAUDE és molt més econòmic que el HABER, mentre que FIRMIN, en un treball documentadíssim publicat en una revista francesa³², dona com a preus de cost, per als diferents sistemes i emplaçaments, els següents:

HABER-BOSCH: I. G.-Oppau(Alemanya)...	62,3	frs. or per 100 Kg de N.
" " I. G.-Merseburg (Alemanya)	58,5	" " " " " " " "
" " Synt. Amm. Ltd. - Billingham (Anglaterra)... ..	72,0	" " " " " " " "
" " General Chem. Co. - Sheffield (U. S. A.)... ..	65,2	" " " " " " " "
FAUSER: Montecatini-Novara (Itàlia) . . .	65,2	" " " " " " " "
CLAUDE: Cie. Mines Béthune (França). . .	65,3	" " " " " " " "
CASALE: Terni-Nera Montoro (Itàlia)... ..	69,4	" " " " " " " "

CIANAMIDA CALCICA

El nitrogen atmosfèric pot ésser fixat, també, en forma de cianamida càlcica per l'acció directa del primer sobre el carbur càlcic a uns 1.000° C. La formació de la cianamida pot representar-se per l'equació:



La reacció a major temperatura és reversible, descomposant-se la cianamida formada. L'obtenció de la cianamida té lloc en quatre fases:

1. Producció de l'òxid càlcic,
2. Producció del carbur càlcic,
3. Obtenció del nitrogen, i
4. Nitrificació del carbur.

³⁰ Ber. Gessels. Kohlentechn, 1925, 398.

³¹ Memoires et Compt. rend. Sté. Ing. France, 1922, 234.

³² L'Ind. Chimique, 12, 1925, 255, 446 i següents.