PROCESOS INDUSTRIALES
DE GRAN IMPORTANCIA SOCIAL Y ECONÓMICA

El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido clorhídrico (HCl_{ac}), son sustancias ácidas que se encuentran entre los 20 productos químicos sintéticos de mayor producción mundial (en toneladas/años). También entre ellos se encuentras sustancias básicas como el amoníaco (NH_3), la cal (CaO) o gases como el eteno (C_2H_4), propeno (CH_2=CH-CH_3), cloro (Cl_2)… Es importante reseñar que la mayoría de estos procesos se producen directa o indirectamente por procesos catalíticos. Se estima que los catalizadores representan cerca de la sexta parte del valor de todas las mercancías manufacturadas de los países industrializados.

Mucho de estos ácidos también tienen su producción en diversas plantas instaladas en Andalucía y sirven, asimismo, de abastecimiento a otras industrias. Cabe mencionar el **Polo Químico de Huelva** (considerado uno de los complejos industriales más importantes del país) con una quincena de empresas relacionadas con la química básica (Air Liquide, Atlantic Copper, Endesa, Cepsa Química, Fertiberia, Repsol YPF, Tioxide…) y las numerosas industrias (Cepsa, Acerinox…) establecidas en la **zona de la Bahía de Algeciras** (Cádiz), conocida también con el nombre de Campo de Gibraltar, dedicadas a la producción de productos básicos de química orgánica, fertilizantes, jabones, detergentes y productos de limpieza, así como la producción de gases industriales y de colorantes y pigmentos que consumen cantidades importantes de estos ácidos inorgánicos.

Polo químico de Huelva

Bahía de Algeciras

Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas de Huelva

https://aiqbe.es/

Asociación de Grandes Industrias del Campo de Gibraltar

https://agicg.es/

OBTENCIÓN DE AMONIACO A PARTIR DE N_2 Y H_2

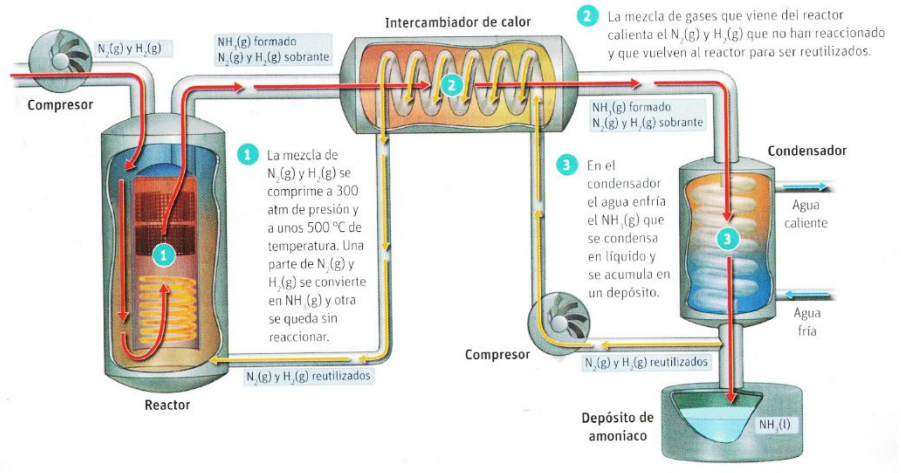
(TRES PREMIOS NOBEL)

Investigación básica y aplicada: dos caras de una misma moneda y, por tanto, indisociables.

Durante la Primera Guerra Mundial (1914-1918) la producción agrícola dependía del uso de abonos de origen natural (estiércol fundamentalmente), unos recursos próximos al agotamiento por la creciente demanda de alimentos impulsada por el incremento demográfico. Hitler ordenó entonces la fabricación de armas químicas para utilizarlas en la guerra, así como la búsqueda de una solución a los problemas de escasez de alimentos y hambruna global.

El descubrimiento genial de Haber-Bosch para la síntesis de amoniaco NH_3 a partir de N_2 e H_2 fue un catalizador formado por una mezcla de óxidos de hierro(2+) y hierro(3+), de aluminio (Al_2O_3) y de potasio (K_2O). La invención de este proceso fue totalmente alemana y patentada por ambos científicos en 1910.

1) El químico alemán Fritz **Haber** fue galardonado con el Premio Nobel de Química de **1918** por desarrollar la síntesis del amoníaco a escala de laboratorio. Haber, junto con Max Born, propuso el ciclo de Born-Haber como un método para evaluar la energía reticular de un sólido iónico (propiedad de los compuestos iónicos).
2) El ingeniero químico alemán Carl **Bosch** fue galardonado con el Premio Nobel de Química del año **1931** por llevar la producción de amoniaco a escala industrial en reactores de alta presión y altas temperaturas.
3) Los trabajos sobre fisicoquímica de superficies sólidas del físico alemán **Gerhard Ertl** (Premio Nobel de Química en **2007**) demostraron en los años ochenta que la velocidad del proceso está limitada por la disociación de la molécula de nitrógeno (N≡N) y, además, que su fuerte enlace se debilita en la superficie de hierro debido a la intervención de los átomos de potasio. Finalmente, los átomos de aluminio facilitan que el hierro continúe activo. Estos estudios han encontrado gran aplicación, por ejemplo en la industria de la automoción, donde se han optimizado los catalizadores para mejorar la composición de los gases de escape y limpiarlos de gases tóxicos o nocivos para la atmósfera.



Reacción: $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$	**catalizador: $FeO{\cdot}Fe_2O_3 + Al_2O_3{\cdot}K_2O$ (300 atm, 500 °C)**

Descripción. En un reactor catalítico tubular se introducen, a 300 atm y a unos 500 °C, los gases N_2 y H_2 para formar NH_3 gas. La mezcla de NH_3 y N_2 y H_2 sobrante se pasan un intercambiador de calor para reducir su temperatura. Finalmente, se reducen aún más la temperatura en un condensador para conseguir licuar el amoniaco gas sin condensar N_2 y H_2. La mezcla enfriada de reactivos sobrantes se recircula y se hace pasar de nuevo por el intercambiador para aumentar su temperatura y reacondicionarla para ser introducida de nuevo en el reactor catalítico. Actualmente se producen unos 150 millones de toneladas cada año. N_2 es recogido del aire y H_2 es obtenido por la reacción: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 2\ H_2$; el CO se hace pasar por un catalizador de platino que lo transforma a CO_2 que se condensa para separarlo del H_2.

Aplicaciones fundamentales:

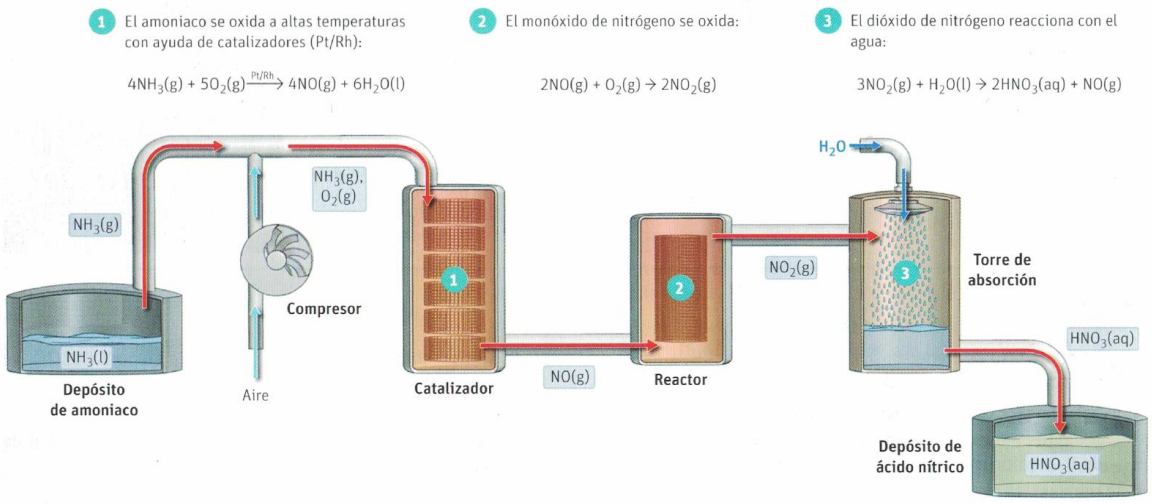
- Para la síntesis de fertilizantes como nitrato de amonio, sulfato de amonio, fosfatos o urea:
  a) $3\ NH_3 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$ b) $NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$
  c) $2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O$
- En productos de limpieza disuelto en agua (disoluciones de baja concentración de amoniaco gas en agua) y en productos de cosméticas (tintes…) $NH_3\ (g) + H_2O \rightarrow NH_3\ (ac)$
- En la industria alimentaria, NH_4HCO_3 (hidrogenocarbonato de amonio) se utiliza como levadura química-gasificante, pues al calentarse a unos 60 °C se descompone en agua, dióxido de carbono y amoniaco.

Esquema + Reacciones + Procedimiento + Aplicaciones

OBTENCIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO HNO_3 POR EL MÉTODO OSTWALD

(Químico alemán galardonado con el Premio Nobel de Química en 1902)

A escala industrial el ácido nítrico, HNO_3, es producido a partir de NH_3, O_2 (del aire) y agua como materias primas fundamentales según el proceso representado en el siguiente esquema:



Paso 1. Formación de NO. Reacción: 4 NH_3 + 5 O_2 → 4 NO + 6H_2O catalizada por platino/rodio a unos 800 °C

El amoníaco (procedente del proceso Haber-Bosch) y el oxígeno O_2 (del aire) se calientan y se introducen en un reactor catalítico (a unos 800 °C) que contiene partículas de platino/rodio para forma NO (óxido de nitrógeno).

Nota: con el coeficiente 4 se obtienen los demás.

Paso 2. Formación de NO_2. Reacción: NO + ½ O_2 → NO_2 no requiere de catalizador

La mezcla anterior se hace pasar por otro reactor donde se inyecta más oxígeno. El NO se oxida a NO_2.

Paso 3. Reacción con agua: 3 NO_2 + H_2O → 2 HNO_3 + NO

La mezcla anterior se hace pasar por una torre de absorción de agua para formar ácido nítrico y NO. El ácido nítrico cae en forma de gotitas líquidas formando una disolución con el agua de concentración determinada según la cantidad de agua en el proceso. Normalmente, en un paso posterior, se suele concentrar evaporando el agua y obtener así ácidos más concentrados. La riqueza máxima obtenida por este proceso es del 68 %. A partir de aquí la mezcla no se puede enriquecer más en el ácido porque ambos componentes (ácido-agua) alcanzan la misma volatilidad. Una mezcla con estas características recibe el nombre de azeótropo, donde el soluto y el disolvente se evaporan en las mismas proporciones.

Aplicaciones fundamentales:

- Para la síntesis de fertilizantes como nitrato de amonio: $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$
  Las sales de nitrato de amonio con el agua de lluvia de disuelven y proporciona a la planta el nitrógeno necesario.

- Para la síntesis derivados explosivos como el TNT (Trinitrotolueno), nitroglicerina, dinamita…

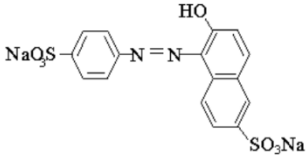
  $C_6H_5CH_3$ (tolueno) + 3 HNO_3 → TNT + 3 H_2O

  $CH_2OHCHOHCH_2OH$ + 3 HNO_3 → nitroglicerina + 3 H_2O

- En síntesis química para la producción de colorantes y derivados:

  1) $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_3$ (nitrobenceno) + H_2O 2) $C_6H_5NO_3 + H_2$ (Fe) → $C_6H_5NH_2$ (anilina)

  El benceno reacciona primero con HNO_3 para formar nitrobenceno (monosustituido) y después se reduce con H_2 y Fe como catalizador para dar anilina. La anilina es utilizada como material de partida para muchos colorantes azocompuestos Ar-N=N-Ar utilizados en la industria textil y alimentaria.

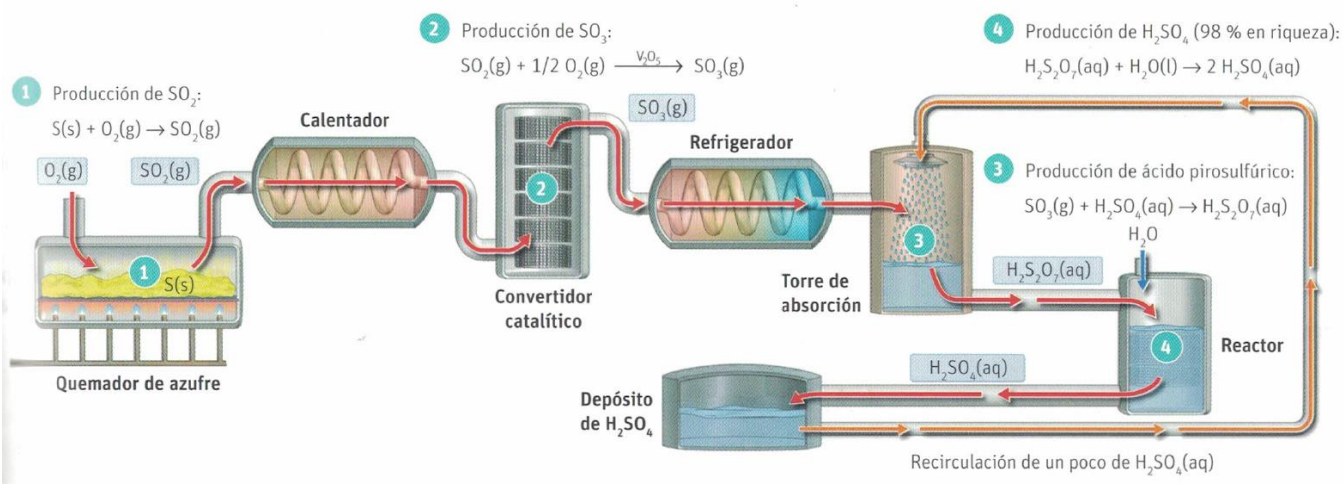


Amarillo crepúsculo (aditivo E110, del 100 al 199 son colorantes)

Esquema + Reacciones + Procedimiento + Aplicaciones

OBTENCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO H_2SO_4 POR EL MÉTODO DE CONTACTO

El ácido sulfúrico es una sustancia líquida extremadamente corrosiva. Es el compuesto de la industria química básica que más se produce en el mundo (más de 300 millones de toneladas al año) debido a sus amplias aplicaciones. Es por ello que se utiliza como uno de los medidores de la capacidad industrial de un país. Los mayores productores europeos son Alemania, España, Francia, Bélgica e Italia. En 2021, los principales exportadores de ácido sulfúrico fueron China ($316M), Corea del Sur ($149M), Canadá ($132M), Japón ($123M), y Alemania ($112M).



Paso 1. Obtención del gas SO_2. A partir de azufre o pirita (FeS_2) por tostación con oxigeno (del aire)

a) $S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$ **b)** $2\ FeS_2 + 5\ O_2 \rightarrow 2\ FeO + 4\ SO_2\ (g)$

El SO_2 producido se pasa por un calentador para aumentar su temperatura a unos 400 °C antes de entrar en el siguiente reactor.

Paso 2. Formación de SO_3. Reacción: $SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3$ proceso catalizado por V_2O_5

Es el paso clave sobre el que se sustenta toda la industria química del ácido sulfúrico. Se trata de un proceso catalítico heterogéneo promovido por V_2O_5 soportado sobre sílice (SiO_2). Su mecanismo exacto se desconoce aún, pues además se añaden otras especies para lograr una mayor eficacia. Los estudios sugieren la formación de las especies V^{5+} y V^{4+}.

1) $2\ V^{4+} + ½\ O^{2-} \rightarrow O^{2-} + 2\ V^{5+}$ 2) $SO_2 + 2\ V^{5+} + O^{2-} \rightarrow SO_3 + 2\ V^{4+}$

Paso 3. Torre de absorción: $SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot nSO_3$

El SO_3 del proceso anterior se enfría antes de entrar en la torre de absorción. Este gas se recoge sobre una disolución muy concentrada de ácido sulfúrico (obtenida por recirculación en el proceso final). El **H_2SO_4** es capaz de coordinarse a varias moléculas de SO_3. La reacción directa con agua no se hace porque sería extremadamente exotérmica.

Paso 4. Mezclador: $H_2SO_4 \cdot nSO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

En el mezclador se va adicionando poco a poco el agua para que reaccione con el SO_3 disuelto y se forme ácido sulfúrico. Normalmente la disolución final se concentra por evaporación de agua obteniéndose una riqueza máxima del 98 %. Se forma un azeótropo en estas condiciones, es decir, el ácido y el agua alcanzan el mismo grado de volatilidad y no se puede enriquecer más. Para obtener el ácido puro hay que recurrir a otros procedimientos más específicos.

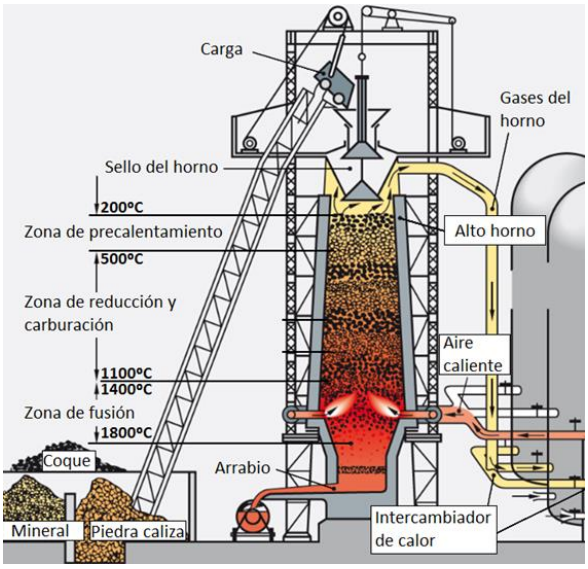
Aplicaciones fundamentales:

- Se utiliza en la industria del ácido nítrico para formar fertilizantes.
  $3\ NH_3 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$
- Se utiliza para la obtención industrial del ácido fosfórico y la formación de yeso como producto secundario.
  $Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 3\ H_2SO_4\ (ac) \rightarrow 2\ H_3PO_4\ (l) + 3\ CaSO_4\ (s)$ (yeso= sulfato de calcio)
- Es una alternativa para la síntesis de HCl a partir de la reacción: $2\ NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$
- Se utiliza en la industria metalúrgica para el tratamiento de superficies, en la industria del papel como sulfito de sodio (agente blanqueante), en la industria de los detergentes (alquilsulfato), en numerosos procesos de síntesis química (agente sulfonante: ácido alquilbencenosulfónico $C_6H_5\text{-}HSO_3$), como agente deshidratante (capaz de tener coordinada bastantes moléculas de agua en su esfera de coordinación), entre muchas otras aplicaciones.

Esquema + Reacciones + Procedimiento + Aplicaciones

METALURGIA DE ALTOS HORNOS A ALTAS TEMPERATURAS.

Industria que obtiene diversos metales M^0 (Fe, Zn, Ni…) a partir de óxidos metálicos M_xO_y (M^{n+}) por reducción con CO que pasa a CO_2 eliminando el oxígeno de los óxidos de partida. Siderurgia: industria específica que trata solo los minerales de hierro para producir Fe y sus aleaciones. Acerías: industria que recicla los aceros y la chatarra obteniendo de nuevo hierro.



Magnetita 75 % Fe	Hematita 70 % Fe	Limonita 60 % Fe	Siderita 50 % Fe
$Fe_3O_4 = FeO{\cdot}Fe_2O_3$	Fe_2O_3	$FeO{\cdot}\ OH$	$FeCO_3$

Proceso con hematita.	**Descripción** **generalizado:** $M_xO_y + C + O_2 \rightarrow M + CO_2$
1. $C + O_2 \rightarrow CO(g)$ 2. $C + O_2 \rightarrow CO_2(g)$	Por la parte superior se inyecta carbón (coque: forma amorfa del carbono), y por la parte inferior aire enriquecido con oxígeno. En la zona inferior (a altas temperatura) se favorece la formación de CO que es el agente reductor del proceso (más estable que el CO_2).
3. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2(g)$ 4. $C + CO_2 \rightarrow CO(g)$	La caliza $CaCO_3$ se introduce por dos motivos: a) se descompone a altas temperatura proporcionando CO_2 que por reacción con C dará lugar a más CO; b) el óxido de calcio retirará las impurezas en forma de silicatos, aluminatos, sulfatos… de calcio.
5. $Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2(g)$ 6. $Fe_3O_4 + CO \rightarrow FeO + CO_2(g)$ 7. $FeO + CO \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$ 8. $Fe(s) \rightarrow Fe(l)$ (1500 °C)	El óxido de hierro (Fe_2O_3) a medida que va descendiendo se van transformando, primero a magnetita (Fe_3O_4), segundo a FeO y, por último, a Fe sólido. En la zona baja del horno la temperatura oscila entre los 1500-1800 ºC alcanzando el punto de fusión del hierro que al ser muy denso se recoge por la parte inferior del horno en forma líquida.
9. $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ (escoria)	La sílice, y otros residuos (azufre, fósforo…) contenidos en el mineral de partida, reacciona con CaO para formar silicatos, dando lugar a una masa sólida que recibe el nombre de escoria, de menor densidad que el hierro, y que permite su eliminación por flotabilidad.
10. $Fe + C \rightarrow Fe_3C$ (arrabio) Los gases calientes O_2 y CO no reaccionado junto con el CO_2 formado se recogen en la parte superior del reactor para utilizarlos en un intercambiador calor y calentar el aire que se introduce inicialmente en el proceso.	El hierro fundido contiene también un pequeño porcentaje de carbono. Fundamentalmente se obtiene con una composición de 3:1 que recibe el nombre de hierro bruto o arrabio. Este hierro fundido es retirado del proceso y transportando para ser tratado. Si se quiere reducir el contenido de carbono se insufla más aire (O_2) para retirar el carbono en forma de CO o CO_2 y formar así aceros (Fe-C) con características específicas. Si se quiere producir aceros de alta resistencia se añaden cantidades de Mo, Cr, o Ni. Los que tienen un alto contenido en cromo constituyen los aceros inoxidables.
Aplicaciones: el hierro, los aceros y otras aleaciones derivadas se utilizan en la industria de la construcción, en la industria automovilística, en la fabricación de herramientas, materiales magnéticos y maquinaria industrial; las superaleaciones de Ni-Cr-Fe se utilizan en cámaras de combustión, toberas y en la industria aeroespacial.	

Esquema + Reacciones + Procedimiento + Aplicaciones