El Procedimiento Haber para la Síntesis Industrial del Amoniaco

POR

ALEJANDRO BERTRAND

I. Evolución del Proceso Técnico.

No nos proponemos repetir aquí la historia de las tentativas de laboratorio hechas desde un siglo atrás para realizar la síntesis química del Amoniaco partiendo de sus elementos. (*) Esa historia ha sido escrita desde diversos puntos de vista por NORTON, BERNTHSEN y KNOX (**). Mencionaremos de paso que el químico francés le CHATELIER ha comunicado recientemente a la Academia de Ciencias que él había efectuado esa síntesis y patentado el procedimiento en 1901.

Siendo nuestro presente objetivo dar a conocer el procedimiento industrial sólo recordaremos, de la evolución de su técnica, lo que ha tenido influencia permanente en aquél. Conviene tener presente desde *ab-initio* cuáles han sido las determinantes materiales del éxito de esa evolución, las que han sido expuestas por NORTON en términos de insuperable precisión:

«Fué debido, en parte, al reconocimiento de estar pendiente un problema del ázoe, en parte a que muy recientemente la industria química ha podido disponer de ázoe y de hidrógeno comparativamente puros y con un costo relativamente insignificante. La liquefacción del aire, la producción de gas de generador (gasógeno) y de gas de agua; el rápido progreso de la aeronáutica, con su insistente demanda por hidrógeno barato y, finalmente, los progresos de la química electro-

(*) Recordaremos que el amoniaco puro se compone, en peso de 14/17=82.36 % de ázoe y 3/17=17.64 °/₀ de hidrógeno. En volumen, a la presión atmosférica, de 1 de ázoe y 3 de hidrógeno, siendo la densidad de este último (como su peso atómico) 14 veces inferior a la del primero. Un resumen de la terminología química y datos numéricos pertinentes al ázoe y sus derivados inorgánicos se hallará en el Apéndice I de nuestra monografía «Industria y Comercio de Substancias azoadas».

(**) Al fin de este artículo damos algunos apuntes bibliográficos de HABER, sus colaboradores y divulgadores, y como Apéndice al final, dos noticias bibliográficas con los títulos y características de las obras y escritos a que se hace referencia en el texto.

lítica, han sido todos factores contribuyentes a esta última condición (la baratura) que es fundamentalmente esencial como base de un proceso técnico». (Norton, p. 29).

***

De las prolijas relaciones de los experimentos anteriores a los de HABER, hechas por GMELIN-KRAUT y ABEGG, y después de aquéllos por el mismo HABER y sus colaboradores van OORDT y le ROSSIGNOL, por NERNST y JOST, coordinadas más tarde por BERNTHSEN y KNOX, nos ha sido posible formar un resumen de las condiciones, en parte contradictorias, cuya realización fué necesario procurar para llegar a la solución práctica de la síntesis del amoniaco. Despejado de todo tecnicismo reductible al lenguaje común y de toda proligidad no esencial, hemos reducido dicho resumen a la siguiente exposición de hechos correspondientes a las diversas fases del problema.

***

1. *Teoría de la reacción de síntesis.*—En las combinaciones químicas de elementos gaseosos intervienen a la vez leyes físicas y químicas. En el caso particular del ázoe y del hidrógeno, de los que supondrenos contenidos en un recipiente de capacidad 4, un volumen del primero y tres del segundo, existe para cada temperatura (dentro de ciertos límites extremos) la posibilidad de formarse por combinaciones de esos gases elementales, cierta proporción o porcentaje (respecto al contenido total) de amoniaco; proporción determinada por una ley llamada «equilibrio movil» de van Hoff.

Esta reacción de síntesis es «exotémica», es decir, que se efectúa con *desprendimiento de calor*, a razón de 12 calorías por cada gram-mol (*) de amoniaco formado; al mismo tiempo hay *reducción de volúmen*, ocupando el amoniaco sólo la mitad del que ocupaban sus elementos en simple mezcla a la presión atmosférica.

El estudio teórico de las relaciones o ecuaciones del «equilibrio movil» hacía prever y los experimentos de laboratorio lo confirmaron, que en el caso de un recipiente que contiene una mezcla de ázoe, hidrógeno y amoniaco, las temperaturas bajas son favorables a la *estabilidad* del amoniaco existente en la mezcla y las altas a su *disociación;* la experiencia demostró, además, que para que se produzcan las reacciones químicas, tanto de *descomposición* como de *síntesis* a una temperatura dada (es decir, para que disminuya o aumente el porcentaje de amoniaco inicial), tiene que intervenir una causa exterior, sea la acción de un cuer-

(*) Gram-mol.=peso molecular expresado en gramos. Para el amoniaco (AzH^3), siendo Az=14 y H=1, es de 17 gramos.

po que obre por presencia o contacto *(catálisis)*, sea un aumento o disminución de *presión*, o ambas causas a la vez. Las cosas pasan como si el efecto de esta acción exterior fuere el de provocar la cesación del estado de «reposo químico» de la mezcla gaseosa, favorecido por cierta «viscosidad» de los gases, la que impide a la reacción potencial salir de lo que se llama su «zona de frotamiento».

2. *Influencia de la temperatura a la presión atmosférica.*—Como punto de partida conviene tener presente la siguiente correlación teórica entre las temperaturas extremas en que pueden existir en la mezcla gaseosa porcentajes apreciables, de los gases elementales y de amoniaco respectivamente, supuestas realizadas las demás condiciones para que se efectúen las reacciones, a la presión atmosférica:

Temperaturas	27°	327°	627°	927°	1,020°
Concentración (AzH^3 %)	98.51	8.72	0.21	0.024	0,012

3. *Influencia de la presión a altas temperaturas.*—Demostraron numerosos experimentos que el cuadro que antecede no es aplicable en la práctica a las temperaturas bajas, por cuanto la «viscosidad» que se opone a la combinación química del ázoe e hidrógeno es precisamente mayor en las temperaturas bajas a las que corresponden mayor porcentaje teórico de amoniaco, disminuye con la elevación de temperatura y sólo desaparece con el calor rojo cuando ya no se forma proporción industrialmente apreciable de amoniaco *a la presión atmosférica.*

Por otra parte, la reducción expontánea de volumen que acompaña a la reacción de síntesis, era una indicación de que los incrementos de presión habian de ser favorables a esta síntesis, y se emprendieron nuevas series de experimentos en este sentido, con los resultados que hemos consignado en el siguiente cuadro que indica la «concentración» obtenida en la mezcla, expresada en porcentaje de amoniaco a temperaturas comprendidas entre 400° y 1 000°, y para presiones de 1, 30, 100 y 200 atmósferas.

TEMPERATURAS	Atmósferas de Presión			
	1	30	100	200
400°	0.48 %	.....	.....	.....
500°	0.13 %	.....	10.7 %	18.1 %
550°	.....	.....	7.0 %	12.2 %
600°	0.048 %	.....	4.5 %	8.3 %
650°	.....	.....	3.0 %	5.8 %
700°	0.021 %	0.654 %	2.1 %	4.1 %
750°	0.015 %	.....	.....	.....
800°	0.011 %	0.344 %	.....	.....
850°	0.0091 %	.....	.....	.....
900°	.....	0.207 %	.....	.....
930°	0.0065 %	.....	.....	.....
974°	.....	0.15 %	.....	.....
1,000°	0.0048 %	.....	.....	.....

Demuestra este cuadro que sólo la combinación de temperaturas inferiores a 600° y presiones superiores a 100 atmósferas permitía obtener concentraciones en amoniaco compatibles con un rendimiento industrial del procedimiento. Por otra parte, los nuevos experimentos demostraron también que otra condición muy importante desde el punto de vista industrial, la *rapidez* de la reacción para obtener esas concentraciones, si aumentaba con la presión, disminuía con la temperatura coexistiendo así dos condiciones contradictorias de la eficiencia del proceso.

Además, se observó que la *rapidez* de la reacción de síntesis estaba en razón inversa de la *concentración* ya efectuada, o sea, del porcentaje en amoniaco de la mezcla; de manera que en un recipiente con un contenido inmovil de ázoe e hidrógeno, y en las condiciones más favorables para la reacción, ésta se iniciaría con su *rapidez máxima*, la que iría disminuyendo a medida que se cargaba la mezcla en amoniaco.

4. *Influencia del catalizador.*—Así como fué la acción de *presiones* superiores a la atmosférica la que hizo posible la obtención y subsistencia de porcentajes apreciables de amoniaco a temperaturas compatibles con otras condiciones del proceso (desaparición de la «viscosidad» ; así fué la acción *catalítica* (que sólo se ejerce a partir de cierta temperatura) la que permitió alcanzar una *rapidez de concentración* compatible con una marcha industrial.

Ensayados como catalizadores el *Hierro*, el *Platino*, el *Manganeso;* después el *Cerio*, el *Wolfram*, el *Rutenio*, el *Uranio* y el *Osmio*, resultaron estos dos últimos los más eficaces.

Con temperaturas comprendidas entre 490° y 610° y bajo presiones de 117 a 190 atmósferas se obtuvieron porcentajes variables de amoniaco de 3 a 12%, según la velocidad de la corriente gaseosa, de la que trataremos separadamente.

Fuera de las circunstancias ya referidas, la eficacia de cada catalizador resultó ser dependiente de otras imprevistas, complejas y hasta ahora inexplicables. La presencia de ciertos cuerpos extraños, sea en el catalizador, sea en los gases elementales, *promuere* y *acelera* o bien en otros casos *retarda, estorba* o *anula* la acción catalítica. Así probaron obrar como *activantes* bases alcalinas o alcalinoterrosas agregadas al catalizador y como *venenos* respecto del mismo, el *azufre*, el *arsénico*, el *selenio*, el *teluro*, el *boro* y los gases *hidrógeno sufurado*, *arseniado* y *fosforado*, hasta en proporciones de una millonésima parte de la mezcla, y en menor grado del óxido de carbono.

5. *Influencia de la presión a bajas temperaturas.*—El hecho físico del que se valió el inventor para idear el dispositivo apropiado a efectuar esa separación, fué la gran diferencia que existe entre las temperaturas de los *puntos críticos* (paso del estado de gas al líquido) del amoniaco (40° bajo cero a la presión atmosférica) y de los gases ázoe e hidrógeno (próximos, respectivamente, a 200° y 250° bajo cero a la presión ordinaria, y siempre muy distantes del punto crítico del amoniaco bajo fuertes presiones).

Este hecho permite la eliminación, bajo forma líquida a temperaturas bajas, del amoniaco de una mezcla en que el ázoe y el hidrógeno permanecen al estado gaseoso. Esta eliminación no es, sin embargo, perfecta, pues la «viscosidad» de los gases hace que éstos retengan pequeños porcentajes de aquél, que disminuyen con la temperatura y en razón inversa de la presión.

El siguiente cuadro indica la correlación teórica de las temperaturas *bajo cero* y de los porcentajes de amoniaco retenidos bajo presiones, respectivamente, de 150 y 200 atmósferas.

Temperaturas		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
AzH^3 %	150 atmósferas.....	2.7	1.9	1.2	0.76	0.47	0.25	0.13
	200 atmósferas.....	2.0	1.4	0.9	0.57	0.35	0.19	0.10

6. *Influencia de la velocidad de la corriente gaseosa.*—Ya expusimos, bajo el N.° 3, que supuesta iniciada la reacción en una mezcla gaseosa en estado de inmovilidad, la *rapidez* con que se produce dicha reacción va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de la mezcla, hasta cesar completamente cuando se alcanza al máximum de concentración correspondiente al equilibrio químico. De aquí la necesidad de operar con una *corriente* de los gases elementales bajo presión.

A este respecto ocurrió que nuevamente los experimentos pusieron de manifiesto condiciones contradictorias a la eficiencia de la operación; pues las velocidades adecuadas para alcanzar las concentraciones que se perseguían resultaban demasiado lentas para un proceso industrial, y con velocidades mayores no se alcanzaba por una parte a obtener concentraciones convenientes, y por otra, la proporción de gases elementales contenida en la mezcla evacuada era demasiado fuerte para que conviniera dejarlos perderse. Se hizo, pues, necesario buscar un dispositivo para *separar* el amoniaco producido y *restituir* el ázoe y el hidrógeno arrastrados al surtidor primitivo.

7. *Influencia de los materiales constituyentes de la cámara de reacción.*—Las condiciones de temperatura y presión en que había que operar suscitaron dificultades de otro órden que las enumeradas. Por una parte, a temperaturas superiores a 400° el acero pierde su carbono, el hierro se pone permeable al hidrógeno y susceptible de ser atacado por el amoniaco. Por otra parte, la pureza de los gases elementales, ya necesaria desde el punto de vista de la reacción, se hacía indispensable desde el de la seguridad de los operarios, dado los peligros de explosión inherentes a la existencia de oxígeno o siquiera introducción de aire a la mezcla gaseosa.

***

Esperamos sea suficiente el resumen que antecede para dar una idea de la complegidad del problema industrial que quedaba por resolver una vez solucionado el problema físico-químico de la síntesis del amoniaco.

Considerado bajo el aspecto práctico, aquel problema se subdividía en los siguientes de caracter técnico industrial:

1.º Obtención de *dzoe* e *hidrógeno* en estado de pureza y a bajo precio;

2.º Determinación del agente *catalítico* más apropiado para la reacción en condiciones industriales a grande escala, de los *promotores* más adecuados para activar esa reacción; de los *venenos* que deben evitarse o eliminarse por completo de los gases elementales y del catalizador;

3.º Procurar la fabricación en condiciones y escala industrial de cámaras de reacción susceptibles de resistir a las temperaturas y presiones que requiere el proceso;

4.º Realizar una disposición de los aparatos con reguladores de presión, temperatura, recuperadores de calor y frio, llaves de comunicación a prueba de gas en esas condiciones excepcionales, velocidad de corriente gaseosa, etc., que correspondan a la vez a los mayores rendimientos industriales, a un funcionamiento automático en lo posible y a la seguridad de los operarios.

***

La exposición de cómo se han obtenido en la práctica esos resultados formará la materia de la segunda parte de este estudio; en la tercera nos ocuparemos de los factores económicos del precio de costo de la unidad de amoniaco; en la cuarta y última de las fuerzas financieras que están empeñadas en la industria del amoniaco sintético.

Antes de pasar adelante, y estando ya el lector impuesto de la magnitud y complegidad de los problemas envueltos en esta cuestión, creemos deber satisfacer un interés natural, ilustrándolo someramente acerca del inventor del actual procedimiento de síntesis del amoniaco, de sus colaboradores principales y de los divulgadores de su obra.

Como documentación del presente trabajo, daremos en un *apéndice* final dos noticias bibliográficas descriptivas de todas las publicaciones concernientes. al Amoniaco Haber que han llegado a nuestro conocimiento, la primera de las hechas en el extranjero y la segunda de lo publicado en Chile.

Además del objetivo general de llevar al conocimiento de nuestros colegas las fuentes de información de que nos hemos valido, obedecemos al propósito de poner de manifiesto en este caso concreto la evidente influencia que una oportuna y precisa literatura técnica ejerce sobre el progreso científico e industrial de los

descubrimientos modernos. Hácese palpable, además, que esa literatura que es en primer lugar un *efecto*, suscita colaboraciones e investigaciones colaterales, y pasa así a ser *causa* de progresos subsiguientes.

Al presentar separadamente las Notas concernientes a las publicaciones hechas en Chile y al dar de éstas extractos más comprensivos, queremos dejar establecido que no tiene excusa la ignorancia que, respecto al procedimiento Haber han manifestado articulistas que hacen frecuentes referencias a él en la prensa diaria, no estimando que les correspondía imponerse siquiera de lo que se había publicado en el país en que escriben—y aún asimilarse el contenido de esas publicaciones—antes de exhibir un excepticismo extemporáneo y de emitir opiniones inconsistentes con hechos que son ya de notoriedad pública.

El profesor Haber y sus colaboradores.—El profesor Dr. Fritz Haber, director del Instituto Electro-técnico «Kaiser Wilhelm» en Berlín (antes del Politécnico de Karlsruhe) inició sus investigaciones sobre la síntesis del amoniaco junto con G. van Oordt en el laboratorio de dicho Instituto el año 1904. Ambos publicaron los resultados obtenidos en 1905 y 1906. Nuevas investigaciones practicadas por Haber con la colaboración de R. le Rossignol fueron publicadas en 1907 y 1908.

Este último año entró el profesor Haber en relaciones con la gran empresa «Badische Anilin und Sodafabrik» * con cuya ayuda prosiguió sus experimentos a escala industrial, los que dió posteriormente por terminados en 1909 y de los que hizo un resumen completo que publicó con diagramas ilustrativos en 1910.

Solucionadas satisfactoriamente las dificultades técnico-industriales que hemos señalado, la «Badische» resolvió en 1912 la construcción en Oppau de la primera fábrica de amoniaco sintético a la que se dió una capacidad inicial de 35 000 toneladas anuales (expresadas en sulfato) con aumentos prospectivos hasta alcanzar 130 000 toneladas en 1915.

Mientras tanto el Dr. Haber continuaba con su antiguo colaborador le Rossignol sus experimentos para perfeccionar las soluciones ya alcanzadas, y con otros nuevos el Dr. Mittasch, las investigaciones sobre la acción catalítica de una gran variedad de substancias. El Dr. Karl Bosch fué el encargado de estudiar y resolver las dificultades concernientes a la fabricación de aparatos y a las instalaciones, siendo—según la expresión de Haber—el verdadero *creador* del actual plantel de Oppau cerca de Ludwigshafen.

En el curso de estos trabajos publicaron todavía Haber y le Rossignol en 1913 nuevas Notas técnicas que incluían el informe completo presentado a la «Badische» en 1909, y mayores precisiones industriales que las anteriores. Por fin, en vísperas de la guerra, a principios de Junio de 1914, el Dr. Haber hizo en Bonn, ante la asamblea anual general de la «Asociación de Químicos Alemanes» una

---

(*) Noticias detalladas sobre esta Empresa daremos en la 3.ª y 4.ª partes de este estudio.

Conferencia en la que anunció a sus colegas que habían quedado definitivamente vencidas las últimas dificultades que se oponían al completo éxito industrial y económico de su procedimiento.

Los divulgadores del procedimiento Haber.—El primer divulgador del nuevo procedimiento—después del autor y sus colaboradores—y el primero entre todos en describir con algún detalle sus características industriales y en entrar en sus aspectos económicos fué el químico norte americano Dr. Thomas H. Norton, antiguo estudiante en Alemania, un tiempo colaborador en laboratorios químicos de ese país, director industrial en Francia, profesor de química por 17 años (1883-1900) en la Universidad de Cincinnatti (Estado de Illinois) y Cónsul de Estados Unidos en Chemnitz (Sajonia) de 1909 a 1914. El Dr. Norton fué comisionado en 1911—en cumplimiento de una reciente resolución del Congreso de Estados Unidos (Marzo 4) que autorizaba al Ministerio de Comercio para hacer investigaciones sobre las condiciones industriales en el extranjero—para estudiar especialmente las industrias químicas. En cumplimiento de esta Comisión visitó los principales centros industriales de toda Europa y, a principios de 1912, remitió a su Gobierno una monografía titulada «Utilización del Azoe Atmosférico», que fué mandada publicar oficialmente en Abril del mismo año.

En esta obra, que continúa después de 5 años siendo el texto más completo sobre la materia de su título, Norton no sólo resumió de una manera tan concisa como completa la tecnología del procedimiento Haber, dando cifras inéditas, sino que entró en interesantes pormenores sobre los diversos procedimientos para producir hidrógeno barato.

Poco después de publicada la monografía de Norton, tuvo lugar en Washington y Nueva York (Septiembre de 1912) el VIII Congreso Internacional de Química Aplicada, en una de cuyas secciones el Dr. Bernsthsen, director de la «Badische» dió una conferencia sobre el Amoniaco sintético, que contiene una tan interesante como auténtica relación de los trabajos de Haber y sus colaboradores. Creemos suficiente mencionar aquí esta conferencia, por haber sido publicada en Chile una traducción in-extenso de su texto, según se indica en la bibliografía.

Las publicaciones que preceden son todas anteriores a la memoria más completa de Haber (1913). Después de esta fecha y aprovechándose de las informaciones contenidas en ella se han publicado en Inglaterra dos nuevas monografías. La primera de caracter técnico, publicada en Abril de 1914, tiene por autor John Knox, conferencista de Química Inorgánica en Aberdeen, y comprende la teoría de los diversos procedimientos de «Fijación del Azoe Atmosférico. La segunda debida al conocido tratadista de química industrial Geoffrey Martín, salió a luz en Julio de 1915; su materia es los «Compuestos Industriales del Azoe» y entra en detalles de fabricación y precios de costo.

Finalmente, se ha publicado sucesivamente en Alemania e Inglaterra (Septiembre de 1916) la 5ª edición del tratado clásico sobre el «Alquitrán y Amoniaco» del químico G. Lunge de Brunswick, que contiene detalles industriales y

concernientes a las patentes tomadas para la explotación del procedimiento Haber.

En Chile, si bien se han publicado en la prensa diaria y Revistas Técnicas varios artículos en que se hace referencia al procedimiento Haber, y en las «Circulares de la Asociación Salitrera» numerosas traducciones de Revistas europeas, (de las que se hallarán extractos en el Apéndice final), no tenemos conocimiento sino de dos exposiciones de alguna amplitud sobre este tema, debidas a autores nacionales, escritas casi simultáneamente: la una, en Valparaíso, por el Dr. Luis Mourgues y la otra en París, por el autor del presente trabajo. Las informaciones suministradas por el Dr. Mourgues, en forma de reportaje a *El Mercurio* (Junio 24, 1915) aunque conciernen casi exclusivamente al aspecto económico del procedimiento, eran dignas de mayor atención y divulgación de las que tuvieron, por su exactitud y el completo conocimiento de la cuestión que revelaban. Creemos, por estas razones, conveniente hacerlas reimprimir como Apéndice a la parte tercera de nuestro estudio, junto con uno del Sr. L. Nordenflycht que contiene noticias del mayor interés.

Nuestra monografía sobre «Industria del Amoniaco sintético», escrita en Junio de 1915, forma parte de la titulada «Industria y Comercio de substancias azoadas», publicada en Chile como Anexo al «Boletín» de Agosto de 1915 de la Asociación Salitrera. En el texto de ella se tratan sucesivamente las «materias primas», la «tecnología», las «instalaciones» y las «finanzas» de la nueva industria, y en 8 notas complementarias, de otros tantos puntos de especial importancia. Es satisfactorio para el autor poder declarar que, pasados dos años, durante los cuales han visto la luz nuevas monografías en que se han aprovechado datos más recientes, subsisten los nuestros en su integridad, según les es fácil a los lectores cerciorarse, por medio de la comparación con el presente trabajo.

París, Agosto 1.º de 1917.