

Considerem suficientment tractats els dos primers capítols en el nostre treball anterior, ja esmentat, i del tercer n'hem parlat amb alguna extensió en tractar de l'amoníac sintètic; així, doncs, anem a estudiar seguidament la nitrificació del carbur.

#### *Nitrificació del carbur*

Aquesta operació requereix un nitrogen extraordinàriament pur (99,7-98,8 %), i que sigui exempt en absolut d'oxigen, la menor quantitat del qual origina grans pèrdues de rendiment. És per això que els mètodes quasi bé exclusivament emprats per a aquest objecte, són els de liquidació i fraccionament de l'aire amb instal·lacions LINDE o CLAUDE.

Per a absorbir el nitrogen, el carbur càlcic ha d'ésser reduït a pols molt fina. Aquesta polvorització té lloc, primer, en quebrantadores, i, finalment, en molins de cilindres o boles. Essent la pols de carbur molt sensible a la humitat, cal fer la polvorització en atmosfera de nitrogen, així com el transport del carbur; el nitrogen ha d'ésser controlat constantment per a evitar la presència de més d'1 per 100 d'oxigen i 2 per 100 d'acetilè.

La nitrificació del carbur pot ésser efectuada per varis procediments. El més important és el de FRANK-CARO; segueixen, després, els POLZENIUS-KRAUSS i CARLSON, i alguns altres que han estat aplicats en menor escala.

#### *Mètode FRANK-CARO*

El carbur càlcic polvoritzat es col·loca en cilindres lleugerament cònics, de planxa de ferro foradada de tal manera que no pugui caure el material. La figura 19 dona una idea de la disposició i forma d'aquests forats. El cilindre de planxa (fig. 20), s'omple i col·loca en l'interior de un forn de refractari. El forn es cobreix amb una tapa que tanca hermèticament i no consent les pèrdues de nitrogen. El gas entra per un canal inferior, de tal manera que es veu obligat a travessar totalment la capa de carbur de baix a dalt.

Iniciada la calefacció per mitjà de l'elèctrode de carbó central (que consum uns 100 amperes a 70 volt), a una temperatura lleugerament superior als 1.000° C, es comença a introduir el nitrogen a una pressió de 110 mm d'aigua; el calor després per la reacció augmenta gradualment la temperatura de la totalitat de la massa fins als 1.000°C. És possible que, en determinats moments, sigui sobrepasada la temperatura òptima, i, per tant, degradat el producte, amb producció d'una massa fosa que s'enganxa fortament al cilindre de ferro; per a evitar-ho, s'afegeixen petites quantitats de car-

bó (D. R. P. 258,342), o bé de fluorur càlcic o altres sals que abaixen la temperatura a què s'efectua la reacció, que té lloc amb l'addició de 210 % de fluorur càlcic a uns  $900^{\circ}\text{C}$  <sup>33</sup>. A les dotze hores, la reacció marxa sola i es treu el corrent elèctric; la fixació del nitrogen és automàtica i dura unes 24-30 hores més. En els forns ordinaris, segons ERNST el consum d'energia ve a ésser d'uns 115 kWh per tona de nitrogen fixat.

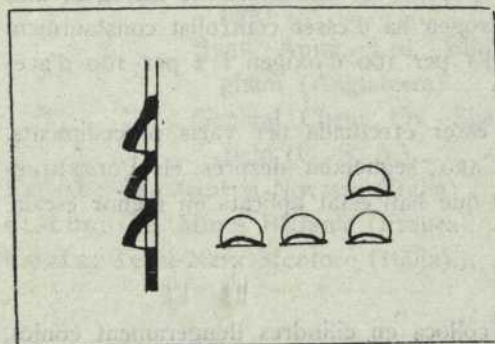


Fig. 19

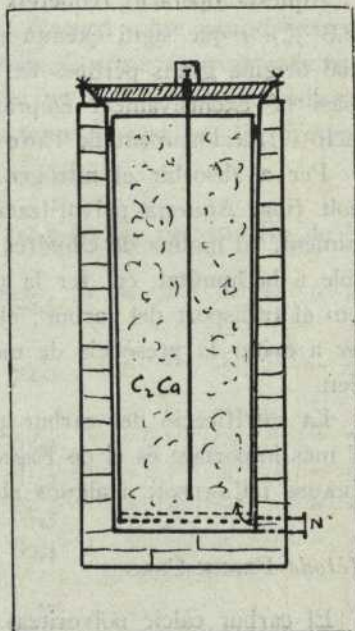


Fig. 20

Acabada la reacció, es treuen els cistells de ferro i es deixen refredar en cambres tancades. Quan ja són fredes, es procedeix a l'extracció de la massa de cianamida; aquesta operació presenta, de vegades, serioses dificultats, puix s'arriba a formar un sol bloc entre continent i contingut. És per tal de facilitar aquesta extracció, que es dona forma cònica als cistells de ferro, i que aquests es recobreixen, abans d'omplir-los de carbur, d'una capa de pasta de paper, la qual, en cremar-se, deixa una capa porosa de carbó que dificulta l'adherència.

El producte ha d'ésser molt per a lliurar-lo al comerç, o per aplicar-lo posteriorment a la preparació d'amoníac, etc. Aquesta molturació ha d'ésser practicada en la mateixa forma i amb les mateixes precaucions que s'han dit per al carbur.

<sup>33</sup> CARO, *Zeitschr. Angew. Chemie*, 1910, 2405.

El petit percentatge que encara conté de carbur sense nitrificar (2-3 % com màxim), així com el fòsfur que hi pogués haver, són descomposats amb la quantitat calculada d'aigua polvoritzada en cambres disposades a tal efecte; aquesta humidificació s'ha de fer amb certes precaucions, car qualsevol reescalfament de la massa podria originar el desprendiment d'amoniac i la formació de dicianamida.

Aquest mètode no és continu i en ell es perd una quantitat de calor relativament important, quan es refreda la massa de cianamida en sortir del forn. Malgrat aquests inconvenients, és el mètode emprat generalment a tot arreu, a excepció de les poques empreses que produeixen la cianamida pels procediments que descriurem tot seguit.

La composició mitja del producte obtingut, és la següent <sup>34</sup>:

58-60 per 100 de cianamida (20,6 per 100 N.),  
 9-12 per 100 de carboni en forma de grafit, i  
 20-28 per 100 d'òxid càlcic.

#### Mètode de POLZENIUS-KRAUSS

Aquest mètode, estudiat primer industrialment pel grup industrial de KNAPSACK, a Alemanya, es distingeix en què la fixació del nitrogen sobre el carbur es fa en uns forns especials, que permeten el treball continu a una temperatura que no excedeix els 700-800°C. La reacció ve facilitada per l'addició de clorurs alcalins, alcalino-terris, o d'altres metalls (D. R. P., 163,320) <sup>35</sup>.

El carbur càlcic es polvoritza barrejat amb el 10 per 100 del seu pes de clorur càlcic calcinat a alta temperatura, tal com s'ha dit, en atmosfera de nitrogen. Aquesta barreja es posa en vagonetes de ferro, que van col·locades a l'interior d'un forn cilíndric del qual donem una secció esquemàtica (figura 21), i que pot considerar-se dividit en quatre seccions o cambres. El carbur s'escalfa a la primera (1), per l'acció dels gasos que vénen de les altres parts del forn; després passa a la segona, o cambra de calefacció (2), on el carbur és escalfat a la temperatura convenient, des de l'exterior, sigui per la combustió de materials a propòsit, o per resistències elèctriques. D'ací passa el producte a la 3.<sup>a</sup> secció o de reacció (3), on aquesta es porta a cap automàticament. Per evitar tot sobreescalfament, el forn, en aquesta secció, té les seves parets de material bon conductor, de manera que pugui ésser

<sup>34</sup> Chem. Ztg. 1920, 53.

<sup>35</sup> Sobre els efectes d'aquesta addició poden consultar-se els treballs de BREDIG, FOERSTER, NERNST, EHRLICH i FRANCK, tots en *Zeitschr. Elektrochem.* 1906, 554; 1907, 69, 101 i 605; 1922, 541; i 1927, 469.

refrigerada ràpidament per l'acció d'un corrent exterior d'aire fred. Quan l'absorció del nitrogen és acabada, passa la cianamida a l'última secció o de refredament (4), on aquest és aconseguit per calefacció del nitrogen fresc que arriba des de l'exterior. El forn actua com a un regulador de temperatura, gràcies a la possibilitat de variar l'entrada del nitrogen i d'escalfar o refredar ràpidament des de l'exterior. El consum d'energia és quelcom menor en aquest forn, derivat del millor aprofitament del calor. Cada forn pot produir unes 25-30 tones de cianamida diàries.

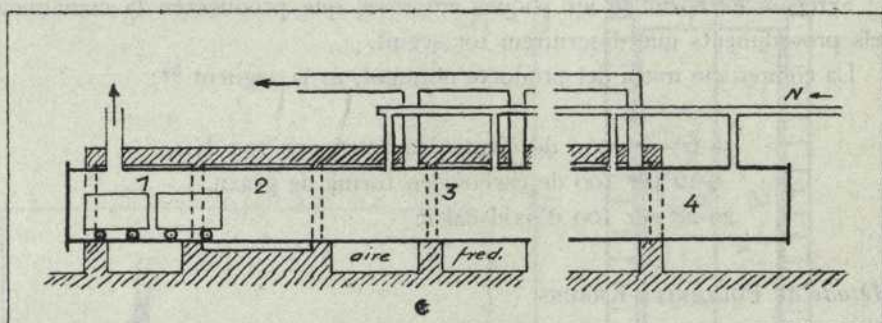


Fig. 21

A més d'aquesta avantatge, per regla general el producte és molt homogeni, no contenint més del 0,25 per 100 de carbur sense nitrificar, el qual és descomposat amb aigua. La composició del producte ve a ésser <sup>30</sup>:

$\text{CN}_2\text{Ca}$ ... ..	60 %	que correspon a 21 % N.
$\text{Cl}_2\text{Ca}$ ... ..	5	
C ... ..	13	
$\text{CaO}$ ... ..	18	

#### Procediment CARLSON

Les úniques diferències que el separen dels altres procediments són d'ordre purament mecànic. Només el forn és molt diferent dels estudiats.

Aquests forns "de pisos", són d'una altura quelcom respectable, que arriben als 22 metres. Per la part superior (fig. 22), entren polvoritzats el carbur càlcic i l'espat fluor. La barreja s'escalfa a la cambra 2, cau a través d'un arc elèctric (3), on assoleix la temperatura de reacció. El nitrogen entra per la part inferior del forn. La nitruració és molt regular, puix en

<sup>30</sup> Chem. Ztg. 1920, 53.

caure la massa d'un pis a l'altre és agitada pels remenadors (4), que funcionen mecànicament i van refrigerats. La cianamida obtinguda és molt porosa, ço que facilita molt la seva polvorització posterior. Segons el propi inventor <sup>37</sup>, el producte brut conté 19-19,5 per 100 N i menys de 1 per 100 de carbur; s'obté una tona de cianamida a partir de 700-725 Kg de carbur i 25 Kg d'espai fluor.

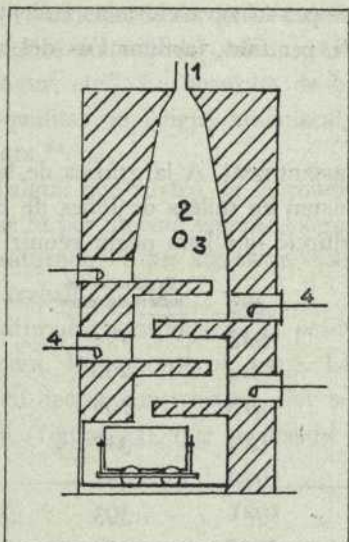


Fig. 22

Per aquest mètode, que entra en la categoria dels continus, treballen les fàbriques de Ljunga a Suècia, i Bjölvfossen a Noruega, amb una producció total de 30 tones diàries en 4 forns.

#### *La cianamida com a fertilitzant*

El producte és presentat comercialment en forma de briquetes o granat, recobert, de vegades, d'oli per tal d'evitar la polvorització prematura. És conegut amb diversos noms: "Lime nitrogen" i "Nitrolim" a Anglaterra, i "Kalkstickstoff" a Alemanya.

Com a fertilitzant, sembla que presenta alguns inconvenients derivats de la seva toxicitat —cosa no ben comprovada—, per a l'home i del fet de no poder barrejar-se amb superfosfats, ja que, a més de la degradació d'aquests, es forma dicianidamida, molt tòxica per als vegetals.

En canvi, destrueix insectes i alguns vegetals perjudicials.

<sup>37</sup> Patent francesa 628. 303 (1926).

*Cianamida blanca*

Es tracta d'un producte que es pot obtenir per reacció entre l'amoníac i el carbonat càlcic a 600-800°C., en presència de catalitzadors, i que pot arribar a contenir fins un 33 per 100 de N. Encara que fins aquest moment no disposem de més dades i creiem que no ha estat industrialitzat, hem d'esperar que no trigarem gaire a utilitzar-lo, ja que constitueix un magnífic suport per al nitrogen, i per la seva elevada concentració permetria reduir el preu dels transports, i, per tant, facilitar l'ús del nitrogen com a adob.

*Producció de cianamida*

Aquesta ha pujat constantment. A la gràfica de la figura 6 es pot veure la progressió del seu consum en milers de tones de nitrogen. A continuació donem les dades de producció que hem pogut reunir, entre 1907 i 1930:

Anys	Producció en milers de tones	Anys	Producció en milers de tones	Anys	Producció en milers de tones
1906	0,5	1913	164	1924	520
1907	2,2	1914	200	1925	825,000
1908	8,3	1918	600	1926	900
1909	16	1919	317	1927	940
1910	30	1920	431	1928	1,050
1911	52	1921	393	1929	1,100
1912	95	1922	436	1930	1,250

## AMONÍAC RESIDUAL.—SULFAT D'AMONÍAC

Aquest producte ha estat, fins fa pocs anys, l'únic adob amoniacal. Avui, encara, és l'adob usat de preferència en molts països com, per exemple, Espanya. S'obté per reacció de l'amoníac amb l'àcid sulfúric, encara que tenint en compte l'elevat preu d'aquest últim, s'aprofiten per a la producció de sulfat, altres productes com el guix i les masses de depuració del gas o de l'àcid sulfhídric dels gasos de forns de coc.

Com a base, pot utilitzar-se l'amoníac residual de la indústria de coqueficació i gas d'illuminació o l'obtingut per via sintètica. L'amoníac residual ocupa un lloc important en la distribució de la producció total de nitrogen, ja que avui representa més del 20 per 100.

L'amoníac recuperat és quasi bé totalment lliurat al comerç en forma de sulfat, la producció del qual anem a estudiar seguidament.

Són molts els sistemes proposats per a aquest objecte. Entre els que neutralitzen l'amoníac amb àcid sulfúric, se'n poden classificar tres com a principals: directe i indirecte, i com a transició entre aquests dos el Koppers.

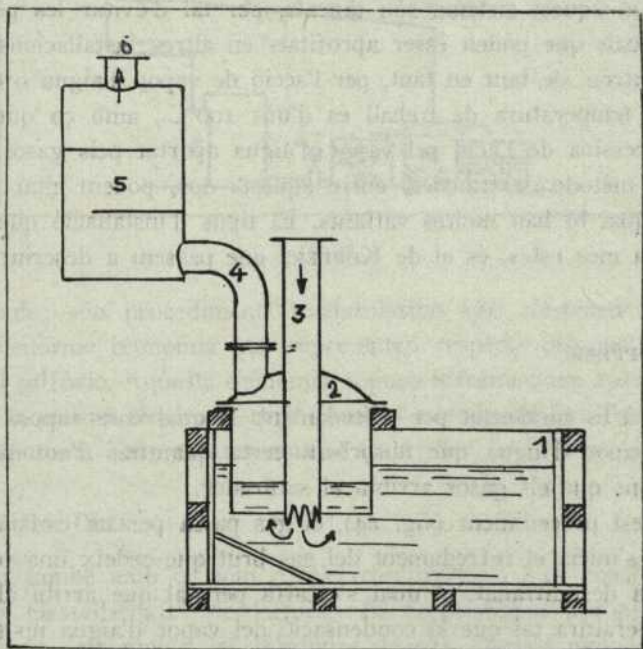
*Mètode indirecte*

Es recupera l'amoniac en forma d'aigua amoniacal, que s'obté per rentat dels gasos amb aigua, que fixa la major part d'aquell si les condicions de rentat són bones.

Les aigües amoniacals són destil·lades en aparells de columna, en presència de una base enèrgica, —sosa o calç, però de preferència aquesta darrera per raons econòmiques—, l'objecte de la qual és descomposar les sals amòniques presents en les aigües amoniacals (sulfur, carbonat, tiosulfat, sulfat, tiocianat, clorur, ferrocianur, etc.). La quantitat de base alcalina o alcalino-tèrrea dependrà de la qualitat de l'aigua amoniacal, la qual, al seu torn, depèn d'un colla de factors <sup>38</sup>.

L'amoniac i vapor d'aigua que surten de la columna destil·latòria passen per un petit purgador que té per objecte separar l'aigua de condensació i són finalment, conduïts al "saturador", que acostuma ésser doble, per tal d'assegurar la continuïtat del treball.

Són moltíssims els saturadors emprats en la pràctica (PINTSCH, BAMAG, FRANKE, KOPPERS, FAUSER, DREHSCHMIDT, etc.). La major part d'ells no es diferencien més que en detalls constructius. Per aquesta raó, només parlarem ací del més senzill (figura 23), que consisteix en una caixa de fusta



<sup>38</sup> WRIGHT & LUNGE, "Coal Tar and Ammonia".

forta folrada de plom (1), de 1,1-1,2 metres de llarg per 0,8-2,0 metres d'ample per 70 ó 75 cm de fondària. A la caixa entra una campana de plom (2), travessada, en la direcció del seu eix, per un tub (3), també de plom, que dona entrada a l'amoníac; aquest ha de travessar l'àcid de què s'omple la caixa. Els gasos produïts per la reacció surten pel tub lateral (4), que els condueix al separador d'àcid (5), d'on passen, finalment, a l'atmosfera, o a altres instal·lacions on puguin ésser aprofitats, pel tub (6).

La caixa s'omple d'àcid sulfúric a 45-60° Bé. El sulfat cristallitzat que es diposita en el fons de la caixa és extret i escorregut en uns plans inclinats, d'on va a les centrífuges que l'aixuguen i el deixen en condicions d'ésser posat a la venda.

#### *Mètode directe*

Més modern que l'anterior, tendeix a aconseguir una economia en la recuperació de l'amoníac en forma de sulfat. Els gasos que contenen amoníac es fan passar directament per àcid sulfúric. Els quitrans són separats "a priori" per precipitació en calent per l'acció de quitrà fred, separadors centrífugs, o per senzill rentat en quitrà. Després, el gas travessa els saturadors, que en aquest sistema són tancats, per tal d'evitar les pèrdues dels gasos residuals que poden ésser aprofitats en altres instal·lacions. El sulfat amònic s'extreu, de tant en tant, per l'acció de vapor d'aigua o d'aire comprimit. La temperatura de treball és d'uns 100°C., amb ço que s'evita la dil·lució excessiva de l'àcid pel vapor d'aigua aportat pels gasos.

Com a mètode de transició entre aquests dos, podem citar el semi-directe, del qual hi han moltes variants. El tipus d'instal·lació que pot prendre's com a més estès, és el de KOPPERS que passem a descriure.

#### *Mètode KOPPERS*

El quitrà és condensat per refredament, la qual cosa suposa la condensació del vapor d'aigua que absorbeix certa quantitat d'amoníac, que és separat abans que els gasos arribin al saturador.

En aquest procediment (fig. 24), el gas passa per un canviador de calor (1), on s'inicia el refredament del gas brut que cedeix una part del seu calor al gas desquitranat, el qual s'escalfa per tal que arribi al saturador a una temperatura tal que la condensació del vapor d'aigua no sigui possible. El gas desquitranat va directament al saturador (4), com en el mètode anterior. El gas brut, en refredar-se, deixa dipositar una part del seu



quitrà en el mateix canviador de calor i passa, tot seguit, a un refrigerant d'aigua (2), i a un desquitranador (3), d'on retorna al canviador de calor. Els productes condensats —aigües amoniacals i quitrans—, passen a un decantador (5), on es separen les aigües amoniacals que, impulsades per una bomba, passen a una torre de destil·lació; l'amoniac lliurat es barreja en el canviador de calor amb el gas desquitranat que va al saturador.

\* \* \*

Anem a parlar un mica dels procediments que empren el sofre o els seus derivats continguts en el gas de coquificació, per a obtenir el

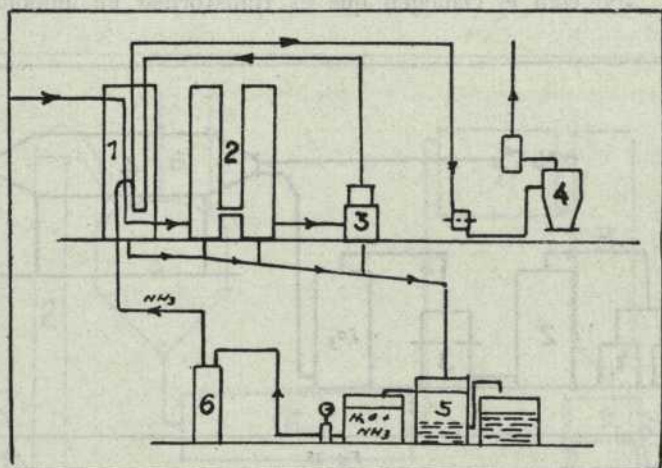


Fig. 24

sulfat amònic; són procediments moderníssims que s'estenen ràpidament, gràcies a l'enorme economia que representen respecte els que encara utilitzen l'àcid sulfúric. Aquesta economia, segons informacions aparegudes darrerament a la premsa tècnica <sup>39</sup>, arriba amb el mètode del Dr. TERN, a 90-100 marcs-or per tona, i a 93 marcs amb el C. A. S.

#### Mètode del Dr. TERN

Conegut també amb el nom d'"electro-nitrogen" i és controlat per la "Thüringer Gessellschaft" de Leipzig. És especialment apropiat per a la recuperació de l'amoniac a les fàbriques de gas. Aquest mètode no requereix

<sup>39</sup> *The Industrial Chemist*, 1930. 8-10.

reix àcid sulfúric, puix aprofita les masses de depuració que contenen sofre. Les masses són torrades en els forns (1) (figura 25), i el  $\text{SO}_2$  resultant, després de passar per un dipòsit (2), és oxidat a anhidrid sulfúric al forn elèctric d'alta tensió (3), on són utilitzats els vapors nitrosos com a agents de catàlisi (patent francesa 650,689); passa, finalment, a l'electro-filtre (4), on es posa en contacte amb amoníac i el sulfat amònic es precipita molt pur i a l'estat pulverulent ("Electroammon").

*Mètode C. A. S. (Cianogen-Amoníac-Sofre)*

Aquest procediment, posat en pràctica per la companyia alemanya Ewald, amb una producció diària de 260 tones de sulfat amònic, aprofita el sofre dels gasos, així com el cianogen que és transformat en amoníac. S'obté,

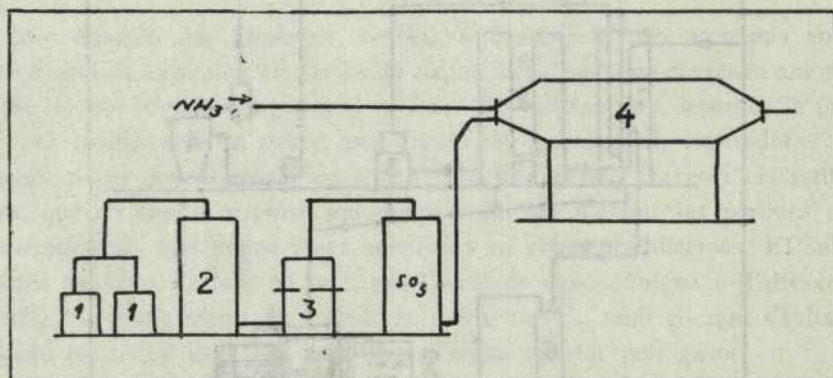


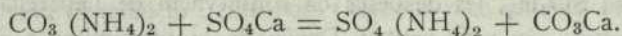
Fig. 25

així, un augment en la producció de 8-15 per 100, segons el contingut en cianogen del gas.

El gas brut de forns de coc és lliurat del quitrà en la forma ordinària i rentat amb aigua. L'aigua amoniacal és concentrada en aparells de destil·lació fins a contenir 8-12 per 100. Els gasos són tractats per a la recuperació de l'amoníac, cianogen i sulfur que poguessin contenir, en torres o "scrubbers". Els líquids de rentatge són beneficiats en instal·lacions independents. Per tractament amb anhidrid sulfurós es forma politionat amònic que, per tractament a pressió, és convertit íntegrament en sulfat i sofre. Aquest es separa i per concentració i cristallització s'obté el sulfat amònic. El sofre és convertit en part, en  $\text{SO}_2$  i torna a entrar en circuit.

*Obtenció del sulfat amònic a partir del guix*

Es tracta, en el fons, d'una reacció per doble descomposició, entre el sulfat càlcic i el carbonat amònic:



Aquest mètode s'usa avui en gran escala a Oppau, Billingham, Toulouse, etcètera, on l'H per a obtenir l'amoniac és preparat a partir del gas d'aigua que facilita gratuïtament el  $\text{CO}_2$  necessari; a més, aquestes manufactures es troben emplaçades a la proximitat de jaciments de guix. Pràcticament es treballa com segueix (figura 26):

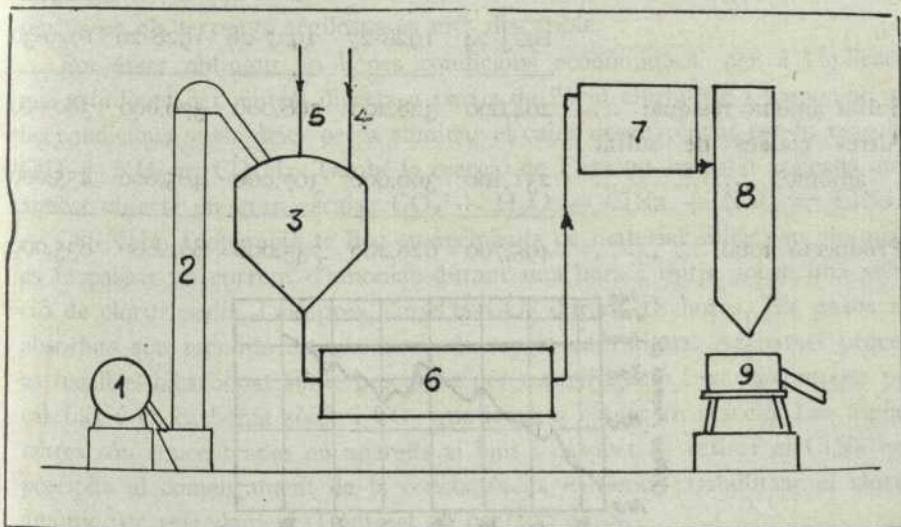


Fig. 25

El guix finament polvoritzat en el molí de boles (1), és portat en forma de pasta a la caldera de reacció (3), per l'elevador (2). La caldera disposa d'agitació mecànica molt efectiva. Es dona entrada al  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$  que arriben a uns  $45^\circ\text{C}$ ., pels tubs (4) i (5) respectivament. La barreja de solució de carbonat amònic i sulfat càlcic és agitada durant 5 i 6 hores i passa, després, al filtre premsa (6), on es separa el sulfat amònic del carbonat càlcic. La solució amònica és conduïda a dipòsits (7), d'on passa a aparells concentradors al buid (8), fins a separació de la sal; aquesta és asseçada, finalment, a la centrifuga (9). El carbonat càlcic s'aprofita per a altres usos, com per

exemple, per a barrejar amb altres productes — a Billingham es barreja amb nitrat amònic—, al que sembla comunicar certa estabilitat <sup>40</sup>.

A Oppau i Leuna (Marseburg), es treballen diàriament 1,000 i 3,000 tones, respectivament, de guix, per aquest procediment <sup>41</sup>.

Els mètodes estudiats són perfectament comparables, puix encara que el primer usa  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , les despeses de conservació de l'aparellatge, que és molt més reduït, són més petites. Depèn de la proximitat a centres productors d'un o altre mineral el que avui s'adopti un o altre procediment.

### Producció

A continuació donem una gràfica on es pot constatar l'augment de la producció d'amoniac residual (figura 27), i algunes dades relatives a la producció de sulfat amònic en aquests últims anys (en tones de nitrogen) <sup>42</sup>:

	1923-24	1926-27	1927-28	1928-29	1929-30
Sulfat amònic residual ...	264,600	328,200	368,000	376,000	380,000
Altres classes de sulfat amònic. ... ..	231,100	300,000	367,000	485,000	455,000
Producció total ... ..	495,700	628,200	735,000	861,000	835,000

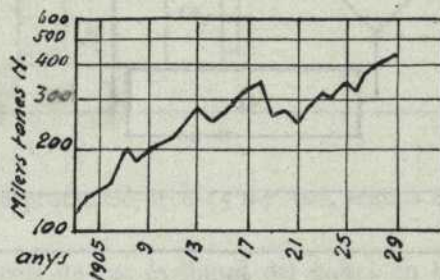


Fig. 27

### TRANSFORMACIÓ DELS PRODUCTES OBTINGUTS EN ADOBS

#### Adobs derivats de l'amoniac

De les estadístiques de producció es dedueix la importància extraordinària que ha assolit la fixació del nitrogen atmosfèric en forma d'amoniac. Segons M. MUSPRATT "la fixació del nitrogen en forma d'amoniac sembla

<sup>40</sup> *L'Ind. Chim.*; 1927, 416.

<sup>41</sup> *Ztschrift. angew. Chem.*; 1921, 441.

<sup>42</sup> Segons càlculs de la "British Sulphate of Ammonia Federation, Ltd."

haver-se establert com a definitivament superior als altres mètodes de fixació". L'amoníac, però, no és aprofitable directament als conreus, sinó que cal transformar-lo en productes que continguin el nitrogen, en forma nítrica, amoniacal o orgànica, fàcilment assimilable per les plantes, i que, al mateix temps, reuneixin les condicions d'un adob: presentar-se en forma fàcil per a la seva distribució i transport i ésser el més estables possible.

Ja hem vist abans quelcom sobre el sulfat amònic; anem a estudiar altres sals obtenibles directament a partir de l'amoníac.

### *Clorur amònic*

Presenta respecte el sulfat grans avantatges en els terrenys excessivament bàsics, ja que actua com a un decalcificant molt enèrgic; en canvi, el seu ús en els terrenys argilosos és més discutible.

Pot ésser obtingut en bones condicions econòmiques, per a l'aplicació que estudiem, per síntesi directa a partir de l'àcid clorhídric i l'amoníac, en les condicions necessàries per a eliminar el calor desenvolupat per la reacció:  $\text{ClH} + \text{NH}_3 = \text{ClNH}_4$ . També la reacció de FRESNEL ha estat aplicada amb aquest objecte en gran escala:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClNa} + \text{NH}_3 = \text{ClNH}_4 + \text{CO}_3\text{NH}_4$ . L'operació té lloc en recipients de material silícic, en els quals es fa passar un corrent d'amoníac durant una hora i mitja sobre una solució de clorur sòdic, i després s'injecta  $\text{CO}_2$  durant 18 hores. Els gasos no absorbits són recollits en una torre de rentat amb aigua. Acabat el procés, es recull el bicarbonat sòdic precipitat per centrifugació i es descomposa per calefacció en carbonat sòdic i  $\text{CO}_2$  que torna a entrar en reacció. Les aigües mares són concentrades en aparells al buit i després de retirar el ClNa que precipita al començament de la concentració, es deixa cristallitzar el clorur amònic per refredament. Conté el 26 per 100 de N.

La fàbrica de Oppau, a Alemanya, produeix diàriament 150 tones per aquest procediment.

### *Fosfats amònics*

Si com a suport de l'amoníac s'empren els àcids fosfòrics, s'obtenen magnífics adobs dobles, nitrogenats i fosfatats alhora. Per la seva concentració, 100 Kg de fosfat amònic comercial poden substituir 100 Kg de fosfat amònic i 350 Kg de superfosfat ordinari.

Les sals amòniques dels diferents àcids fosfòrics són senzilles d'obtenir,

ja sigui per neutralització dels àcids corresponents per l'amoniac o per doble descomposició entre sals amòniques i els fosfats d'altres bases. La producció econòmica dels fosfats depèn, principalment, del preu de cost de l'àcid fosfòric.

#### *Acid fosfòric*

Éssent únicament l'àcid ortofosfòric l'emprat en la pràctica en l'obtenció dels adobs, solament estudiarem la seva preparació pels tres procediments emprats actualment: via humida, forn elèctric i alt forn.

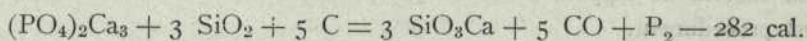
És, sens dubte, per via humida que es tracten la major quantitat de fosfats. Consisteix en l'atac dels fosfats per l'àcid sulfúric; el sulfat càlcic, que pot servir per fixar noves quantitats d'amoniac a l'estat de sulfat amònic, es separa per filtració.

Si es tracten fosfats comercials (60-65 per 100 de riquesa en fosfat), per cada tona s'obtindran uns 270 Kg d'àcid fosfòric amb un consum de 840 Kg de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Per a obtenir un superfosfat a partir del mateix fosfat natural no caldran més que 640 Kg d'àcid sulfúric.

Ara bé; aquests 270 Kg d'àcid fosfòric poden fixar, pràcticament, quelcom més de 100 Kg de nitrogen, els quals, per a ésser fixats a l'estat de sulfat amònic, requeririen 400 Kg de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; d'aquestes xifres es dedueix que quan es requereixen adobs nitrogenats-fosfatats s'obté, preparant el fosfat amònic, una economia del 20 per 100 d'àcid sulfúric sobre el que seria consumit d'obtenir-se superfosfat i sulfat amònic separatament.

Aquest mètode és posat en pràctica per la "I. G." a Alemanya; "Imperial Chemical Ind" a Anglaterra; "Montecatini", a Itàlia; "Kuhlmann", a Bèlgica.

*Forn elèctric.*—Ja hem perlat d'aquesta qüestió en tractar de l'obtenció de l'hidrogen pel mètode LILJENROTH. El fosfat és reduït a fòsfor per calefacció en el forn elèctric amb una barreja de sílice i carbó:



Aquest procediment ha estat posat en pràctica, originalment, per la "Federal Phosphorus Co." als EE. UU. i per l'"I. G." a Alemanya. per procediments quelcom diferents, i que tendeixen a economitzar energia elèctrica, de la que es consumeixen uns 16 kWh per Kg de fòsfor. La primera d'aquestes fàbriques aprofita el calor de combustió del fòsfor i CO en l'aire, arribant a un consum d'energia de 11,5-14 kWh. A Alemanya es tracten els vapors de fòsfor i CO per vapor d'aigua, obtenint-se hidrogen que s'utilitza en la síntesi de l'amoniac.

*Alt forn.*—Es tracta en un forn d'aquest tipus una barreja semblant a la citada en el procediment al forn elèctric. El fòsfor és oxidat en una regió de temperatura menys elevada a expenses del  $\text{CO}_2$ . Els gasos, en sortir del forn, estan formats per  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Per contacte amb una solució fosfòrica finament polvoritzada, el  $\text{P}_2\text{O}_5$  passa, en part, a la solució, mentre que el que s'escapa és precipitat en un aparell COTTERELL.

La "Victor Chemical Works", de Chicago, als EE. UU. obté 30 tones per dia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , en un sol forn.

És difícil la comparació dels diferents mètodes estudiats; és massa recent l'aplicació del forn elèctric per a poder formar un judici precís. Per altra banda, tot depèn dels preus relatius de l'àcid sulfúric i l'energia elèctrica, així com dels rendiments, que són de 92-93 % per via humida, 87 % pel forn elèctric i 75 % a l'alt forn.

#### *Fosfats amònics comercials.*

Per neutralització de l'àcid fosfòric amb amoníac<sup>43</sup> en diverses proporcions s'obtenen una colla d'adobs que són coneguts comercialment amb diferents noms. En general, aquests productes contenen, a més, certa quantitat de sulfat amònic. Es presenten en forma de pols fina resultant de la dessecació i polvorització dels productes obtinguts, segons s'ha dit mantegades. Els més coneguts són els següents:

"Ammonphos", que és preparat en dues classes, la composició de les quals és:

Classe	Fosfat monoamònic	Fosfat diamònic	Sulfat amònic	Fosfat càlcic
I	16,1 %	13,3 %	3,7 %	2,5 %
II	29,9 %	5,8 %	57,3 %	0,5 %

"Diammonphos", fosfat diamònic, amb 21 % N i 47 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

"Leunaphos", sulfat-fosfat diamònic, amb 22 % N i 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

"Superfosfats amoniacals", obtinguts per tractament dels superfosfats per amoníac. El fosfat monocàlcic passa a dicàlcic, amb fixació de 3,5-4 per 100 de nitrogen. Sembla que aquests productes retrograden massa fàcilment.

#### *Els nitrats com adob.*

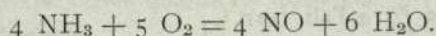
L'efecte ràpid que sobre la vegetació exerceix el nitrogen nítric—segons BERR, un "veritable cop de fuet"—explica la importància del consum

<sup>43</sup> *Ind. Chem. Engin.* 1929, 286.

d'aquesta classe d'adobs; durant molt de temps, ha estat el nitrat sòdic de Xile l'únic adob d'aquest tipus disponible. Des de que, en 1903, la Norsk-Hydro llançà a Noruega el nitrat de calç, són molts els nitrats produïts per síntesi (amònic, magnèsic, sòdic, potàssic), els quals avui són obtinguts a partir de l'àcid nítric, produït, gairebé tot, per oxidació catalítica de l'amoniac. D'ací que creiem d'interès estudiar la transformació d'aquest en àcid nítric.

#### Àcid nítric.

Es realitza pel mètode FRANK-CARO, per oxidació per l'aire de l'amoniac en presència d'un catalitzador:



El catalitzador que ha estat trobat com a més pràctic és el platí, en forma de malles superposades<sup>44</sup>.

La transformació té lloc en dues fases: Oxidació de l'amoniac i oxidació i absorció del NO en aigua per a obtenir l'àcid nítric.

#### Oxidació de l'amoniac.

Aquesta oxidació varia amb les variacions de la pressió i temperatura (fig. 28). L'oxidació a pressió ha estat abandonada perquè s'han trobat diversos inconvenients d'ordre, la major part d'ells, econòmic; certa quantitat d'amoniac passa pel catalitzador sense oxidar-se, formant nitrit amònic que després és descomposat amb pèrdua de nitrogen:



A més, el catalitzador es fa malbé ràpidament i el rendiment no passa, a 4 at, del 91 %, mentre que és fàcil arribar al 96-97 % a pressió normal.

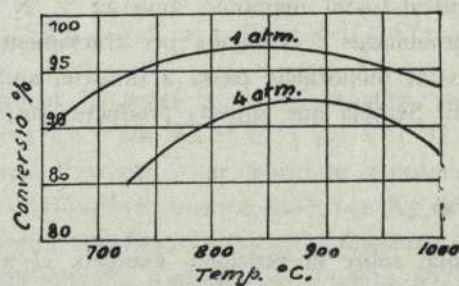


Fig. 28

<sup>44</sup> Ind. Engin. Chem., 1929, 222.



Variant la temperatura amb la concentració d'amoníac en els gasos, s'ha estudiat la concentració i temperatura convenients per a obtenir els màxims rendiments. Com a temperatura millor ha estat trobada la de 850-950° C, de les quals es prefereix la inferior, per la major vida aconseguida per al catalitzador. Dels calors de reacció és fàcil deduir que la concentració òptima és la d'11 %; però, pràcticament, no convé passar de 9'5-10 %. Amb aire enriquit en oxígen fins al 24-25 % és possible obtenir bons rendiments emprant concentracions de l'11 %.

Els gasos—aire i amoníac—han d'ésser el més purs possible i filtrats, i el catalitzador no ha de contenir gens de ferro ni altres impureses, que

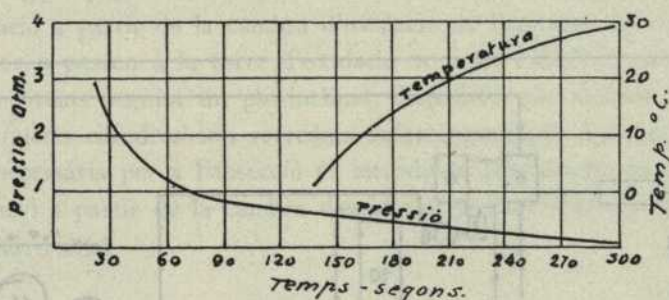


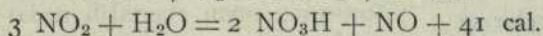
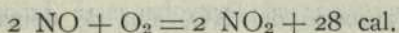
Fig. 29

disminuirien considerablement la seva eficàcia. Només hi pot haver 1 % d'iridi o de rodi<sup>45</sup> que, al mateix temps, donen major solidesa a la malla.

La temperatura d'oxidació és mantinguda per la mateixa reacció.

#### Absorció dels vapors nitrosos.

S'efectua segons les reaccions:



Aquesta reacció és reversible, desplaçant-se cap a l'esquerra si la temperatura puja massa.

La velocitat d'oxidació del NO depèn també de la pressió i temperatura. La gràfica (fig. 29) demostra l'interès que hi ha a baixar la tempe-

<sup>45</sup> *Revue Chim. Ind.* 1930, 259.

ratura i augmentar la pressió per a obtenir una oxidació el més ràpidament possible.

L'oxidació del NO té lloc en torres de granet o d'acer al crom, al 17 per 100, plenes fins a la meitat de materials porosos o anells de RASCHIG. L'absorció és efectuada, en torres similars, per aigua o solucions diluïdes d'àcid nítric; s'obté la concentració de 33-36° Bé.

A pressió, aquestes operacions es fan en aparells de menor volum a conseqüència de la major rapidesa assolida. El rendiment és, sensiblement, el mateix (99 %) i la pressió generalment adoptada no excedeix les 4 at.

Segons FAUSER<sup>46</sup>, una absorció racional ha de complir les següents condicions:

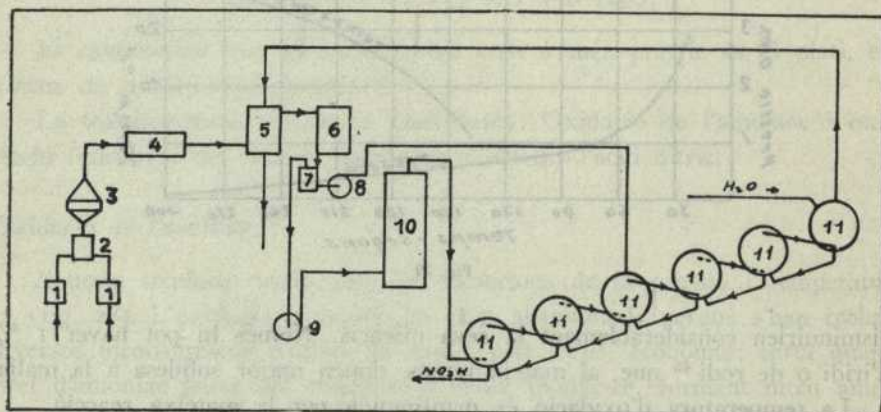


Fig. 30

- 1.—Els gasos han de tenir el màxim contacte amb l'aigua.
- 2.—El calor de formació de l'àcid nítric ha d'ésser eliminat a mesura de la seva producció.
- 3.—Després de l'absorció del  $\text{NO}_2$  s'ha de deixar suficient temps al NO per a reoxidar-se.

A la figura 30 donem un esquema del sistema a pressió proposat per FAUSER, el qual presenta com avantatges sobre el mètode antic, del qual en el nostre treball anterior ja esmentat vàrem donar la marxa esquemàtica, la d'eliminar les bombes i refrigerants per a l'àcid nítric i d'obtenir una concentració de 40-42° Bé. Això suposa un estalvi de prop de la meitat de l'àcid sulfúric emprat en la concentració, en el cas que aquesta hagi d'ésser practicada.

<sup>46</sup> *Chemic. and Metl. Engin.* 1930, 604.

L'amoníac i l'aire (sol o barrejat amb oxigen) són filtrats en els filtres 1 passant seguidament a la cambra de barreja 2. Aquesta part de l'aparell és construïda d'alumini. La barreja ja preparada passa per la cambra d'oxidació 3, on hi ha el catalitzador a la temperatura d'uns 50° C. La seva calefacció inicial és aconseguida per una petita flama oxhídrica. Els gasos, en sortir a elevada temperatura del catalitzador, passen per una caldera de vapor 4 en la qual llur temperatura baixa a uns 200-250° C. Part d'aquest calor és cedit, en el canviador 5, als gasos residuals que poden ésser emprats en un motor tèrmic apropiat. Segueix un condensador 6 per a separar l'aigua formada en la reacció, la qual, junt amb els vapors nitrosos que hagués pogut absorbir, és conduïda, a través del separador 7 i de la instal·lació a partir de la cambra d'oxidació de l'amoníac és d'acer inatacompressor 9 passen a la torre d'oxidació 10 i als cilindres d'absorció que es troben situats seguint un pla inclinat, disposició que elimina les bombes d'àcid. Aquests cilindres són refredats exteriorment per una pluja d'aigua. L'aigua necessària per a l'absorció és introduïda pel cilindre superior. Tota la instal·lació a partir de la cambra d'oxidació de l'amoníac és d'acer inatacable i ferro-silici.

#### *Nitrat amònic.*

La preparació d'aquest adob és molt senzilla; es neutralitza l'àcid nítric amb amoníac, s'evapora i cristallitza. Durant la concentració es registren pèrdues d'alguna importància a conseqüència de la hidròlisi de la sal. FAUSER<sup>47</sup> ha proposat, fa molts pocs mesos, de realitzar aquesta operació a pressió, amb la qual cosa s'eviten aquestes pèrdues.

La sal pura, que conté 35 % de N, la meitat nítric i la meitat amoníacal, és practicament impossible d'emprar per la seva higroscopicitat. En canvi, sembla que podrà ésser adoptada barrejada amb altres productes, que aleshores, reben diferents noms comercials:

"Nitrochalk", amb 29 % de nitrat amònic i 71 % de carbonat càlcic amb 10 % de nitrogen.

"Kalkammon Salpeter", una barreja de les mateixes sals amb el 20,5 per 100 de nitrogen.

"Leuna Salpeter", sulfat i nitrat amònics, amb 25-26 % de nitrogen. (19-20 % amoníac i 6-6,5 % nítric). En 1928, la "I. G." en produí 415.000 tones.

<sup>47</sup> *Chem. Met. Eng.* 1930, 591.

També s'ha emprat, amb èxit, una barreja de sulfat càlcic i nitrat amònic amb el 40-50 % del primer, sobretot a Itàlia i França.

#### *Nitrat de calci.*

Obtingut per neutralització de l'àcid nítric amb calissa; es presenta en dues formes:

- 1.—En plaquetes amb el 13 % de nitrogen obtingut en la seva major part per neutralització del nítric produït pel procés de l'arc.
- 2.—Granulat amb el 14,75 % de nitrogen i 0,75 % N amoniacal, produït amb nítric d'oxidació de l'amoniac.

La seva producció creix constantment, essent els principals productors Alemanya i Noruega amb les xifres següents:

1903 ... ..	0,02	1921 ... ..	130
1904 ... ..	0,5	1922 ... ..	156
1905 ... ..	1,6	1923 ... ..	163
1907 ... ..	15	1924 ... ..	174
1908 ... ..	15	1925 ... ..	295
1909 ... ..	25	1926 ... ..	428
1910 ... ..	25	1927 ... ..	587
1911 ... ..	25	1928 ... ..	750
1912 ... ..	51	1929 ... ..	971
1913 ... ..	73	1930 ... ..	935
1920 ... ..	148		

#### *Nitrat magnèsic*

Adob de creació molt recent, d'aspecte semblant al nitrat càlcic. S'obté pel mateix procediment. També existeix en el comerç una barreja de nitrat de calci i magnesi adequada per a certs terrenys, on el magnesi es trobi en proporció massa curta per a la bona marxa dels conreus.

#### *Nitrat sòdic sintètic.*

Aquest adob s'obté per tractament del carbonat sòdic pel  $\text{NO}_3\text{H}$ ; el primer s'obté per la reacció SOLVAY, a partir de la sal. Sembla que pot arribar a ésser un concorrent seriós del producte natural. A Alemanya es produïren en 1928, 60.000 tones.

*Nitrat potàssic.*

Producte que entra en la categoria d'adob doble—potàssic i nitrogenat, amb 13,5 % de N i 45 % de  $OK_2$ ; no ha estat encara industrialitzat a l'estat de puresa per dificultats d'ordre econòmic, ja que el producte de què es parteix resulta a un preu prohibitiu (ClK). S'ha intentat tractar la silvinita amb  $NO_3H$  amb ço que s'obté un nitrat potàssic amb el 8 % de ClK. Les aigües mares es neutralitzen per amoníac, donant un producte que conté clorurs amònic i potàssic i nitrats de les mateixes bases, amb 15-16 %  $K_2O$ , 16-17 % N amoniacal i 5-6 % nítric.

Comercialment, es troben productes obtinguts per doble descomposició entre el nitrat amònic i el clorur potàssic ("Kali ammon Salpeter", amb  $CO_3Ca$ ; i "Nitropotasse" amb el 15,5-16,5 % de N total i 25-27 % de  $K_2O$ ).

Un nou procediment consisteix en el tractament de la leucita (silicoaluminat potàssic), per  $NO_3H$ ; s'obté una barreja de nitrats potàssic i d'alumini, que per calefacció es descomposa en alumina i vapors nitrosos; l'alumina és separada per filtració i els vapors nitrosos són absorbits en aigua i transformats en  $NO_3H$  que entra novament en circuit. A Itàlia es construeix una instal·lació per a tractar 20.000 tones de leucita a l'any.

## ALTRES ADOBS NITROGENATS COMPLEXOS

*Nitrophoskas.*

Adobs complets introduïts fa poc temps per la "I. G.". S'en fan de diversos tipus, la composició d'alguns dels quals ha estat variada recentment:

Classe	N	$P_2O_5$	$K_2O$	Relació		
				N	$P_2O_5$	$K_2O$
I. G. I ... ..	17	11,7	21,1	1	0,75	1,25
II ... ..	14,7	10,2	25,6	1	0,75	1,25
III ... ..	16,5	16,5	21,5	1	1	1,25
Per a cotó IV ... ..	15	30	15	1	2	1
Per a tabac V ... ..	15,5	15,5	10	1	1	1'25

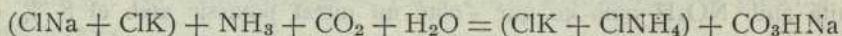
Tots ells contenen la quantitat de clor corresponent a la potassa.

*"Leunaphoska".*

Constituit per barreges en diverses proporcions de sulfat i fosfat amònics i potàssics. Per terme mig contenen 13 % N, 10 %  $P_2O_5$  i 13 % de  $K_2O$

*Potazote.*

Producte proposat per Georges CLAUDE. S'obté substituint la silvinita en lloc del ClNa en el cicle SOLVAY. Només reacciona el clorur sòdic que dona bicarbonat sòdic que es separa per filtració i queda una barreja de clorurs amònic i potàssic que constitueixen l'adob:



La fabricació consisteix en la precipitació del bicarbonat i del Potazote en un cicle tancat; les aigües mares de la separació del Potazote són saturades de  $\text{CO}_2$ , provinent, en part, de la calcinació del bicarbonat. El  $\text{CO}_3\text{NH}_4$  es separa. Les aigües mares es tracten per amoniac i després per carbònic, amb addició de silvinita. Per refredament es diposita el Potazote.

El producte sec conté 12-12,2 % de N i 24-25 % de  $\text{K}_2\text{O}$ .

*Kalkammon D. a. v. v.*<sup>48</sup>.

És una barreja de clorur amònic i carbonat càlcic amb 17 % de N i 17 %  $\text{CaO}$ .

*Superfosfats amoniacals*

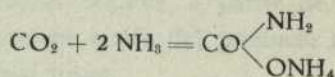
Obtinguts per tractament dels superfosfats de calç per amoniac. El fosfat monocàlcic passa a dicàlcic i es fixa a l'estat de fosfat amònic de 3,5 a 4 % de nitrogen. No s'ha estès gaire el seu ús, puix sembla que retrograden amb facilitat.

## ADOBS ORGANICS SINTETICS

*Urea*

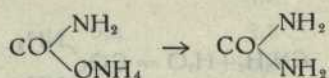
Sense suport mineral, és d'un consum relativament restringit a causa del seu elevat preu i de la dificultat de la seva distribució als conreus, per la seva gran concentració—46 % de N—.

Pot obtenir-se sintèticament (fig. 31) a partir del  $\text{CO}_2$  i del  $\text{NH}_3$ , a unes 100 atmosferes. Els gasos citats són introduïts, separadament, per dues bombes 1 i 2, a l'autoclau 3 on es forma el carbamat amònic:



<sup>48</sup> Deutsche Ammoniak Verkauf Vereinigung.

Aquest últim, per calefacció a 150-153° C durant dues hores a pressió, es transforma en urea per pèrdua d'aigua:



No essent integral la reacció (el rendiment en la formació d'urea no passa, en general, del 40 %), el producte que surt de l'autoclau és una barreja de carbonat, carbamat amònic i urea dissolts en aigua. La solució tractada a 80° C en la caldera 4, cedeix en forma de CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub> tot el carbonat i carbamat amònics. Aquests gasos són separats en un regenera-

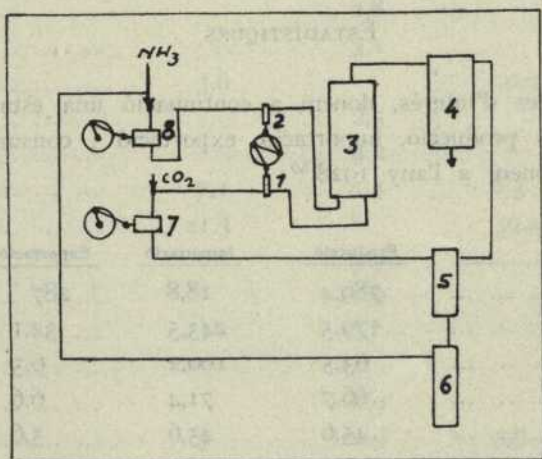


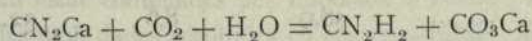
Fig. 31

tor 5<sup>49</sup> i tornen a entrar en circuit després d'ésser liquidats per compressió a 7 i 8. La solució dona la urea per evaporació al buid.

Constitueix un dels adobs més concentrats de què disposem i és excellent per a alguns conreus i en jardineria. La seva producció pot dir-se que està limitada a Alemanya, que en 1928 produí 10.800 tones.

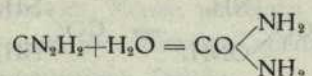
*Phosphazote i Phospham.*

La cianamida càlcica és, en aquest cas, el producte de què es parteix. Posada en suspensió en aigua és tractada per un corrent de CO<sub>2</sub>, que deixa en llibertat la cianamida:



<sup>49</sup> En realitat solament es prepara el CO<sub>2</sub>. L'amoniac és absorbit per aigua que és destil·lada en la columna 6. V Ind. Eng. Chem. 1927, 205.

Separada la creta per filtració, es tracta la solució de cianamida per àcid sulfúric, amb ço que s'hidrolitza amb formació d'urea:



La solució sulfúrica d'urea serveix per a atacar un fosfat càlcic, d'on resulta un vertader superfosfat d'urea i calç que conté 10-11 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 10-11 % de N amoniacal. Es produeix a França i Suïssa. El Phospham de Saint Gobain conté 4 % de N i 15.8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### ESTADÍSTIQUES

Per creure-les d'interès, donem a continuació una estadística bastant detallada de la producció, importació, exportació i consum en diversos països, corresponent a l'any 1928<sup>50</sup>:

Països	Producció	Importació	Exportació	Consum aparent
Alemanya. ....	789,4	18,8	287	521,2
Estat Units... ..	179,5	243,5	32,1	390,9
França ... ..	63,5	100,2	6,5	157,2
Japó... ..	66,7	71,4	6,6	131,5
Bèlgica ... ..	45,6	45,6	5,6	85,6
Anglaterra ... ..	141,5	16,3	89,1	68,7
Itàlia... ..	50,4	22,6	4,4	68,6
Holanda... ..	10	74,2	10,4	73,8
Espanya... ..	7,4	79,8		31,7
Polònia ... ..	41,2	19,3	3,9	56,6
Egipte ... ..		31,5		31,5
Dinamarca ... ..		31,7		31,7
Java... ..		25,7		25,7
Borneo ... ..		28,5		28,5
Xina ... ..	1,8	30,6	1,9	30,5
Txecoslovàquia ... ..	13,2	10,8	0,8	23,2
Suècia ... ..	6,5	11,9	0,2	18,2
Formosa... ..		15,2		15,2
Canadà ... ..	38,9	8,6	32,1	15,4
Corea ... ..		6,1		6,1

<sup>50</sup> Chem. Met. Eng. 1930, 6.



Països	Producció	Importació	Exportació	Consum aparent
Hawai ... ..		9,2		9,2
Rússia ... ..	6,4	3,2		9,6
Iugoeslàvia ... ..	15,2	0,8	10,2	5,8
Índia... ..	3,1	4,4	2	5,5
Filipines ... ..		5,2		5,2
Irlanda ... ..	0,3	4,3	0,2	4,4
Nova Zelanda ... ..		4,1		4,1
Hongria... ..	0,2	4,1		4,3
Antilles... ..		3,4		3,4
Àfrica Sur... ..		2,8		2,8
Canàries... ..		3,1		3,1
Austràlia ... ..	3,6		0,9	2,7
Finlàndia ... ..		2,5		2,5
Jamaica ... ..		4,2		4,2
Suïssa ... ..	7,1	1,4	8,5	
Noruega... ..	41,3		39,4	1,9
Austria ... ..		3,5		3,5
Grècia ... ..		1,0		1,4
Brasil ... ..		0,7		0,7
Costa d'Or ... ..		1		1
Sumatra ... ..		0,9		0,9
Perú. ... ..	5	0,9	5,0	0,9
Xile ... ..	501,6		443,5 (1)	0,0
Fiji ... ..		0,6		0,6
Estònia Letònia, Argentina, Bulgària, Terranova, Barbados ...		2,6		2,6
	2,039,4			1,943,9

Totes les xifres són donades en milers de tones mètriques de nitrogen. En computar el consum no han estat tinguts en compte els dipòsits disponibles (146.000 tones el 31 desembre 1928). El consum a Alemanya és bastant inferior a l'assenyalat, car els dipòsits de sulfat amònic guarden grans reserves. Les dades han estat compilades per EMERSON i DUNN i algunes d'elles han estat corregides amb dades recollides en centres oficials; aquest és el cas d'Espanya. No ens ha estat possible obtenir dades dels països que falten (Mèxic, Uruguai i altres repúbliques sudamericanes, Turquia, Romania, etc.).

Segons el IX Report de la "British Sulphate of Ammonia Federation, Ltd.", la producció i consum es repartiren de 1923 a 1929-30, com segueix: expressats en milers de tones mètriques de nitrogen:

Producció:	1923-24	1926-27	1927-28	1828-29	1929-30
SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> residual ...	264,6	328,2	368	376,00	380
" " sintètic ...	231,1	300	367	485	455
	495,7	628,2	735	861	835
Cianamida ... ..	104	180	204	210	263,6
Nitrat càlcic .. ..	18	81	105	136	130,5
Altres compostos del N atm. ... ..	51	133,4	236	365	423
Altres compostos del N residual ... ..	50,2	42,3	354	51	62,3
Nitrat Xile... ..	338,5	199,6	390	490	464
	1,057,4	1,264,5	1,724	2,113	2,178,4
Consum:					
Nitrat Xile ... ..	340	1,275,2	391,3	419,4	362,4
Altres compostos del N.	719	1,037,5	1,250,7	1,453	1,596,3
	1,059	1,312,7	1,642	1,872,4	1,958,7

D'aquestes dades es veu que la producció en 1928-29, que fou de 2 milions 113.000 tones, sobrepassà de 241.000 tones el consum de 1.872.000 tones de nitrogen. D'altra part, s'observa un augment en la producció de 389.000 tones, respecte l'any agrícola 1927-28, que representa un 22,5 %:

	Augment en la producció de l'any 1928-29 sobre el 27-28	
	Milers de tones N.	% augment
Altres formes de N sintètic ... ..	129	54,7
Sulf. amònic residual ... ..	8	2,2
Sulfat amònic sintètic ... ..	118	32,1
Cianamida (+) ... ..	6	2,9
Nitrat càlcic... ..	31	29,5
Altres formes de N. residual (++) ... ..	3	5,5
Nitrat sòdic de Xile... ..	100	25,6
	389	22,5

(+) Menys part de l'obtinguda al Japó que està comptada com a sulfat amònic.  
(++) Descens:

L'augment de producció en 1929-30 només ha estat de 3 %.

El consum en el mateix període 1928-29, només va augmentar del 14 per 100 (230.000 tones de N) en lloc del 25 % a l'any anterior. En el període 1929-30 sols ha augmentat del 4 1/2 %. A més, de seguir així, els dipòsits que el 30 de juny de 1930 representaven 860.000 tones, segons la "Société Generale de Belgique" augmentaran de 1.400.000 tones a 1930-31.

Les dades de diverses procedències que hem donat no concorden numèricament; però sí coincideixen a assenyalar que l'augment de producció ha estat excessiu. Això és fàcil de constatar per a diversos països d'Europa:

	1925	1928	1929
França ... ..	47,1	63,5	79
Alemanya ... ..	447,8	790	
Anglaterra... ..	110,8	142	
Itàlia. ... ..	22,4	50,4	

També es pot observar que els països que fins fa pocs anys no posseïen una indústria de síntesi, han fet un esforç enorme per a arribar a la independència. Tal ha passat als EE. UU., on la producció d'amoniac sintètic ha estat en milers de tones de N:

1919 ... ..	0,2	1925 ... ..	134,2
1920 ... ..	0,2	1926 ... ..	76,2
1921 ... ..	0,2	1927 ... ..	23,6
1922 ... ..	0,6	1928 ... ..	16,3
1923 ... ..	5,3	1929 ... ..	12,7
1924 ... ..	10,7	1930 ... ..	11,8

i per a 1930-31 es calcula una producció de 263.000 tones.

#### *La sobreproducció i la Convenció Europea.*

Tenint en compte que la producció d'adobs nitrogenats era inferior a les necessitats que l'agricultura tenia fa alguns anys, es decidí, amb l'ajut dels governs, augmentar la capacitat de producció de les fàbriques existents i la creació de noves, als països més avançats. És clar que l'impuls dels governs no tenia com únic objecte la millora de l'agricultura, sinó, també, la defensa nacional. La capacitat de producció al món, sense comptar Xile, es calcula en uns 2.400.000 de tones de Nitrogen l'any.

En veure que la producció aviat sobrepassaria el consum, es reduïren els preus amb l'esperança que el consum augmentaria; però, aleshores, tothom s'adonà que en la guerra de preus que com a conseqüència s'establiria, l'avantatge seria dels països que posseïssin grans instal·lacions de síntesi que ja eren amortitzades; tal ocorria, per exemple, a Alemanya.

Fou aleshores que es començaren a estudiar les possibilitats d'un acord entre els productors, i des de juny de 1928 es registraren tres convencions importants: la dels productors alemanys, anglesos i noruegs; la dels diferents productors de Xile i l'acord internacional de la cianamida.

La transformació de la indústria xilena pels mètodes GUGGENHEIM, les dificultats que es presentaren en la renovació del "Stickstoff Syndikat" alemany, foren causa que la situació general no millorés. Per tant, semblà que s'imposava una convenció mundial que havia d'ésser portada a la realitat abans que els escassos grups productors d'importància que aleshores existien es multipliquessin augmentant les dificultats. Encara que, teòricament, semblava senzill arribar a un acord, aviat aparegueren divergències per part d'aquells productors que encara no havien amortitzat llurs instal·lacions i que es trobaven, per aquesta raó, en condicions d'inferioritat; això motivà, segurament, la inhibició dels EE. UU. en les conferències que tingueren lloc amb aquest objecte.

Finalment, va ésser firmada una convenció, a París i Berlín, del 1 al 9 d'agost de 1930, i amb caràcter provisional durant un any.

Segons aquesta convenció, la producció ha estat repartida entre els diversos països que la integren, alguns dels quals hauran de treballar bastant per sota de llur capacitat actual. Les necessitats de cada país seran satisfetes per la seva producció quan això sigui possible. Per als altres països, la importació serà distribuïda per una Caixa de Compensació, en la que participa també Xile.

#### EL NITROGEN A ESPANYA

L'agricultura es troba molt atrassada, en general, a Espanya. El consum d'adobs i els rendiments són notablement inferiors als d'altres nacions <sup>51</sup>:

	Kg de N per Ha	Blat	Rendiment per Ha conreua			Patates
			Ordi	Sègol	Cibada	
Espanya . . . . .	5,2	8,5	8,5	10,1	7,7	11,7
Bèlgica . . . . .	26,2	28,2	23,9	28,4	26	19,7
Alemanya . . . . .	13,7	19,8	16,6	19,3	17,6	13,4
França . . . . .	5,6	14,2	11,1	15,5	14,4	8,7

<sup>51</sup> Segons la "Société Belge de l'Azote".

*Importació d'adobs nitrogenats.*

El fet que la major part dels adobs requerits per la nostra agricultura són importats, influeix desfavorablement en la nostra balança comercial, puix que en 1929 les importacions excediren els 130 milions de pessetes. Les dades següents han estat estretes de l'"Estadística de Comerç Exterior de Espanya":

	1925	1926	1927	1928	1929
Sulfat amònic ...	90,788	148,456	169,233	215,846	241,175
Nitràt sòdic . ...	102,050	72,206	126,503	140,150	173,187
Nitrats sintètics i altres derivats nitrogenats sin- tètics ... ..	10,744	8,711	13,677	9,360	20,379
Cianamida càlcica	24	288	1,296	1,528	1,774
	251,926	229,861	310,709	366,902	436,515
Expressat en N .	35,619	42,254	55,716	66,432	78,458

Amb aquestes dades ha estat construïda la gràfica figura 32, que dona clara idea de la importància creixent del consum.

Les importacions en 1929, tingueren el valor que s'expressa:

Sulfat amònic ... ..	72.352,590 Ptes.
Cianamida ... ..	425,856 "
Nitrats sintètics . ...	7.336,656 "
Nitràt sòdic . ... ..	53.688,125 "
	133.803,227 Ptes.

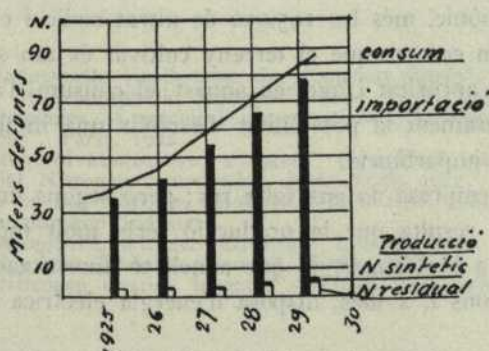


Fig. 32

Si a aquesta quantitat es sumen les d'amoníac i àcid nítric importats, s'arriba a un total de derivats nitrogenats senzills de 134.750,377 pessetes.

### Producció

Segons l'"Estadística Minera", ha estat la següent:

	<u>Sulfat amònic</u>	<u>Amoníac</u>	<u>en Nitrogen</u>
1925 ... ..	12,189 tones		2.400 tones
1926 ... ..	13,776 "		2,600 "
1927 ... ..	17,193 "		3,400 "
1928 ... ..	21,638 "	1.208	5,387 "
1929 ... ..	25,559 "	2.320	7,188 "

Dins d'aquestes xifres van compreses les produccions de les tres fàbriques que fixen el nitrogen atmosfèric: les de Flix i La Felguera de la "Sociedad Ibérica del Nitrógeno" que, segons informes facilitats per la mateixa empresa, fixen el nitrogen corresponent a 1.000 Kg/dia d'amoníac a la primera i 10.000 a la segona, i la de Sabiñánigo, d'"Energía e Industrias Aragonesas". Les primeres treballen pel mètode CLAUDE i l'última pel de CASALE.

El conjunt de la producció espanyola representa, actualment, segons les dades oficials, 7.180 tones de nitrogen amb un valor global d'uns 9 milions de pessetes. En 1929 representà el 8,4 % del consum.

De tot l'exposat es dedueix que la producció màxima possible amb els mitjans de què disposem no excedeix de les 30-35.000 tones de sulfat amònic, suposant que les tres fàbriques de nitrogen sintètic esmentades treballessin amb tota llur capacitat.

Per tant, de la comparació de les xifres consignades resulta que el dèficit mínim anual que ha de cobrir-se amb importació és d'unes 205.000 tones de sulfat amònic, més les 195.000 de nitrat sòdic i cianamida i altres nitrats. Si es té en compte que el terreny cultivat és tan sols una part del susceptible d'ésser aprofitat i que, en aquest, el consum d'adobs podria doblar-se, es veu clarament la possibilitat d'establir una indústria d'adobs nitrogenats de gran importància.

Per a aquesta empresa no ens falta res; però segons un treball del doctor YZAGUIRRE<sup>52</sup>, resulta que la producció seria molt més onerosa per a nosaltres que per a l'estranger, ja que aquell té amortitzades en gran part les seves instal·lacions i, a més, disposa d'energia elèctrica a la quarta part

<sup>52</sup> "La situación económica de la industria del Nitrógeno sintético en España", Madrid, 1929.

del que ens costa, així com de carbons, el preu dels quals és molt inferior als nostres. Segons el seu autor, la nostra futura indústria només podria competir amb l'estrangera amb una protecció aranzelària suficient.

A Catalunya estimem que seria interessant d'estudiar la possibilitat de fabricar cianamida a partir del carbur càlcic obtingut en les instal·lacions ja existents, i així, pot ésser, es mobilitzaria una riquesa que avui creiem—sense poder-ho assegurar—improductiva.

No és ací ocasió de discutir aquests extrems i possibilitats, i per això, i per a acabar, *només ens limitarem a demanar als nostres homes i a les nostres societats tècniques i científiques llur col·laboració, en la confiança que nous estudis—en particular sobre els adobs complets sense suport inert—ens posaran en condicions d'independitzar-nos en una qüestió, que, com aquesta, a tots els països és considerada com de primera importància per a llur vida.*

\* \* \*

RECONeixEMENT.—A la "Sociedad Ibérica del Nitrógeno", al "Centro de Información Agrícola de la Cianamida", i a la "British Sulphate of Ammonia Federation", per les dades que amablement ens han estat facilitades.

\* \* \*

NOTA.—A excepció d'aquelles dades d'origen oficial o de reconeguda solvència, no podem respondre de l'exactitud de moltes altres que s'han hagut de compilar de les nombroses estadístiques consultades.

\* \* \*

BIBLIOGRAFIA.—Dobem una nota de les publicacions més importants que sobre diversos aspectes de la qüestió estudiada poden consultar-se:

\* \* \*

#### Generalitats

- ESCARD: "Prod. Industrielle Synthetique des composes nitrés". París, 1920.  
 ERNST: "Fixation of Atmospheric Nitrogen". New York, 1928.  
 HABER: "Thermodynamics of technical gas reactions". London, 1908.  
 HAKSPILL: "L'Azote". París, 1922.  
 KNOX: "The fixation of atmospheric nitrogen" New Cork, 1921.  
 MARTIN: "Industrial Nitrogen compounds". New York, 1917.  
 MAXTED: "Process of the Nitrogen industry". *Chem Age*, 1925, 644.  
 PARTINGTON: "The nitrogen industry".  
 WAESER: "The atmospheric nitrogen industry". London, 1926.  
 ULLMANN: "Enziklop. der Technis. Chemie". Berlin, 1928-30.  
 SCOTT: "Electric Nitrogen fixation furnaces".—*Trans. Elektrochem., Soc.*, 1919, 221.

#### Procés de l'arc

- BIRKELAND: "Oxydation of atmospheric nitrogen in electric arcs".—*Trans. Faraday Soc.*, 1906, 98.