11
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

ADICION DE SUSTANCIAS A LOS COMBUSTIBLES O AL FUEGO PARA REDUCIR LOS HUMOS, DEPOSITOS INDESEABLES Y PARA FACILITAR LA ELIMINACION DE HOLLIN.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

GALICIA CEBALLOS JUAN CARLOS
MEDINA COLIN ENRIQUE
HERRERA VAZQUEZ JESUS GUADALUPE

U N A M
FES
ZARAGOZA

ASESOR:
ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS

MEXICO, D. F. 1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

TESIS

"ADICIÓN DE SUBSTANCIAS A LOS COMBUSTIBLES O AL FUEGO PARA REDUCIR LOS HUMOS, DEPOSITOS INDESEABLES Y PARA FACILITAR LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN."

ASESOR:

I.Q. BENJAMIN RAMOS GRANADOS.

ALUMNOS:

GALICIA CEBALLOS JUAN CARLOS

MEDINA COLÍN ENRIQUE

HERRERA VAZQUEZ JESUS GUADALUPE

1998

MIEMBROS QUE INTEGRAN EL H. JURADO DEL EXAMEN PROFESIONAL:

ADICION DE SUSTANCIAS A LOS COMBUSTIBLES O AL FUEGO PARA REDUCIR LOS HUMOS, DEPOSITOS INDESEABLES Y PARA FACILITAR LA ELIMINACION DE HOLLIN

Presidente:

Ing. Alejandro Rogel Ramirez

Vocal:

Ing. José Benjamín Rangel Granados

Secretario:

Ing. Esteban Minor Perez

Suplente:

Ing. Antonio Avalos Ramirez

Suplente:

Ing. Patricia Balbina Aguilar Garcia

A mis padres:

Alberto y Paz,
por su apoyo y paciencia
para alcanzar mis metas.

A la Universidad:

Por darme las Herramientas
para enfrentar la vida.

A mi esposa María Isabel:

Por su paciencia y por enfrentar
unidos la vida.

A Benjamín:

Por sus consejos y por
guiar nuestros pasos.

A mi padre...

Mi mejor amigo

A Norma:

El amor y compañera de mi vida.

RESUMEN

Como punto de partida para el desarrollo del presente trabajo en el capítulo I se justifico la importancia que tiene el uso de aditivos en combustibles industriales, tomando en cuenta el factor técnico asi como también el ecologico, en el capítulo II se plasman los resultados de una extensa investigación acerca de los combustibles de mayor uso en el sector industrial, posteriormente se definieron contaminantes propios de los combustibles asi como también los producidos al llevarse a cabo la reacción de combustión de los mismos. En el capítulo cuatro se estudiaron los principales aditivos de los cuales se tiene conocimiento y se realizó una comparación entre ellos (tomando en cuenta costos y efectividad) se eligieron tres y como paso siguiente se realizó el estudio de la cinética de reacción del proceso de combustión de los combustibles identificados como de mayor uso en el sector industrial, sin la presencia de aditivo y en presencia de éstos con el fin de verificar que realmente fueran factibles de ser utilizados. En el capítulo final se tomo en cuenta el factor económico del uso de los aditivos que aunado a algunos otros factores y gracias a algunas experiencias prácticas de una industria refresquera la cual en sus equipos de generación de vapor utiliza aditivos, dieron la pauta para la elaboración de un ejemplo integrador de los conceptos que a lo largo del trabajo se fueron abordando y cuyos resultados fueron determinantes para la conclusión del mismo.

INDICE

PP.

RESUMEN.

CAPITULO I. Impacto del uso de aditivos en los combustibles idustriales.

1.1. Impacto técnico 5

1.2. Impacto en beneficio al medio ambiente 6

1.2.1. La contaminación atmosférica 7

CAPITULO I Los combustibles.

2.1. Generalidades 11

2.2. Naturaleza y variedades 14

2.2.1. Combustibles sólidos 14

2.2.2. Combustibles líquidos 18

2.2.3. Combustibles gaseosos 22

2.3. Clasificación de los combustibles Líquidos, Solidos y gaseosos de mayor uso en el sector industrial.

Introducción 24

2.3.1. Coke 28

2.3.2. Combustóleo 30

2.3.3. Diesel 35

2.3.4. Gasolina 38

2.3.5. Gas natural 42

CAPITULO III Identificación de contaminantes propios y producidos al llevar a cabo la reacción de combustión.

Introducción 48

3.1. Dióxido de Azufre (SO_2) 54

3.2. Oxidos de Carbono (CO_2) 55

3.3. Oxidos de Nitrógeno (NO_x) 56

3.4. Plomo 57

CAPITULO IV Clasificación de las substancias a adicionar a los combustibles.

4.1. Los aditivos de uso industrial 59

4.2. Clasificación de los aditivos 61

4.2.1. Clasificación de los aditivos según su uso 61

Aditivos clase I 62

Aditivos clase II 63

Aditivos clase III 63

4.2.2. Clasificación de los aditivos por su composición 64

4.3. Elección del aditivo mas adecuado 75

CAPITULO V Propiedades Fisicas y Químicas de los aditivos

Introducción 79

5.1. Oxido de Aluminio 81

5.2. Oxido de calcio 82

5.3. Oxido de Magnesio 83

CAPITULO VI Cinética de reacción presente en el proceso de combustión antes y después de adicionar los aditivos.

6.1. Cinética de reacción en C. sólidos sin aditivo 85

6.2. Cinética de reacción en C. líquidos sin aditivo 95

6.3. Cinética de reacción en C. líquidos sin aditivo 108

6.4. Cinética de reacción en C. gaseosos sin aditivo 121

Gráficas de la cinética de reacción usando aditivos 130

6.5. Analisis del estudio de la cinética de reacción 130

6.5.1. Comportamiento del carbono 130

6.5.2. Comportamiento del Azufre 130

6.5.3. Comportamiento del Nitrógeno 131

6.5.4. Comportamiento del Hidrógeno 132

CAPITULO VII Técnicas de adición de aditivos.

Introducción 134

7.1. Equipos generadores de vapor 134

7.2. Equipo de combustión en generadores de vapor 136

7.3. Adición de los aditivos directamente en el tanque de almacenamiento de combustible 137

7.4. Adición de aditivos en el quemador de el generador de vapor 137

7.5. Adición de aditivos directamente sobre el generador de vapor 138

CAPITULO VIII Estimación del costo en la generación de energía con la adición de aditivo.

Introducción 140

8.1. Componentes de un generador de vapor 141

8.2. Generadores tipo paquete 141

8.2.1. Generador tipo paquete de tubos de humo 142

8.2.2. Generador de vapor acuotubular de paquete 144

8.2.3. Generador de paquete para quemar carbón. 144

8.2.4. Generador de paquete del Instituto del carbón 146

8.3. Ventajas y desventajas de los generadores tipo paquete 148

8.4. Generadores de vapor para centrales termoeléctricas 149

8.4.1. Generador de vapor Unidad State-Line 152

8.4.2. Generador de vapor unidad Philo 6 155

8.4.3. Generador de vapor Eddystone-1 158

8.5. Operación económica de los sistemas de energía 160

8.6. Características de costo de Combustible-Generación 160

8.7. Ejemplo Integrador demostrativo de la eficacia de los aditivos 163

8.8. Conclusiones al ejemplo 166

Conclusiones y recomendaciones. 167

Apendice I

Apendice II

Bibliografía

CAPITULO I

IMPACTO DEL USO DE ADITIVOS EN LOS COMBUSTIBLES INDUSTRIALES.

INTRODUCCION

El manejo de aditivos dentro de las industrias (hablando particularmente de equipos de combustión) es muy importante en la actualidad y se ha venido dando desde la misma revolución industrial, aunque su finalidad ha tomado diferentes objetivos conforme avanza el tiempo.

Hoy se han unido dos principios fundamentales para hacer de un aditivo un producto indispensable en toda industria que lleva a cabo procesos de combustión, los cuales son:

+Impacto técnico que ofrezca al equipo.
+El beneficio que brinde al medio ambiente

La utilización de combustibles líquidos y sólidos implica la emisión a la atmósfera de los siguientes tipos de contaminantes:

- sólidos sin quemar (hollines y sus aglomerados).
- líquidos sin quemar (alquitranes, aceite combustible).
- gases sin quemar (principalmente óxido de carbono).
- compuestos del azufre (anhídrido sulfuroso y sulfúrico, ácido sulfúrico en los gases de la combustión a baja temperatura).
- óxidos de nitrógeno.
- cenizas volantes.

La combustión de aceites minerales puede ir acompañada, a

veces, de una emisión de aglomerados, que vuelven a caer en torno a las chimeneas, designados generalmente como pavesas; éstos están constituidos por diversos tipos de partículas; hollín, polvos de sustancias carbonosas, cenizas, etc., mantenidos juntos por un aglomerante.

El combustóleo es parte de las últimas fracciones de destilación de petróleo, por lo que en realidad no es más que un residuo expendido con todas sus impurezas, puesto que no recibe ningún proceso de refinado. Sin embargo, por tener un poder calorífico superior al que posee el carbón y otros combustibles, y además por tener un precio sumamente bajo es el combustible utilizado generalmente en grandes instalaciones de generación de vapor, así como en otras de diversas índole.

Todas las impurezas encontradas en los combustibles usados industrialmente (generalmente combustóleo) provocan una serie de inconvenientes. Los efectos de las impurezas pueden ser disminuidas en gran parte, o anuladas completamente en otros, utilizando los denominados "aditivos" que se mezclan en muy bajas proporciones con el combustible produciendo efectos satisfactorios.

La aditivación tiene por objeto modificar las características físicas de los combustibles elevando su punto de fusión y diluyendo las substancias corrosivas hasta que disminuyan su agresividad. Además forma una capa que aísla la superficie del metal del depósito de la corrosión e incrementa su friabilidad (acción química).

Con el uso de aditivos es posible obtener uno o más de los efectos que se indican a continuación:

1) Disminución de los depósitos en los recipientes de almacenaje.
2) Facilitar la atomización mediante disminución de la viscosidad, y/o mediante la disminución de la tensión superficial.
3) Catalizar la combustión, por tanto, disminuir las partes no quemadas (hollines).
4) Actuar sobre los óxidos de azufre neutralizando el anhídrido sulfúrico; inhibir la oxidación de los anhídridos sulfuroso y sulfúrico; disminuir simultáneamente los contenidos de SO_2 y SO_3.
5) Desarrollar una acción antidepósito en la cámara de combustión o sobre las superficies de cambio, junto con una acción anticorrosiva.
6) Evitar la aglomeración de pequeñas partículas de hollín, por tanto, la formación de pavesas con eventual emisión de hollines neutros.
7) Aumentar el rendimiento térmico de la instalación, como consecuencia de la disminución de los restos no quemados y de la consiguiente limpieza de las superficies de cambio.

Durante los últimos veinte años han sido estudiados un gran número de aditivos, se llevan registradas muchas patentes que amparan formulaciones particulares y se han publicado reportes que

pregonan su eficiencia para solucionar los problemas de corrosión, ensuciamiento y emisiones que se presentan en los equipos generadores de vapor.

El empleo de aditivos para la combustión es todavía objeto de estudio; se han probado sustancias en estado líquido y en estado sólido, mezclando las primeras directamente con el combustible cuando éste es líquido, e inyectando las segundas en la cámara de combustión, simultáneamente con el aire del proceso. No obstante tal profusión, el interés de los investigadores se ha centrado en la utilización de compuestos simples, que pueden ser disponibles a mucho menor costo.

1.1. IMPACTO TECNICO.

Al usar un aditivo en equipo de combustión, se estará dando un tratamiento tanto a la flama (eliminando hollín, que tanto daña al equipo, como al medio ambiente; generando compuestos no tan peligrosos como los que se generarían si antes de salir a la atmósfera no reaccionara con algún compuesto que disminuya el efecto nocivo de éstos; elevando la eficiencia de la caldera al controlar el proceso de combustión; etc), como al equipo generador de vapor.

Por otro lado cabe mencionar, que al utilizar un aditivo apropiado para el proceso se presenta la ventaja, de poder utilizar un combustible de la más baja calidad, y por lo tanto, un ahorro en el precio de éste (esto cuando se consumen grandes cantidades de energético); por otra parte al trabajar en estas

circunstancias se ha comprobado que los períodos de tiempo entre mantenimiento y mantenimiento se han espaciado hasta por 4 ó 5 meses, cuando antes que se trabajaba con un combustible de " buena calidad " y poco o nada de aditivo se llegaban a presentar paros de los equipos (por piezas dañas por corrosión, exceso de hollín, material incrustado, etc.) cada 1 o 2 meses dependiendo de la actividad del generador.

Con sólo unos cuantos de los anteriores antecedentes se puede afirmar que en realidad el uso de aditivos en la industria es de gran ayuda y no deberían pasar desapercibidos en las industrias Mexicanas, por algo las empresas de vanguardia son los principales consumidores de estos productos.

En capitulos posteriores se abundara en aspectos que por el momento solo fueron abordados superficialmente.

12. IMPACTO EN BENEFICIO AL MEDIO AMBIENTE.

Debido a que en la actualidad la conservación del medio ambiente es un factor primordial y urgente de ser tomado en cuenta, es necesario en este espacio, referirse a la ayuda que pueden brindar los aditivos en la disminución de sustancias o gases y partículas que embician el medio ambiente.

El impacto que esta teniendo la excesiva contaminación del ambiente actualmente se esta reflejando en las alteraciones que se han hecho evidentes como por ejemplo: cambios de clima, elevación de la temperatura en la atmosfera terrestre y diversos daños a la salud.

Aunque las naciones han tomado medidas para combatir estos

problemas como lo que se dio en la reunión en Rio de Janeiro en junio de 1992, donde 50 gobiernos formaron un acuerdo para el cambio climático, en el cual estas naciones acordaron estabilizar y disminuir las emisiones de CO_2; en realidad no es suficiente medida para lograr resultados óptimos, ya que en base a investigaciones de la NASA se deben reducir las emisiones que generan el carbono y el petróleo a niveles mayores de un 70%.

En términos generales la contaminación del medio ambiente se puede clasificar hoy en dia en tres grandes grupos:

- Contaminación de la atmosfera.
- Contaminación de la tierra.
- Contaminación de las aguas marinas.

Debido al perfil que presenta el presente trabajo, el enfoque al que se da mayor importancia es la contaminación atmosférica, ya que comunmente los residuos y gases generados en todos los procesos de combustión son descargados directamente a la atmosfera por chimeneas y escapes de las industrias, en donde los vientos se encargan de dispersarlos hacia parte llegando a veces a recorrer varios kilometros.

1.2.1. LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.

Las impurezas en el aire pueden ser de origen natural, por ejemplo el humo el polvo o cenizas de las erupciones volcanicas, etc, pero la mayor contaminación es causada por las actividades del hombre, especialmente por las emanaciones de las grandes y pequeñas industrias, originadas de los procesos de combustión

aunada a la falta de algún proceso para tratar los gases de combustión de los cuales se hace mención, asi como también de los automoviles y aviones y algunos otros.

La contaminación resulta de un equilibrio entre dos tipos de fenomenos; la producción y acumulación de contaminantes y la dispersión y difusión a cargo de los vientos y su elevación por diferencia de temperaturas entre masas de aire. Por otro lado la diversidad de industrias existentes en el mundo, su concentración en grandes complejos y regiones, la expansión geográfica de las mismas, son hechos que permiten explicar la dimensión de dicha contaminación atmosférica por las industrias.

Actualmente se tienen estadísticas de que el hombre en sólo un siglo a consumido la energía acumulada en miles de años (actualmente se utiliza el 37% de la energía mundial), por lo que en la actualidad cada año se emiten a la atmosfera 6 mil toneladas de productos de carbono y de esta cantidad el 50% es dioxido de carbono que en su mayor proporción es emitido a la atmosfera y más grave aún es que el 90% de óxido de azufre generado durante los procesos de combustión es depositado en la atmosfera.

En la actualidad se tienen tres tipos de contaminantes que son los más comunes y frecuentes y que a continuación se presentan: gases inorgánicos como los óxidos de azufre, monoxido de carbono y óxidos de nitrógeno; los gases y humos orgánicos de los hidrocarburos; las partículas sólidas o líquidas de materiales como plomo, sodio, potasio, floruros, cloros, sulfatos, etc.

Los contaminantes emitidos como se observa, son en su mayoría tóxicos y dificiles de eliminar por lo que es necesario tratar de prevenir o disminuir la formación de estos compuestos ya sea

durante o después del proceso de combustión, espacio en donde entra en acción la adición de compuestos llamados aditivos.

Reafirmando lo anterior, se sabe que entre las industrias que más contaminan la atmósfera estan las fundidoras de hierro y productos de acero, las de la rama quimica y petroquimica, refinerias de petróleo, las fabricas de cemento, las termoeléctricas que queman combustoleo y carbón (carboeléctricas) y algunas otras, en donde se llevan a cabo procesos de combustión en equipos de proceso como son las calderas y generadores de vapor, equipos que en algunas de estas industrias se hacen indispensables.

De todo lo anterior toma importancia el estudio de la eficiencia del uso de aditivos en combustibles industriales para eliminar o por lo menos disminuir los problemas que trae consigo los procesos de combustión, estudio que en capitulos posteriores será desarrollado.

CAPITULO II

COMBUSTIBLES.

2.1 GENERALIDADES: BREVE HISTORIA DE LOS COMBUSTIBLES.

2.2. TIPOS DE COMBUSTIBLES: clasificacion de los combustibles para ser utilizados (refinados o preparados):

a).- combustibles solidos.

b).- combustibles liquidos.

c).- combustibles gaseosos.

2.3 CLASIFICACION DE LOS COMBUSTIBLES SOLIDOS, LIQUIDOS Y GASEOSOS DE MAYOR USO EN EL SECTOR INDUSTRIAL.

2.1 GENERALIDADES.

Se le llama combustibles a todas las materias capaces de entrar en reacción con el oxígeno, produciendo temperaturas elevadas.

Los combustibles más importantes son los derivados del carbón, petróleo y gas combustible. En éstos, la energía potencial se encuentra en forma de carbono que se quema, por lo general con el oxígeno del aire, para poner en libertad la energía.

Se estima que en 1850 el carbón, el petróleo y el gas suministraban el 5% de la energía mundial, y los músculos de los seres humanos y de los animales el 94%. En la actualidad el carbón, el petróleo, el gas y las fuentes nucleares aportan, aproximadamente el 94% ; la energía hidráulica suministra cerca del 1%, y los músculos de los seres humanos y animales el restante 5%.

De la cantidad total de carbón, petróleo y gas que se ha quemado para beneficio de los seres humanos hasta la fecha, fue quemado menos del 10% en todos los años que antecedierón a 1900, el 90% restante ha sido consumido en este siglo (REF 1).

A continuación se dará una breve historia de los combustibles antes mencionados.

Se sabe que el coque era un artículo comercial entre los chinos hace más de 2000 años y que, en la Edad Media, se empleaba con propósitos domésticos.

El carbón constituye la mayor reserva mundial de materia prima concentrada, de la que pueden extraerse y producirse compuestos químicos, y es también una fuente económica de calor y

de energía empleada para procesos.

La primera vez que se registró el uso del gas combustible, fue alrededor del año 900 d. de C., cuando los chinos transportarón gas natural a través de tuberías de bambú y aprovecharon el gas para el alumbrado. La primera producción de gas apartir de carbón tuvo lugar por 1665, en Inglaterra, y su primer empleo, en 1792, fue con propósitos de iluminación. No pasó mucho tiempo para que las compañías gaseras se organizarán y la industrialización del gas se convirtiera en un negocio. Los descubrimientos del gas de agua o gas azul, y del gas pobre, fueron pasos esenciales en el desarrollo de la industria del gas.

La existencia del petróleo es conocida desde los tiempos bíblicos. La mayor parte de las teorías referidas al origen del petróleo sostienen que cualquier materia orgánica se puede convertir en petróleo en condiciones favorables. Hay también acuerdo general en que el petróleo se formó con materia orgánica cerca de la orilla del mar y en depósitos marinos deficientes en oxígeno y bajo presión, y tras el paso del tiempo se obtuvo finalmente este producto.

El pozo de petróleo crudo de Drake, terminado en 1859, mostró al mundo la existencia de reservas subterráneas extensas de material que entonces se empleaba principalmente como fuente de queroseno para lámparas de alumbrado. La gasolina inútil en esos tiempos se tenía que remolcar hasta alta mar y ser quemada como un desperdicio molesto, gradualmente se volvió el mayor producto con una demanda que excedía la disponibilidad. Mejoras en la calidad, así como el valor antidetonante, también era necesario. La cantidad disponible se aumentó convirtiendo las fracciones menos

deseables en gasolina, primero por desintegración térmica, y luego por procesos de desintegración catalítica. Se mejoró la calidad de la gasolina mediante la desintegración, el descubrimiento de las propiedades antidetonantes del tetraetilo de plomo, la polimerización, la alquilación, aromatización, etc.

El petróleo, producto de los cambios naturales en materia orgánica a través de miles de años, se ha acumulado debajo de la superficie de la tierra en cantidades increíbles y ha sido descubierto y utilizado para satisfacer nuestras variadas necesidades de combustible.

2.2. TIPOS DE COMBUSTIBLES

Los combustibles pueden dividirse en tres clases naturales, combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

2.2.1 COMBUSTIBLES SOLIDOS.

MADERA.

El principal componente no inflamable de la madera es el agua como ya se mencionó. Los árboles recién cortados contienen entre 25 y 50 % de agua. La madera secada al aire contiene entre 10 y 15 %. La proporción de cenizas es muy baja, generalmente de 0.6 %. Las variaciones en las proporciones de los componentes orgánicos determinan las diferencias observadas en los poderes caloríficos de las maderas. El poder calorífico de la celulosa pura es de 4150 cal/g, la resina y la cera de madera se aproximan a 9450 cal/g.

CARACTERISTICAS DE LA COMBUSTION DE LA MADERA.

1.- Entra en ignición fácilmente.
2.- No se quema bien en trozos grandes debido a la formación de capas de cenizas.
3.- Produce una llama larga, no humeante, cuando se quema con exceso de aire.
4.- El aserrín arde fácilmente.

TURBA

De la combustión de la turba se obtienen generalmente un 3 % de cenizas, el poder calorífico va de 4000 a 5000 cal/g.

HUMEDAD: Turba húmeda más del 95 % de agua.

Turba seca 25 % de agua.

CARACTERISTICAS DE LA COMBUSTION DE LA TURBA:

1.- Su bajo poder calorífico y elevada proporción de humedad reducen la temperatura y rendimiento del horno.

2.- Su bajo peso específico (0,32 Kg/dm^3) reduce la capacidad del horno y hace aumentar su capacidad de almacenamiento.

3.- Su naturaleza frágil es causa de apreciables pérdidas en la manipulación.

LIGNITOS.

Los lignitos tienen importancia industrial como combustibles.

Análisis inmediato:

- tal como sale de la mina, varia de 20 a 57 %.
- secado al aire, oscila entre 12 y 20 %.
- Cenizas (secas) varían desde aprox. 3 a más de 30 %.

El lignito como combustible pulverizado. El lignito según sale de la mina se pulveriza en molinos, a través de los cuales pasa aire precalentado. La mezcla caliente pasa directamente al horno.

CARBON.

La composición del carbón se da en general de dos modos distintos, el análisis aproximado y el final, expresados en porcentaje de peso. El análisis aproximado es la determinación por

métodos preescritos de la humedad, la materia volátil, el carbono fijo y la cenizas:

a) La materia volátil.- Es la porción del carbón que, cuando se calienta en ausencia de aire, en condiciones preescritas, se libera en la forma de gases y vapores.

b) El carbono fijo.- Es el residuo que queda después de que se retira la materia volátil y se calcula restando de 100 los porcentajes de humedad, materia volátil y cenizas de análisis aproximado.

c) Las cenizas.- Son los residuos inorgánicos que permanecen después de que se quema el carbón en condiciones especificadas.

El análisis final es la determinación por métodos preescritos de los contenidos de cenizas, carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno (por diferencia) y azufre.

El carbón, tal como sale de la mina, llamado carbón de bocamina varía de tamaño desde polvo fino a grandes piedras, y contiene muchas impurezas en forma de material inorgánico existente en la veta de carbón, o introducido desde el techo o el suelo durante las operaciones de minería. Todo carbón destinado a la combustión requiere una clasificación de calidades y tamaños comprendidos dentro de límites bien definidos.

EL AZUFRE EN EL CARBON. Los esfuerzos para reducir la contaminación atmosférica atrajeron una atención considerable hacia el contenido de azufre en el carbón, puesto que la combustión da como

resultado la descarga a la atmósfera de óxidos de azufre. El azufre se presenta en el carbón en tres formas: como piritas (FeS_2), como azufre orgánico, que es parte de las sustancias del carbón y como azufre en sulfatos. El azufre en sulfatos comprende, cuando mucho, unas cuantas centésimas de cada por ciento del carbón. El azufre orgánico puede llegar de 20 a 80% del azufre total.

COQUE.

Coque es el material infusible, sólido y celular que queda después de la carbonización del carbón, alquitrán, residuos de petróleo y varios otros materiales carbonóceos. La variedad del coque, aparte del carbón, se identifican, en general, agregándole una palabra para indicar su origen, por ejemplo, coque de petróleo, para indicar el proceso mediante el cual se fabrica un coque, se utiliza también un adjetivo, por ejemplo, coque de corcho.

COQUE DE ALTA TEMPERATURA.

Este tipo es el de uso más común, cerca del 20% del carbón bituminoso total que se consume se utiliza para producir coque de alta temperatura con fines de aplicación metalúrgica. Cerca del 98% de este tipo de coque se hace en hornos de recuperación del tipo de ranura y el resto en panales y otros tipos de hornos. Los altos hornos utilizan cerca del 90% de la producción y el resto va a fundidoras y plantas de gas, además de utilizarse para la calefacción residencial.

COQUE DE TEMPERATURA BAJA Y MEDIA.

Estos tipos de coque no se producen en grandes cantidades, no obstante se ha despertado recientemente el interés por la carbonización a baja temperatura como fuente tanto de alimentación para refinerías de petróleo con el fin de suplementar la producción de gasolina, como de carbón leña para:

1) Generación de energía eléctrica con menos emisión de azufre a la atmósfera.
2) Tratamiento de aguas negras.
3) Mejoramiento de calidad del coque obtenido mediante la coquización débil de carbones.

222 COMBUSTIBLES LIQUIDOS.

Los combustibles líquidos pueden dividirse en dos clases principales, basadas en su utilización, a saber:

1.- Aceites ligeros o esencias.- Adecuados para empleo en motores de combustión interna a chorro. De entre éstos, solamente los productos más volátiles y más limpios, gasolina o esencia (natural o sintética), benzol y alcohol, son adecuados para el motor de encendido por chispa. Las siguientes fracciones superiores del petróleo, aceite de esquistos y aceite sintético, generalmente incluidos en la clase de aceites conocidos como parafina, queroseno o nafta, son adecuadas para turbinas a chorro. El resto de las fracciones más ligeras de la destilación del petróleo, aceite de esquistos y aceite sintético, son adecuados para motores

Diesel. Son adecuados también para combustión en pequeños hornos.

2.- Aceites pesados.- Adecuados principal o exclusivamente para combustión en hornos. Estos comprenden las fracciones más pesadas de los petróleos naturales, o petróleo craqueados, de los cuales se han separado por destilación las fracciones más valiosas de combustibles de motores y de aceite lubricante, así como el betún, junto con los productos más pesados y menos valiosos de la destilación de carbón, o de aceites sintéticos. En otras palabras, un aceite de hornos es un producto de petróleo pesado, natural o sintético, para el que no puede encontrarse ningún empleo más valioso.

GASOLINA.

La gasolina es combustible obtenido de la destilación del petróleo, de hecho este producto es de los productos más volátiles obtenidos de la destilación del petróleo.

Tanto la gasolina como los aceites lubricantes contienen impurezas. Asi, la gasolina y los aceites combustibles no deben contener azufre, puesto que éste se oxida en la combustión a SO_2, que determina la corrosión de las máquinas de combustión o de las instalaciones de calefacción.

En un recipiente con agitador, que contiene lejía de sosa, se liberan las gasolinas de todas las impurezas ácidas, en especial de las combinaciones sulfuradas. Después de separar la lejía de la gasolina en un decantador, esta última pasa a otro recipiente con dispositivo de agitación, lleno de ácido sulfúrico, en el que se separan sobre todo las resinas y las substancias resinificables

por polimerización, oxidación o disolución. Se concluye este proceso, después de separar la gasolina del ácido, con una cuidadosa neutralización y una filtración y, finalmente, con una última destilación de la cual es obtenida como principales productos Gasolina de aviación, Gasolina para automóviles, Petróleo y Aceite diesel, los cuales posteriormente y por separado son sometidos a otros procesos de purificación más rigurosos mediante los cuales se les dan las características necesarias para su mejor combustión y aprovechamiento.

QUEROSENOS.

Los querosenos son productos de destilación del petróleo con campo de temperaturas de ebullición comprendido entre 150 y 300°C (302 a 372°F). Están comprendidos entre las fracciones de gasolina y gasoléo. La utilización de querosenos como combustibles comprende los cuatro grupos principales siguientes:

1.- Aceites de combustión para la iluminación y la calefacción. El queroseno para este fin se compone principalmente de hidrocarburos de tipo parafínico y debe arder con una llama limpia y blanca. Puede obtenerse por destilación directa de crudos de tipo parafínico o por medio de extracción de destilados procedentes de crudos de base mixta.

2.- Querosenos industriales para energía; aceites vaporizadores para tractores. Estos son aceites de baja volatilidad, de alto punto de inflamación, con un destilado mínimo de 40% a 200°C y destinados como combustibles para tractores no sujetos a derechos

de aduana.

3.- Combustibles de turbina de gas; queroseno de turbina de aviación (motores de propulsión a chorro). Los querosenos, o aceites próximamente relacionados con éstos, son los combustibles más adecuados para turbinas de aviación.

4.- Combustibles para estatoreactores (propulsores a chorro sin compresor). Los querosenos son combustibles adecuados debido a la baja presión de vapor a grandes altitudes y la elevada capacidad térmica por unidad de volumen.

COMBUSTIBLES DIESEL. GASOLEOS (GAS-OILS).

Los gasóleos son destilados de petróleo que hierven en el campo de temperaturas de 400 a 700°F. Pueden dividirse en las siguientes clases, basadas en sus aplicaciones:

1.- ACEITES DIESEL. Los aceites Diesel de alta velocidad contienen menores proporciones de azufre y (virtualmente) no contienen cenizas.

2.-GASOLEO. Las aplicaciones directas como combustibles incluyen hornos domésticos, de oficinas y pequeños hornos industriales. Las aplicaciones indirectas incluyen la fabricación de gas de agua carburado, y de otros gases obtenidos del aceite por reacción con vapor de agua en presencia de catalizadores o refractarios.

COMBUSTOLEOS (FUEL-OILS).

Los combustóleos basados en el petróleo comprenden cierto número de productos obtenidos por los procedimientos de destilación y reformación. Pueden ser productos de destilación directa obtenidos por la destilación atmosférica y por vacio, o mezclas de éstos con fracciones de aceites residuales obtenidas por procedimientos de reformación. La viscosidad es el factor principal que determina el equipo de atomización empleado para la combustión de estos aceites. La viscosidad baja es una propiedad inherente de la fracciones ligeras. La viscosidad elevada de los aceites residuales puede reducirse por mezcla con productos menos viscosos.

2.2.3 COMBUSTIBLES GASEOSOS.

Los combustibles gaseosos de valor industrial comprenden los hidrocarburos gaseosos naturales, los gases fabricados exclusivamente para empleo como combustibles y los gases obtenidos como subproductos de ciertas industrias. La siguiente clasificación de combustibles gaseosos incluye todos los tipos de importancia industrial.

1. GAS NATURAL.

Asociado con yacimientos de petróleo, con capas de carbón o con la descomposición de materia orgánica residual.

2. GASES MANUFACTURADOS.

a) De la madera:

Por destilación o carbonización: gas de madera.

b) De la turba:

Por destilación o carbonización: gas de turba.

c) De la hulla:

Por carbonización: gas de hulla.

Por gasificación (en aire, en aire-vapor y en oxígeno).

d) Del petróleo y esquistos:

Por craking: gas de refinería.

Por hidrogenación: gas de aceite.

Por reacción del gas de agua: gas de aceite.

Por oxidación parcial: gas de aceite.

e) De los carburos

Con agua: acetileno.

3. GASES EMBOTELLADOS.

Los gases embotellados son los gases licuados de petróleo propano y butano. Estos gases se licúan a la temperatura ambiente normal (21°C) a presiones de 125 lb-fin^2 y 30 lb-fin^2, respectivamente, y se venden en botellas o camiones-cisterna en forma líquida aproximadamente a estas presiones. El propano líquido se vende principalmente para uso industrial, debido a su mayor presión, y el butano para uso doméstico. Su origen es apartir del gas natural de los pozos de petróleo y gases de refinería.

2.3. CLASIFICACION DE LOS COMBUSTIBLES SOLIDOS, LIQUIDOS Y GASEOSOS DE MAYOR USO EN EL SECTOR INDUSTRIAL.

INTRODUCCION.

El análisis de los balances nacionales de energía muestran la enorme dependencia que se tiene en las fuentes no renovables, especialmente en los hidrocarburos como fuentes primarias de energía.

Las principales fuentes de energía son: los hidrocarburos, esto es, el gas natural y el petróleo crudo proveniente de los pozos petróleros, que aportan más del 90% de la oferta energética nacional, la energía hidraúlica, cuya participación es declinante, aporta en la actualidad poco más del 2%, cuando llego a representar en los años de la década de 1960 más del 10% del balance nacional, la leña, también declinante en términos relativos, el carbón aporta el 1.7 %, el bagazo de caña contribuye con el 1.2 %, y la geoenergía, que no sólo obstante sólo aporta el 0.6 %, su participación es creciente. De esta oferta son renovables la hidroelectricidad, geotermia, bagazo de caña y la leña, y representan en conjunto unicamente el 8.2 % de la oferta total.

Para poder detectar cuales son los combustibles de mayor uso industrial y asi poder seguir el estudio de solamente estos combustibles se hará uso de algunos datos estadísticos. Realizados

en la zona metropolitana de la ciudad de México en donde se pienza se encuentran algunas industrias reprentativas del total de industrias presentes en toda la Republica Mexicana, y asi poder generalizar para todas las industrias mexicanas del país.

TABLA 2.1

COMBUSTIBLES USADOS ACTUALMENTE

Tipos de combustibles	Uso
→ Gas natural	**Industrial**
→ Gas licuado	**Industrial**, doméstico
Gasolina	Automotriz
→ Combustóleo	**Industrial**
Turbosina	Aviación
Kerosina	Doméstico
Diesel	Doméstico, transporte
→ Combustóleo esp.	**Industrial**

Fuente SEMIP y estimaciones INAINE A.C. 1994.

TABLA 2.2

ESTRUCTURA DEL CONSUMO ENERGETICO POR SECTORES ZMCM
(PORCENTAJES)

comb.	Transporte	Termo electricos	Industria	Servicios	Otros	Total
Gasolina	35.7	----	-----	----	---	35.7
Diesel	8.8	----	5.2	0.4	---	13.9
Combustóleo	----	8.8	1.5	0.8	---	10.2
Gas LP	----	----	----	0.8	0.9	9.9
Gas Nat.	----	5.6	13.9	----	0.5	20.0
Electri-cidad	0.5	----	4.7	1.8	3.2	10.2
Total	44.5	13.9	25.8	3.1	12.8	100.0

Fuente SEMIP y estimaciones INAINE A.C. 1989.

TABLA 2.3

MEXICO. CONSUMO FINAL DE ENERGIA SECTOR INDUSTRIAL(%)

Ano	Combustibles sólidos	Petróleos	Gas	Electricidad
1970	18.2	29.2	44.9	9.5
1987	13.5	29.8	43.87	13.7
1994	5.8	28.8	41.80	23.6

Como puede observarse los combustibles más utilizados industrialmente son los que a continuación se hacen referencia presentandolos sin orden de importancia.

Cabe hacer mención que el objeto de presentar las especificaciones de los combustibles, como se vera en su momento, tiene la finalidad de poder hacer evidentes los principales componentes sean beneficiosos o no, que contienen los combustibles antes de ser sometidos al proceso de combustión, para que asi posteriormente se pueden determinar los productos de combustión indeseables que se esperan obtener de la reacción, con la finalidad de buscar la mejor alternativa de eliminarlos o disminuir su agresividad.

2.3.1. COQUE

El coque es un combustible fino, pero resulta costoso para empleo industrial, excepto en la operación de altos hornos, en donde funciona como reactivo químico y como combustible, además puede ser utilizado también como combustible para calderas.

La coquización del carbón de piedra se conoce desde hace ya más de 200 años. No todos los carbones son buenos para coquizarlos. Por una parte deben contener componentes volátiles y, por otra, deben reblandecerce, sin aumentar de volumen en la desgasificación. Los mejores carbónes para la coquización son la hullas grasas (hullas de coke).

La coquización se lleva a cabo en cámaras que se agrupan en baterias, en las que cada una es lamida por el fuego por sus dos lados. Cuando una carga se ha desgasificado por completo, se expulsan las tortas de coque de la cámara e inmediatamente se les apaga con agua, con lo que el coque queda listo para uso.

A continuación se darán las principales especificaciones del coque, realizadas mediante un análisis típico.

TABLA 2.4. *ESPECIFICACIONES COKE.*

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Densidad aparente, g/cc	0.903
Humedad, %	1.070
Azufre total, %	5.700
Materia Volátil, %	5.340
Cenizas, %	0.378
Poder Calorifico, kcal/kg	7465
Analisis Granulométrico	
Retenido en malla 8	13.20
Retenido en malla 50	7.700
Retenido en malla 60	8.800
Retenido en malla 80	24.70
Retenido en malla 100	11.30
Retenido en malla 200	30.00
Fondo	3.700

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1993)

APLICACIONES:

Combustible sólido para calderas

MANEJO:

A granel en camión de redilas.

Como se puede observar de la tabla anterior el principal problema de este combustible es la presencia de una alta concentración de azufre (5.7 % en peso), es de este hecho que no

sea muy utilizado industrialmente, aunado a que su poder calorífico es menor en compararación al que poseen otros combustibles como se observara posteriormente y otro factor en su contra podría ser la necesidad de adaptarlo a los procesos de combustión existentes actualmente.

2.3.2. COMBUSTOLEO

El único combustible líquido importante empleado para la generación de energía y de uso en la industria pesada es el combustóleo. Es la fracción del petróleo crudo que no puede ser convertida por medio de refinación y en forma económica, en productos de alto precio. Esta compuesto por una mezcla de residuos líquidos de los procesos de desintegración y de fracciones con un punto de ebullición adecuado, que se obtienen de la desintegracióndel petróleo crudo. Los combustóleos se clasifican según sus propiedades (p. ej., punto de inflamación, porcentaje de agua y desedimento, residuos de carbón, cenizas, temperaturas de destilación y viscosidad). Estas propiedades se determinan mediante pruebas normalizadas y desarrolladas bajo los auspicios de ASTM[84] (American Society for Testing and Material), (ASTM[84] ver pagina 40).

Es de la buena relación que se encuentra entre el precio Vs poder calorífico que el combustoleo sea uno de los combustibles preferentemente utilizados en la industria en sacrificio de otros factores como lo es el ecológico que no deja de ser importante.

TABLA 2.5

ESPECIFICACIONES COMBUSTOLEO LIGERO

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico a 20/4 °C	0.981
Temperatura de Inflamación	89. °C
Viscosidad S.F. a 50 °C seg	191.0
Carbón Conradson, % peso	13.00
Azufre total, % peso	3.020
Cenizas, % peso	0.080
Agua y Sedimentos, % vol	0.200
Poder Calorifico Neto, kcal/kg	10400

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1998)

TABLA 2.6

ESPECIFICACIONES COMBUSTOLEO INTERMEDIO

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico a 20/4 °C	0.984
Temperatura de Inflamación	128 °C
Viscosidad S.F. a 50 °C seg	74.00
Carbón Conradson, % peso	7.000
Azufre total, % peso	2.300
Cenizas, % peso	0.020
Agua y Sedimentos, % vol	0.200

TABLA 2.7

ESPECIFICACIONES COMBUSTOLEO PESADO

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico a 20/4 °C	0.982
Temperatura de Inflamación	103 °C
Viscosidad S.F. a 50 °C seg	510.0
Carbón Conradson, % peso	12.40
Azufre total, % peso	3.300
Cenizas, % peso	0.320
Agua y Sedimentos, % vol	0.110
Poder Calorifico Neto, kcal/kg	10400

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1993)

MANEJO DE LOS COMBUSTOLEOS: Autotanques, carrotanques y tuberia.

TABLA 2.8

VALORES ESTADISTICOS DE LAS PROPIEDADES BASICAS

DE LOS COMBUSTOLEOS MEXICANOS

	PROMEDIO
Agua por destilación % peso	0.67 ± 0.74
Densidad g/cm^3	0.983 ± 0.007
T Inflamación °C	95 ± 12
Viscosidad SSP(50°C)	450 ± 135
Poder calorífico Kcal/kg	10130 ± 190
Carbono % peso	84.9 ± 1.1
Hidrógeno % peso	10.9 ± 0.7
Nitrógeno % peso	0.41 ± 0.10
Azufre % peso	3.4 ± 0.4
Cenizas % peso	0.05 ± 0.01
Asfaltenos % peso	13.2 ± 2.2

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1990)

(ASTM)[21]. Las características de vaporización de hidrocarburos y algunas mezclas de compuestos orgánicos, son determinados por una destilación simple intermitente en donde ocurre un mínimo fraccionamiento, a esta destilación se llama ASTM o tipo Engler.

Se observara que el poder calorífico de este combustible es relativamente alto si se compara al que ofrecen otros, como por ejemplo el coke, sin que la concentración de azufre represente también un punto en su contra, dado que como se dijo en su momento este combustible es una de las últimas fracciones de la destilación del petroleo, que trae consigo algunas impurezas significativas.

Para el caso de los combustoleos que se analizaron se observa que las cantidades de azufre son considererablemente altas, encontrandose valores que van de porcentajes de 2.3% a 3.4%, cantidades de azufre que durante el proceso de combustión traen consigo la necesaria formación de óxidos de azufre tan perjudiciales para los equipos de combustión como para el ambiente, es de este hecho que se justifique la utilización de aditivos para evitar la formación de este producto de combustión, no solo con fines técnicos sino también ecológicos.

Es de todo lo anterior que se considera importante realizar un estudio más afondo de la manera en que la utilización de los aditivos ayudaría a la solución de los problemas que contrae consigo la combustión del combustoleo, estudio que en su momento será presentado.

2.3.3. DIESEL

Entre los destilados intermedios se encuentra entre otros, el diesel. Estos destilados se utilizan principalmente como combustibles para camiones pesados, ferrocarriles, pequeñas embarcaciones comerciales, plantas generadoras de energía eléctrica de emergencia y para demandas máximas, equipos agrícolas, y donde se necesite diesel para producir potencia.

Las dudas sobre su efecto en el medio ambiente ha reducido el empleo de aditivos que muchas veces producen mejoras considerables al añadir muy pequeñas cantidades.

Los motores diesel no golpetean de la misma manera que los de gasolina, pero se utiliza un número de cetanos para medir la calidad del combustible y se utilizan alquilnitratos para mejorarlos.

Las siguientes tablas muestran las propiedades físicas del diesel distribuido por Petróleos Mexicanos.

TABLA 2.9

DIESEL

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color ASTM	2.00
peso Especifico a 20/4 °C	0.85
Temp. de Inflamación, °C	77.00
Temp. de Congelación, °C	6.00
Viscosidad S.U.S. a 37.8 °C	38.00
Azufre Total, % en peso	1.00
Indice de Cetano	52.00
Carbón Ramsbotton, % en peso	0.10
Agua y Sedimento, % vol	0.05
Destilación	
Temp. inicial ebullición, °C	185.00
10% destila a, °C	225.00
50% destila a, °C	287.00
90% destila a, °C	344.00
Temp. final de ebullición, °C	371.00
Poder Calorifico neto, Kcal/Kg.	10,680

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1990)

APLICACIONES.

Combustible automotriz e industrial.

TABLA 2.10

DIESEL ESPECIAL

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color ASTM	0.50
Peso Especifico a 20/4 °C	0.82
Temp. de Inflamación, °C	74.00
Temp. de Congelación, °C	3.00
Viscosidad S.U.S. a 37.8 °C	38.00
Temp. de Anilina, °C	66.00
Azufre Total, % en peso	0.40
Corrosión, 3 h. a 50°C	Std. 1-A
Indice de Cetano	52.00
Carbón Ramsbottom, % en peso	0.09
Agua y Sedimento, % vol.	Trazas
Destilación a 760 mm. Hg.	
Temp. inicial ebullición, °C	189.00
50% destila a, °C	260.00
90% destila a, °C	315.00
Temp. final ebullición, °C	350.00
Poder Calorifico neto, Kcal/Kg.	10,680

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1990)

APLICACIONES.

Combustible para autotransportes, turbinas y locomotoras.

2.3.4. GASOLINA

La gasolina para motor de automóvil, o bien para avión, es el producto más importante dentro de los destilados ligeros. Alrededor del 45% del crudo procesado se utiliza para gasolina. Cuando la relación de compresión de un motor es relativamente alta, el combustible puede detonar en el cilindro causando ruidos (golpeteo), perdida de potencia y finalmente daños a la maquina. Algunas sustancias como el tetraetilo y el tetrametilo de plomo se pueden añadir a la gasolina en muy pequeñas cantidades para elevar mucho el número de octano. Debido a las dudas sobre la seguridad del plomo en el medio ambiente, estos útiles aditivos ahora se están suprimiendo o limitando. Se puede lograr una combustión más limpia añadiendo detergentes al sistema de admisión.

La gasolina para avión se vende generalmente en dos tipos, de 100 octanos y de 80 octanos, con mayor demanda para el de 100 octanos. Se conocen algunos compuestos o mezclas que tienen su número de octano superior a 100, o se combinan como si tuvieran números por arriba de 100, así que el gasavión es una mezcla de gasolina craqueada catalíticamente, alquilato de alta calidad y tetraetilo de plomo.

La cantidad de azufre que se puede permitir en la gasolina con fines de seguridad es debatible, pero el azufre es siempre indeseable. Concentraciones hasta el 0.2% no causan corrosión importante, pero los reglamentos suelen limitar el azufre a más o menos el 0.1%. La eficacia del tetraetilo de plomo se reduce rápidamente con la presencia de azufre o compuestos del mismo.

A continuación se darán las principales especificaciones de las gasolinas que se venden en México.

TABLA 2.11 *ESPECIFICACIONES GASOLINA EXTRA S/P*

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color	Amarillo
Peso especifico a 20/4°C	0.729
Indice de octano, F.-1	91.4
Presión de vapor Reid, Lb.	7.4
Periodo de inducción, min.	300
Azufre, % en peso.	0.15
Goma perforada, mg/100ml.	0.9
Destilación	
Temp. inicial de ebullición, °C.	46
El 10% destila a, °C	61
El 50% destila a, °C	102
El 90% destila a, °C	171
Temp. final de ebull, °C	207

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1993)

APLICACIONES:

Gasolina para vehiculos de motor y especificamente para los que cuentan con convertidor

MANEJO:

Autotanques y carrotanques.

TABLA 2.12 *ESPECIFICACIONES GASOLINA NOVA.*

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color	Azul
Peso especifico a 20/4°C	0.726
Azufre, % en peso	0.09
Indice de octano F-1	82.7
Presión de vapor Reid, Lb.	8.5
Corrosión 3 hr. a 50°C	Std. 1-Aq
Goma perforada, mg/100ml.	0.9
Contenido de tetraetilo de plomo, ml/gal.	2.19
Periodo de inducción, min.	>300
Destilación	
Temp. inic. de ebull., °C	41
El 10% destila a, °C	81
El 50% destila a, °C	110
El 90% destila a, °C	175
Temp. final de ebull., °C	210

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1992)

APLICACIONES:

Gasolina para vehiculos sin convertidor catalitico.

MANEJO:

Autotanques y carrotanques.

TABLA 2.13 *ESPECIFICACIONES GASOLINA INCOLORA*

CARACERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color Sbolt	+30
Peso especifico a 20/4 C	0.707
Presión de vapor Reid, Lb.	6.2
Azufre total, % en peso	0.017
Corrosión 3 hr a 50 C	Std 1-A
Prueba octor	Negativa.
Destilación	
Temp. lic. de ebullic., °C	43
El 10% destila a, ° C	56
EL 50% destila a, ° C	96
El 90% destila a, ° C	128
Temp. fnal de ebull., °C	164

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1998)

APLICACIONES:

Solvente de usos varios y desmanchador.

MANEJO:

Autotanques, carrotanques y tambores de 200 lt.

2.3.5. GAS NATURAL

El gas natural no sólo predomina entre los combustibles, sino que se ha covertido en materia prima muy importante para varías síntesis. En general, la industria del gas natural ha evolucionado considerablemente a pasos grandes.

Existe gas natural en grandes cantidades asociadas con los pozos de petróleo o en los depósitos de gas no asociados con el petróleo.

Todos los países en que se encuentra gas natural, o a los que puede llevarse éste, hallan fácil empleo para este combustible limpio y valioso, que ha revitalizado la industria en algunos países.

Las compañías químicas más grandes han instalado plantas cerca o precisamente en los campos de gas para abastecer los procesos químicos con el gas natural más barato posible.

El gas natural fue descubierto en Estados Unidos a principios del siglo XVII, y aunque fue conocido en otras partes durante siglos, durante algún tiempo se desperdicio, pero hoy es un importante combustible y materia prima para los productos petroquímicos.

Algunos productos del gas natural y éste en particular, muestran las siguientes propiedades que a continuación se mencionan en las tablas correspondientes:

TABLA 2.14

GAS NATURAL

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico (aire = 1000)	0,60
Composición	
Metano, % mol	92.00
Etano, % mol	6.30
Propano, % mol	1.40
C4 y más pesados, % mol.	
Acidos sulfhidrico, p.p.m.	35.00
Peso molecular calculado	17.00
Poder Calorífico neto, Kcal/m^3	8,540

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1993)

TABLA 2.15

Gas natural	Gas amargo	Gas refinado
COMPONENTE	% Vol	% Vol
Metano	89.94	94.5
Etano	7.43	5.2
Propano	0.58	0.3
Isobutano	0.084	0.0
N-butano	0.060	0.0
Iso-pentano	0.020	0.0
Dioxido de c.	0.070	0.0
Nitrógeno	1.440	0.0
Acido Sulfhidrico	7.000	0.0

Fuente: PEMEX (El gas amargo es tal como se extrae de los pozos)

TABLA 2.16

GAS LICUADO DE BAJA PRESION

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico a 15.6/15.6 °C	0.57
Azufre Total, p.p.m.	90.00
Presión de vapor, psi	69.00
Corrosión 1 hr. a 37.8 °C	Std. No.1-A
Vaporización;	
Temp. inicial ebullición, °C	-9.00
95% destila a, °C	1.00
Residuo, % vol.	Nada
Poder Calorifico neto, Kcal/Kg.	11,000

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1998)

APLICACIONES.

Combustible de uso doméstico.

MANEJO.

Autotanques, tubería y cilindros.

TABLA 2.17

GAS LICUADO DE ALTA PRESION

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Peso Especifico a 15.6/15.6 °C	0.54
Azufre Total, p.p.m.	12.00
Presión de vapor, psi	150.00
Corrosión, 1 hr a 37.8 °C	Std. 1-A
Vaporización:	
Temp. inicial de ebullición, °C	-26.40
95% destila a, °C	-10.10
Residuo	Nada
Poder Calorifico neto, Kcal/Kg.	11,000

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1990)

APLICACIONES.

Combustible de uso doméstico.

MANEJO:

Autotanques, y tubería.

TABLA 2.18

GASNAFTA

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO
Color Saybolt	+26.00
Peso Específico a 20/4 °C	0.76
Temp. de Inflamación, °C	38.00
Indice Kauri Butanol	36.00
Azufre Total, %	0.02
Prueba Doctor	Negativa
Número de Bromo, cgBr/gr	1.10
Destilación:	
Temp. Inicial Ebullición, °C	142.00
10% destila a, °C	146.00
50% destila a, °C	151.00
90% destila a, °C	160.00
Temp. Final Ebullición, °C	187.00

FUENTE: MEMORIA DE LABORES DE PEMEX (1992)

APLICACIONES.

Solvente para pinturas y diversos usos industriales.

Al respecto del gas natural cabe mencionar que posiblemente debería ser el combustible de mayor uso en las industrias dada su pureza y bondades caloríficas, pero un factor que talvez no ayuda a esto es el costo del gas natural que se considera de los más altos que hay para cualquier combustible.

CAPITULO III

IDENTIFICACION DE CONTAMINANTES PROPIOS Y PRODUCIDOS AL LLEVAR A CABO LA REACCION DE COMBUSTION.

3.1. CONTAMINANTES PROPIOS DE LOS COMBUSTIBLES.

3.2. CONTAMINANTES PRODUCIDOS POR LA REACCION DE COMBUSTION:

1) SO_x

2) CO_x

3) NO_x

4) Pb

3.I. CONTAMINANTES PROPIOS DE LOS COMBUSTIBLES.

En la década de los 50's se acentuaba el problema de las grandes concentraciones urbanas e industriales, alimentadas por las migraciones de las poblaciones rurales, cuyos sufridos habitantes comienzan a concentrarse alrededor de los núcleos industriales, con todas las necesidades vitales energéticas inevitablemente necesarias.

El uso de combustibles trae consigo dos principales problemas a saber, el primero la presencia de impurezas propias de dichos combustibles como pueden ser los lodos en suspensión en el caso de combustibles líquidos llamese combustóleo, de los cuales podemos comentar que los compuestos que más inconvenientes presentan son las parafinas o asfaltos residuales y el agua, tendiendo tanto unos como otros a separarse del combustóleo atascando los tubos, los precalentadores, etc., disminuyendo con ello notablemente el rendimiento de la combustión.

La presencia de parafinas, asfaltos y agua, hace que aumente continuamente la cantidad de lodos y barros en los tanques de almacenaje, por lo que es preciso detener los quemadores cuando aquellos sobrepasan ciertos límites.

Los problemas que se derivan de la existencia de agua y parafinas en el combustóleo es innumerable, de los cuales se mencionarán algunos:

-Obtrucción de tuberías.
-Irregularidad en la llama.
-Formación de hollín.

-Necesarias y frecuentes limpiezas mecánicas.

-Pérdida de combustible (lodos que el usuario paga como combustible).

3.2. CONTAMINANTES PRODUCIDOS POR LA REACCION DE COMBUSTION:

En lo que se refiere a los incovenientes que presentan los productos indeseables obtenidos de la combustión (SO_2, SO_3, NO_x) podemos enlistar las siguientes:

-Formación de H_2SO_4 que ataca las partes metálicas.

-Contribución de los humos obtenidos al problema de la contaminación ambiental.

-Formación de compuestos de azufre, que actúan como aglutinantes de las cenizas.

Para poder aseverar o identificar cuales son los principales productos indeseables obtenidos de la combustión de los principales combustibles usados industrialmente se hará referencia a los siguientes datos obtenidos de un monitoreo hecho a diferentes empresas que en alguna parte de su proceso hacen uso de algun tipo de combustible, dicho monitoreo fue efectuado por personal del IMP con asesoramiento de la Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología, SEDUE (hoy SEDESOL), este monitoreo consistió en el análisis de gases de salida del proceso de combustión.

TABLA 3.1

INDUSTRIAS MONITORIADAS

INDUSTRIA	RAZON SOCIAL	COMBUSTIBLE
1	UNION CARBIDE MEXICANA, S. A. DE C.V.	COMBUSTOLEO
2	ANYL MEXICANA, S.A. DE C.V.	GAS NATURAL
3	LICONSA	COMBUSTOLEO
4	HIDROGENADORA NACIONAL, S.A. DE C.V.	GAS NATURAL
5	MEX PAR, S.A. DE C.V.	GAS NATURAL
6	LAVAMEX, S.A DE C.V.	COMBUSTOLEO
7	STANHOME DE MEXICO, S.A. DE C.V.	DIESEL
8	HOSPITAL MOCEL	DIESEL
9	AVON COSMETICS, S.A. DE C.V.	DIESEL

TABLA 3.2

ANALISIS DE GASES DE COMBUSTION

INDUSTRIA	%SO_2	%O_2	%CO	%N_2
1	6.97	6.00	3.40	83.63
2	9.27	2.20	0.77	87.77
3	7.07	6.00	2.50	84.43
4	7.70	3.73	1.70	86.87
5	8.97	2.17	1.67	87.20
6	7.30	5.87	3.10	83.73
7	11.07	3.87	0.20	84.87
8	2.33	12.60	0.30	84.77
9	8.63	8.87	0.00	82.70

Ahora, se expondrán algunas cifras cuantificadas por la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, SEDUE (hoy SEDESOL), y otras instituciones en cuanto a las estimaciones de las toneladas totales que cada año se emiten a la atmósfera por las diferentes fuentes y de los diferentes contaminantes, que se muestran en la tabla siguiente:

TABLA 3.3

MATRIZ DE EMISIONES DE CONTAMINANTES Y FUENTES

(Miles de toneladas)

Fuentes	NO_x	HC	SO_2	CO	Pb	PST	Total
C.F.E							
Valle MeX	38.17	0.00	84.02	26.25	0.00	56.70	205.1
PEMEX	8.52	23.47	10.80	3.59	0.00	7.07	53.25
10 Inds.							
+ contam.	6.50	0.00	34.79	7.30	0.00	23.28	71.87
Otras							
Industrias	27.62	53.17	55.87	14.61	0.00	41.39	192.6

Fuente: ANAINE. 1988

Por lo tanto, la contribución de cada contaminante resulta como sigue:

TABLA 3.4 (Ton/año)

Contaminante	Total	%
NO_x	181,920	3.67
HC	451,100	9.15
SO_2	219,270	4.37
CO	3,621,600	73.99
Pb	1,120	0.02
PST	438,470	8.80
G Total	4,912,480	100.00

Fuente ANAINE. 1988

HC: Hidrocarburos PST: Partículas Suspendidas Totales

TABLA 3.5

EMISIONES POR SECTOR DE ACTIVIDAD
(por ciento)

Contam	Transporte	Energía	Industria	Servicios	Suelos
NO_x	54.7	25.7	18.8	0.9	0.0
HC	82.8	5.2	11.8	0.0	0.0
SO	11.8	43.3	41.6	3.3	0.0
CO	98.6	0.8	0.6	0.0	0.0
Pb	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PST	11.5	14.8	14.7	0.1	59.1

Fuente: ANAINE. 1988

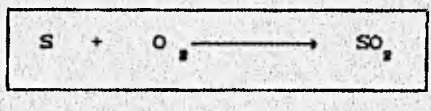
La contaminación por gases ataca, descompone y corroe los bienes de uso, llegando, como en el caso del material eléctrico y electrónico, a provocar perjuicios económicos de gran magnitud.

Una vez ya habiendo detectado cuales son los principales productos que se obtienen durante el proceso de la combustión, dedicaremos total atención para dar un poco más de información de cada uno de estos compuestos de manera particular.

3.1. *DIOXIDO DE AZUFRE (SO_2).*

Por ser un contaminante procedente en una gran proporción de los procesos actuales de combustión, se le ha considerado como indicador del estado general de contaminación en un área que se pretende controlar.

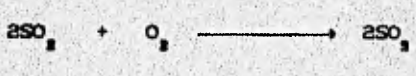
Los derivados del petróleo, principalmente, las gasolinas, combustóleos y gas natural, contienen cantidades proporcionales de SO_2, pero es evidente que la contaminación general en una ciudad de alta densidad de población puede llegar a ser muy elevada en SO_2, dependiendo de la densidad del tráfico automotor y de la actividad industrial. El SO_2 se produce cuando se quema azufre o combustibles que lo contienen:



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

Puesto que el azufre se encuentra presente en el carbón y en el petróleo, la combustión de estos materiales para obtener calor produce SO_2.

El otro óxido importante del azufre, SO_3 se produce por oxidación de SO_2 bajo la influencia de condiciones satisfactorias:



$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

Además, algo de SO_3 es introducido directamente a partir del proceso de combustión justamente con SO_2. La humedad del aire reacciona rápidamente con SO_3 para formar una niebla de ácido sulfúrico.

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

El ácido sulfúrico es muy fuerte y corrosivo, que destruye el tejido viviente y también las partes metálicas de los equipos de combustión.

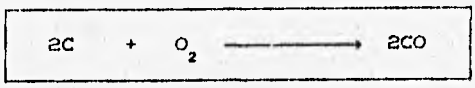
3.2. OXIDOS DE CARBONO.

El bióxido de carbono, CO_2 es un componente normal del aire y parte del ciclo de carbono de la biósfera; por consiguiente, no se le considerará por regla general como contaminante. Sin embargo, al quemar carbón, petróleo o gas natural se produce grandes cantidades de CO_2. Las ecuaciones químicas son:

(combustión del carbón) $C + O_2 \longrightarrow CO_2$

(combustión del gas natural) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

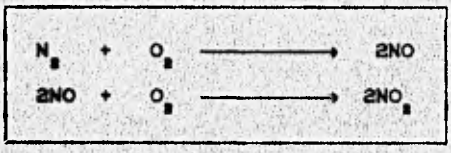
El monóxido de carbono, CO, no es un componente del aire seco normal, sino un producto de la combustión incompleta de carbón o de compuestos de carbón:



Este gas, aunque sea incoloro, inodoro y no irritante, es demasiado tóxico.

3.3. OXIDOS DE NITROGENO (NO_x).

Los óxidos importantes de nitrógeno que se encuentran en el aire como contaminantes son el óxido de nitrógeno, NO, y el bióxido de nitrógeno, NO_2. Los dos son producidos por cualquier proceso de combustión que tenga lugar en el aire, por que se da el caso que alguna oxidación del nitrógeno atmosférico tenga lugar a la temperatura de la llama:



Al considerar la toxicidad de estas subtancias, basta, por regla general, centrar la atención en el NO_2, por que todos los demás óxidos de nitrógeno se convierten en NO_2 en el aire.

Los focos emisores de NO y NO_2 son los escapes de vehículos automotores, procesos de combustión en la industria,

petroquímicas, centrales termoeléctricas, etc.

Los óxidos nitrosos son contaminantes que, emitidos por chimeneas industriales, tienen un color rojizo, y al descargarse en una atmósfera saturada de vapor de agua pueden dar lugar a la formación de ácido nítrico, muy perjudicial para el suelo y el agua donde se hayan depositado finalmente.

3.4. PLOMO:

El plomo es de los más peligrosos y tóxicos, derivado principalmente de la gasolina, que en general se encuentra en proporciones muy bajas, debido, en buena parte, a la reglamentación existente en la mayoría de las grandes ciudades, referente al máximo contenido de plomo en la gasolina de consumo normal.

CAPITULO IV

CLASIFICACION DE LAS SUSTANCIAS A ADICIONAR

1) ORGANICAS EN COMBUSTIBLES

2) INORGANICAS EN COMBUSTIBLES

3) ORGANICAS EN HUMOS

4) INORGANICAS EN HUMOS

4.1 LOS ADITIVOS.

Los aditivos son compuestos químicos capaces de aumentar la eficiencia de la combustión, reducir emisiones de partículas contaminantes y de evitar la incrustación de partículas en los equipos de proceso, las cuales provocan la corrosión de éstos. En los últimos años se han publicado un sinnúmero de reportes pregonando su eficiencia para solucionar los problemas de corrosión, ensuciamiento y emisiones que se presentan principalmente en las calderas.

El combustible de mayor uso en las calderas y que por consiguiente es al que se han enfocado la mayoría de los trabajos realizados hasta el momento es el combustóleo, que apesar de ser parte de las últimas fracciones de destilación del petróleo (por lo que en realidad no es más que un producto o residuo expedido en el comercio con todas sus impurezas, puesto que no sufre ningún proceso de refino) tiene un poder calorífico superior al que posee el carbón, y por resultar a un precio relativamente bajo es utilizado en este tipo de equipos.

El uso de aditivos en combustibles con el objeto de aumentar la eficiencia de la combustión en calderas ha sido tema de repetido interés durante muchos años, se han realizado infinidad de experimentos, teniendo diferentes objetivos (dependiendo del tipo de combustible involucrado y la época en que ellos fueron manejados). Estos experimentos y las investigaciones de laboratorio realizadas se encuentran enfocadas a la reducción de depósitos indeseables en el área de transferencia de calor y a la minimización de la corrosión que resulta de la acumulación de los

depósitos y su interacción con los gases de chimenea. En los últimos años el énfasis que se le ha dado al uso de aditivos en los combustibles se ha desviado un poco de su propósito original, pues hoy en dia también se toman en cuenta aspectos como el control de emisiones contaminantes al aire; principalmente el "SMOG" visible, compuestos de sulfuro y óxidos de nitrógeno.

La mayoría de las investigaciones reportadas acerca de los aditivos se encuentra dirigida a la reducción de emisión de partículas contaminantes, la atención se concentra principalmente en la combustión del combustóleo, por que es en este tipo de combustible en donde se debe de demostrar la efectividad de los aditivos. Para un sistema de acondicionamiento de aire el aditivo tiene que cumplir la función de reducir la corrosión y evitar la formación de depósitos, como el hollín.

En la actualidad el principal objetivo en el desarrollo de los aditivos está encaminado a la reducción en la emisión de partículas contaminantes. Este enfásis a tenido resultados casi con reconocimiento universal, ya que el humo es una de las emisiones nada deseables y nocivas para el medio ambiente.

Experimentalmente se ha comprobado que metales de Transición (Manganeso, Hierro, Niquel y Cobalto), Alcalinoterréos (Bario y Calcio) y Organometálicos han arrojado excelentes resultados en la reducción de formación de partículas contaminantes en los procesos de combustión propios del combustible.

4.2 CLASIFICACION DE LOS ADITIVOS.

Existen dos clasificaciones usadas para agrupar a los aditivos. La primera de ellas es de acuerdo a la función que desarrollan y la otra es debida a su composición química. A continuación se explicará con detalle cada una de éstas.

4.2.1 CLASIFICACION DE LOS ADITIVOS DEACUERDO A SU FUNCION.

Durante el desarrollo de la tecnología de la combustión los aditivos se han creado para una gran variedad de propósitos. Como se muestra en la table siguiente, estos aditivos se pueden dividir en tres clases generales, deacuerdo a la función que desarrollan.

TABLA 4.1

CLASIFICACION DE LOS ADITIVOS DE ACUERDO A SU FUNCION.

CLASE	USO
I	Aditivos para el manejo de combustibles.
II	Aditivos para la combustión
III	Aditivos para tratamiento posteriores a la flama.

ADITIVOS CLASE I.

Los aditivos para el manejo de combustible, pueden ser considerados por el propósito que tienen, el cual, es el de asegurar la calidad del aceite durante su almacenamiento o manejo.

Consecuentemente, esta clase de aditivos incluye:

1) Antioxidantes, los cuales evitan el deterioro del aceite por reacción con oxígeno durante el almacenamiento,
2) Reductor, el cual reduce la viscocidad del aceite para comodidad en el manejo,
3) Inhibidores de corrosión, éstos proveen la contaminación del aceite por enmhoecimiento dentro de los tanques de almacenamiento,
4) Desactivadores metálicos, los cuales unen las trazas metálicas cuando cataliza el aceite deteriorado,
5) Aditivos misceláneos, tales funcionan como lodos dispersados en una emulsión con agua.

Estos aditivos son usualmente mezclas de complejos orgánicos en solventes adecuados para añadirse con el aceite.

ADITIVOS CLASE I.

Los aditivos para la combustión, intentan reducir la cantidad de polvos y hollín formado durante la combustión, o tratan de convertir estos en una materia sólida fácilmente removible. Una gran variedad de orgánicos, organometálicos, o inorgánicos tienen composición parecida para llevar acabo este propósito, de estos, los organometálicos son los más efectivos.

Este compuesto, introduce un metal el cual actua como catalizador para la reacción de combustión, o promueve la formación de radicales libres que inhiben la formación de polvos durante la reacción. La parte orgánica de este aditivo provee moléculas que necesitan solubilizarse en el aceite y por lo tanto influye en la estabilidad y volatibilidad del aditivo. Tales aditivos son efectivos en la reducción de partículas emitidas por el carbón no cocido.

Los pequeños efectos de los aditivos para la combustión, fueron mostrados en un principio en gases contaminantes tales como óxidos de nitrógeno y óxidos sulfurados.

ADITIVOS CLASE II.

Los aditivos para el tratamiento posterior a la flama, incluyen varios agentes envolventes, modifican las propiedades de los contaminantes, y estos agentes modifican también sus propiedades catalíticas al exponerse a un cambio de calor y superficie. Como quiera que sea el desarrollo de los aditivos para la reducción de la corrosión han recibido actualmente la mayor atención. Estos aditivos tratan de reducir la corrosión

provocada por la combustión de gases y las cenizas dispersas que vuelan debido al cambio de calor en la superficie de las calderas.

Los aditivos de la clase II, son primeramente materiales alcalinos, o sea, formados por la oxidación de un metal. Otra acción que se menciona de estos aditivos es que neutralizan los óxidos sulfurados que se encuentran dentro de los gases y ácidos sulfúricos presentes en las calderas, aquí los aditivos, forzan la condensación de los gases en las regiones de trampas dentro de la caldera (en estas trampas, la temperatura se encuentra por debajo del punto de rocío del ácido). Compuestos de magnesio, calcio, y zinc pueden ser de gran utilidad para este propósito. En el caso del magnesio, éste sirve también para reducir la corrosión de vanadio por formación de vanadatos con alto punto de fundición.

Así como en el caso de los aditivos para la combustión, los más efectivos, para la corrosión son los compuestos organometálicos los cuales realmente pueden ser disueltos en el combustible.

4.2.2. CLASIFICACION DE LOS ADITIVOS DE ACUERDO A SU COMPOSICION QUIMICA.

Los aditivos se clasifican como orgánicos, inorgánicos y organometálicos, dependiendo de su composición química (ver tabla 5.2).

Mucha gente se ha dedicado a experimentar con una gran variedad de aditivos. En las siguientes páginas se presenta una recopilación de los efectos de estos aditivos en la emisión de:

partículas, materia orgánica policíclica, trióxido de azufre y óxidos de nitrógeno. Se debe de aclarar que para obtener estos valores se experimento en calderas y hornos de laboratorio de combustión continua.

Cabe destacar que el recopilar toda la información que a continuación se mostrará, implicó una basta investigación bibliográfica y una serie de visitas industriales para la obtención de valores reales en equipos de combustión en los que se ha probado la efectividad de los aditivos, de lo anterior podríamos afirmar que el presente capítulo es uno de los que tienen mayor peso en el trabajo de tesis, pues alrededor de estos valores es que gira el desarrollo de posteriores capítulos.

Las tablas que acontinuación se muestran, exponen las clasificaciones de los aditivos y los ejemplos más representativos de cada una de ellas, se exponen las concentraciones que se han observado ser las mas eficientes, así como también su efectividad en la reducción de formaciones de productos de combustión indeseables. También se dan recomendaciones del cual es el aditivo más adecuado para cada producto de combustión correspondiente. Cabe destacar que el realizar cada una de estas tablas representó una ardua busqueda de cada miembro de la lista así como su correspondiente clasificación.

TABLA 4.2

CLASIFICACION DE LOS ADITIVOS DE ACUERDO A SU COMPOSICION QUIMICA

ADITIVOS ORGANICOS.	ADITIVOS INORGANICOS.	ADITIVOS ORGANOMETALICOS.
n-Butanol	Mg metálico	Naftanatos de:
n-Pentanol	MgO	cobalto
Nitroetano	$MgO + Al_2O_3$	Manganeso
Nitropropano	$MgCO_3$	Hierro
Metanol	CaO	Plomo
Etileno glicol-dimetil eter	Dolomita	Zinc
t-Butil hidro-peróxido	$Ca(NO_3)_2$	Niquel
Di t-Butil peroxido	$CaCl_2$	Magnesio
Hidrazina	Sn metálico	cobre
t-Amilnitrato	ZnO	Ferroceno
Acetato de hidrazina	NaOH	$C_5H_5-Mn-(CO)_3$
n-Butil mercaptano	Na_2CO_3	$CH_3C_5H_5-Mn-(CO)_3$
Formaldehido	$NaHCO_3$	Tetraetilo de Plomo
	$Ba(NO_3)_2$	Sulfonato de Calcio
	$BrCl_2$	Sulfonato de Bario
	MnO_2	sulfonato de Cobre
	SiO	Dialquil fosfato de Bario
	SiO	Niquel carbónico.
		Cromo carbónico.
		Mn
		Co
		Zr
		Cobre
		Compuesto de Ba aceite sucio

TABLA 4.3

EFECTOS DE LOS ADITIVOS ORGANICOS:

TABLA 4.3.1 EFECTOS EN EMISION DE PARTICULAS.

ADITIVO	PARTICULAS		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Nitropropano	No 2**	2 v/o	30
		5 v/o	34
Etilen glicol dimetil éter	No 2**	1.87 v/o	49
t-Butil hidroperóxido	No 2**	1 v/o	50
		2 v/o	57
Hidrazina	No 2	0.05 v/o	50
Formaldehido	No 2**	1 v/o	10

TABLA 4.3.2 EFECTOS EN EMISION DE MATERIA ORGANICA POLICICLICA (como BaP o PAH total)

ADITIVO	MATERIA ORGANICA POLICICLICA		
	tipo de combustible	concentracion del aditivo	% de reduccion en emisiones
Nitroetano	Propano	8.5 v/o	88
		17 v/o	88
	No 2**	2.0 v/o	31
		5.0 v/o	64
Nitropropano	Propano	20 v/o	90
	No 2**	2 v/o	60
		5 v/o	75
Metanol	Etileno	12.7 v/o	15
		25.4 v/o	18
t-Butil hidroperóxido	Propano	20 v/o	92
	No 2**	1 v/o	88
		2 v/o	90

TABLA 4.3.3 EFECTOS EN EMISION DE OXIDOS DE NITROGENO.

ADITIVO	OXIDOS DE NITROGENO		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
n-Butanol	No. 2	1 v/o	10
n-Pentanol	No. 2	1 v/o	15
Di t-Butil peróxido	No. 2 **	0.5 v/o	9
		1.5 v/o	14
i-Amilnitrato	No. 2 **	0.42 v/o	9
		1.8 v/o	17

TABLA 4.4

EFECTOS DE LOS ADITIVOS INORGANICOS:

TABLA 4.4.1 EFECTOS EN EMISION DE PARTICULAS

ADITIVO	PARTICULAS		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
$MgO + Al_2O_3$	No. 6	0.08 v/o	6
$Ca(NO_3)_2$	Propano	0.2 v/o	22
		0.1 v/o	25
$Ba(NO_3)_2$	Propano	0.042 v/o	60
$ErCl_2$	Propano	0.074 v/o	84
MnO_2	No. 6	0.004 v/o	15

TABLA 4.4.2 EFECTOS EN EMISION DE TRIOXIDO DE AZUFRE

ADITIVO	TRIOXIDO DE AZUFRE		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Mg metálico	No. 6	NS	60-75
	No. 6	0.02 v/o	100
MgO	No. 6	0.35 v/o	100
MgO + Al_2O_3	No. 6	0.05 v/o	100
$MgCO_3$	No. 6	0.05-0.1 v/o	75
CaO	PC	NS	50
Dolomita	No. 6	1 v/o	99
	No. 6	0.8 v/o	100
	No. 6	0.1 v/o	42
		0.2 v/o	50
	No. 6	0.15-0.2 v/o	80
	BC	0.375 v/o	50
Zn metálico	No. 6	0.45 v/o	100
ZnO	BC	0.25 v/o	100
	CG	0.0045 g/l	85
NaOH	PC	NS	47(SO_2)
Na_2CO_3	No. 6	3.3 v/o	96(SO_x)
$NaHCO_3$	BC	14 v/o	70(SO_2)
		2.4 v/o	23(SO_2)
MnO_2	No. 6	0.004 v/o	10
SiO	CG	2 g/ft^3	80
SiO_2	No. 6	0.45 v/o	50

TABLA 4.4.3 EFECTOS EN EMISION DE OXIDO DE NITROGENO

ADITIVO	OXIDOS DE NITROGENO		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
MgO + Al_2O_3	No. 6	0.05 v/o	48
MnO_2	No. 6	0.004 v/o	5

TABLA 4.5

EFECTOS DE LOS ADITIVOS ORGANOMETALICOS

TABLA 4.5.1 EFECTOS EN EMISION DE PARTICULAS

ADITIVO	PARTICULAS		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Naftanatos de:			
Cobalto	No. 2	0.003 w/o metal	70
	No. 2	0.01 w/o	15
Manganeso	No. 2	0.003 w/o metal	65
	No. 2	0.02 w/o	17
Hierro	No. 2	0.01 w/o	50
Plomo	No. 2	0.003 w/o metal	30
		0.01 w/o	10
		0.05 w/o	22
Niquel	No. 2	0.02 w/o	25
Magnesio	No. 2	0.02 w/o	7
Cobre	No. 2	0.01 w/o	10
Ferroceno	No. 6	0.003 w/o	37
	No. 2[a]	0.012 w/o	47
	No. 2[a]	0.1 w/o	45
		0.2 w/o	62
	No. 2	0.01 w/o	28
		0.05 w/o	45
	PC	0.004 w/o[b,c]	NS
	P+A	1.5[c,d]	28
		2.5	30
Hierro carbónico.	No. 6	0.003 w/o[b,c]	40
	P+A	1.5[c,d]	32
		2.5	47
C_5H_5-Mn-$(CO)_3$	No. 2[e]	0.1 w/o	14
		0.2 w/o	18
	PC	0.1 w/o	NS
$CH_3C_5H_5$-Mn-$(CO)_3$	P+A	1.5[e]	30
		2.5	32
	No. 2	0.012 w/o	30
	No. 2	0.01 w/o	44

TABLA 4.5.1 EFECTOS EN EMISION DE PARTICULAS

(CONTINUACION)

ADITIVO	PARTICULAS		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Tetraetilo de Plomo.	No. 2	0.01 v/o	5
		0.05 v/o	20
Sulfonato de Calcio.	No. 2	0.03 v/o	45
Sulfonato de Bario.	No. 2	0.02 v/o	66
Sulfonato de Cobre.	No. 2	0.01 v/o	50
Sa dialquil Fosfato.	No. 2	0.26 v/o	28
Ba + Hexanoato etil de zinc.	No. 2**	0.4 v/o	85
Niquel carbónico.	No. 2	0.009 v/o	40
Cromo carbónico.	No. 2	0.013 v/o	60
Mn	No. 2**	1 v/o	10
Co	No. 2**	1 v/o	10
Cobre	No. 2	0.0075 v/o metal	50
		0.001 v/o	50

TABLA 4.5.2 EFECTOS EN EMISION DE MATERIA ORGANICA POLICICLICA
(como BaP o PAH total)

ADITIVO	MATERIA ORGANICA POLICICLICA		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Hierro carbónico	P+A	1.5***	92
		2.5***	50
$CH_3C_5H_5-Mn-(CO)_3$	P+A	1.5***	84
		2.5***	97
Mn versatate	Gasolina**	1 v/o	66

TABLA 4.5.3 EFECTOS EN EMISION DE TRIOXIDO DE AZUFRE

ADITIVO	TRIOXIDO DE AZUFRE		
	tipo de combustible	concentración del aditivo	% de reducción en emisiones
Naftanatos de:			
Cobalto	No. 2	0.5 v/o	7
		1.0 v/o	10
Manganeso	No. 2	0.5 v/o	7
		1.0 v/o	10
Zinc	No. 6	0.2 v/o	100
		0.07 v/o	75
Magnesio	No. 6	0.19 v/o	100
Cobre	No. 6	0.07 v/o	100
$CH_3C_6H_5-Mn-(CO)_3$	No. 6	NE	49

TABLA 4.5.4 EFECTOS EN EMISION DE OXIDOS DE NITROGENO

ADITIVO	OXIDOS DE NITROGENO		
	tipo de combustible	concentracion del aditivo	% de reducción en emisiones
Naftanatos de:			
Cobalto	No. 2	0.5 v/o	10
		1.0 v/o	15
Magnesio	No. 2	0.5 v/o	10
		1.0 v/o	10
Hierro	No. 2	0.5 v/o	6
		1.0 v/o	9
Ferroceno	No. 6	0.003 v/o	0

TABLA 4.6

NOMENCLATURA

COMBUSTIBLE	CONCENTRACION DEL ADITIVO	CONTAMINANTE
No. 2 o No. 6 COMBUSTOLEO	V/O PORCIENTO VOLUMEN	BaP BENZO(a)PIRENO
PC CARBON PULVERIZADO	W/O PORCIENTO PESO	PAH HIDROCARBUROS AROMATICOS POLINUCLEARES
BC CARBON BITUMINOSO	NS NO ESPECIFICADO	
SC CARBON STOKER		
CG GAS DE CARBON		
P+A PENTANO + ACETILENO		

** EXPERIMENTOS LLEVADOS A CABO EN MOTORES RECIPROCANTES.
*** LA CONCENTRACION ESTA DADA EN G METAL/L DE VAPOR.

4.3 ELECCION DEL ADITIVO MAS ADECUADO.

Hasta el momento se ha hablado de los aditivos y de sus diferentes clasificaciones desde un punto de vista muy general, pero para las necesidades del proyecto se deben seleccionar solo algunos de ellos basandose en sus propiedades fisicas, propiedades químicas, eficiencia, precio y ventajas en general.

Para poder acotar el amplio esquema que hasta ahora se tiene en cuestión de aditivos, primeramente se han considerado dos de los factores más importantes que es el precio y la eficiencia del aditivo. De esta forma los aditivos que presentan mayores ventajas son los inorgánicos, dado que los orgánicos y los organometálicos por lo general requieren de procesos de producción más complejos que hacen que su precio sea elevado contrastando con la eficiencia que no varia significativamente de una clase de aditivo a otra.

De esta forma el panorama se reduce significativamente y comparando los aditivos de esta clase (inorgánica) se tiene que los que presentan las mayores ventajas en precio y eficiencia son:

1. Oxido de Calcio.
2. Oxido de Magnesio.
3. Oxido de Aluminio

Otros factores como la resistencia a altas temperaturas para procesos de combustión que se llevan a cabo a temperaturas de 3000 a 5000 °C y la facilidad con la que se encuentra la materia prima para la producción de estos, vienen a reforzar la elección antes citada.

Finalmente, la siguiente matriz de decisión reafirma las ventajas comparativas de los aditivos seleccionados.

	OXIDO DE CALCIO	OXIDO DE MAGNESIO	OXIDO DE ALUMINIO	ELECCIÓN
PRECIO DEL PRODUCTO EN EL MERCADO	BAJO	RELATIVAMENTE ALTO	REGULAR	OXIDO DE CALCIO
PROCESO DE PRODUCCIÓN	SENCILLO	SENCILLO	COMPLEJO	OXIDO DE MAGNESIO
RESISTENCIA A ALTAS TEMPERATURAS	BUENO	EXCELENTE	BUENO	OXIDO DE MAGNESIO
EFICIENCIA REFRACTARIA	BUENO	EXCELENTE	BUENO	OXIDO DE MAGNESIO
EXPORTACIÓN	POCO	CONSIDERABLE	POCO	OXIDO DE MAGNESIO

CAPITULO V

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LAS SUSTANCIAS ADICIONADAS.

1) OXIDO DE ALUMINIO.

2) OXIDO DE MAGNESIO.

3) OXIDO DE CALCIO.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

INTRODUCCION.

En el capítulo anterior se llego a la conclusión de que los aditivos más factibles de ser usados en los combustibles líquidos son el óxido de aluminio (Al_2O_3), el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO), por lo que de ahora en adelante, el enfoque será hacia los aditivos seleccionados.

Como se mencionó en capítulos anteriores, las impurezas que los combustibles arrastran consigo, acarrean una serie de inconvenientes y problemas. En el combustóleo las impurezas más severas son la presencia de azufre y lodos, para evitar hasta donde sea posible los problemas que acarrean estas, se usan los aditivos, los cuales deben de cumplir una serie de condiciones escenciales como son:

- No ser flamables. Debido a que por las propiedades mismas del combustible, al adicionarse el aditivo no se deben presentar pequeñas explosiones como sucede con algunos organometálicos.

- No ser corrosivos. Debido a que la finalidad del uso de aditivos es precisamente la reducción de la formación de sustancias corrosivas.

- Poseer un peso específico superior al del petróleo. Debido a que por la presencia de lodos es necesario un aditivo con esta característica para lograr una homogenización adecuada en el depósito de combustible.

- No ser tóxicos. Esto con el fin de manipularse de una manera fácil y sencilla por el personal.

Acontinuación se mencionan las propiedades fisicoquímicas más importantes de los aditivos seleccionados.

5.I. PROPIEDADES DEL OXIDO DE ALUMINIO (Al_2O_3).

El óxido de Aluminio procede del mineral conocido como corindón, el esmeril, rubí y zafiro son variedades impuros de éste. Para obtener Al_2O_3, el corindón se debe tratar con sosa cáustica; acontinuación se precipita el óxido de aluminio hidratado por hidrólisis y se sedimenta la solución. El óxido de aluminio hidratado se lava, filtra y calcina para eliminar el agua y obtener el óxido anhidrido.

Sus propiedades varían según el método de preparación; polvos blancos, bolas o terrones de distintos tamaños. Su peso específico es de 3.4-4.0; su punto de fusión es de 2030 °C; es insoluble en agua y difícilmente soluble en ácidos minerales y alcalís fuertes, no combustible, no tóxico.

5.2. PROPIEDADES DEL OXIDO DE CALCIO (CaO).

El óxido de calcio (CaO), comunmente conocido como cal son terrones duros blancos o blanco-grisáceos, a veces con un tinte amarillento o pardusco debido al hierro; inodoro. Se desmenuza al exponerlo al aire húmedo. Su peso específico es de 3.40, punto de fusión igual a 2570°C; punto de ebullición 2850°C; soluble en ácidos; reacciona con el agua formando hidróxido cálci-co con desprendimiento de calor.

Para obtener el CaO, el carbonato cálcico (generalmente piedra caliza) se tuesta en hornos hasta que se ha eliminado todo el CO_2.

Las principales impurezas que contiene el CaO son: carbonato cálcico, óxidos de magnesio, hierro y aluminio.

El CaO es un fuerte irritante; expuesto al agua desarrolla calor. Peligroso cerca de materias orgánicas. Tolerancia 5mg por metro cúbico de aire.

También es empleado como refractario, fundante en la fabricación de acero; pulpa y papel; como carburo cálcico en tratamiento de aguas; metalúrgia no ferrosa; fabricación de vidrio, aditivo en procesos de combustión y muchos más.

5.3. PROPIEDADES DEL OXIDO DE MAGNESIO (MgO).

Se producen dos formas de óxido de magnesio (MgO) una de ellas es en forma de un material blanco, ligero preparado por deshidratación del hidróxido relativamente a baja temperatura, la otra es en forma de un material denso obtenido por el calentamiento del óxido a alta temperatura después de que ha sido formado a partir del carbonato o el hidróxido.

El MgO es un polvo blanco, tanto ligero como pesado depende de si está preparado por calentamiento de carbonato de magnesio o carbonato magnésico básico; su peso específico se encuentra alrededor de 3.6 (varía); punto de fusión 2800°C; punto de ebullición 3600°C; ligeramente soluble en agua, soluble en ácidos y soluciones de sal amoníaco. No combustible.

El CaO es tóxico por inhalación de los vapores. Tolerancia, 15mg por metro cúbico de aire.

Además de sus usos como aditivo es usado en refractarios, especialmente para revestimentos de hornos de acero; cerámica policristalina para parabrisas de aviación; aislante eléctrico; productos farmacéuticos y cosméticos.

CAPITULO VI

CINETICA DE LA REACCION PRESENTE EN EL PROCESO DE COMBUSTION ANTES Y DESPUES DE LAS SUBSTANCIAS ADICIONADAS.

1) CINETICA PRESENTE ANTES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS.

2) CINETICA PRESENTE DESPUES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS.

6.1 CINETICA ANTES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS

COMBUSTIBLES SOLIDOS

(CARBON GRAFITO)

Según datos proporcionados por la CFE (Comisión Federal de Electricidad) se tiene el siguiente análisis del carbón utilizado industrialmente:

TABLA 6.1

ANALISIS ELEMENTAL	% PESO
H_2	3.33
C	44.69
N_2	0.92
O_2	7.44
S	0.60
Humedad	6.00
Cenizas	37.00

Las características anteriores son de un carbón considerado de mejor calidad.

Como punto de partida para proponer la cinética de reacción de combustión del carbón, se propone un flujo másico de alimentación al equipo de combustión y así, poder obtener las concentraciones iniciales para cada elemento del combustible.

Así, como primer paso el flujo de combustible será de:

$$F_{carbón} = 1000 \text{ kg/hr}$$

Teniendo como tiempo de operación una hora.

6.1.1. ANALISIS DE LA REACCION DEL CARBONO (C).

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{A_1} CO_2$$

Partiendo de que el porciento masa de carbón en el grafito es de 44.69% se encontró que la cantidad inicial de carbono presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de carbono) = Masa de C

(1000 kg combustible)*(.4469) = 446.9 kg de C

$$\frac{\text{Masa de carbono}}{\text{PM del carbono}} = \text{Moles de carbono}$$

$$\frac{446900 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 37241.66667 \text{ Moles de C}$$

De todo lo anterior se tiene que:

$$C_c^o = 37241.66667 \text{ moles}$$

Dado que la reacción del carbono es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, debido a que este reactivo es alimentado en exceso, se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el carbono:

$$\frac{dCc}{dt} = - k_1 Cc \xrightarrow{\text{Respuesta}} Cc = Cc^{\circ} \times e^{-k_1 t}$$

Dado que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no se necesita conocer, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el CO_2.

Para el CO_2 se tiene:

$$Cco_2 = Cco_2^{\circ} + (Cc^{\circ} \cdot Xc)$$

$$\text{donde } Xc = \frac{Cc^{\circ} - Cc}{Cc^{\circ}}$$

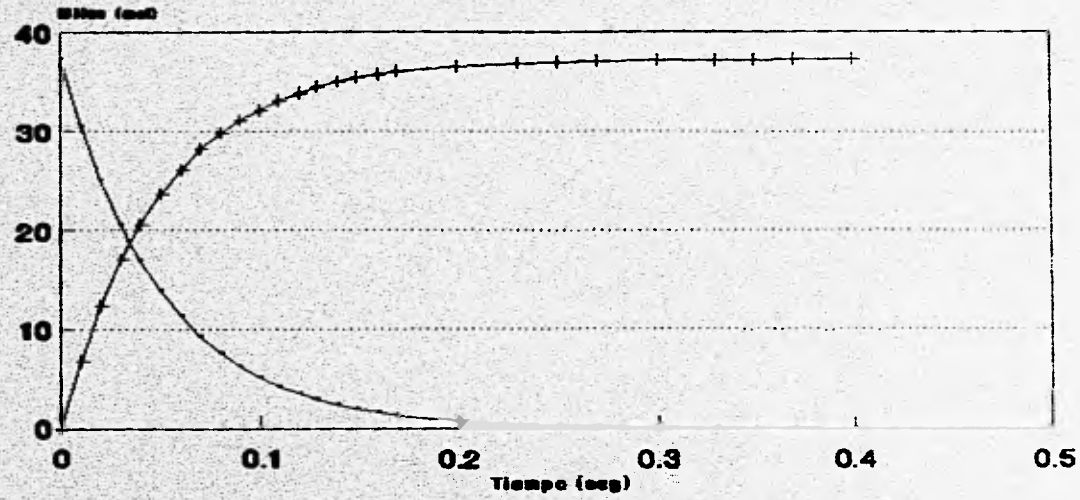
de la bibliografía (8) se tiene el valor de k_1 que es 20 seg^{-1}, entonces se puede generar la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.2

TIEMPO (seg)	Cc (mol)	Xc	Cco_2 (mol)
0	37241.66	0.00	0
0.01	30490.35	0.18	6750
0.02	24963.38	0.32	12227
0.03	20438.00	0.45	16802
0.04	16733.00	0.55	20507
0.05	13700.00	0.63	23540
0.06	11216.00	0.69	26024
0.07	9183.00	0.75	28057
0.08	7518.00	0.79	29722
0.09	6156.00	0.83	31085
0.11	4126.50	0.88	33115
0.12	3378.00	0.90	33862
0.15	1854.00	0.95	35386
0.20	682.00	0.98	36558
0.25	250.93	0.985	36990
0.30	92.00	0.99	36558
0.35	33.00	0.999	37208
0.40	0.00	1.000	37241

CINETICA DE REACCION

Reacción del carbono



CARBON GRAFITO

Concentración de C — Concentración de CO_2

FIGURA 6.1

6.1.2. ANALISIS DE LA REACCION DEL AZUFRE (S).

Como la concentración de azufre en el carbón gráfito es muy pequeña se considera despreciable por lo tanto no se analiza su cinética de reacción.

6.1.3. ANALISIS DE LA REACCION DEL NITROGENO (N_2).

$$N_2 + 2O_2 \xrightarrow{A_2} 2NO_2$$

Para calcular la concentración inicial de N_2 se parte de la cantidad de oxígeno requerido por la combustión del carbono, por lo tanto se expresa lo siguiente.

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{A_1} CO_2$$

37241 mol 37241 mol

Ahora ya se tiene la cantidad de oxígeno necesaria pero como se alimentará un cien por ciento de oxígeno en exceso respecto al requerido estequiométricamente esta cantidad se duplicará, dando como resultado lo siguiente; (cabe mencionar que se desprecia la cantidad de nitrógeno que de antemano ya trae consigo el carbón).

Oxigeno alimentado al equipo de combustión = (37241.66 * 2) = 74429.32 moles de O_2

En masa da $(74429.32 \text{ mol} * 16 \frac{g}{mol}) = 1190869.12 \text{ g } O_2$

Como el aire está compuesto de 21% de O_2 y 79% de N_2 se puede calcular la masa de Nitrógeno que acompaña al oxígeno.

Masa que acompaña al O_2 = (1190869 * 79)/21 = 4479936.213 g de N_2

que expresado en moles arroja lo siguiente:

4479936.231 g / (12 g/mol) = 373328 mol de N_2

y considerando que sólo la tercera parte del nitrógeno total reacciona se tiene que la concentración inicial de nitrógeno es:

$$C^{\circ}_{N_2} = 124318.22 \text{ mol } N_2$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se puede considerar a esta reacción de primer orden.

Nuevamente se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el Nitrógeno:

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = -A_2 C_{N_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{N_2} = C^{\circ}_{N_2} \times e^{-A_2 t}$$

De manera similar a la obtención del CO_2, se procede al análisis del comportamiento de los productos en esta reacción (NO_2).

Para el NO_2 se tiene:

$$C_{NO_2} = C^{o}_{NO_2} + (C_{N_2} * X_{N_2})$$

donde $X_{N_2} = \dfrac{C_{N_2}^{o} - C_{N_2}}{C_{N_2}^{o}}$

El valor de A_2 fue calculado termodinámicamente dando un valor de:

$$A = 6.42 * 10^{11}\ seg^{-1}$$

(para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2).

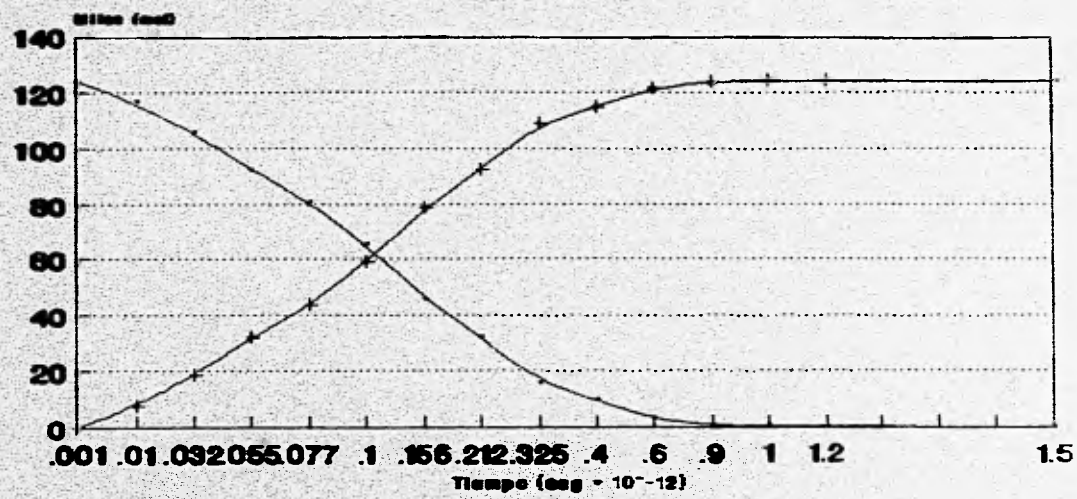
Con los datos conocidos se genera la siguiente tabla y su correspondiente gráfica.

TABLA 6.3

TIEMPO (seg)	C_{N_2}	X_{N_2}	C_{NO_2}
$1 * 10^{-14}$	124318.0	0.00	0
$1 * 10^{-13}$	116587.5	0.06	7730
$3.2 * 10^{-13}$	100906.3	0.19	23411
$5.5 * 10^{-13}$	87334.25	0.29	36983
$7.75 * 10^{-13}$	75587.64	0.39	48730
$1 * 10^{-12}$	65420.9	0.47	58897
$1.563 * 10^{-12}$	145591.3	0.63	78726
$2.125 * 10^{-12}$	31772.2	0.74	92545
$3.25 * 10^{-12}$	15430.4	0.87	108788
$4.0 * 10^{-12}$	9533.8	0.92	114784
$6.0 * 10^{-12}$	2640.1	0.97	121677
$9.0 * 10^{-12}$	384.7	0.99	123933
$1 * 10^{-11}$	202.4	1.00	124318

CINETICA DE REACCION

Reacción del Nitrógeno



CARBON GRAFITO

—— Concentración de N_2 —+— Concentración de NO_2

FIGURA 6.2

6.1.4. ANALISIS DE LA REACCION DEL HIDROGENO (H_2).

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{k_9} H_2O$$

Partiendo de que el porciento masa de hidrógeno en el carbón es de 3.33 % se encuentra que la cantidad inicial de hidrógeno presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de hidrógeno) = Masa de H_2

(1000 kg combustible)*(.0333) = 33.3 kg de H_2

$$\frac{\text{Masa de hidrógeno}}{\text{PM del hidrógeno}} = \text{Moles de hidrógeno}$$

$$\frac{33300 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 33300.00 \text{ Moles de } H_2$$

De todo lo anterior se tiene que:

$C\hat{a}_2 = 33300.00$ moles de hidrógeno

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera a la reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el hidrógeno:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -A_3 C_{H_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{H_2} = C^{\circ}_{H_2} \times e^{-A_3 t}$$

Análogo al cálculo en las reacciones anteriores, el análisis para el H_2O es el siguiente:

$$C_{H_2O} = C^{\circ}_{H_2O} + (C_{H_2} * X_{H_2})$$

$$\text{donde } X_{H_2} = \frac{C^{\circ}_{H_2} - C_{H_2}}{C^{\circ}_{H_2}}$$

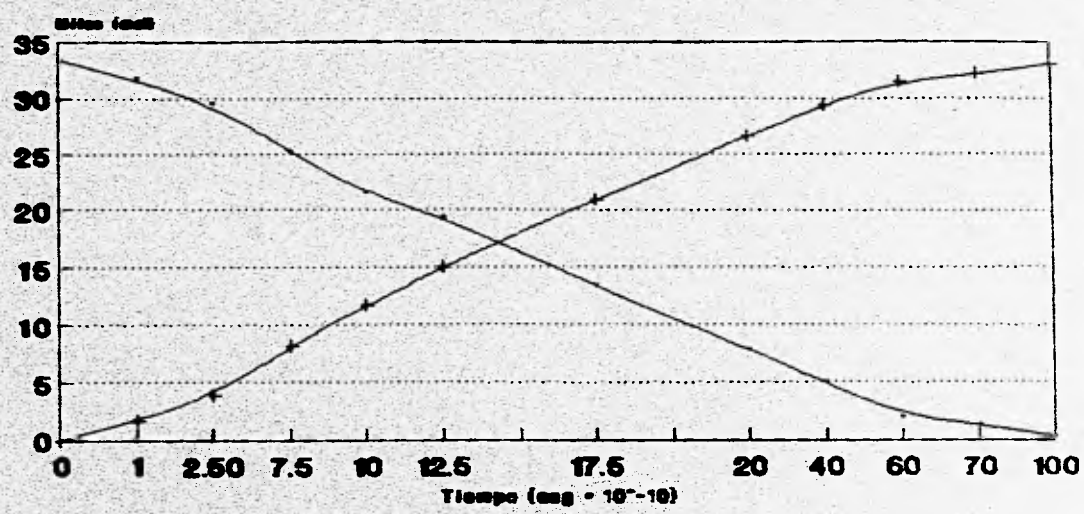
de la bibliografía [4] se tiene el valor de A_3 que es $4.8 * 10^8$ seg^{-1} entonces se genera la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.4

TIEMPO (seg)	CH_2	XH_2	CH_2O
0	33300.00	0.00	0
$1 * 10^{-10}$	31739.07	0.04	1560
$2.50 * 10^{-10}$	29534.05	0.11	3765
$5 * 10^{-10}$	26194.65	0.21	7105
$1 * 10^{-9}$	20605.67	0.38	12694
$1.25 * 10^{-9}$	18275.25	0.45	15024
$1.75 * 10^{-9}$	14375.90	0.56	18924
$3 * 10^{-9}$	7889.28	0.76	25410
$6 * 10^{-9}$	1869.65	0.94	31430
$7 * 10^{-9}$	1156.88	0.96	32143
$1.0 * 10^{-8}$	0.00	1.00	33300

CINETICA DE REACCION

Reacción del Hidrógeno



CARBON GRAFITO

Concentración de H_2 — Concentración de H_2O

FIGURA 6.3

6.2 CINETICA ANTES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS COMBUSTIBLES LIQUIDOS (COMBUSTOLEO)

Según datos proporcionados por la CFE (Comisión Federal de Electricidad) se tiene el siguiente análisis del combustóleo utilizado industrialmente:

TABLA 6.5

ANALISIS ELEMENTAL	% PESO
H_2	10.90
C	84.90
N_2	0.41
S	3.40
Humedad	0.44
Cenizas	00.05

Las características anteriores son de un combustóleo considerado de la mejor calidad.

Como punto de partida para proponer la cinética de la reacción de combustión del combustóleo se propone un flujo másico de alimentación al equipo de combustión y así poder obtener las concentraciones iniciales para cada elemento del combustible.

Así como primer paso el flujo de combustible será de:

$$F_{combustóleo} = 1000 \text{ kg/hr}$$

Teniendo como tiempo de operación una hora.

6.2.1. ANALISIS DE LA REACCION DEL CARBONO (C).

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{k_1} CO_2$$

Partiendo de que el porciento masa de carbono en el combustóleo es de 84.9% se encontró que la cantidad inicial de carbono presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de carbono) = Masa de C

(1000 kg combustible)*(.8490) = 849 kg de C

$$\frac{\text{Masa de carbono}}{\text{PM del carbono}} = \text{Moles de carbono}$$

$$\frac{849000\ g}{12\ g/mol} = 70750 \text{ Moles de C}$$

De todo lo anterior se tiene que:

C_A^0 = 70750 moles de carbono.

Dado que la reacción del carbono es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, debido a que este reactivo es alimentado en exceso, se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el carbono:

$$\frac{dCc}{dt} = -k_1 Cc \xrightarrow{\text{Respuesta}} Cc = Cc^{\circ} \times e^{-k_1 t}$$

y dado que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no se necesita conocer, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el CO_2.

Para el CO_2 se tiene:

$$Cco_2 = Cco_2^{\circ} + (Cc^{*} Xc)$$

$$\text{donde } Xc = \frac{Cc^{\circ} - Cc}{Cc^{\circ}}$$

y con $k_1 = 20\ seg^{-1}$, entonces se puede generar la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.6

TIEMPO (seg)	Cc	Xc	C_{CO_2}
0	70750	0.00	0
0.01	62018.85	0.18	13731
0.02	50776.74	0.32	24973
0.03	41572.48	0.45	34177
0.04	34036.66	0.55	41713
0.05	27866.86	0.63	47883
0.06	22815.46	0.69	52934
0.07	18679.72	0.75	57070
0.08	15293.66	0.79	60456
0.09	12521.39	0.83	63228
0.11	8393.33	0.88	67356
0,12	6871.88	0.90	68878
0.15	3771.37	0.95	71978
0.20	1387.40	0.98	74362
0.25	510.39	0.985	75239
0.30	187.76	0.99	75562
0.35	69.00	0.999	75680
0.40	0.00	1.000	75750

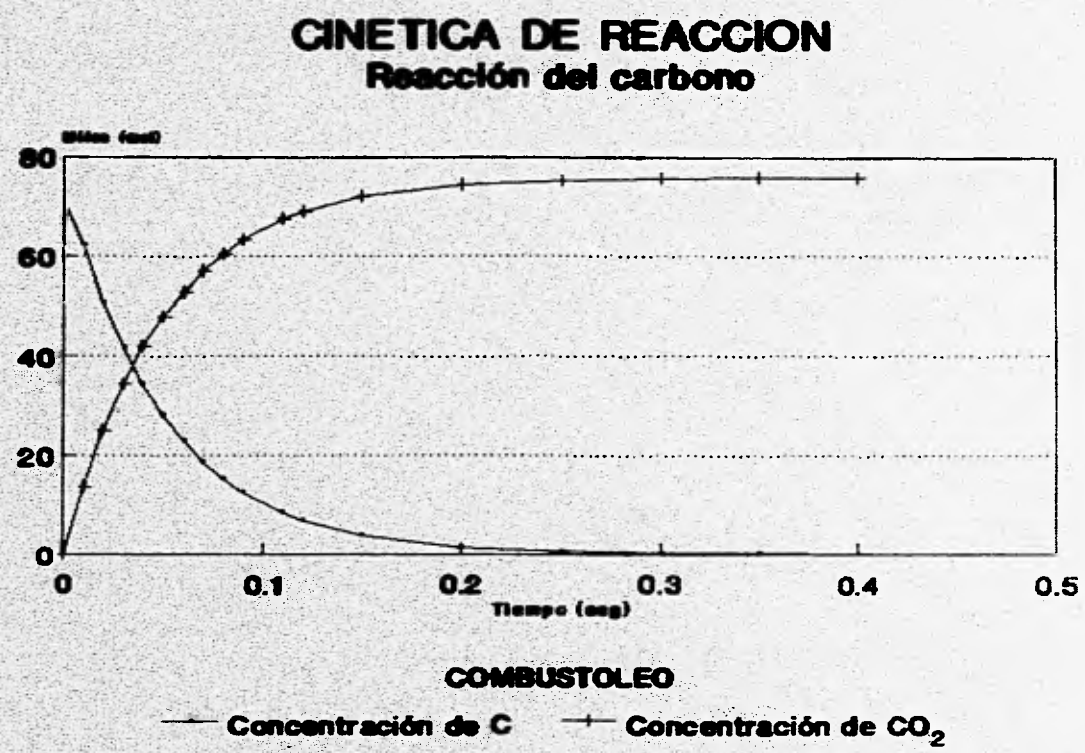

CINETICA DE REACCION
Reacción del carbono
80
60
40
20
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Tiempo (seg)
COMBUSTOLEO
Concentración de C
Concentración de CO_2

FIGURA 6.4

6.2.2. ANALISIS DE LA REACCION DEL AZUFRE (S).

$$S + O_2 \xrightarrow{k_4} SO_2$$

Partiendo de que el porciento masa de Azufre en el combustóleo es de 3.4% se encuentra que la cantidad inicial de Azufre presentese puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de Azufre) = Masa de S

(1000 kg combustible)*(.034) = 34 kg de S

$$\frac{\text{Masa de Azufre}}{\text{PM del Azufre}} = \text{Moles de Azufre}$$

$$\frac{34000\ g}{32\ g/mol} = 1062.5\ \text{Moles de S}$$

De todo lo anterior se tiene que:

$$C\hat{S} = 1062.50 \quad \text{moles de Azufre}$$

Dado otra vez, que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se puede considerar a esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el Azufre:

$$\frac{dCs}{dt} = -k_4 Cs \xrightarrow{\text{Respuesta}} Cs = Cs^{o} \times e^{-k_4 t}$$

ya que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el SO_2.

Para el SO_2 se tiene:

$$Cso_2 = C\hat{s}o_2 + (Cs * Xs)$$

donde $Xs = \dfrac{Cs^{o} - Cs}{Cs^{o}}$

El valor de A_2 fue calculado termodinámicamente dando un valor de:

$$A = 2.08 * 10^{7} \quad seg^{-1}$$

(para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2)

Con los datos ya conocidos se genera la siguientes tabla y gráfica.

TABLA 6.7

TIEMPO (seg)	Cs	Xs	Cso_2
0	1065.50	0.00	0
$1 * 10^{-9}$	1040.00	0.02	21.8
$1 * 10^{-8}$	863.00	0.18	199.5
$2.12 * 10^{-8}$	684.85	0.35	380.65
$3.25 * 10^{-8}$	541.96	0.49	523.53
$5.5 * 10^{-8}$	339.40	0.68	726.09
$7 * 10^{-8}$	248.43	0.76	817.06
$9 * 10^{-8}$	163.89	0.84	901.60
$1 * 10^{-7}$	133.11	0.87	932.38
$1.25 * 10^{-7}$	79.13	0.92	986.36
$1.5 * 10^{-7}$	47.05	0.95	1018.45
$2 * 10^{-7}$	16.65	0.98	1048.87
$3 * 10^{-7}$	2.07	0.99	1063.42
$5 * 10^{-7}$	0.03	0.999	1065.46

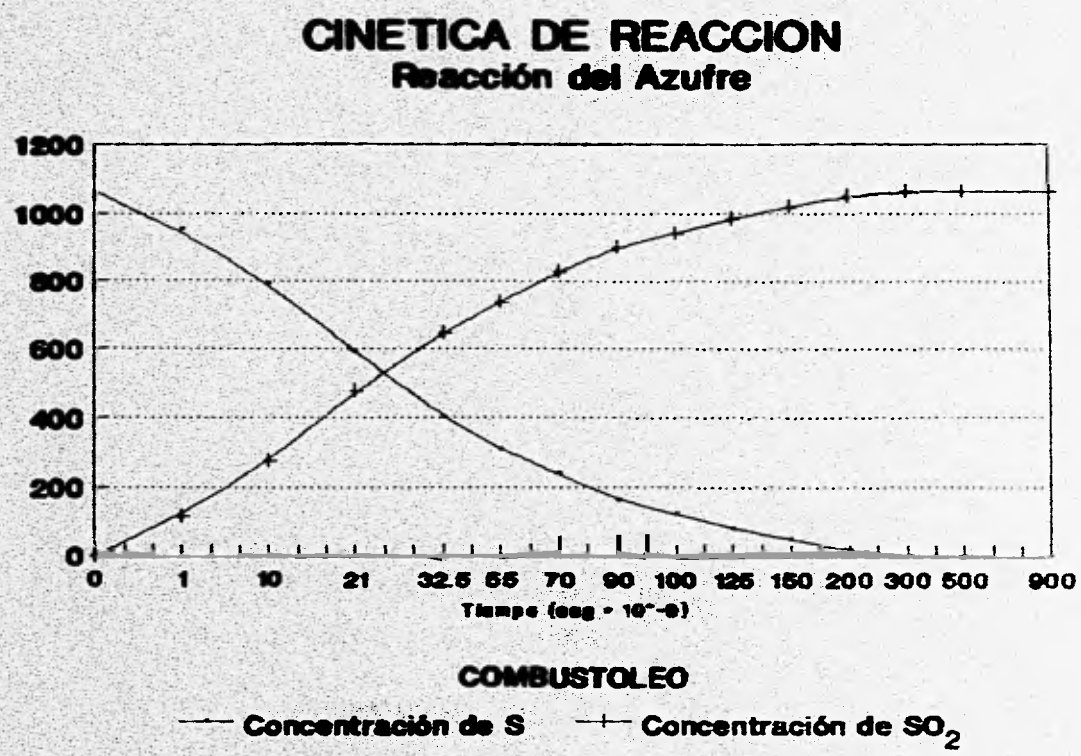

CINETICA DE REACCION
Reacción del Azufre
1200
1000
800
600
400
200
0
0
1
10
21
32.5
55
70
90
100
125
150
200
300
500
900
Tiempo (seg * 10^-6)
COMBUSTOLEO
Concentración de S
Concentración de SO2

FIGURA 6.5

6.2.3. ANALISIS DE LA REACCION DEL NITROGENO (N_2).

$$N_2 + 2O_2 \xrightarrow{A_2} 2NO_2$$

Para calcular la concentración inicial de N_2 se parte de la cantidad de oxígeno requerido por la combustión del combustóleo, por lo tanto se escribe lo siguiente:

$$\underset{70750\ mol}{C_{grafito}} + \underset{70750\ mol}{O_2} \xrightarrow{A_1} CO_2$$

Ahora ya se tiene la cantidad de oxígeno necesaria, pero como se alimentará un cien por ciento de oxígeno en exceso respecto al requerido estequiométricamente esta cantidad se duplicará, dando como resultado lo siguiente;

Oxígeno alimentado al equipo de combustión = (70750.00 * 2) = 141500.0 moles de O_2

en masa da $(141500.0\ mol * 16\ \frac{g}{mol}) = 2264000.00\ g\ O_2$

Conociendo la composición del aire, se puede calcular la masa de Nitrógeno que acompaña al oxígeno:

Masa que acompaña al O_2 = (2264000 * 79)/21 = 8516952.381 g de N_2

que expresado en moles arroja lo siguiente:

8516952.381 g / (12 g/mol) = 709746 mol de N_2

y considerando que solo la tercera parte del nitrógeno total reacciona se tiene que la concentración inicial de nitrógeno es:

$$C^{\circ}_{N_2} = 236582.00 \text{ mol } N_2$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera a la reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el Nitrógeno:

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = -k_2 C_{N_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{N_2} = C^{\circ}_{N_2} \times e^{-k_2 t}$$

y debido a que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el NO_2.

Para el NO_2 se tiene:

$$C_{NO_2} = C^{\circ}_{NO_2} + (C_{N_2} * X_{N_2})$$

donde $X_{N_2} = \dfrac{C^{\circ}_{N_2} - C_{N_2}}{C^{\circ}_{N_2}}$

El valor de k_2 fue calculado termodinámicamente dando un valor de:

$$k = 6.42 * 10^{11} \ seg^{-1}$$

(para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2).

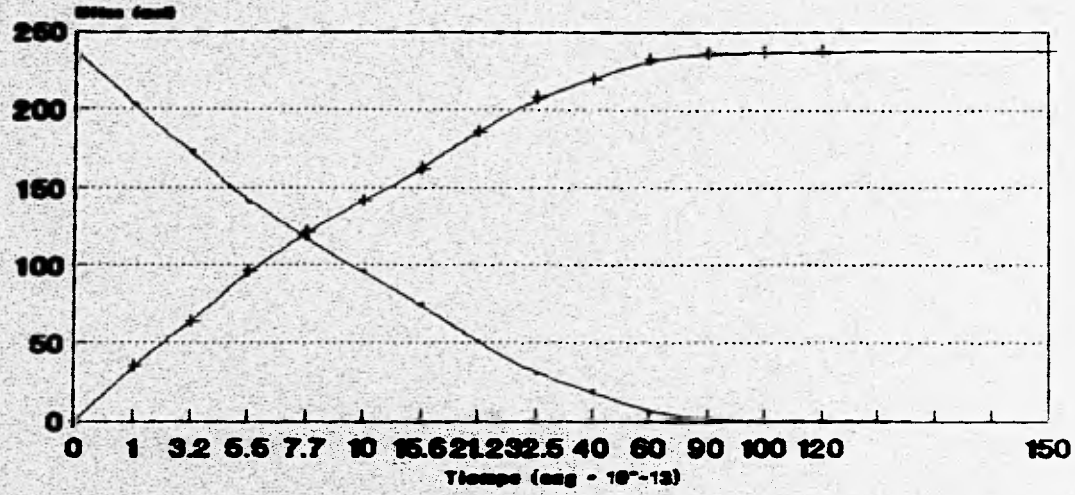
Con los datos conocidos se genera la siguiente tabla y su correspondiente gráfica.

TABLA 6.8

TIEMPO (seg)	C_{N_2}	X_{N_2}	C_{NO_2}
0	236582.0	0.00	0
$1 * 10^{-13}$	221870.7	0.06	14711
$3.2 * 10^{-13}$	192646.1	0.19	43935
$5.5 * 10^{-13}$	166200.5	0.29	70381
$7.75 * 10^{-13}$	143846.2	0.39	92735
$1 * 10^{-12}$	124498.6	0.47	112083
$1.563 * 10^{-12}$	86734.2	0.63	149847
$2.125 * 10^{-12}$	60463.8	0.74	176118
$3.25 * 10^{-12}$	29364.7	0.87	207217
$4.0 * 10^{-12}$	18143.1	0.92	218438
$6.0 * 10^{-12}$	5024.3	0.97	231557
$9.0 * 10^{-12}$	732.1	0.99	235849
$1 * 10^{-11}$	385.3	1.00	236196

CINETICA DE REACCION

Reacción del Nitrógeno



COMBUSTOLEO

Concentración de N_2 **Concentración de NO_2**

FIGURA 6.6

6.2.4. ANALISIS DE LA REACCION DEL HIDROGENO (H_2).

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{k_3} H_2O$$

Partiendo de que el porciento masa de hidrógeno en el combustóleo es 10.9 % encontramos que la cantidad inicial de hidrógeno presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de hidrogeno) = Masa de H_2

(1000 kg combustible)*(.1090) = 109.0 kg de H_2

$$\frac{\text{Masa de hidrógeno}}{\text{PM del hidrógeno}} = \text{Moles de hidrógeno}$$

$$\frac{109000\ g}{1\ g/mol} = 109000.00 \text{ Moles de } H_2$$

De lo anterior se tiene que:

$C\hat{H}_2$ = 109000.0 moles de hidrógeno

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera a la reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el hidrógeno:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -A_g C_{H_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{H_2} = C^{\circ}_{H_2} \times e^{-A_g t}$$

y debido a que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no nos interesa conocerla procederemos al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el H_2O.

Para el H_2O se tiene:

$$C_{H_2O} = C^{\circ}_{H_2O} + (C_{H_2} * X_{H_2})$$

donde $$X_{H_2} = \frac{C^{\circ}_{H_2} - C_{H_2}}{C^{\circ}_{H_2}}$$

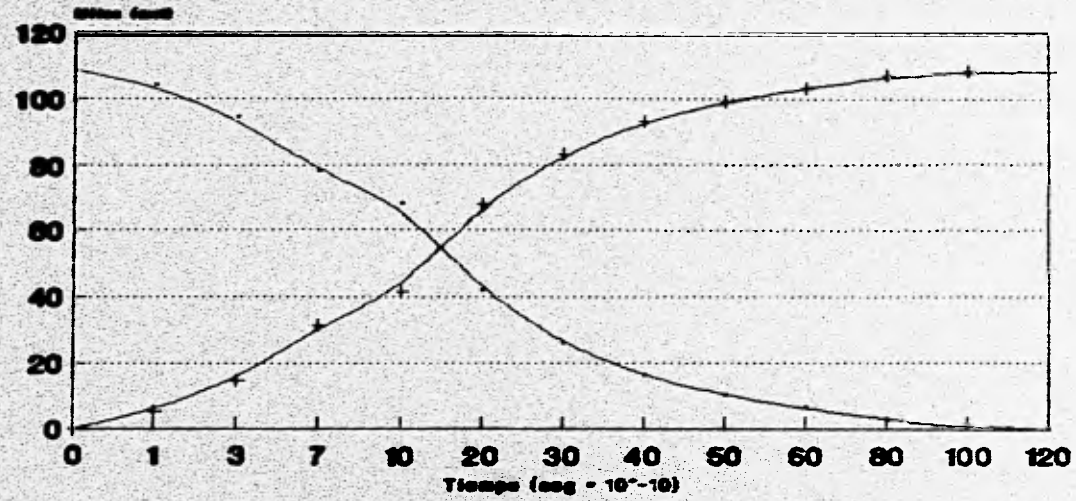
de la bibliografía[9] el valor de A_g es $4.8 * 10^{6}$ seg^{-1} entonces podemos generar la siguiente tabla y gráfica correspondientes.

TABLA 6.9

TIEMPO (min)	C_{H_2}	X_{H_2}	C_{H_2O}
0	109000.00	0.00	0
$1 * 10^{-10}$	103891.46	0.04	5108
$3 * 10^{-10}$	94381.15	0.13	14618
$7 * 10^{-10}$	77893.46	0.28	31106
$1 * 10^{-9}$	67447.82	0.38	41552
$2 * 10^{-9}$	41735.53	0.61	67264
$3 * 10^{-9}$	25825.76	0.76	83174
$5 * 10^{-9}$	9888.44	0.90	99111
$6 * 10^{-9}$	6118.85	0.94	102881
$8 * 10^{-9}$	2342.68	0.97	106657
$1 * 10^{-8}$	900.00	0.99	108102
$1.2 * 10^{-8}$	0.00	1.00	109000

CINETICA DE REACCION

Reacción del Hidrógeno



COMBUSTOLEO

Concentración de H_2 — Concentración de H_2O

FIGURA 6.7

6.3 CINETICA ANTES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS

COMBUSTIBLES LIQUIDOS

(DIESEL)

Según datos proporcionados por la CFE (Comisión Federal de Electricidad) se tiene el siguiente análisis del diesel utilizado industrialmente:

TABLA 6.10

ANALISIS ELEMENTAL	% PESO
H_2	13.20
C	86.50
N_2	0.20
S	0.10
Humedad	trazas
Cenizas	trazas

Las características anteriores son de un diesel considerado de la mejor calidad.

Como punto de partida para proponer la cinética de la reacción de combustión del diesel se propone un flujo másico de alimentación al equipo de combustión y así poder obtener las concentraciones iniciales para cada elemento del combustible.

Así como primer paso el flujo de combustible será de:

$$F_{diesel} = 1000 \text{ kg/hr}$$

Teniendo como tiempo de operación una hora.

6.3.1. ANALISIS DE LA REACCION DEL CARBONO (C).

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{k_1} CO_2$$

Partiendo de que el porciento masa de carbono en el diesel es de 86.5% se encontró que la cantidad inicial de carbono presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de carbono) = Masa de C

(1000 kg combustible)*(.8650) = 865 kg de C

$$\frac{\text{Masa de carbono}}{\text{PM del carbono}} = \text{Moles de carbono}$$

$$\frac{865000\ g}{12\ g/mol} = 72083 \text{ Moles de C}$$

De todo lo anterior se tiene que:

$$C_c^o = 72083 \text{ moles de carbono.}$$

Dado que la reacción del carbono es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye,debido a que este reactivo es alimentado en exceso se considera a esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción.

Para el carbono:

$$\frac{dCc}{dt} = - A_1 Cc \xrightarrow{\text{Respuesta}} Cc = C_c^o \times e^{-A_1 t}$$

y dado que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no se necesita conocerla se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el CO_2.

Para el CO_2 se tiene:

$$Cco_2 = C_{co_2}^o + (Cc * Xc)$$

$$\text{donde} \quad Xc = \frac{C_c^o - Cc}{C_c^o}$$

y con el valor de $A_1 = 20\ seg^{-1}$, se pueden generar la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.11

TIEMPO (seg)	Cc	Xc	Cco_2
0	72083	0.00	0
0.01	59016.56	0.18	13066
0.02	48318.67	0.32	23764
0.03	39559.99	0.45	32523
0.04	32388.97	0.55	39694
0.05	26517.85	0.63	45565
0.06	21710.98	0.69	50372
0.07	17775.44	0.75	54307
0.08	14553.30	0.79	57529
0.09	11915.23	0.83	60167
0.11	7987.02	0.88	64095
0.12	6539.22	0.90	65543
0.15	3588.80	0.95	68494
0.20	1320.24	0.98	70762
0.25	485.69	0.985	71597
0.30	178.67	0.99	71904
0.35	65.73	0.999	72017
0.40	0.00	1.000	72083

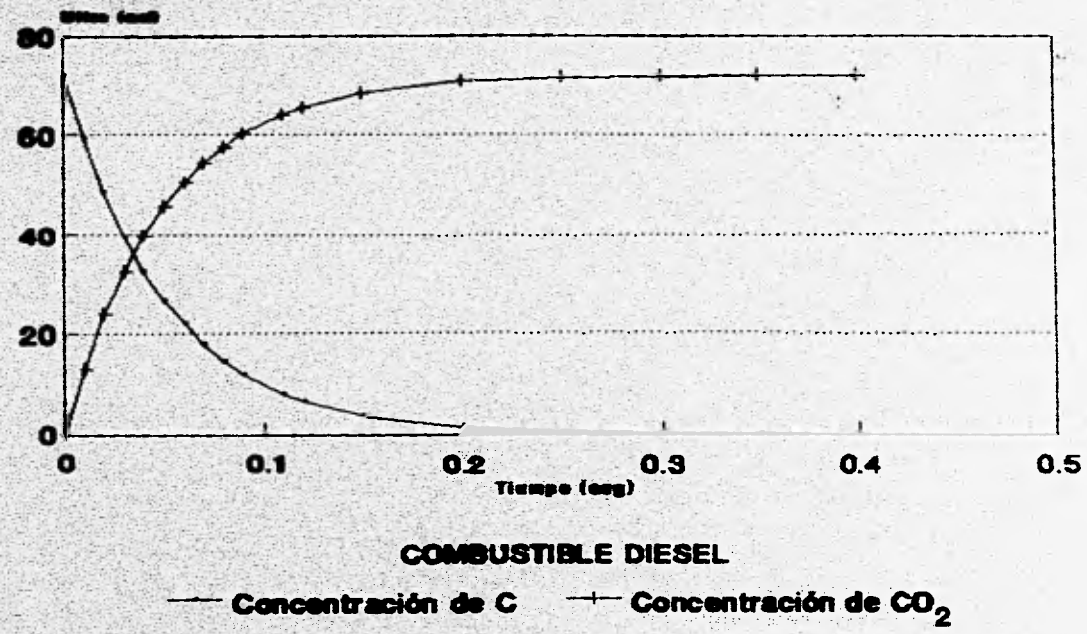

CINETICA DE REACCION
Reacción del carbono
80
60
40
20
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Tiempo (seg)
COMBUSTIBLE DIESEL
Concentración de C
Concentración de CO_2

FIGURA 6.8

6.3.2. ANALISIS DE LA REACCION DEL AZUFRE (S).

$$S + O_2 \xrightarrow{k_4} SO_2$$

Partiendo de que el porciento masa de Azufre en el diesel es de 0.1% se encuentra que la cantidad inicial de Azufre presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de Azufre) = Masa de S

(1000 kg combustible)*(.001) = 1 kg de S

$$\frac{\text{Masa de Azufre}}{\text{PM del Azufre}} = \text{Moles de Azufre}$$

$$\frac{1000\ g}{32\ g/mol} = 31.25\ \text{Moles de S}$$

De todo lo anterior se tiene que:

C_S^0 = 31.25 moles de Azufre

Dado nuevamente que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción

Para el Azufre:

$$\frac{dCs}{dt} = -A_4 Cs \xrightarrow{\text{Respuesta}} Cs = C\overset{o}{s} \times e^{-A_4 t}$$

y ya que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el SO_2.

Para el SO_2 se tiene:

$$Cso_2 = C\overset{o}{s}o_2 + (Cs * Xs)$$

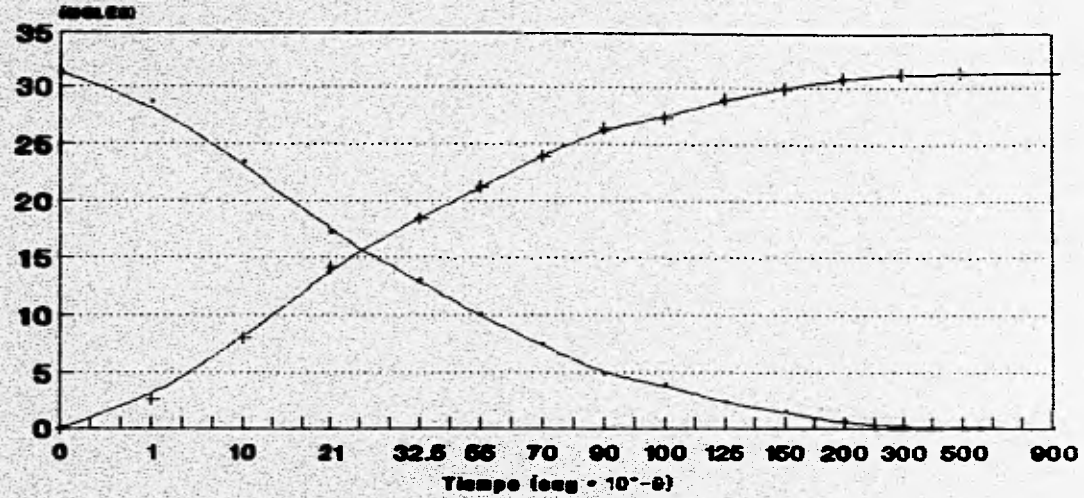
donde $$Xs = \frac{C\overset{o}{s} - Cs}{C\overset{o}{s}}$$

El valor de A_4 fue calculado termodinámicamente dando un valor de $A_4 = 2.08 * 10^7$ seg^{-1} (para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2).

TABLA 6.12

TIEMPO (seg)	Cs	Xs	Cso_2
0	31.25	0.00	0
$1 * 10^{-9}$	30.60	0.02	0.64
$1 * 10^{-8}$	25.38	0.18	5.86
$2.12 * 10^{-8}$	20.10	0.35	11.14
$3.25 * 10^{-8}$	15.89	0.49	15.35
$5.5 * 10^{-8}$	9.95	0.68	21.29
$7 * 10^{-8}$	7.28	0.76	23.96
$9 * 10^{-8}$	4.80	0.84	26.44
$1 * 10^{-7}$	3.90	0.87	27.34
$1.25 * 10^{-7}$	2.32	0.92	28.92
$1.5 * 10^{-7}$	1.38	0.95	29.87
$2 * 10^{-7}$	0.48	0.98	30.76
$3 * 10^{-7}$	0.06	0.99	31.18
$5 * 10^{-7}$	0.0	1.00	31.25

CINETICA DE REACCION
Reacción del Azufre



COMBUSTIBLE DIESEL

Concentración de S — Concentración de SO_2

FIGURA 6.9

6.3.3. ANALISIS DE LA REACCION DEL NITROGENO (N_2).

$$N_2 + 2O_2 \xrightarrow{A_2} 2NO_2$$

Para calcular la concentración inicial de N_2 se parte de la cantidad de oxígeno requerido por la combustión del diesel, por lo tanto se señala lo siguiente:

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{A_1} CO_2$$

72083 mol 72083 mol

Ahora ya se tiene la cantidad de oxígeno necesaria, pero como se alimentará un 100% de oxígeno en exceso respecto al requerido estequiométricamente esta cantidad se duplicará, dando como resultado lo siguiente:

Oxígeno alimentado al equipo de combustión = (72083.00 * 2) = 144166.0 moles de O_2

en masa de (144166.0 mol * 16 $\frac{g}{mol}$) = 2306656.00 g O_2

Conociendo la composición del aire, se puede calcular la masa de Nitrógeno que acompaña al oxígeno.

Masa que acompaña al O_2 = (2306656 * 79)/21 = 8677420.190 g de N_2

que expresado en moles arroja lo siguiente:

8677420.190 g / (12 g/mol) = 723118 mol de N_2

y considerando que solo la tercera parte del nitrógeno total reacciona se tiene que la concentración inicial de nitrógeno es:

$$C^{\circ}_{N_2} = 241039.00 \text{ mol } N_2$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentra ción de oxígeno no influye, se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el Nitrógeno:

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = -k_2 C_{N_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{N_2} = C^{\circ}_{N_2} \times e^{-k_2 t}$$

y dedido a que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa conocerla, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el NO_2.

Para el NO_2 se tiene:

$$C_{NO_2} = C^{\circ}_{NO_2} + (C^{\circ}_{N_2} * X_{N_2})$$

donde $X_{N_2} = \dfrac{C^{\circ}_{N_2} - C_{N_2}}{C^{\circ}_{N_2}}$

El valor de A fue calculado termodinámicamente dando un valor de $A = 6.42 * 10^{44}$ seg^{-1} (para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2)

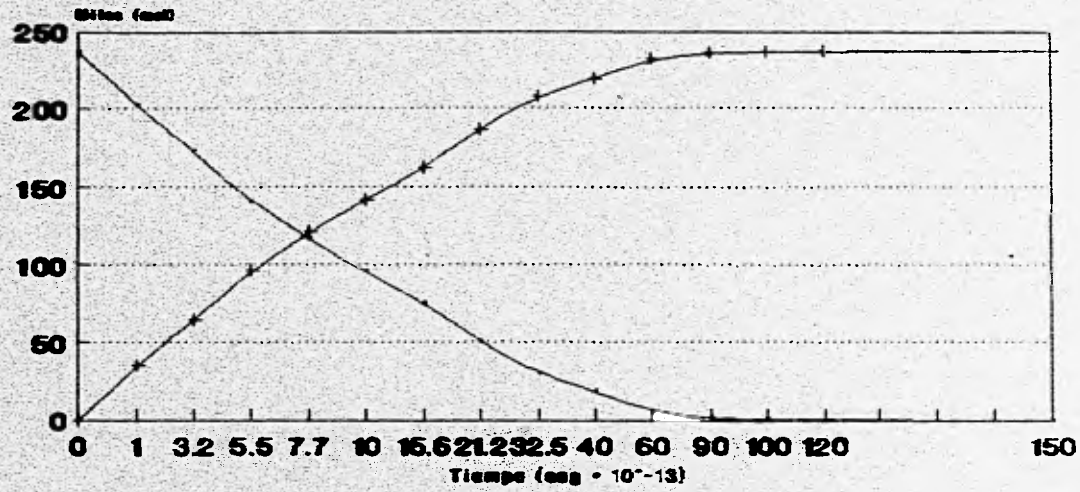
Con los datos conocidos podemos generar las siguientes tabla y su correspondiente gráfica.

TABLA 6.13

TIEMPO (seg)	C_{N_2}	X_{N_2}	C_{NO_2}
0	241039.0	0.00	0
$1 * 10^{-13}$	226050.5	0.06	14988
$3.2 * 10^{-13}$	196275.4	0.19	44763
$5.5 * 10^{-13}$	169331.5	0.29	71707
$7.75 * 10^{-13}$	146556.1	0.39	94482
$1 * 10^{-12}$	126844.1	0.47	114194
$1.563 * 10^{-12}$	88368.2	0.63	152670
$2.125 * 10^{-12}$	61602.8	0.74	179436
$3.25 * 10^{-12}$	29917.9	0.87	211121
$4.0 * 10^{-12}$	18484.9	0.92	222554
$6.0 * 10^{-12}$	5118.9	0.97	235920
$9.0 * 10^{-12}$	745.9	0.99	240293
$1 * 10^{-11}$	392.5	0.9999	240646

CINETICA DE REACCION

Reacción del Nitrógeno



COMBUSTIBLE DIESEL

Concentración de N_2 **Concentración de NO_2**

FIGURA 6.10

6.3.4. ANALISIS DE LA REACCION DEL HIDROGENO (H_2).

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{A_g} H_2O$$

Partiendo de que el porciento masa de hidrógeno en el diesel es 13.2% se tiene que la cantidad inicial de hidrógeno presente se puede obtener de la siguiente forma:

(Masa de combustible)*(por % masa de hidrógeno) = Masa de H_2

(1000 kg combustible)*(.1320) = 132.0 kg de H_2

$$\frac{\text{Masa de hidrogeno}}{\text{PM del hidrogeno}} = \text{Moles de hidrógeno}$$

$$\frac{132000\ g}{1\ g/mol} = 132000.00 \text{ Moles de } H_2$$

De todo lo anterior se tiene que:

$$C\hat{H}_2 = 132000.0 \quad \text{moles de hidrógeno}$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción

Para el hidrógeno:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -A_g C_{H_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{H_2} = C^{o}_{H_2} \times e^{-A_g t}$$

y dado que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no se necesita conocerla se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el H_2O.

Para el H_2O :

$$C_{H_2O} = C^{o}_{H_2O} + (C_{H_2} * X_{H_2})$$

donde $X_{H_2} = \dfrac{C^{o}_{H_2} - C_{H_2}}{C^{o}_{H_2}}$

de la bibliografía[4] el valor de A_g es $4.32 * 10^{8}$ seg^{-1} entonces se pueden generar la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.14

TIEMPO (seg)	C_{H_2}	X_{H_2}	C_{H_2O}
0	132000.00	0.00	0
$1 * 10^{-10}$	125813.01	0.04	6186
$4 * 10^{-10}$	108940.39	0.17	23059
$6 * 10^{-10}$	98968.38	0.25	33031
$1 * 10^{-9}$	81677.63	0.38	50320
$2 * 10^{-9}$	50541.82	0.61	81458
$3 * 10^{-9}$	31274.85	0.76	100725
$4 * 10^{-9}$	19352.64	0.85	112647
$7 * 10^{-9}$	4585.40	0.96	127414
$9 * 10^{-9}$	1755.58	0.98	130244
$1.0 * 10^{-8}$	739.93	0.99	131260
$1.6 * 10^{-8}$	0.00	1.00	132000

6.4 CINETICA ANTES DE ADICIONAR LOS ADITIVOS

COMBUSTIBLES GASEOSOS

(GAS NATURAL)

Según datos proporcionados por la CFE (Comisión Federal de Electricidad) se tiene el siguiente análisis del gas natural utilizado industrialmente:

TABLA 6.15

ANALISIS ELEMENTAL	% PESO
Metano (CH_4)	72.14
Etano (C_2H_6)	19.39
Propano (C_3H_8)	3.9
N_2	1.90
S	0.00
Humedad	0.00
Cenizas	0.00

Las características anteriores son de un gas considerado de la mejor calidad.

Como punto de partida para proponer la cinética de la reacción de combustión del gas natural se propone un flujo másico de alimentación al equipo de combustión y así poder las concentraciones iniciales para cada elemento del combustible.

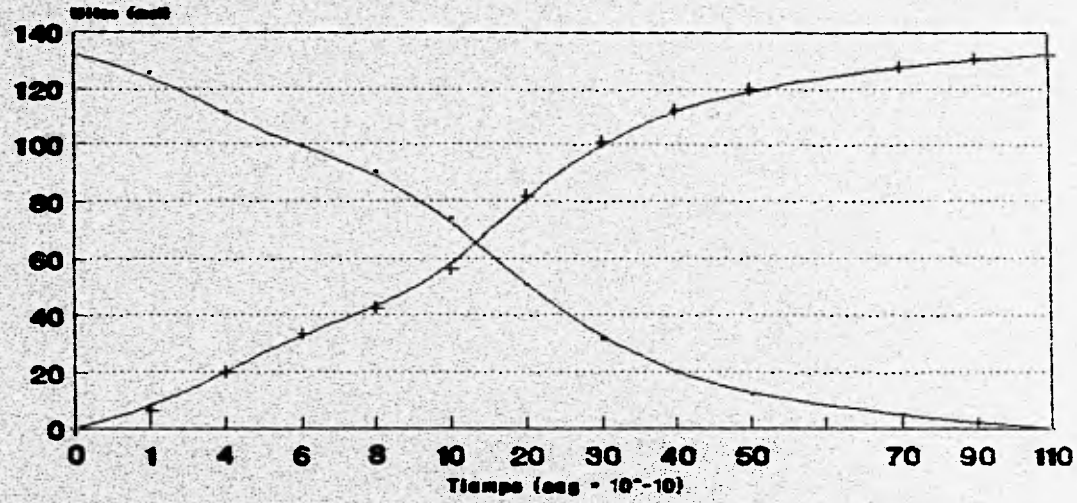
Así como primer paso se tiene un flujo de combustible de:

$$F_{gas\ natural} = 1000\ kg/hr$$

Teniendo como tiempo de operación una hora.

CINETICA DE REACCION

Reacción del Hidrógeno



COMBUSTIBLE DIESEL

Concentración de H_2 **Concentración de H_2O**

FIGURA 6.11

6.4.1. ANALISIS DE LA REACCION DEL CARBONO (C).

$$C_{grafito} + O_2 \xrightarrow{A_1} CO_2$$

Como ya se conoce la composición del gas natural, es decir, los tres principales compuestos son metano, etano y propano y a su vez sabiendo el porciento que ocupa el carbono en cada una de estos componentes se determinan las cantidad de carbono total contenido en el combustible, haciendo todos los cálculos y utilizando el flujo de combustible propuesto se encontro que:

$$C_C^0 = 47395 \text{ mol de Carbono.}$$

Dado nuevamente que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye dado que este reactivo es alimentado en exceso se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción.

Para el carbono se tiene:

$$\frac{dC_c}{dt} = -A_1 C_c \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_c = C_C^0 \times e^{-A_1 t}$$

y dado que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no se necesita conocerla se realiza el análisis del comportamiento de los productos, en este caso el CO_2.

Para el CO_2 se tiene:

$$Cco_2 = C^{\circ}co_2 + (Cc * Xc)$$

$$\text{donde} \quad Xc = \frac{C_c^{\circ} - Cc}{C_c^{\circ}}$$

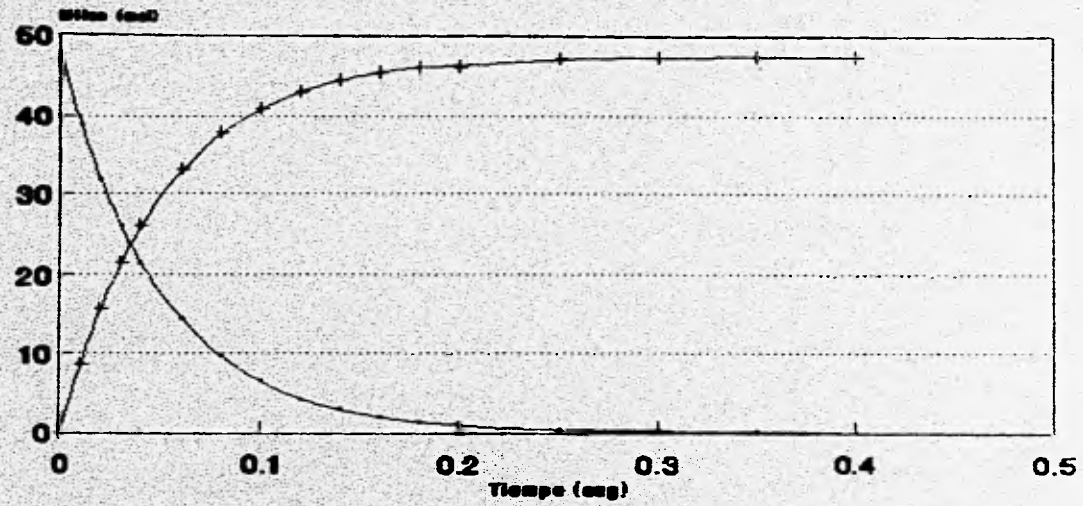
de la bibliografía[4] se tiene el valor de k_1 que es 20 seg^{-1}, entonces se generan la siguiente tabla y su correspondiente gráfica.

TABLA 6.16

TIEMPO (seg)	Cc	Xc	Cco_2
0	47395	0.00	0
0.01	38803	0.18	8591
0.02	31769	0.32	15625
0.03	26010	0.45	21384
0.04	21295	0.55	26099
0.06	14275	0.69	33119
0.08	9568	0.79	37826
0.10	6414	0.86	40980
0.12	4299	0.90	43095
0.14	2882	0.93	44512
0.16	1931	0.95	45463
0.18	1295	0.97	46099
0.20	868	0.98	46526
0.25	319	0.993	47075
0.30	117	0.997	47277

CINETICA DE REACCION

Reacción del carbono



GAS NATURAL

Concentración de C — Concentración de CO_2

FIGURA 6.12

6.4.2. ANALISIS DE LA REACCION DEL AZUFRE (S).

Como la concentración de azufre en el gas natural es nula no se analiza su cinética de reacción.

6.4.3. ANALISIS DE LA REACCION DEL NITROGENO (N_2).

$$N_2 + 2O_2 \xrightarrow{A_2} 2NO_2$$

Para calcular la concentración inicial de N_2 se parte de la cantidad de oxígeno requerido por la combustión del gas natural por lo tanto se tiene lo siguiente:

$$\underset{47395 \text{ mol}}{C_{grafito}} + \underset{47395 \text{ mol}}{O_2} \xrightarrow{A_1} CO_2$$

Ahora ya se tiene la cantidad de oxígeno necesaria, pero como se alimentará un 100% de oxígeno en exceso respecto al requerido estequiométricamente esta cantidad se duplicará, dando como resultado lo siguiente:

Oxígeno alimentado al equipo de combustión = (47395.00 * 2) = 94790.0 moles de O_2

Que en masa da $(94790.00 \text{ mol} * 16 \frac{g}{mol}) = 1516640.00 \text{ g } O_2$

Conociendo la composición del aire, se puede calcular la masa de Nitrógeno que acompaña al oxígeno:

Masa que acompaña al O_2 = (1516640 * 79)/21 = 5705455.238 g de N_2

que expresado en moles arroja lo siguiente:

5705455.238 g / (12 g/mol) = 475454 mol de N_2

y considerando que solo la tercera parte del nitrógeno total reacciona se tiene que la concentración inicial de nitrógeno es:

$$C^{\circ}_{N_2} = 158484.86 \text{ mol } N_2$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera esta reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el Nitrógeno:

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = -A_2 C_{N_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{N_2} = C^{\circ}_{N_2} \times e^{-A_2 t}$$

y debido a que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa conocerla se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el NO_2.

Para el NO_2 se tiene:

$$C_{NO_2} = C^{\circ}_{NO_2} + (C_{N_2} * X_{N_2})$$

donde $X_{N_2} = \dfrac{C^{\circ}_{N_2} - C_{N_2}}{C^{\circ}_{N_2}}$

El valor de A fue calculado termodinámicamente dando un valor de $A_2 = 6.42 * 10^{41}\ seg^{-1}$ (para más detalles acerca de su cálculo ver el apéndice 1 y 2).

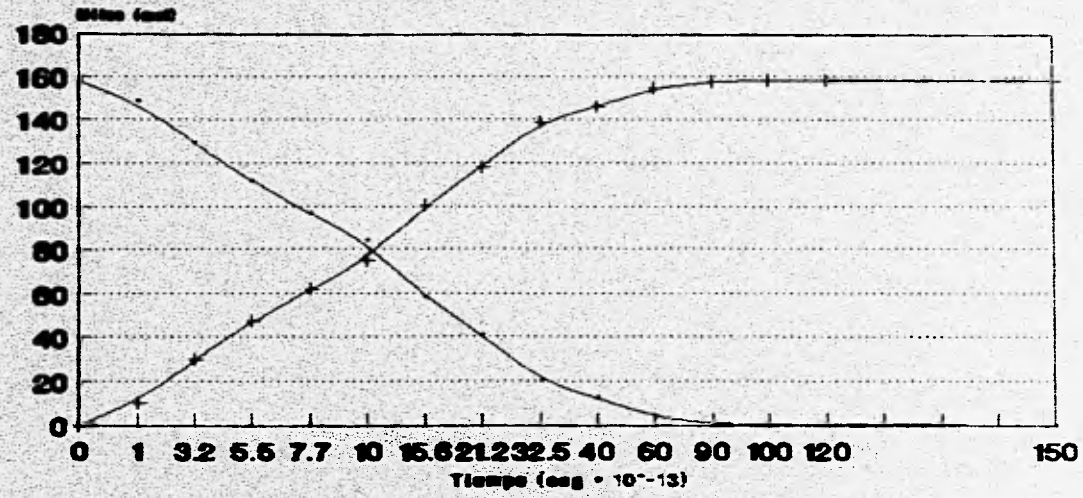
Con los datos conocidos se generan las siguientes tabla y gráfica correspondientes.

TABLA 6.17

TIEMPO (seg)	C_{N_2}	X_{N_2}	C_{NO_2}
0	158484.8	0.00	0
$1 * 10^{-48}$	148629.8	0.06	9854.9
$3.2 * 10^{-48}$	129052.4	0.19	29432.3
$5.5 * 10^{-48}$	111336.6	0.29	47148.1
$7.75 * 10^{-48}$	96361.7	0.39	62123.1
$1 * 10^{-48}$	83400.8	0.47	75083.9
$1.563 * 10^{-48}$	58102.7	0.63	100382.0
$2.125 * 10^{-48}$	40504.3	0.74	117980.4
$3.25 * 10^{-48}$	19671.2	0.87	138813.5
$4.0 * 10^{-48}$	12154.0	0.92	146330.8
$6.0 * 10^{-48}$	3365.7	0.97	155119.0
$9.0 * 10^{-48}$	490.5	0.99	157994.3
$1 * 10^{-44}$	258.1	0.9999	158226.6

CINETICA DE REACCION

Reacción del Nitrógeno



GAS NATURAL

Concentración de N_2 **Concentración de NO_2**

FIGURA 6.13

6.4.4. ANALISIS DE LA REACCION DEL HIDROGENO (H_2).

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{A_3} H_2O$$

$$C^{o}_{H_2} = 209700.0 \quad \text{moles de hidrógeno}$$

Dado otra vez que la reacción es sencilla y que además la concentración de oxígeno no influye, se considera a la reacción de primer orden.

Entonces se generan los siguientes modelos para la descripción de la cinética de la reacción:

Para el hidrógeno:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = - A_3 C_{H_2} \xrightarrow{\text{Respuesta}} C_{H_2} = C^{o}_{H_2} \times e^{-A_3 t}$$

y debido a que el cambio de la concentración con respecto al tiempo del oxígeno no interesa, se procede al análisis del comportamiento de los productos, en este caso el H_2O.

Para el H_2O se tiene:

$$C_{H_2O} = C^{o}_{H_2O} + (C_{H_2} * X_{H_2})$$

donde $X_{H_2} = \dfrac{C^{o}_{H_2} - C_{H_2}}{C^{o}_{H_2}}$

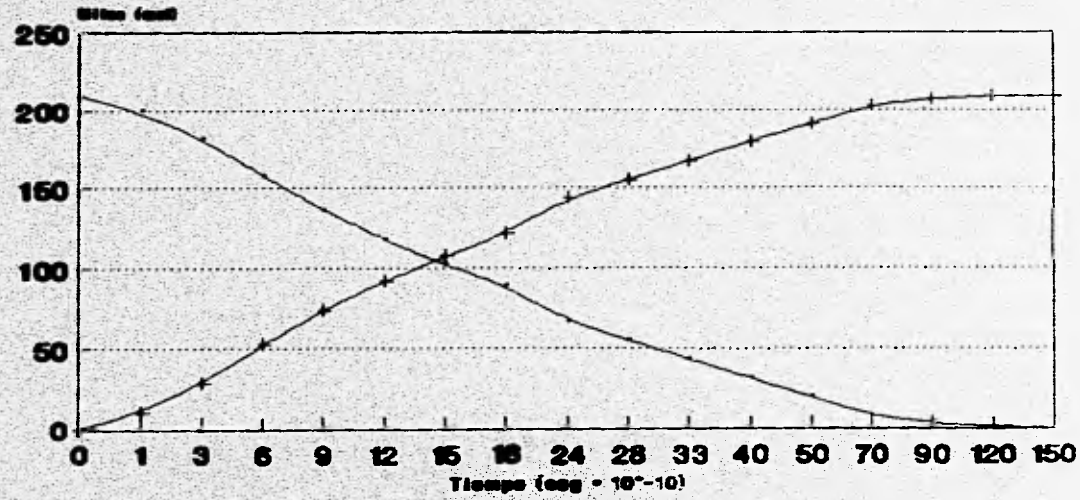
de la bibliografía[4] se tiene $A_3 = 4.80 * 10^{8}$ seg^{-1} entonces se generan la siguiente tabla y gráfica.

TABLA 6.18

TIEMPO (seg)	C_{H_2}	X_{H_2}	C_{H_2O}
0	209700.00	0.00	0
$1 * 10^{-10}$	199872.84	0.04	9827
$3 * 10^{-10}$	181576.51	0.13	28123
$6 * 10^{-10}$	157225.23	0.25	52474
$9 * 10^{-10}$	136139.20	0.35	73560
$1.8 * 10^{-9}$	88382.74	0.58	121317
$2.4 * 10^{-9}$	66266.95	0.68	143433
$3.3 * 10^{-9}$	43020.64	0.79	166679
$5 * 10^{-9}$	19023.91	0.90	190676
$9 * 10^{-9}$	2788.98	0.98	206911
$1.2 * 10^{-8}$	660.48	0.99	209039
$1.5 * 10^{-8}$	0.00	1.000	209700

CINETICA DE REACCION

Reacción del Hidrógeno



GAS NATURAL

Concentración de H_2 — Concentración de H_2O

FIGURA 6.14

CINETICA DE REACCION DEL COMBUSTOLEO CON ADITIVO (OXIDO DE MAGNESIO).

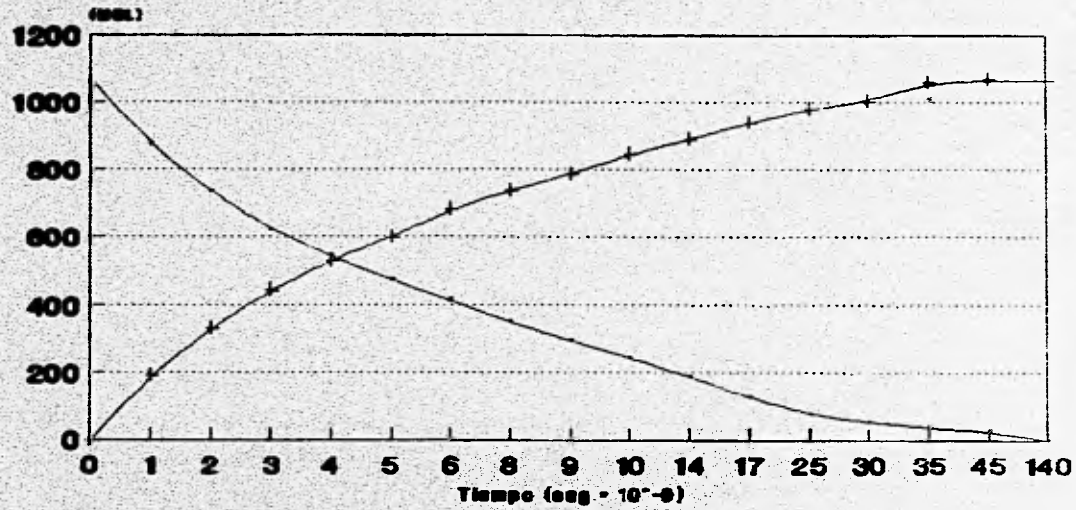


Figura 6.15

CINETICA DE REACCION DEL COMBUSTOLEO CON ADITIVO (OXIDO DE CALCIO)

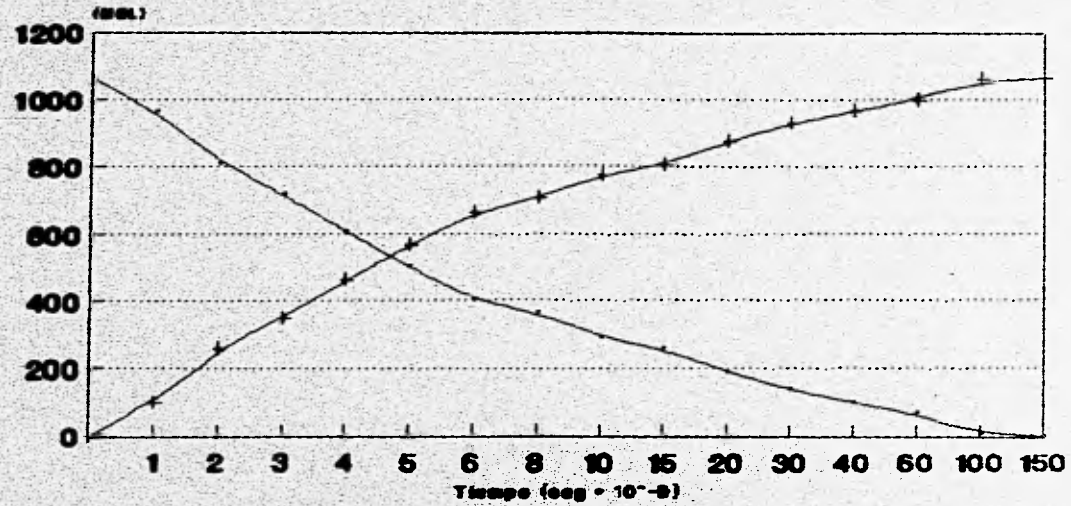
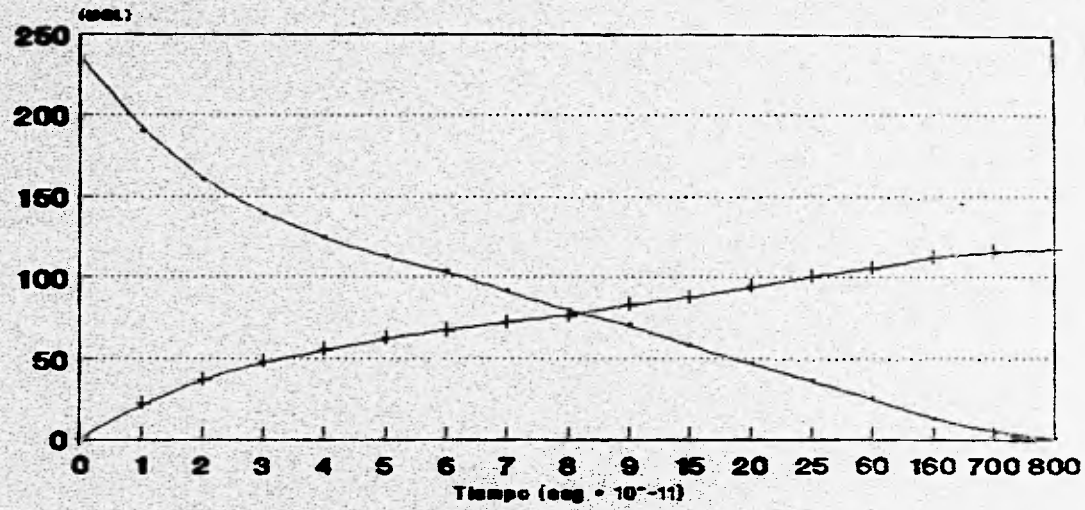


Figura 6.16

CINETICA DE REACCION DEL COMBUSTOLEO CON ADITIVO (OXIDO DE MAGNESIO)



REACCION DEL NO

Concentración de NO_2 — Conc. de $Mg(NO_3)_2$

Figura 6.17

CINETICA DE REACCION DEL COMBUSTOLEO CON ADITIVO (OXIDO DE CALCIO).

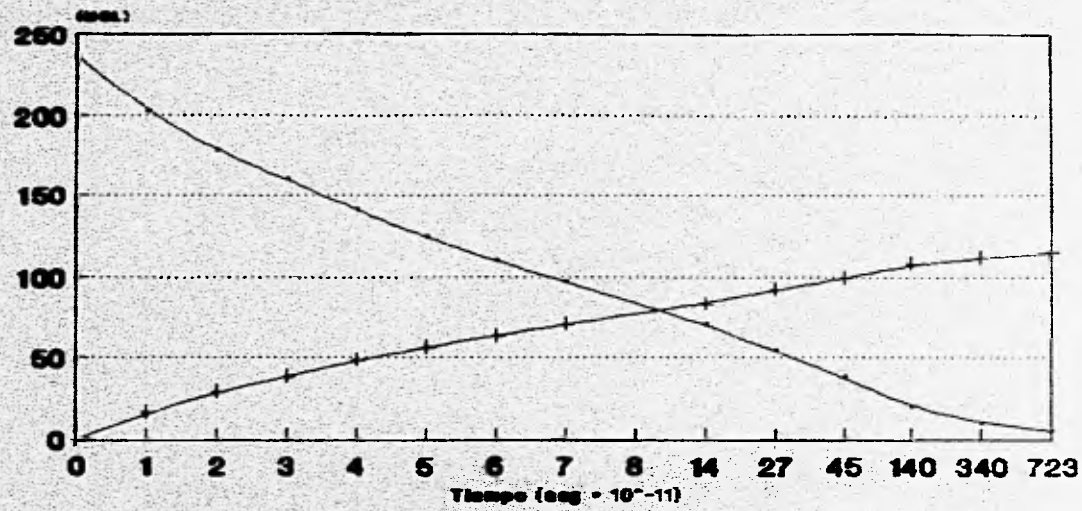


Figura 6.18

6.5 ANALISIS DEL ESTUDIO DE LA CINETICA DE REACCION

6.5.1 ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL CARBONO EN LOS DIFERENTES COMBUSTIBLES.

Al observar el comportamiento que presenta el carbono en los diferentes reacciones de combustión se puede ver que la tendencia es semejante en cada tipo de combustible. Lo anterior se presenta debido a que toda reacción de combustión implica necesariamente la formación de CO_2, generado por la presencia del carbono en el combustible, además se consideró la presencia de Oxigeno en exceso para lograr que la reacción se llevara a cabo completamente y como se mencionó en el presente capítulo se consideró la reacción del carbono de 1^{er} orden en los combustibles.

Por otra parte se tiene que el tiempo en que transcurre la reacción y la consecuente formación del CO_2 es mínimo, la constante de velocidad de reacción es relativamente grande, es decir, el tiempo en que se lleva la reacción es inversamente proporcional al valor de la constante.

6.5.2. ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL AZUFRE.

En lo que respecta al azufre se observa que en las reacciones de combustión utilizando como combustible al Diesel y combustoleo la formación de SO_2 resulta inminente, pues estos combustibles acarrean consigo trazas de azufre que son de considerarse, y que

al reaccionar con el Oxigeno arrajan este producto de combustión indeseable, por si fuera poco la constante de velocidad de azufre a SO_2, es mayor en comparación a la que posee el carbono al transformarse en CO_2, Lo anterior significa que el oxido de azufre siempre estara presente en la reacción de combustión de los combustibles mencionados a menos que se adicione algún aditivo, como lo son los que en su momento hemos propuesto (CaO y MgO).

En las figuras 7.15 y 7.16 se observa el comportamiento del SO_2 con la adición de MgO y CaO respectivamente, en estas se puede observar que la reacción con aditivo es tan rapida que el SO_2 que se forma en la combustión inmediatamente se transforma en $CaSO_4$ y $MgSO_4$. Lo cual confirmaria la efectividad de los aditivos como una alternativa para eliminar productos de combustión indeseables.

6.5.3. ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL N_2.

El comportamiento de este elemento es análogo al que presenta el azufre. Se observa que la constante de velocidad de reacción del nitrógeno es aún más grande que la del azufre lo cual indica que son reacciones instantaneas en las cuales el análisis del tiempo para ser intrancendente, dando más importancia a los productos que de dicha reacción se obtienen y la forma en que se pueden minimizar sus efectos negativos.

Con la adición del aditivo se observa que el paso de NO_2 a $Mg(NO_3)_2$ para el caso de MgO es inmediato lo cual refleja la buena eficiencia de los aditivos en cuestión.

Cabe hacer mención que las reacciones que se presentaron con la adición de aditivo a los combustibles estudiados presentaron un comportamiento irreversible e instantaneo, con lo cual se aseguraba la correcta solución del problema de la presencia de subtancias indeseables en los procesos de combustión.

6.5.4 ANALISIS DEL COMPORTAMENTO DEL H_2.

Como resultado de la reacción del hidrogeno se obtiene agua en estado gaseoso, producto que lejos de causar algún problema, dadas las altas temperaturas a las cuales se dan las reacciones de combustión y suponiendo la ausencia de algún otro producto de combustión con el cual pudiera reaccionar para formar otro producto indeseable, pasa a ser un compuesto inofensivo, dado lo cual se consideró intrascendente su análisis y se penso era suficiente el solo hacer mención de su presencia en el proceso de combustión y poner mayor atención a otros productos de reacción, que en su momento fueron estudiados.

CAPITULO VII

TECNICAS PARA ADICIONAR LOS ADITIVOS EN CUESTION

INTRODUCCION

En este capítulo se presentan las tres formas principales para adicionar el aditivo en cuestión ya sea al combustible, al fuego o a los vapores procedentes de la combustión.

7.1. GENERADORES DE VAPOR

Para comenzar vamos a definir lo que es un equipo generador de vapor. Un generador de vapor se compone de un fogón o cámara de fuego en el que se quemará el combustible, así como de la caldera propiamente dicha. En las unidades de tipo paquete, tanto como en las grandes centrales de fuerza, están comprendidos también los quemadores de combustible, al igual los controles y accesorios similares. En la definición técnica, se comprende como caldera únicamente el cuerpo que forma el recipiente y las superficies de calefacción por convección. Con la aparición de las paredes enfriadas por agua para el fogón, supercalentadores, calentadores de aire y economizadores, se creó el término GENERADORES DE VAPOR, para dar al equipo una denominación más apropiada.

Los generadores de vapor son unidades compactas, con aparatos y accesorios autocontenidos equipadas con:

1).- Quemador, generalmente para combustible (combustóleo).

2).- Sistema mecánico de tiro forzado o inducido.

3).- Sistema de retorno del condensado y tratamiento de agua de alimentación.

4).- Aislamiento exterior.

5).- Material refractario.

6).- Accesorios (manómetros, válvula de seguridad, columna de control de nivel.

7).- Tablero de control.

8).- Soplador para hollín.

9).- Precalentador de aceite combustible.

Las únicas conexiones que se necesitan para la operación, son aquellas que conducen:

(1) al suministro de agua, a la alimentación de combustible y a la corriente eléctrica;

(2) a las líneas de vapor y a la tubería de retorno y

(3) a una chimenea de tiro para el desfogue de los gases.

La mayoría de los generadores de vapor o calderas de paquete son diseñadas para operar con combustibles fluidos, ya que el manejo de combustibles sólidos (carbón) implica inconvenientes tales como la limpieza de tubos y remoción de cenizas.

7.2. EQUIPO DE COMBUSTION EN EQUIPOS GENERADORES DE VAPOR.

El valor de los componentes más volátiles del petróleo bruto es tan elevado que sólo cabe usar, como regla general, el combustóleo en los generadores de vapor, se ha visto que el combustóleo pesado mantiene un elevado porcentaje de carbono.

MECHEROS.- se suele emplear el aceite valiéndose de una pulverización o atomización mecánica o con vapor. En la primera el aceite se envía por una bomba de gran presión al mechero, rompiéndose el chorro contra un plato difusor. Todo el aire para la combustión lo suministra un pequeño turboventilador, mezclándose las corrientes de aire y de aceite pulverizado con un elevado grado de turbulencia al pasar por la pared del refractario.

La forma de la llama es cónica con unos 60° de abertura. También se han construido mecheros de atomización mecánica para tiro natural y baja potencia.

Los mecheros con pulverización a vapor, usan a éste a la presión que lo da la caldera para atomizar las partículas de aceite. La entrada del aceite se suele verificar a presión por un tubo central, hacia un disco con orificios. El vapor se lanza por el espacio comprendido entre el tubo del aceite y otro tubo concéntrico exterior. Cerca del mechero se juntan las dos corrientes con el consiguiente choque y atomización del aceite. El aire se suministra alrededor del mechero por orificios con registros.

7.3. ADICION DE LOS ADITIVOS DIRECTAMENTE AL TANQUE DE ALMACENAMENTO DE COMBUSTIBLE

La primera de las técnicas consiste en adicionar el aditivo directamente en el tanque de balance que almacena el combustible (éste es generalmente tipo salchicha) o bien en la línea de alimentación del equipo generador de vapor. Para adicionar el aditivo en esta etapa del proceso se debe de tener muy en cuenta las propiedades y calidad del aditivo, puesto que algunos de los organometálicos producen ligeras explosiones al hacer contacto bruscamente con el combustible. Además de lo anterior el tanque debe de contar con un sistema de agitación mecánica para homogenizar la suspensión.

7.4. ADICION DE ADITIVOS EN EL QUEMADOR DEL GENERADOR DE VAPOR

Esta técnica consiste en instalar un equipo dispersor de partículas en el quemador del generador de vapor. Se tendrá que suministrar combustible y aditivo a la vez junto con una corriente de aire con el fin de crear una turbulencia y lograr la correcta dispersión en el quemador. Por medio de esta técnica se puede resolver el problema existente en la técnica anterior nulificando los riesgos que implican las explosiones.

7.5. ADICION DE ADITIVOS DIRECTAMENTE SOBRE EL GENERADOR DE VAPOR.

Esta técnica consiste en instalar una red de aspersión, en la parte superior del generador, por medio de la cual se ha de adicionar el aditivo, él cual, por la acción de la gravedad descenderá reaccionando con los productos de la combustión. Esta es una de las técnicas menos efectivas, puesto que al quemarse el combustible en la parte inferior y desprenderse los contaminantes como el hollín, éstos rápidamente se incrustan en las paredes inferiores de la caldera.

CAPITULO VIII

ESTIMACION DEL COSTO EN LA GENERACION DE ENERGIA CON LA ADICION DE ADITIVO.

INTRODUCCION.

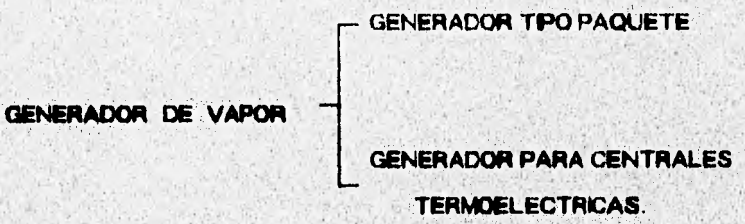
La fuerza del vapor ha sido, desde su aparición en Inglaterra el principal sostén de la industria. Por más de 150 años la máquina de vapor fue el símbolo máximo de la fuerza. En la actualidad la máquina de vapor produce sólo una ínfima parte de la fuerza total, pero no por ello quiere decir que no sea una parte indispensable para la producción de energía en el mundo.

Por su parte, el generador de vapor depende de otro factor para seguir manteniedose en el lugar que hasta la fecha ocupa en la industria; su funcionamiento. Reflejado en este importantísimo factor, se obeervan algunos puntos que se deben analizar como son: el combustible que debe suministrársele, el mantenimiento preventivo y correctivo al generador y por consiguiente el costo que arrojan estas investigaciones.

Por este motivo en este capítulo se tiene la necesidad de conocer el incremento que tendría un equipo de generación de vapor en cuanto al costo del combustible si se adiciona un aditivo para prevenir el desgaste del equipo y disminuir su mantenimiento, así como, evitar contaminantes indeseables debido al proceso de combustión.

8.1. TIPOS DE GENERADORES DE VAPOR.

Los generadores de vapor se podrían clasificar en un sinnúmero de formas, ya sea por el tipo de combustible que consume, por su uso, material de que estan construidos, presión a la que operan, forma general, nombre registrado del fabricante, propiedades especiales y por su capacidad de generación de vapor. Para fines prácticos, en este capítulo se hará la clasificación más general que se pueda establecer; la cual se hará en base a su capacidad de generar vapor.



8.2. GENERADOR DE VAPOR TIPO PAQUETE.

El generador de vapor tipo paquete, ha encontrado un amplio campo de aplicación desde la época de la Segunda Guerra Mundial, en donde se requieren calderas, con excepción de las plantas termoeléctricas que requieren grandes unidades. Prácticamente todos los fabricantes de importancia ofrecen en la actualidad unidades estándarizadas en alguna forma y armadas en fábrica.

Los generadores de tipo paquete, que forman una unidad compacta con aparatos y accesorios autocontenidos, es armada totalmente en la fábrica y equipada con: quemador (generalmente para aceite, combustible y gas), sistema mecánico de tiro (forzado o inducido), sistema de retorno del condensado y de tratamiento del agua de alimentación (incluyendo tanque de almacenamiento y bomba), aislamiento exterior (chaqueta o recubrimiento), material refractario, accesorios (manómetros, válvulas de seguridad o de alivio, columna de control de nivel), tablero de control, soplador para hollín, precalentador de aceite combustible (si se necesita) y tubería de interconexión e instalación eléctrica. La unidad está montada sobre una armazón de acero estructural, lista para su arrastre o para ser levantada para su colocación sobre una base sencilla de concreto.

Los generadores de vapor tipo paquete se construyen en muchos modelos:

8.2.1. GENERADOR DE PAQUETE DE TUBOS DE HUMO TIPO ESCOCESA.

En este generador, el mejoramiento de la capacidad de transferencia de calor se logra por medio del diseño para la utilización de combustibles fluidos, así como por el control de la velocidad de los gases de combustión y el perfeccionamiento de la circulación del lado del agua. El resultado obtenido, se traduce en unidades compactas de alta capacidad.

Su capacidad de agua se ha reducido drásticamente y el tubo de fuego es ya muy pequeño, si se le compara con el de las

construcciones anteriores. El tubo de fuego soporta todavía temperturas y condiciones químicas tolerables para quemar el combustible, utilizándose un sistema de tiro mecánico. La unidad puede levantar vapor en cuestión de minutos.

No obstante que la presión máxima es de unos 42 kg/cm^2 (600 psi), la mayoría de la unidades opera a sólo unos 18 kg/cm^2 (250 psi) de presión o aún menos. El tamaño más grande es para una capacidad aproximada de 9072 kg/h (20000 lb/h) de vapor (600 HP de calderas).

Los generadores de paquete de tubos de humo, tienen básicamente tres modelos de flujo de gases: dos, tres y cuatro retornos. El tubo de fuego (o fogón) constituye el primer paso o retorno.

En el afán de obtener cada vez mayor eficiencia, los fabricantes están diseñando sus equipos de manera tal que la inspección y la limpieza, resultan más difíciles, tanto del lado en contacto con el agua, como en el lado del fuego.

Para facilitar el acceso con fines de inspección y limpieza, se emplean diferentes medios; los cabezales pueden ser basculantes y abrirse por medio de rótulas (articulaciones).

Con frecuencia se instalan deflectores o placas secas abajo de la tobera de vapor para evitar el cebamiento, estos dispositivos capacitan al fabricante para garantizar vapor seco de 99.5% de calidad.

8.2.2. GENERARDOR DE VAPOR ACUOTUBULAR DE PAQUETE.

Esta es una construcción estándar, cubierta por una caja de acero, ensamblada en fábrica y montada sobre patines, el ventilador de tiro, el quemador, los accesorios y los controles, forman parte de la unidad. El fogón es enfriado por agua y con frecuencia está construido para su operación a presión, dotándosele de una caja exterior de acero. La capacidad de la unidad puede ser baja, hasta de 2268 kg/h (5000 lb/h) de vapor, o puede ser alta, hasta de 45360 kg/h (100000 lb/h) de vapor. Si bien, la mayoría de estas unidades estan diseñadas para presiones menores a 18 kg/cm^2 (250 lb/plg^2), algunas fábricas ofrecen unidades para 42, 63 y hasta 173 kg/cm^2 (600, 900 y 1950 lb/plg^2). Todas las unidades grandes tienen dispositivos para soplador de hollín y supercalentadores (56°C como máximo).

8.2.3. GENERADOR DE PAQUETE PARA QUEMAR CARBON.

Muchos generadores de paquete han sido diseñados para quemar carbón y antracita, como para carbón bituminoso.

El Instituto de Antracita, ha desarrollado un generador para quemar antracita en un rango de capacidad de 32760 a 75520 kcal/h (130 a 160 MB/h) para agua caliente. Esta unidad, construida inicialmente para residencias y pequeños establecimientos comerciales, ha sido probada por el Bufete de Minas, arrojando una eficiencia de 84%. Es de construcción robusta de fácil

mantenimiento y notablemente libre de dificultades de operación.

El equipo para quemar combustible en las calderas tubulares de antracita, se compone de: una caseta localizada en el fondo de la tolva de cárbon, un transportador helicoidal de gusano, un cabezal de carga, un tubo de transportación de 127 mm, una cámara de combustión de 279 mm (11'') de diámetro interior una parrilla corrediza y un depósito metálico. La rotación del gusano del transportador, lleva el carbón de la tolva y lo vierte sobre el cabezal de carga de combustión. El exceso de alimentación de carbón se evita por un dispositivo de caída libre, que obliga a las demasías de combustible a caer nuevamente en la tolva. El movimiento de la parrilla sincronizado por engranajes con el movimiento del gusano transportador, es accionado por un interruptor de relevadores térmicos, éste permite su operación únicamente cuando la temperatura es alta, evitando la descarga de combustible que no sería quemado.

Los productos de la combustión son arrastrados hacia la superficie de calefacción secundaria, mediante un movimiento centrífugo friccionante por un ventilador de tiro inducido. Los gases son descargados después a través de un colector ciclónico de cenizas volátiles. La ceniza volátil cae nuevamente del colector a la parrilla.

Aunque el diseño de la unidad es para quemar carbón triturado del tamaño de los guisantes, puede quemarse también el carbón del tamaño del trigo. La alimentación mecánica, la recolección de cenizas y residuos en un recipiente y el uso de un ventilador de tiro inducido, producen una operación relativamente limpia.

8.2.4. GENERADORES DE PAQUETE DEL INSTITUTO DE CARBON BITUMINOSO.

EL generador es de construcción de tubos rectos con mamparas en las superficies de calefacción, dispuesta para un proyecto largo del flujo de los gases calientes. El aire para la combustión es suministrado por un ventilador de tiro forzado en un sistema de ductos con compuertas: El aire secundario es inyectado por la parte superior de la cámara de combustión, los gases son removidos por un ventilador de tiro inducido. Cuenta con un conjunto de relevadores de tiempo y mecanismos de control de la combustión que forman un sistema sencillo de mando que actúan sobre el arranque y operación automática conforme a las condiciones de carga y mantenimiento de un fuego turbulento.

La unidad está dotada de una tolva para recibir el carbón y conducirlo al fogón por medio de una serie de alimentadores de gusano (en tramos de un sólo paso). Los gusanos giran alternadamente, en dirección opuesta, para suministrar una dosificación efectivamente proporcionada de carbón, así como para formar una barrera positiva contra la retrocombustión.

El motor que impulsa el árbol de levas para el alimentador de combustible, acciona también a los gusanos, sincronizando en esta forma el movimiento de la parrilla con ellos mismos. La unidad completa, comprendiendo la caldera, el alimentador de combustible, transportador de cenizas, ventiladores de tiro, controles, etc., es armada en fábrica y embarcada como una simple unidad. La garantía de servicio es asumida por un sólo fabricante.

8.2.5 GENERADOR DE VAPOR DE PAQUETE DE LA MARINA DE GUERRA DE LOS ESTADOS UNIDOS.

Esta caldera se obtiene ahora en el mercado, en capacidades de 9072 a 18 144 kg/h (20000 a 40000 lb/h) de vapor, ésta unidad, totalmente armada en la fábrica, es embarcada por camiones o por ferrocarril en cuatro secciones que se arman en la obra (con conexiones fácilmente armables por medio de pernos, bridas o tornillos), que se montan en una cimentación sencilla. Estas subsecciones se componen de lo siguiente:

1) Generdor de vapor. Que incluye el fogón, la caldera, el economizador y sopladores de hollín.

2) Alimentador mecánico por aspersión. Con parrilla de descarga continua, cámara de aire, alimentadores y sistema de reinyección.

3) Colector de polvo. Chimenea telescópica, ventilador de tiro inducido con sistema de impulso.

4) Ventilador de tiro forzado, con motor de impulso.

Este diseño se puede usar también en caso de que el combustible inmediato a usarse, sea gas o aceite, pero queda la posibilidad de su conversión a carbón.

8.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS GENERADORES TIPO PAQUETE.

Se le atribuye al generador de vapor tipo paquete cierto número de ventajas, pero lo más probable es que la mayor importancia entre ellas sea el hecho de que la responsabilidad total de la unidad completa es asumida por un sólo fabricante en vez de dividirse entre varios abastecedores individualmente.

Debido a la operación automática de la unidad, sus necesidades de atención son reducidas y se adapta, en su conjunto, a la tendencia actual de la automatización. Las unidades de paquete ahorran espacio de instalación y no requieren cimentaciones complicadas. Se adaptan fácilmente a cualquier local disponible, pudiéndose instalar en cobertizos para emplear el vapor en plantas alejadas. Por la sencillez de su movilidad pueden ser transportadas de un lugar a otro, con un considerable ahorro de equipo y materiales.

Dentro de sus pocas desventajas encontramos que la caldera no debe ser calentada más allá de la capacidad indicada en el catálogo del fabricante, las unidades se construyen y se ajustan sin un margen de sobrecarga y no son capaces de soportar sobrecargas del 200 o 300% arriba de su capacidad nominal.

Sin embargo, hay la posibilidad de operar una caldera con cargas hasta de 10764 HP/m^2 de superficie de calefacción; naturalmente que una operación con estas condiciones, se efectúa con pérdida en la eficiencia.

Por otra parte, la experiencia en el manejo particularmente si se trata de un mantenimiento ocasional, no está siempre

asegurada. Con los controles automáticos el propietario confía en que no es necesaria una atención especial, sino simplemente la requerida limpieza de las superficies en contacto con el fuego, el engrasado de los motores, el ajuste del quemador y trabajos similares, la construcción extremadamente compacta de las calderas de paquete dificulta en ocasiones el servicio de este mantenimiento.

8.4. GENERADORES DE VAPOR PARA CENTRALES TERMOELECTRICAS.

La central termoeléctrica para servicio público es generalmente diseñada de manera individual, tomando en cuenta los datos conocidos de sus necesidades básicas con las condiciones locales y según las opiniones de preferencia de los ingenieros responsables.

Los factores más importantes para la producción de fuerza, son los siguientes:

1. Para la generación de fuerza: Alta presión de vapor y alta temperatura, calefacción de agua de alimentación por descarga de la turbina y generalmente recalentamiento.

2. Condensación: Al alto vacío.

3. Mecanización: Manejo automático del combustible y de la ceniza, así como control automático.

4. Seguridad de servicio: Equipo de operación segura, periodos cortos de parada para reparaciones y pocas interrupciones del servicio.

5. Control: Presión y temperatura constantes, con carga variable.

La presión y la temperatura óptimas son aquellas con las que se logran los costos mínimos totales en la producción de fuerza a través de toda la duración de operación de una planta generadora de fuerza por vapor.

Los generadores de vapor están comprendidos dentro de cinco clasificaciones (para centrales termoeléctricas) generales de presión: (1) De menos de 63 kg/cm^2 (900 lb/plg^2), (2) de 63 a 70 kg/cm^2 (900 a 1000 lb/plg^2), (3) de 84 a 105 kg/cm^2 (1200 a 1500 lb/plg^2), (4) de 127 a 176 kg/cm^2 (1800 a 2500 lb/plg^2), (5) de 246 a 352 kg/cm^2 (3500 a 5000 lb/plg^2). Las temperaturas de vapor fluctúan entre 456 a 648°C, equivalentes a 865-1200°F (la temperatura de 565°C (1050°F) ha sido aceptada como la más conveniente). El rango de capacidades de los generadores de vapor, fluctúan entre 45360 y 1746350 kg/h (100000 y 3850000 lb/h) de vapor. Los turbogeneradores correspondientes producirán de 10 a 500 megawatts. La instalación de una caldera grande para cada turbina sea convertido en la actualidad en una práctica universal.

Un generador de vapor destinado a la planta de una central termoeléctrica grande, tendrá un periodo de arranque de unas tres y media horas o menos, si no hay necesidad de calentar la turbina.

El generador de vapor se compone de los siguientes elementos.

1. Un fogón completamente enfriado por agua.

2. Un supercalentador grande (con superficie de supercalentamiento por radiación).

3. Un recalentador. (comúnmente usado pero no indispensable).

4. Superficie de absorción de calor por convección (grande o pequeña, dependiendo de las condiciones para el diseño).

5. Un economizador o un calentador de aire, o ambos.

El fogón, el supercalentador, la superficie de convección y el economizador, generalmente forman una unidad integral, montada dentro de la estructura de la caldera.

Aunque se construyen una infinidad de unidades generadoras de vapor, comunmente tiene el mismo principio y bases, por lo tanto resulta muy difícil la selección de una sóla planta como modelo, sin embargo, acontinuación mencionaremos tres tipos de generadores comunes en el mercado para observar dichas similitudes.

8.4.1. GENERADOR DE VAPOR DENOMINADO UNIDAD STATE LINE.

Esta unidad termoeléctrica tiene una capacidad de 635040 kg/h (1400000 lb/h) de vapor a 141 kg/cm^2 (2000 lb/plg^2) de presión y temperatura de 565/565°C (1050/1050°F); mueve un turbogenerador de 19100 kw de potencia. Sus dos fogones gemelos de fondo seco, son alimentados por quemadores de carbón pulverizado, por el sistema de fuego tangencial.

Los fogones tienen un volumen total de 3509 m^3 (124000 pies^3) y están dimensionados para proporcionar un coeficiente de combustión bajo (3755 kcal/h por m^3, 14.9 MB/h por pie^3), suponiendo que los carbones que se van a quemar sean de la calidad adecuada. Los fogones son totalmente enfriados por agua, con superficies de metal desnudo.

Hay tres calentadores de aire regenerativos. Dos ventiladores de tiro forzado suministran el aire, a través de los calentadores de aire a los dos fogones. Dos ventiladores de tiro inducido descargan a una sola chimenea. En la parte posterior de la unidad se colocaron ductos de gas y aire, que permiten la operación estando fuera de servicio un calentador de aire o uno de los ventiladores.

Se mantiene un promedio del tiro mediante el control de los ventiladores de tiro inducido y compuertas de compensación que igualan la dosificación de la entrada. El flujo total de aire, calibrado con la dosificación del combustible, es controlado por los ventiladores de tiro forzado y distribuido de acuerdo con la

posición de compuertas dosificadoras colocadas en los ductos. Durante el arranque, la presión del vapor puede ser elevada rápidamente y cargar la máquina mientras se ofrece al mismo tiempo la máxima protección al metal del recalentador. La proporción de calentamiento es del 30°C (250°F) por hora y se requieren unas tres horas para operar la turbina a media carga.

Figura 8.1. Unidad Estate Line.

8.4.2. GENERADOR DE VAPOR DENOMINADO: UNIDAD PHLO 6.

Esta unidad trabaja con un estrangulador a una presión de 316 kg/cm^2 (4500 lb/plg^2) y temperatura de 620°C (1150°F) con dos recalentamientos, uno de 80.4 kg/cm^2 (1143 lb/plg^2) a 565°C y el otro de 13.5 kg/cm^2 (192 lb/plg^2) a 538°C (1000°F); está diseñada para una producción de 266180 kg/h (675000 lb/h) de vapor, para el impulso de un turbogenerador de 125000 kw, con una eficiencia térmica del 40.2% y un coeficiente términco neto de 2142 kcal/kwh (8500 Btu/kwh).

Una caldera de tipo de circulación continua, con fogones ciclónicos (fondo drenable), forma un generador de vapor muy compacto, de una altura excepcionalmente baja. La presión de agua de alimentación de 387 Kg/cm^2 (5500 lb/plg^2), exige bombas de diseño nuevo. La calefacción del agua de alimentación en siete etapas y otros equipos adicionales proporcionan una operación económica. Un alto y eficiente rendimiento se obtiene al precio del empleo de equipo más complicado. El generador de vapor, la turbina y el condensador son de menores dimensiones generales que las acostumbradas.

Tres fogones ciclónicos queman carbón triturado para la alimentación de la unidad. El gas que abandona el fogón primario es enfriado a 1037°C antes de su entrada a las superficie de calefacción por convección. Los gases de escape se utilizan para enfriamiento, evitando las adherencias de escoria sobre las superficies de convección. Los gases de recirculación se toman a la entrada del calentador tubular de aire y se reintroducen en el fondo de la cámara de mezclado, justamente arriba de la parrilla

de escorias. El gas que abandona los pasos de convección, es conducido através del calentador de aire, del ventilador de tiro inducido y de la chimenea. Una parte del gas es recirculada antes de que entre al calentador de aire.

El agua de alimentación fluye en series, através de cada uno de los fogones ciclónicos, pasando luego por la pared del fogón primario. De aquí es conducida a la sección relativamente fría de supercalentador primario, a través de las paredes de la cámara de mezcla, para pasar finalmente por las canaletas del supercalentador secundario y por la zona de convección.

Las dos secciones de convección están dispuestas en serie a lo largo del supercalentador primario y ocupan aproximadamente las dos terceras partes del ancho total.

Figura 8.2. Generador de vapor Unidad Philo 6.

8.4.3. GENERADOR DE VAPOR DENOMINADO :UNIDAD EDDYSTONE-I

Esta unidad de presión supercrítica es una instalación diseñada para operar con estrangulamiento de vapor a 351.5 kg/cm^2 (5000 lb/plg^2) de presión y 648°C de temperatura, con dos recalentamientos a 565°C, a 72, 27 y 16.59 kg/cm^2.

Está construida para una producción de 907 200 kg/h de vapor para generar 325000 Kw. El coeficiente térmico calculado es de 2020 kcal/kwh (8016 Btu/kwh).

La caldera es de tipo Sulzer, con fogones gemelos de fondo seco, cada uno dotado de quemadores tangenciales colocados en cada una de las cuatro esquinas. El recalentador es sencillo para cada fogón, es controlado independientemente mediante la inclinación de los quemadores, para evitar el recurso de su precalentamiento por rociado. Se mantiene mediante temperaturas constantes sobre un margen muy amplio de capacidades, con la máxima eficiencia de operación. Como no hay superficies de material refractario expuestas al fuego, se facilita la limpieza con sopladores para hollín del tiro de pared.

La transformación de agua en vapor, se desarrolla en las superficie de convección de la caldera. La caldera de circulación continua, carece de domos. Como no hay niveles para el control del agua de alimentación en las calderas de presión supercrítica, la regulación se obtiene por ajuste del equilibrio del flujo del agua con el del vapor.

Figura 8.3. Central Termoeléctrica de Eddystone.

8.5. OPERACION ECONOMICA DE LOS SISTEMAS DE ENERGIA.

El costo de la fuerza por generación de vapor, se determina por la evaluación de los siguientes factores:

1. Capital: (a) La inversión por Kw de capacidad y (b) capacidad de reserva (el equipo auxiliar necesario).

2. Gastos generales: (a) Gastos fijos (impuestos y otros cargos constantes) y (b) depreciación, incluyendo fondos de reserva para tendencias inflacionistas.

3. Operación: (a) El costo de combustible por Kw/h neto producido, (b) costo de nómina, incluyendo sueldos, pagos por servicios de seguridad social e impuestos de compensación para el desempleo y costos de mantenimiento.

Como el fin de este capítulo es el de conocer el incremento que presentaría un aditivo en el combustible, haremos sólo incapie en el punto número 3 refiriendonos básicamente al incremento que tendríamos en el combustible por Kw/h.

8.6. CARACTERISTICA DE COSTO DE COMBUSTIBLE--GENERACION.

El punto de partida para establecer una repartición óptima de una carga determinada entre una o varias unidades generadoras que pudieran funcionar en paralelo alimentando dicha carga, es la característica de consumo de combustible contra generación de cada

una o de una sola.

Esta característica se determina experimentalmente, manteniendo la generación de la unidad a un valor fijo determinado y midiendo el consumo de combustible por hora, correspondiente a esa generación. Por experiencia se demuestra que la medición del consumo de combustible se repite para varios valores de la generación y se obtienen así una serie de puntos que permiten trazar la curva de consumo contra generación.

El consumo de combustible por norma suele expresarse en kilocalorías por hora o en Btu por hora y la generación en MW.

Figura 8.4. Característica de consumo-generación de una unidad generadora termoeléctrica.

8.7. EJEMPLO INTEGRADOR:

En una planta se requiere generar una potencia de 25 MW para mover un turbogenerador. Si se cuenta con la curva característica: Costo de combustible vs Generación determinar:

a) El costo total del combustible utilizado durante un dia de operación (24 hr).
b) El costo total, considerando que se adiciona un aditivo a base de CaO.

DATOS:

Relación de aditivo (según referencias bibliográficas[9]).

35 ppm ó 0.35% en peso

Costo real del aditivo por litro:

N$ 27.00

Costo real del combustible (combustóleo):

N$ 2.15

a) De la gráfica se tiene que para una generación de 25 MW corresponde un precio de aproximadamente 7 400 pesos/hr, lo cual arroja un total de:

(7400 pesos/h) x (24 h)= 177600 pesos

b) Si se conoce el costo del combustible por litro (N$ 2.15) y el total del precio del mismo en un día de operación, entonces se podrá conocer el total de litros de combustible utilizado;

(177600 pesos)/(2.15 pesos/lt)= 82604.6 lt

utilizando factores de conversión y los datos adecuados se obtiene lo siguiente:

Densidad del combustóleo No.6 : 15° API

combustoleo No.6 (muy económico pero de alto contenido de azufre)

De la tabla 9.1 (Perry)[6] tenemos que la densidad en lb/gal es :

Densidad del combustóleo: 59.9

Por lo tanto:

82604.6 lt de combustoleo = 18756.73 gal

(18756.73 gal)x(59.90 lb/gal) = 1123 528 lb de combustible

ahora, debido a que la cantidad de aditivo a adicionar es por recomendación bibliográfica[9] de 0.35% en peso se tiene entonces que:

$$\% \text{ en peso} = \frac{\text{gr de soluto}}{\text{gr de solvente}} = \frac{\text{lb de soluto}}{\text{lb de solvente}}$$

lb de soluto = (% en peso) x (lb de solvente)

por lo tanto:

(lb de aditivo o soluto) = 3923.37

ahora bien, si se conoce la cantidad de aditivo a adicionar y la densidad relativa de éste, así como su precio, se podrá conocer el total en pesos que se gastarían en aditivo.

Densidad relativa de CaO: 3,32

pero: $d_r = \frac{\rho_r}{\rho_{H_2O}}$

Así, tenemos que: $\rho_r = d_r \times \rho_{H_2O}$

$$\rho_{CaO} = 3.32 \times 0.999\ g/cm^3$$

$$\rho_{CaO} = 3.31\ g/cm^3 = 27.62\ lb/gal$$

finalmente realizando la operación de:

(3932.37 lb)/(27.62 lb/gal)= 142.37

142.37 gal = 538.88 lt de aditivo

ahora, multiplicando el total de litros por el precio actual de aditivo se tiene:

(538.88 lt)x(27 N$/lt)= 14549.5 N$

Finalmente, se concluye el total del costo combustible-aditivo

Combustible	177 600.00
aditivo	14 549.50
total	N$ 192 149.50

Porcentaje del aditivo en el costo total combustible-aditivo:

7.57%

8.8. CONCLUSION DEL EJEMPLO INTEGRADOR.

Como se observa en el resultado del ejercicio, el porcentaje que ocupa el aditivo (7.57%), en el costo del consumo de combustible y este, se puede considerar atractivo, más aun si tomamos en cuenta los beneficios que se pueden obtener al adicionar un aditivo a todo equipo de combustión, se nota que, por una pequeña inversión más se disminuyen costos ocacionados por mantenimiento preventivo o correctivo, pérdida de tiempos muertos, eficiencia, pruebas de impacto al ambiente, etc.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

El uso y estudio de los aditivos hoy en dia es un tema que se sigue estudiando y que no se encuentra totalmente difundido principalmente en industrias pequeñas y medianas. Por otra parte algunas de las industrias transnacionales y Mexicanas se han preocupado en hacer más eficientes sus sistemas de producción para que de esta forma puedan competir y salir adelante en estos tiempos de crisis, éstas industrias se han dado cuenta que con el uso de aditivos resuelven muchos de sus problemas.

Algunas industrias ya han comprobado las ventajas que implica el uso de aditivos. Como se mencionó en el presente trabajo se recopilaron experiencias verídicas de una industria refresquera, la cual menciona entre algunos puntos sobresalientes que con el uso de un aditivo del cual se desconoce su composición y sólo se sabe que se trata en su mayor parte de un óxido de calcio; se ha podido prolongar el tiempo de mantenimiento de sus calderas.

En el ejemplo integrador que se realizó, a simple vista se observa que efectivamente, el uso del aditivo implica un gasto adicional al de operación, pero a cambio se obtienen beneficios al espaciar los tiempos previstos para mantenimiento.

Algunos de los beneficios que experiencias reales los avalan son, la disminución en acumulación de hollín en los equipos de combustión, aumento en la transferencia de calor, alargamiento de

los períodos de mantenimiento en 2 ó 3 meses más a los normales, se anulan las emisiones a la atmósfera de partículas contaminantes, perdidas de tiempo muertos recuperados, etc..

Finalmente del trabajo global se concluye que; en base a los beneficios que se obtienen en el uso de aditivos es una inversión que a las empresas les reditua ganancias, que tal vez no sean apreciadas a primera vista pero si se reflexiona al alargar los periodos de mantenimiento se gana tiempo.

Con sólo unos cuantos de los anteriores antecedentes se nota que en realidad, el uso de los aditivos en la industria es de gran ayuda y no deberían pasar desapercibidos en las industrias Mexicanas, ya que como se puede dar cuenta a lo largo de estas investigaciones los aditivos tienen una gran demanda y utilización en países de Primer Mundo y sobre todo en Europa, ya es tiempo de que en México se le de importancia al uso de aditivos con fines técnicos y ecológicos.

Por otro lado, de las técnicas analizadas para la adición de aditivo al combustible se puede concluir que la más efectiva es el suministro del aditivo directamente en el quemador por medio de un equipo dispersor de partículas. Con el uso de esta técnica se eliminan los riesgos de explosiones ya comentadas en la adición de aditivos directamente en el tanque de almacenamiento de combustible y también se logra el principal objetivo que es minimizar lo más posible las incrustaciones en los componentes del generador de vapor.

Finalmente cabe señalar que en el presente trabajo se mencionan algunas técnicas para adicionar el aditivo al combustible, pero estas pueden ser modificadas dependiendo de las propiedades físicas y químicas del aditivo elegido, y además de las circunstancias específicas en la que se lleva a cabo el proceso de generación de vapor.

APENDICE I

CALCULO DE LA ENERGIA DE FORMACION DE UNA REACCION A DIFERENTES TEMPERATURAS

(A) $\boxed{CP = F(T)}$

$H = f(T)$

$\Delta Hr = f(T)$

$$\left[\frac{\partial \Delta Hr}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{\partial Hpro}{\partial T}\right]_p - \left[\frac{\partial Hreac}{\partial T}\right]_p$$

$$\left[\frac{\partial \Delta Hr}{\partial T}\right]_p = Cp_{productos} - Cp_{reactivos} = \Delta Cp$$

$$Cp = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \varsigma T^3$$

$$Cp = \sum_{i=1}^{n} ni\ Cp_i \quad \text{productos}$$

$$Cp = \sum_{j=1}^{n} nj\ Cp_j \quad \text{reactivos}$$

$$\Delta Cp = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \Delta\varsigma T^3$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{pro} - \alpha_{reac}$$

$$\Delta\beta = \beta_{pro} - \beta_{reac}$$

$$\Delta\gamma = \gamma_{pro} - \gamma_{reac}$$

$\Delta\zeta = \zeta_{pro} - \zeta_{reac}$

para reacciones del tipo;

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$\Delta\alpha = [c\alpha_C + d\alpha_D] - [a\alpha_A + b\alpha_B]$

$\Delta\beta = [c\beta_C + d\beta_D] - [a\beta_A + b\beta_B]$

$\Delta\gamma = [c\gamma_C + d\gamma_D] - [a\gamma_A + b\gamma_B]$

$\Delta\zeta = [c\zeta_C + d\zeta_D] - [a\zeta_A + b\zeta_B]$

$$\left[\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right]_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \Delta\zeta T^3$$

$$(\partial \Delta H_r)_p = (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \Delta\zeta T^3)(\partial T)_p$$

$$\int d\Delta H_r = \int (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \Delta\zeta T^3)\, dT$$

$$\Delta H_r = \Delta\alpha T + \frac{\Delta\beta T^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T^3}{3} + \frac{\Delta\zeta T^4}{4} + C_I$$

$$C_I = \Delta H_r^\circ - \left(\Delta\alpha T_o + \frac{\Delta\beta T_o^2}{2} + \frac{\Delta\gamma T_o^3}{3} + \frac{\Delta\zeta T_o^4}{4} \right)$$

(B) **CP=CTE**

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{T_f} \Delta Cp\, \Delta T$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ + (\Delta Cp\ (T_f - 298))$$

$$\Delta Cp = Cp_{productos} - Cp_{reactivos}$$

para reacciones del tipo;

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$Cp_{productos} = cCp_{C} + dCp_{D}$$

$$Cp_{reactivos} = aCP_{A} + bCp_{B}$$

APENDICE II

DETERMINACION DE LOS VALORES REQUERIDOS PARA LA DESCRIPCION DE LA CINETICA DE LA REACCION DE:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Reacción de primer orden.

$\Delta H_f^\circ = -94.052$ Kcal/g-mol K

$k = 20\ seg^{-1}$ (referencia 4)

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$$

Reacción de primer orden.

$k = 5.31 * 10^{10} * EXP(-7540/T)$ (referencia 4)

Temperatura = 800°C

$K = 4.8 \times 10^{8}\ seg^{-1}$

$$N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO$$

Reacción de primer orden.

Temperatura de reacción idonea T = 2000 °C

Factor de frecuencia A = 1 * 10^{10} seg^{-1}

Ea = 11.5 + 0.75q

q = ΔHr a la temperatura envolvente [kcal]

k = A EXP (-Ea/RT)

	CPt°K]				ΔH_f° [kcal/g-mol]
	α	β	γ	δ	ΔH_f°
N_2	7.440	-.324 E-2	6.400 E-6	-2.790E-9	0
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
NO_2	5.788	1.155 E-2	-4.97 E-6	0.070 E-9	8.09

$\Delta\alpha$ = -9.306

$\Delta\beta$ = 0.020

$\Delta\gamma$ = -2.46 E-5

$\Delta\delta$ = 9.94 E-9

q= ΔH_f^{2000} = 16.18 kcal/mol

Ea= 1997.17 kcal

k = A EXP (-Ea/RT)

K = 8.42 x 10^{44} seg^{-1}

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

Reacción de primer orden.

Temperatura de reacción idonea T = 500 °C

Factor de frecuencia A = 1 * 10^7 seg^{-1}

Ea = 11.5 + 0.75q

q = ΔHr a la temperatura envolvente [kcal]

$$k = A \exp(-Ea/RT)$$

$CP[^\circ K]$ $\qquad$ ΔH_f° [kcal/g-mol]

	α	β	γ	ϵ	ΔH_f°
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
SO_2	5.697	1.600 E-2	-1.185 E-5	3.172 E-9	-70.95
S	5.65				0.08

CP Cte O_2 = 7.02 $\qquad$ CP cte SO_2 = 9.51

Cp_{pro} = 9.51

Cp_{reac} = 7.02 $\qquad$ ΔCp = -3.16

ΔHr = -70.95 + (-3.16(723 - 298))

ΔHr = -1413.95 Kcal.

Ea = -1048.96 $\qquad$ R=1.97

$$k = A \exp(-Ea/RT)$$

K = 2.08 x 10^7 seg^{-1}

$$2NO_2 + MgO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Mg(NO_3)_2$$

Reacción de orden: Segundo orden (Resolución por Runge-Kutta)

Tempeartura idonea T = 1000°C

Factor de frecuancia A = 1 * 10^7 seg^{-1}

CP[°K] ΔH_f^o [kcal/g-mol]

	α	β	γ	ϵ	ΔH_f^o
NO_2	5.788	1.155 E-2	-4.970 E-6	0.070 E-9	8.09
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
MgO	8.940				-143.84
$Mg(NO_3)_2$	17.0				-188.70

CP Cte O_2 = 7.02 CP cte NO_2 = 8.89

Cp_{pro} = 17

ΔCp = -7.85

Cp_{reac} = 24.85

ΔH_r = -348.72 + (-7.85(1273 - 298))

ΔH_r = -8002 Kcal.

Ea = -8000 R=1.97

$k = A\ EXP\ (-Ea/RT)$

$K = 1.06 \times 10^6\ seg^{-1}$

$$SO_2 + MgO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow MgSO_4$$

Reacción de orden : Segundo orden (Resolución por Runge-Kutta)

Temperatura idonea T = 1000°C

Factor de frecuencia A = 1 * 10^7 seg^{-1}

	CP[°K]				ΔH_f^o[kcal/g-mol]
	α	β	γ	ς	ΔH_f^o
SO_2	5.697	1.600 E-2	-1.185 E-5	3.172 E-9	-70.95
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
MgO	8.940				-143.84
$MgSO_4$	23.01				-305.50

CP Cte O_2 = 7.02 CP cte SO_2 = 9.51

Cp_{pro} = 23.01 ΔCp = 1.09

Cp_{reac} = 21.92

ΔHr = -3269.72 + (1.09(1273 - 298))

ΔHr = -2207 Kcal.

Ea = -1649 R=1.97

k = A EXP (-Ea/RT)

K = 1.91 x 10^9 seg^{-1}

$$2NO_2 + CaO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2$$

Reacción de orden: Segundo orden (Resolución por Runge-Kutta)

Tempeartura idonea T = 1000°C

Factor de frecuancia A = $1 * 10^7$ seg^{-1}

	CP[°K]		ΔH_f^o[kcal/g-mol]		
	α	β	γ	ς	ΔH_f^o
NO_2	5.788	1.155 E-2	-4.970 E-6	0.070 E-9	8.09
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
CaO	10.23				-151.90
$Ca(NO_3)_2$	35.69				-224.00

CP Cte O_2 = 7.02 CP cte NO_2 = 8.89

Cp_{pro} = 35.69

Cp_{reac} = 31.52 ΔCp = 4.17

ΔH_T = -88.28 + (4.17(1273 - 298))

ΔH_T = 3977 Kcal.

Ea = 2994 R=1.97

$k = A \exp(-Ea/RT)$

$K = .93 \times 10^5$ seg^{-1}

$$SO_2 + CaO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

Reacción de orden: Segundo orden (Resolución por Runge-kutta)

Tempeartura idonea T = 1000°C

Factor de frecuancia A = 1 * 10^7 sec^{-1}

	CP[°K]		ΔH_f^o[kcal/g-mol]		
	α	β	γ	ς	ΔH_f^o
SO_2	5.697	1.600 E-2	-1.185 E-5	3.172 E-9	-70.95
O_2	6.713	-.879 E-6	4.170 E-6	-2.544E-9	0
CaO	10.23				-151.90
$CaSO_4$	23.80				-342.42

CP Cte O_2= 7.02 CP cte SO_2= 9.51

Cp_{pro}= 23.80

Cp_{reac}= 23.25 ΔCp = 0.55

ΔHr = 119.63 + (0.55(1273 - 298))

ΔHr = 656 Kcal.

Ea = 503.41 R=1.97

$k = A\ EXP\ (-Ea/RT)$

$K = 8.2 \times 10^4\ seg^{-1}$

REFERENCIAS.

ARTICULOS

1. E. RADWAY JERROLD. 1990 ''SELECTING AND USING FUEL ADDITIVES''. CHEMICAL ENGINEERING.

2. LACLIN, D. W. 1980. ''FIRE ADDITIVE TRIALS IN UTILITY BOILERS-'' AMERICAN POWER CONFERENCE, CHICAGO,

3. GRAMMAR, R. D., 1980. '' EXPERIMENTAL EVALUATION OF FUEL OIL ADDITIVES FOR REDUCING EMISSIONS AND INCREASING EFFICENCY OF BOILERS '', EPA REPORT 600/2-77-008b.

4. KRAUSE, H. H. 1977, '' COMBUSTION ADDITIVES FOR POLLUTION CONTROL-'' EPA REPORT 600/2-77-008a.

5. RADWAY, J.E. 1978 '' A PRACTICAL REVIEW OF THE CAUSE AND CONTROL OF COLD END CORROSION AND ACIDIC ''..... POWER ENG.

6. RADWAY, J.E. 1978 '' EFFECTIVENCES OF FIRESIDE ADDITIVES IN COAL-FIRED BOILERS ''. POWER ENG.

7. RADWAY, U. E. 1978 '' HOW MORE ASH MAKES LESS,'' ENVIRON SCI. TECHNOL. VOL. 12 P 388.

8. HOLLOWAY, C. Jr. AND BONNELL, W. S. IND. ENG. CHEM. ENERO DE 1980.

9. STURGIS, B. M. 1975 '' ADDITIVES IN PETROLEUM FUELS-A DECADE OF PROGRESS '' ACS MEETING CHICAGO.

LIBROS

1. GUERRA LUIS MIGUEL. 1989 '' IMPACTOS ECONOMICOS ECOLOGICOS DEL CAMBIO DE COMBUSTIBLE EN MEXICO '' ED. FUNDACION FRIEDICH EBERT, MEXICO .

2. VIQUEIRA, J. 1990. '' REDES ELECTRICAS '' REPRESENTACIONES Y SERVICIOS DE INGENERIA S.A. 145-152 pgs.

3. TURK AMES. 1986 '' ECOLOGIA, CONTAMINACION Y MEDIO AMBIENTE '' ED. INTERAMERICANA, MEXICO.

4. I.M.P. '' DETERMINACION DE LA FORMA TECNICA DE EMSION DE OXIDOS DE NITROGENO EN PROCESOS DE COMBUSTION '' (INFORME DE ASPECTOS INDUSTRIALES).

5. WESTBROOK, C. K. Y F. L. DRYER 1984 '' CHEMICAL KINETIC MODELING OF HYDROCARBON COMBUSTION '' PROGR. ENERGY COMBUSTION SCI. (INCLUDES RATE DATA ON 335 REACTIONES).

6. JEFFREY I. STEINFELD 1990 '' CHEMICAL KINETICS AND DYNAMCS '' ED. PRENTICE HALL NEW YERSEY .

7. PERRY ''BIBLIOTECA DEL INGENIERO QUIMICO '' ED MC GRAW HILL.

8. FORMAN A. WILLIAMS 1975 '' COMBUSTION THEORY '' ADDISON WESLEY PUBLISHING COMPANY, CALIFORNIA U.S.A.

9. SZEKELY JULIAN. 1976 '' GAS-SOLID REACTIONS '' ACADEMIC PRESS. N.Y.

10. HOUGEN O. A.1972 '' PRINCIPIOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS '' PARTE II ED. REVERTE, ESPAÑA.

11. DE LORENZI OTTO '' COMBUSTION ENGINEERING ''.

12. KIRK E. RAYMOND 1966 ''ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA ''

13. GAFFERT, G. A. 1976 '' CENTRALES DE VAPOR '' EDIT REVERTE S.A. ARGENTINA pp 17-35, 211-236.

14. SHELD, D. 1978 '' CALDERAS '' EDIT. CONTINENTAL, MEXICO. pp 20-19, 384-465.

15. McCABE/SMITH/HARRIOT '' OPERACIONES BASICAS DE INGENIERIA QUIMICA ''. EDIT. Mc GRAW HILL.