El Procedimiento Haber para la Síntesis Industrial del Amoniaco

Estudio en cuatro partes (*)

POR

ALEJANDRO BERTRAND

II.—Tecnología e instalaciones

En esta parte trataremos, primeramente, de las disposiciones adoptadas por Haber para efectuar la síntesis del amoniaco en su plantel experimental, tal como las describió el autor en 1913; en segundo lugar, de los escasos detalles que se han llegado a conocer acerca de la construcción material de los aparatos, de la cámara de reacción, del catalizador, etc.; por último, de los métodos industriales actualmente empleados para la preparación del ázoe y del hidrógeno, elementos de de dicha síntesis.

1. *Descripción esquemática de la marcha de la operación.*—La instalación consta de tres partes esenciales correspondientes a las tres operaciones distintas que hay que efectuar: *reacción, compresión, enfriamiento,* que en el diseño ocupan, respectivamente, la izquierda, la derecha superior y la derecha inferior.

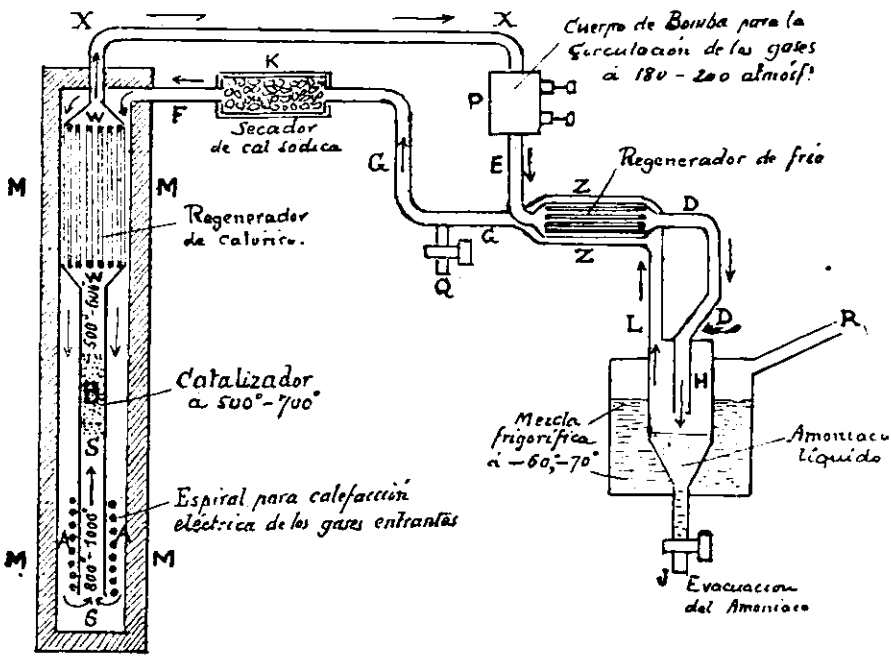
Marcha de las operaciones: trayecto seguido por los gases.—Suponiendo ya formada y sometida a la presión de 180 a 200 atmósferas la mezcla gaseosa de 1 volumen de Azoe y 3 de Hidrógeno, sigamos la corriente de esta mezcla desde su entrada por el tubo **F** al fuerte cilindro de acero **M M**. Después de pasar por la parte *exterior* de un cierto número de tubos capilares metálicos **W**—los que sirven para intercambio y recuperación de calórico, según luego se explicará—la

(*) SUMARIO de la 1.ª parte, titulada «*Evolución del proceso técnico*».

1 Teoría de la reacción de síntesis del amoniaco.—2. Influencia de la temperatura a la presión atmosférica.—3. Influencia de la presión a altas temperaturas.—4. Influencia del catalizador.—5. Influencia de la velocidad de la corriente gaseosa.—6. Influencia de la presión a bajas temperaturas.—7. Influencia de los materiales de la cámara de reacción. Problemas técnico-industriales. El Profesor HABER y sus colaboradores; los divulgadores de su procedimiento.

mezcla gaseosa baja por el espacio anular ocupado por las flechas en el dibujo, hasta encontrar el conductor en espiral **A A**, cuya resistencia eléctrica produce el calor necesario para elevar la temperatura de los gases a 800° o 1 000°. Llegados al extremo **S** del tubo interior que constituye la verdadera *cámara de reacción*, los gases ascienden por dentro del tubo **S S** donde se encuentran con el cuerpo catalizador **B** —que tienen que atravesar y cuyo contacto provoca la reacción de síntesis—y enseguida, en el ensanche que forma el extremo superior del tubo **S S**, con los tubos capilares **W**, por cuyo *interior* llegan ahora al tubo **X X**, que

DIAGRAMA DE LOS APARATOS PARA LA SÍNTESIS DEL AMONIACO



ESQUEMA DE LA CIRCULACIÓN DE LOS GASES

los conduce al cuerpo de bomba compresora **P** que funciona a 180 o 200 atmósferas. Impelida por esta bomba la corriente gaseosa pasa por el tubo **E** a un nuevo juego de tubos capilares **Z** y de allí, por el conducto **D D** al recipiente **H**, que está rodeado de una mezcla frigorífica de éter y ácido carbónico en estado sólido (*) a 60° a 70° bajo cero, a cuya temperatura el gas amoniaco contenido en la mezcla pasa al estado líquido, y puede ser evacuado por la llave **J**, quedando nuevamente compuesta dicha mezcla de los gases elementales ázoe e hidrógeno. Estos son, entonces, evacuados por el conducto **L** y su ensanche, rodeando por el

(*) Temperatura crítica del ácido carbónico—30°; se solidifica a—80° a la presión atmosférica.

exterior el sistema de tubos capilares **Z**, y por medio del conducto **G**, a un disecador **K** que contiene cal sódica, cuya salida es el punto de partida de nuestra descripción.

Funcionamiento de los aparatos.—La mezcla de gases fríos, al entrar por **F** al recipiente **M M** se calienta al pasar por entre los tubos capilares **W**, por cuyo interior suben los gases calientes que vienen del catalizador; de manera que la mezcla llega al espacio anular calentada a 400° o 500°, absorbiendo prácticamente todo el exceso de calórico del gas saliente que ha pasado por **B**, de manera que este gas, al llegar al conducto **X**, ha bajado prácticamente a la temperatura ambiente; mientras tanto el gas entrante, cuando llega al conductor eléctrico **A A** está ya a una alta temperatura, no ocurriendo así pérdida alguna de calórico, por cuya razón el órgano **W** se llama el recuperador o «regenerador de calor». Como ya se ha dicho, el gas que baja ya caliente por el exterior del tubo **S**, alcanza por el contacto de la espiral **A A** una temperatura de 800° a 1 000°, que le sirve para mantener la substancia catalizadora **B**, al atravesarla, a la temperatura de 500° a 700°. Aquí se produce la *reacción de síntesis*—según explicamos en la 1.ª parte de este estudio—en proporciones tales que un 3°/₀ a 7°/₀ de la mezcla saliente es ahora AMONIACO. Al ascender, como se dijo, por el interior de los tubos capilares **W**, esta mezcla amoniacal saliente entrega casi todo su calórico a la corriente fría entrante de gases elementales que vienen de **F**. La mezcla amoniacal saliente, ya fría, sigue por el conducto **X X** hasta la bomba **P**, que funcionando a 180° 200 atmósferas, la fuerza a escurrirse por el interior del segundo sistema capilar **Z**, por cuyo exterior circula la mezcla fría de gases elementales a 60° bajo cero que viene del recipiente **H**. Aquí tiene lugar un nuevo intercambio de temperaturas, de manera que al bajar por el conducto **D** al recipiente **H** la mezcla *amoniacal* apenas si tiene una temperatura superior a la de la corriente elemental que sale del mismo recipiente por el conducto **L** y que esta última, después de absorber por fuera de los tubos capilares **Z** el calor de la primera, sale por el conducto **G G** pasa por **K** y llega a **F** casi a la temperatura ambiente. Por ésto el sistema **Z** se llama el «regenerador de frío».

Según ya se ha indicado, al llegar al recipiente **H**, donde prevalece una temperatura de 60° a 70° bajo cero, la mezcla gaseosa saliente, el amoniaco que contiene en la proporción de 3 a 7°/₀ asume la forma líquida (siendo su temperatura de ebullición 40° bajo cero), que se presta a su evacuación por la llave **J**.

El amoniaco también puede evacuarse al estado gaseoso haciendo pasar la mezcla saliente ya enfriada—abriendo una válvula o llave **R**—por otro recipiente donde entra en contacto con un ácido absorbente, como el ácido sulfúrico, formándose así directamente sulfato de amoniaco.

Al evacuar el amoniaco, se introduce por la llave o válvula **Q**, una cantidad correspondiente de ázoe y de hidrógeno, de modo que la operación forma un ciclo continuo.

2. *Algunas características de los aparatos.*—Este procedimiento, por las condiciones reunidas de presión y temperatura que requiere, implica novedades en construcciones técnicas. Hasta ahora operaciones químicas a grande escala bajo presiones de 200 atmósferas han sido desconocidas. La industria de los gases comprimidos y liquefactos, cuyos recientes progresos han sido tan rápidos, ha demostrado que, por ese lado, no existen grandes dificultades. Las cámaras de réacción necesariamente tendrán un pequeño diámetro. Recipientes de acero de 5 milímetros de grueso y unos 7 centímetros de diámetro interior soportan fácilmente presiones de 200 atmósferas. Bombas para operar a estas presiones, con llaves, válvulas y otros accesorios, son ya de construcción corriente.

Según lo insinuamos en la primera parte, la principal dificultad consistía en que, a las temperaturas de mayor actividad catalítica en que se produce la reacción, el acero pierde su carbono y gran parte de su resistencia mecánica; el fierro deja de ser impermeable para el hidrógeno, que, mezclado, al aire exterior puede provocar graves explosiones; además, la acción del amoniaco puede dar lugar a la formación de azoturos y deteriorar rápidamente las paredes de la cámara de reacción catalítica.

Según lo expresó el Dr. HABER en su conferencia de Bonn (Junio de 1914), «la síntesis del amoniaco tuvo la suerte de ser realizada en un momento en que la industria del acero había llegado a estar en aptitud de satisfacer las mayores exigencias técnicas». Si bien las fórmulas precisas mediante las cuales han sido vencidas las dificultades aludidas son, naturalmente, mantenidas en reserva por la «Badische», el estudio de las especificaciones publicadas por las oficinas de patentes permite penetrar algunos detalles interesantes. Así aparece que, para evitar la acción del hidrógeno sobre el acero, el cuerpo externo de la cámara de reacción está provisto de un revestimiento interior, y que el ázoe necesario para la reacción es introducido en el intervalo entre este revestimiento y la parte central de la cámara o tubo que contiene el catalizador (limitado por dos tapones de asbesto) de modo que se forma un «colchón» o chaqueta de ázoe sometido a la presión de la mezcla circulante, que proteje las paredes exteriores del recipiente de acero.

Así mismo se utilizan aceros especiales, aleados con cromo, vanadio, túngsteno, etc. Parece que se han obtenido los mejores resultados con un acero que contiene 18% de túngsteno, 5% de cromo y nada de carbono.

Respecto del peligro de explosiones, debido a deterioros y debilitamientos de las paredes de las cámaras o retortas y a la acción de la presión interior, se ha observado que lo que se produce en tales casos es más propiamente un *estallido* con una «ruptura limpia» de la pared metálica, sin producción de fragmentos; al contrario, cuando hay introducción de oxígeno o aire a la mezcla gaseosa, se produce una verdadera *explosión*. Para atenuar los efectos de tales explosiones, se colocan ahora las retortas de reacción en pasajes o pozos subterráneos, separados de los cuerpos de edificio.

3. *Producción y recuperación del calórico y del frío.*—Ha resultado en la práctica que el sistema de calefacción por la resistencia eléctrica adolece de inconvenientes, y en las nuevas instalaciones de Alemania se le ha substituído por uno de combustión interna, merced al cual se produce y mantiene casi automáticamente la temperatura requerida.

A este respecto es de observar que, siendo uno de los mayores factores del costo la producción de presión, de calor y de frío, reductible todo a gasto de combustible y energía, el *gasto efectivo* dependerá, principalmente, en definitiva de la perfección de los ajustes y de los aparatos de recuperación, y en menor grado de la rapidez de la reacción.

En efecto, el proceso Haber consiste, en su conjunto, en la *circulación* a través del catalizador a alta temperatura, de la bomba compresora, y del frigorífico, de una corriente gaseosa, en la que se forman porcentajes de 5°/₀ (promedio) de amoniaco, el que es abandonado en forma líquida, y substituído por un volumen equivalente de gases elementales. Lo que se pierde en cada periodo circulatorio es la presión y las calorías (de frío) con que sale el amoniaco al ambiente y las nuevas calorías con que se eleva la temperatura de los gases entrantes en substitución del amoniaco evacuado.

El paso repetido y alternativo del 95°/₀ de la mezcla gaseosa circulante por las temperaturas extremas de + 1 000° y — 60° no ocasionaría gasto alguno si los aparatos recuperadores fueran perfectos y no hubieran pérdidas por radiación.

A procurar la máxima realización práctica de ambas condiciones se han consagrado, principalmente, los esfuerzos de los constructores.

4. *Resultados de la experiencia en catalizadores.*—De todo lo que se ha publicado a este respecto, se desprende en primer lugar que los catalizadores más eficaces entre los metales de los grupos Fierro y Cromo son los de mayor peso atómico. El que dió mejores resultados desde los primeros experimentos de Haber, fué el *Osmio;* pero este metal no existe aún en cantidad suficiente para servir de base a un procedimiento industrial (*). Enseguida venía el *carburo de Uranio* finamente pulverizado; pero éste ofrece el inconveniente de que no provoca la síntesis si los gases elementales están en estado de absoluta sequedad y de que, por otra parte, la presencia de la proporción infinitesimal de vapor de agua necesaria para que se desarrolle la actividad catalítica provoca también la oxidación superficial del uranio que le hace perder luego esa misma actividad.

Las especificaciones de patentes más recientes (1915) mencionan una masa catalítica compuesta de 98°/₀ de hierro y 2°/₀ de alúmina; otra de molibdato de

(*) AUER von WELSBACH estima que todo el Osmio existente en la costra terrestre no pasa de 150 kilógramos.

amonio, y otra (Mayo 1916) de Cerio obtenido por reducción del óxido. También se ha experimentado con buenos resultados la acción *acumulativa* de dos o más «promotores» agregados a la masa del catalizador principal; en el caso del óxido de Cerio, de otros metales raros como el Lantano, el Didimio y el Itrio.

5. *Las materias primas: el ázoe*.—El ázoe que forma más del 75% del aire atmosférico, puede ser aislado fácilmente de éste por la absorción del oxígeno que forma el 25% restante, mediante su contacto con cobre llevado al calor rojo. Hay formación de óxido de cobre y regeneración ulterior de éste por una corriente de «gas de agua» (*). Este sistema se empleaba todavía no há mucho en la fábrica de Cianámida de Niágara Falls, en que funcionaban retortas que contenían 5 toneladas de masa de cobre, produciendo 60 000 metros cúbicos de ázoe al día.

En vez de aire, el Dr. CARO ideó un procedimiento en que separaba el ázoe del «gas pobre» (*) haciéndolo pasar por una mezcla de cobre metálico de óxido cúprico.

Todavia indica FLORENTIN que se obtiene ázoe a bajo precio como resíduo de la preparación de los formiatos por la acción del mencionado «gas pobre» sobre la soda cáustica.

Pero la demanda creciente de oxígeno en los últimos años y el perfeccionamiento por G. CLAUDE y Karl de LINDE, de los procedimientos de liquefacción del aire y destilación fraccionada de sus elementos (siendo el punto de ebullicion del ázoe de 195° y el del oxígeno de 183°, bajo cero), ha hecho dar la preferencia a este último método para obtener el ázoe, donde quiera que haya demanda de oxígeno.

El método general del fraccionamiento del aire líquido, originado por PICTET, además de los perfeccionamientos indicados, origina constantemente otros nuevos, especialmente para librar cada gas ya separado, de los porcentajes del otro y de otras impurezas. Existen a este respecto innumerables patentes (NOR

(**) GAS DE AGUA Y GAS POBRE.—Se ha solido hacer confusión entre estos dos gases, cuya composición es muy distinta:

El Gas de Agua que resulta de la reacción del vapor de agua sobre la hulla o el coke elevados al calor rojo, contiene 48% de hidrógeno (hasta 51%, el Dellwick Wassergas) y sólo 4% de ázoe (Cf. «Ind. Com. Subs. Az.», cuadro de la p. 122), siendo, por consiguiente, una materia prima conveniente para la producción de *hidrógeno*.

El Gas Pobre (o gas de aire; en inglés «generator gas») que resulta de la combustión incompleta de la hulla en columna espesa en los generadores de ciertos gasógenos (gas producers), no contiene hidrógeno y en cambio hasta 66% de *ázoe*, siendo por ésto una materia prima adecuada para obtener este gas a poco costo.

TON, pp. 153/4; Dr. MAXTED en «Chem. Tr. J.» de Julio 21, 1917, p. 50; WÄSER en «Chem. Ztg.», 1915).

Ya se deja ver con ésto que la industria del amoniaco sintético, si bien es teóricamente susceptible de ser instalada en cualquier parte—hasta «en el desierto» como lo han propuesto algunos en Chile—es en la práctica dependiente, para su mayor o menor rendimiento pecuniario, de otras industrias conexas. Entraremos en mayores detalles a este respecto en la parte subsiguiente de este estudio, al ocuparnos de su aspecto económico.

6. *Las materias primas: el hidrógeno.*—Conviene anticipar aquí, para justificar el tanto mayor interés que ofrece la provisión de hidrógeno que la de ázoe, en la obtención del amoniaco por síntesis de esos dos gases, que, si bien entran en este último 4 veces más ázoe en peso que hidrógeno, y 3 veces más hidrógeno que ázoe, en volumen, entran de 6 a 8 veces más hidrógeno, con los costos actuales, que ázoe, como valor pecuniario. En efecto, como se verá, el costo del hidrógeno ha constituído hasta ahora un 30% y más del precio de costo del Sulfato fabricado con amoniaco sintético, y cualquier rebaja en este factor tiene que repercutir sensiblemente en el costo total.

Las fuentes potenciales de hidrógeno que ofrecen la naturaleza y las industrias primarias son, en orden de su ley decreciente de hidrógeno:

El gas de Alumbrado.....	53 a 60 % de H.
El gas de Agua Dellwick.....	51 » » »
El gas de agua común.....	48 » » »
El gas Metano o Formeno.....	25 » » »
El agua natural.....	11 » » »
El gas acetileno.....	8 » » »

La Celulosa, en la preparación del ácido oxálico.

Enumeraremos, mencionando rápidamente sus características, los procedimientos industriales que se emplean en la actualidad para producir hidrógeno de estas fuentes.

Electrolisis del Agua.—Se practica en solución de carbonato de potasa o de potasa cáustica, con gasto de 6 Kwh por metro cúbico de hidrógeno; este hidrógeno contiene 1% de oxigeno, y el oxígeno separado contiene 2% de hidrógeno.

Sub producto del ácido oxálico.—En la fabricación del ácido oxálico por medio de la fusión de aserrín de madera o de espigas desgranadas (corontas) de maíz con álcalis cáusticos, se liberan grandes volúmenes de hidrógeno, que es hasta ahora perdido.

Gas de alumbrado.—Existen varios procedimientos para eliminar el óxido de carbono y disociar el metano (gas de los pantanos) que contiene este gas, sea por medio de la liquefacción de éstos, o con la intervención de Agentes catalíticos. Se obtiene primero un gas con más de 80% de H., el que se somete al procedimiento Linde.

Mezcla de aire y vapor de agua.—Se ha propuesto obtener directamente de esta mezcla otra compuesta de ázoe e hidrógeno en las proporciones de volumen requeridas para la síntesis del amoniaco (1/3).

Acetileno.—Este gas se puede descomponer por la corriente eléctrica en hidrógeno y carbono pulverulento, por el que se obtiene buen precio en el mercado.

Gas de Agua.—(Gaz à l'eau, water-gas, wassergas). Es actualmente una de las fuentes más económicas de hidrógeno. Los óxidos de carbono que contiene pueden eliminarse, sea por absorbentes adecuados, como cloruro de cobre, carburo de calcio, etc., o mejor por los métodos Linde y Claude. El hidrógeno resultante contiene todavía 2% de óxidos de carbono y 1% de oxígeno, habiendo varios procedimientos patentados para eliminar estos porcentajes, utilizando los gases distintos del hidrógeno en diversos usos industriales. Existen todavía otras patentes para enriquecer en hidrógeno el gas de agua, haciendo pasar una mezcla de este gas con vapor de agua por un catalizador, que provoca la formación de ácido carbónico que se liquida fácilmente. Otros todavía hacen intervenir el vapor sobrecalentado, la cal viva y diversos catalizadores.

Disociación del vapor de agua por hierro candente.—Este método, descubierto por Giffard en 1878, ha sido objeto de numerosísimas patentes, y acaba de ser adoptado por las autoridades militares de Alemania *con exclusión de todas las demás.* Entraremos por ésto en mayores detalles de las diversas fases del funcionamiento e instalaciones de los aparatos MESSERSCHMITT, protegidos por 6 o 7 patentes en 1914 y 1915.

En la primera fase se hace pasar una corriente de vapor de agua sobre fierro (o piritas) al calor rojo. El agua se descompone en sus elementos, combinándose el oxígeno con el hierro para formar óxido de hierro y liberándose el hidrógeno. En la segunda fase se regenera el hierro de su óxido por medio del gas de agua como reductor. Las únicas materias primas *que se gastan* son el Coke y el agua.

El aparato MESSERSCHMITT está dispuesto de tal manera que el calentamiento, oxidación y reducción del hierro, y la generación del gas de agua se hacen alternativamente en un mismo horno. La dificultad principal del procedimiento, que ha sido vencida en estos aparatos, consiste en elevar y mantener toda la

«masa de contacto» ferruginosa, en el estado esponjoso indispensable a una reacción intensa, a la temperatura de 700 a 800°, sin que se produzca fusión de las partes, lo que entorpece la operación.

Los aparatos más recientes suministran 600 m³ de hidrógeno (54 kilogramos) por hora. El gas a su salida pasa por aparatos lavadores y purificadores que lo entregan con 99.2% de pureza.

Para la síntesis del amoniaco, se puede obtener con poco costo adicional, mediante modificaciones de detalle, hidrógeno con 99.9% de pureza.

Las breves explicaciones que anteceden son suficientes para dar una idea del interés considerable que se ha suscitado entre los técnicos e industriales, especialmente en Alemania, para perfeccionar la producción de hidrógeno barato.

Las Notas bibliográficas descriptivas contenidas en el APENDICE DOCUMENTARIO de este trabajo facilitarán la consulta de las fuentes (principalmente NORTON y BARNITZ) a los que quisieran conocer estos procedimientos con mayores detalles.

7. *Literatura de las patentes.*—Para formarse concepto de la iniciativa y actividad técnica e industrial desplegadas en el campo de la síntesis del amoniaco durante los últimos años, basta hojear la sección de privilegios exclusivos de las Revistas Técnicas pertinentes, especialmente la «*Chemiker Zeitung*» y «*Zeitschrift für angewandte Chemie*» en Alemania, «*L'Industrie Chimique* en Francia, el «*Journal of thie Society of Chemical Industry*» en Inglaterra, el «*Chemical Abstrcts*» en Estados Unidos, etc.

Además, las monografías de LUNGE, NORTON, MARTIN y FLORENTIN y especialmente uno de los artículos de Bruno WÄSER («Chem. Ztg.» de Noviembre 27–1915) mencionan per su número las principales patentes otorgadas a la «Badische Anilin und Sodafabrik» para los dispositivos, catalizadores y otros detalles de esta industria, en los países arriba enumerados.

***

De las descripciones e informaciones que preceden resulta que son conocidas de un modo bastante completo: la tecnología y detalles de instalación y operación para la producción de las dos materias primas con cuya síntesis se forma el Amoniaco, el ázoe y el hidrógeno; así como los procedimientos hoy empleados para obtener ambos gases en el estado de pureza requerido por la acción catalítica, que es uno de los factores técnicos del proceso Haber.

Resulta también que se conocen, sino con la misma precisión, por lo menos, suficientemente, en su disposición general y en su funcionamiento, las diversas partes constituyentes de las instalaciones esenciales de síntesis del amoniaco por el método de Haber, para la perfecta comprensión de cada una de sus fases, para

darse cue. ta del grado de eficiencia a que ha alcanzado; y de los perfeccionamientos, todavia importantes, de que es susceptible.

Lo único que no es conocido hasta ahora en sus detalles son las dimensiones, materiales y forma exactas de las retortas o cámaras de reacción, la fórmula precisa de la masa de contacto, etc.; detalles todos que, teniendo grande importancia para los que proyectan instalaciones de esta clase, no nos interesan en el mismo grado a los que al divulgar las características del método, sólo perseguimos el objetivo de darnos cuenta cabal de su capacidad potencial de competencia respecto del Salitre de Chile.

París, Agosto 10-1917.