



Síntese da amônia: breve histórico

Robson Fernandes de Farias

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cx. Postal 1524, 59078-970 Natal-RN, Brasil

Abstract A historical summary of the ammonia synthesis is presented.

Keywords: Ammonia, Haber-Bosch process, Chemistry history.

INTRODUÇÃO

Insumo fundamental para as indústrias de fertilizantes e explosivos, e um dos produtos químicos mais empregados no mundo, a amônia (NH_3) teve sua produção progressivamente aumentada (Fig. 1), desde o fim da segunda guerra mundial (atrelada, assim, em boa medida, à produção de alimentos em larga escala, globalmente, agricultura mecanizada, etc.).

Como outros insumos químicos de base (ácido sulfúrico, por exemplo), a produção anual de amônia também é um bom indicativo da pujança econômica de um país (Fig. 2).

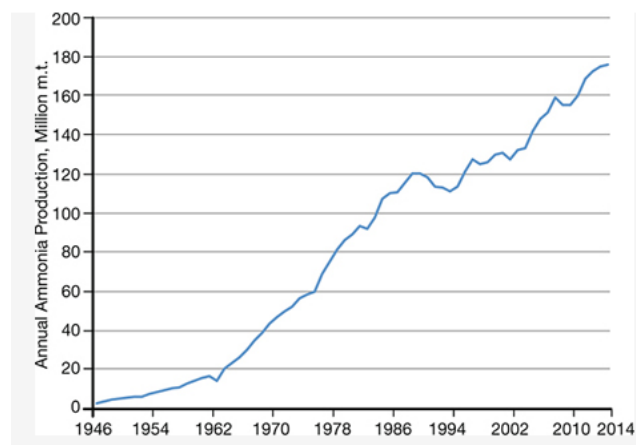


Fig. 1. Produção mundial de amônia, em milhões de toneladas, de 1946 a 2014 (fonte: <https://www.aiche.org/>).

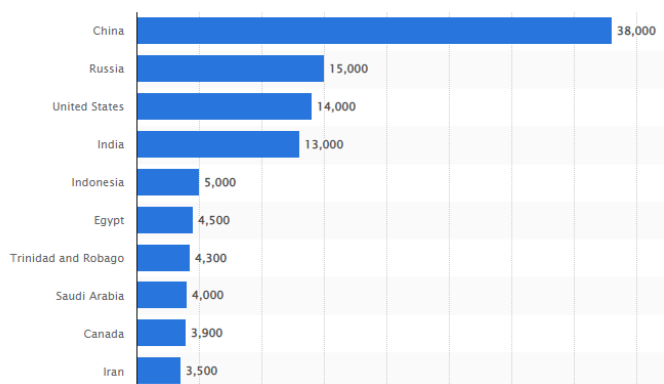


Fig. 2. Dez maiores produtores mundiais de amônia em 2020 (em 1.000 toneladas métricas).

(fonte: <https://www.statista.com/statistics/1266244/global-ammonia-production-by-country/>).

BREVE HISTÓRIA DA SÍNTESE DA AMÔNIA

Priestley (Joseph Priestley, 1733-1804) a isolou, em 1774. Berthollet (Claude Louis Berthollet, 1748-1822) estabeleceu sua composição química, em 1785.

Ao longo do tempo, foram empregados, como fonte de nitratos, insumos diversos, como estrume, guano¹, salitre do Chile (nitrato de sódio, NaNO₃).

Contudo, essas fontes naturais tinham, por óbvio, suas limitações, além do que, impedimentos ou dificuldades de ordem legal ou política, poderiam tornar-lhe difícil o acesso.

Na década de 1840, a maior parte do guano que chegava aos Estados Unidos vinha do Peru.

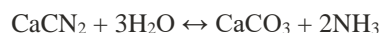
Em 1856, o chamado “Guano Islands Act”, nos Estados Unidos, promoveu a proteção para as reservas de guano descobertas no pacífico e no Caribe², sendo observada uma progressiva queda na conversão de guano em nitrogênio, entre 1860-1870 (12%) e 1910-1913 (2%).

Em 1901, desenvolveu-se um processo para fixação de nitrogênio: no “electric arc process” uma corrente elétrica era empregada para combinar o nitrogênio e o oxigênio presentes no ar, produzindo óxido nítrico (NO) e, a partir desse, ácido nítrico. A partir desse último, produziam-se, então, nitratos de sódio e cálcio.

¹Guano é um material orgânico produzido através das fezes de diferentes animais, como as aves, coelhos e morcegos. Ele é rico em nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo e potássio.

² Em verdade, “proteção” (ao guano) não é a melhor palavra, visto que o “Guano Islands Act” (48 U.S.C. cap.8 §§ 1411-1419) procurava, de fato, proteger interesses econômicos, permitindo a cidadãos dos Estados Unidos tomarem posse de

Em 1898, Adolph Frank (1834-1916), Fig. 3, e Nikodem Caro (1871-1935), Fig. 4, descobriram que o N₂ poderia ser fixado por carboneto de cálcio para formar cianamida de cálcio, a qual, por sua vez, poderia ser hidrolisada com água, produzindo amônia (processo cianamida, 1907):



Contudo, o processo cianamida tinha um ponto fraco: elevado consumo de energia (reduzir a quantidade de energia consumida passou a ser, por óbvio, uma meta no aperfeiçoamento do processo). Não obstante, o processo cianamida permitia a produção de amônia em quantidades industriais.

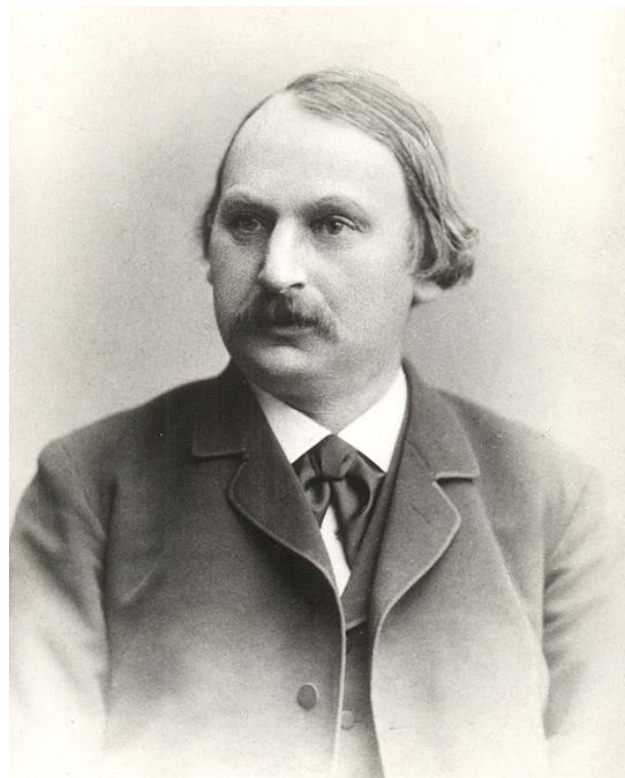


Fig. 3. Frank

ilhas contendo depósitos de guano: “Sempre que qualquer cidadão dos Estados Unidos descobrir um depósito de guano em qualquer ilha, rocha, ou recife, fora da jurisdição legal de qualquer outro governo, e não ocupadas por cidadãos de qualquer outro governo, e tomar posse pacífica dela, e ocupar a mesma, tal ilha, rocha, ou recife pode, com a discrição do Presidente, ser consideradas como pertencentes aos Estados Unidos”.



Fig. 4. Caro

Tendo em vista que 71% da nossa atmosfera é composta por nitrogênio (N_2) e que o hidrogênio (H_2) é um gás de obtenção relativamente fácil (sendo apenas uma questão de conveniência tecnológica e econômica escolher-se um método mais apropriado), não seria “natural” buscar-se uma maneira de obter amônia a partir de sus elementos constituintes? A resposta, evidentemente, é sim. Porém, como tornar viável (factível) uma tal rota de síntese?

No início do século 20, houve uma escassez de fertilizantes naturais ricos em nitrogênio (como o salitre do Chile). A essa altura, a termodinâmica química já estava avançada o bastante para permitir calcular-se sob quais condições a síntese da amônia, a partir de N_2 e H_2 , seria possível (seria espontânea, termodinamicamente falando).

Em 1909, Fritz Haber (1868-1934), Fig. 5, estabeleceu as condições sob as quais nitrogênio, N_2 (g), e hidrogênio, H_2 (g) formariam amônia: trabalhando com um aluno da Universidade de Karlsruhe, Haber sintetizou amônia em laboratório a partir de N_2 e H_2 .

Contudo, seria Walther Nernst (1864-1941), quem também desenvolveria um processo similar: passando-se uma mistura de N_2 e H_2 por um catalisador de ferro a $1.000^\circ C$ e 75 bar (1 bar = 0.986923 atmosfera) de pressão, produzia-se amônia. Nessas condições, Nernst produziu mais amônia do que Haber (que trabalhara sob pressão atmosférica).

Contudo, Nernst (Fig. 6) entendeu que seu processo não teria viabilidade técnica, visto operar, em escala industrial, com valores tão elevados de pressão, seria inviável (uma dificuldade, naquele momento, verdadeira, mas que seria tecnologicamente superada).

Haber e Nernst, paralelamente, exploraram, em escala de laboratório, a rota das altas pressões. Em 1906, conseguiu-se atingir uma concentração de 6% de amônia em um reator carregado com um catalisador de ósmio.



Fig. 5. Haber

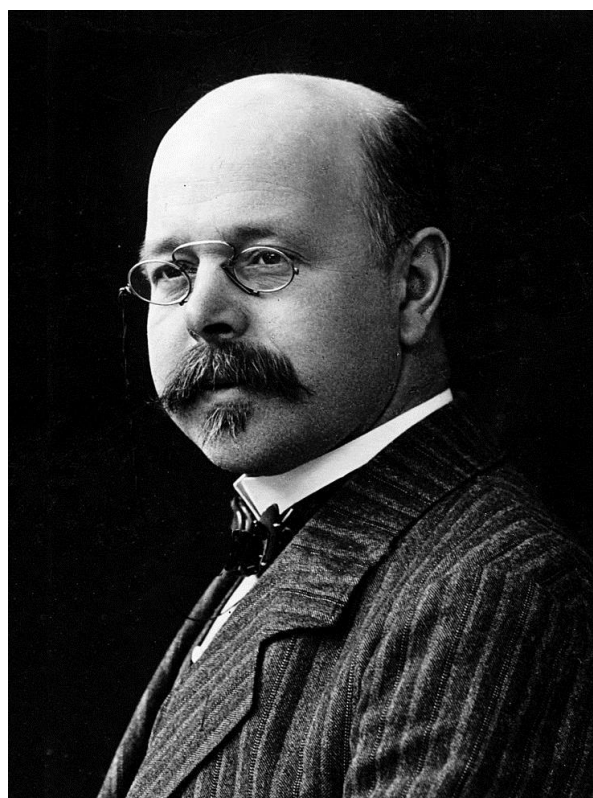


Fig. 6. Nernst

A fim de aumentar a quantidade de amônia produzida, Haber elaboraria um “sistema de reciclagem”, patenteando-o (em vez do rendimento simples em um

processo de passagem única, o rendimento era aumentado, em um sistema com reciclagem).

Por esse feito, Haber ganharia o Nobel de química de 1918: "pela síntese de amônia a partir de seus elementos"³: a) temperatura média (~ 500 °C); b) elevada pressão (~ 250 atmosferas, ~ 351kPa) e c) emprego de um catalisador (ferro poroso preparado pela redução da magnetita, Fe₃O₄; o ósmio é um catalisador mais eficiente para a reação, mas de custo proibitivo). À 25°C: N₂ (g) + 3H₂ (g) (calor, pressão, catalisador) = 2NH₃ (g); ΔH = -92,4 kJ mol⁻¹.

Via o processo Haber, produz-se amônia com rendimento de reação da ordem 10-20%.

A BASF, Badische Anilin & Soda Fabrik (Fábrica de Anilina e Soda de Baden) comprou as patentes de Haber e iniciou o desenvolvimento de um processo comercial.

Contudo, uma coisa é ter-se algo que "funciona" em escala de laboratório. Outra, é colocar-se o processo em escala industrial, etc. Essa tarefa coube a Carl Bosch (1874-1940).

Bosch (Fig. 7) também ganharia o Prêmio Nobel: em 1931, "em reconhecimento às suas contribuições para a invenção e desenvolvimento de métodos químicos de alta pressão"⁴. Seria também o fundador da famosa IG Farben, que chegou a ser a maior companhia química do mundo.

Depois de testar mais de 2.500 catalisadores diferentes, Carl Bosch, Alvin Mittasch e outros químicos da BASF, desenvolveram um catalisador de ferro para a produção de amônia (1910).

Naquele que viria a ser chamado processo Haber-Bosch, o hidrogênio necessário para a síntese de amônia era produzido pelo processo "água-gás" (invenção de Carl Bosch)⁵. O nitrogênio, por sua vez, era obtido por destilação de ar líquido, obtido, por sua vez, mediante resfriamento e compressão do ar.

Em 1913, a planta comercial da BASF para a síntese da amônia, operando na localidade alemã de Oppau, já produzia 30 toneladas/dia.

Longe de ter apenas interesse histórico, o processo Haber-Bosch permanece atual. Resumiu assim sua importância, em 2021⁶:

Devido ao seu uso essencial como fertilizante, a síntese de amônia a partir do nitrogênio e do hidrogênio é considerada um dos processos químicos mais importantes dos últimos 100 anos. Desde então, um enorme trabalho foi realizado para investigar e desenvolver catalisadores eficazes para esse processo. Embora a síntese catalítica de amônia tenha sido amplamente estudada no último século, muitos novos catalisadores ainda estão sendo desenvolvidos para reduzir a temperatura de operação e a pressão do processo e para melhorar a conversão de reagentes em

amônia. Novos catalisadores para o processo Haber-Bosch são a chave para alcançar a produção de amônia verde em um futuro previsível (...). (grifos nossos).

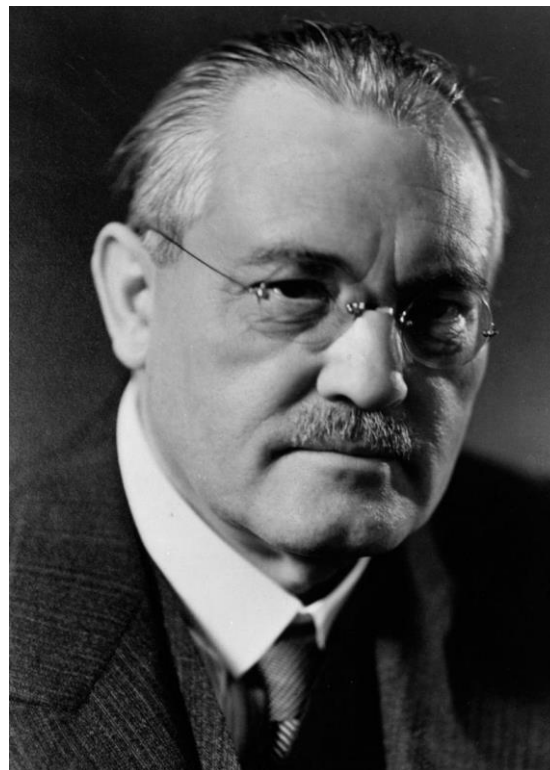


Fig. 7. Bosch

³ <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/>

⁴ <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/>

⁵ Hoje em dia, o hidrogênio é produzido reformando as frações de petróleo leve ou gás natural (metano, CH₄) pela adição de vapor.

⁶J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, *Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber-Bosch Process*, Adv. Energy Sustainability Res.2021, 2, 200004. DOI: 10.1002/aesr.202000043.