

## INDICE GENERAL

## TOMO II

	Indice	
	Prefacio	
1.	Productos de petróleo	5
2.	Los gases del petróleo	5
2.1.	Gas y gasolina natural	7
2.2.	Gas de refinería	11
2.3.	Gases licuados	13
2.4.	Gasolina natural	16
3.	Fuel Oil	18
4.	Coque de Petróleo	23
5.	Combustibles para motores, Introducción	24
5.1	Motonaftas	24
5.1.1.	Propiedades físicas de las motonaftas	28
5.1.1.1.	Densidad o peso específico y viscosidad	28
5.1.1.2.	Volatilidad ASTM, sistemas a carburador	30
5.1.1.2.1	Sistemas de inyección	34
5.1.1.3	Destilación de Equilibrio en Aire, DEA	36
5.1.2.	Propiedades Químicas de las motonaftas	39
5.1.2.1.	Combustión	43
5.1.2.2.	La detonación y el Número de Octános	49
5.1.2.3.	El Número de octano en Ruta	60
5.1.2.4.	Exigencia de los motores	61
5.1.2.5.	Economía de combustible	63
5.1.2.6.	Las motonaftas del mercado	64
5.1.2.7	Estabilidad Química de las motonaftas	66
5.1.2.8.	Aditivos mejoradores	69
5.2.	Combustibles para el motor Diesel	74
5.2.1.	Funciones del motor Diesel	76
5.2.2.	Propiedades físicas de los combustibles Diesel	77
5.2.3.	Propiedades químicas de los combustibles Diesel	83
5.2.4.	Combustibles alternativos	89
5.2.5.	Confrontación entre nafteros y gasoleros	92
5.3.	Combustibles de aviación	93
5.4.	Aeronaftas, especificaciones	99
5.5.	Combustibles para turbinas de aviones a reacción	99

6.	Queroseno y Solventes industriales	103
7.	Contaminación ambiental	108
7.1.	El medio ambiente	109
7.2.	La contaminación del suelo y el agua - Tecnologías de remediación	110
7.3.	Operaciones de separación de fases	118
7.3.1.	Piletas de recuperación en refinerías	120
7.4.	Hornos de Incineración - Desorción Térmica	121
7.5.	La contaminación del aire	124
7.5.1.	El efecto invernadero	128
7.5.2.	"Smog" fotoquímico	128
7.5.3.	La lluvia ácida	129
7.5.4.	El control de la contaminación del aire	130
8.	Adjuntos	137
8.1.	Estadísticas	137
8.2.	Isotermas Presión Volumen del metano	138
8.3.	Oxidación de los hidrocarburos	140
8.4.	Ultimas novedades sobre el MTBE	143
9.	Bibliografía	147

## PREFACIO

En el Tomo I se han presentado las más modernas operaciones y procesos que hacen a la industrialización del petróleo, siendo el objetivo de este Tomo II utilizar las corrientes, o cortes refinados, para preparar los productos de mercado terminados, en la gama de los combustibles.

Resultan válidos los conceptos del *Prefacio* del Tomo I, reiterando los dos últimos párrafos que hablan de por que y para que se escribiera, como lo que se aguarda de la paciencia de los Señores lectores.

"La experiencia que el autor ha hecho en YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES, la SECRETARIA DE ENERGIA DE LA NACION. Los cursos dictados en la Cátedra de Combustibles y Lubricantes de la ESCUELA SUPERIOR TECNICA DEL EJERCITO Gral. MANUEL M SABIO Y Combustibles II en la UNIVERSIDAD ARGENTINA DE LA EMPRESA(UADE), juntamente con los cursos preparados para el INSTITUTO ARGENTINO DEL PETROLEO, se ha intentado volcar como colaboración al conocimiento y mejor aplicación de los combustibles y lubricantes del petróleo."

"De los defectos, errores y omisiones que se han cometido se espera recibir de los amables lectores las sugerencias y proposiciones que crean convenientes, tanto en el IAPG como en la EST, en la seguridad que se tomarán en cuenta para realizar las necesarias revisiones."

El Autor



## 1. PRODUCTOS DE PETROLEO

En la primera parte de esta obra se han considerado las distintas operaciones y procesos que modernamente se aplican en la refinación del petróleo, tanto como las principales propiedades de los materiales crudos con respecto a los productos esperables de ellos.

Básicamente la tecnología permite la obtención industrial de tres categorías de productos combustibles:

Gases a presión y temperatura ambiente.

Gas natural

Gas de Refinería

Propano (comercializado como líquido)

Butano (ídem)

Líquidos

Motonaftas

Aeronaftas

Queroseno (Kerosén), Solventes Industriales

Combustibles para aviones a reacción (Jet Fuel)

Gas oil

Diesel oil

Fuel oil

Sólidos

Coque de petróleo

El gas natural no es un producto propio de la refinación en las denominadas *refinerías*, pero su obtención está vinculada a operaciones de estabilización y destilación en unidades próximas a los centros de producción, similares a las operaciones de una refinería. Estas plantas llamadas de recuperación de gases, o compresoras, son diseñadas específicamente para tratar el material disponible en su zona de influencia o sea la producción local de gases y gasolina asociada al petróleo.

En lo que respecta a los productos líquidos en su mayoría son mezclas de las distintas corrientes provenientes de las unidades de operaciones y procesos de la refinería. Las mezclas se optimizan para lograr la calidad que el productor pretende, con el menor costo final.

A los combustibles mencionados, que trataremos a continuación, se suman como productos del petróleo los lubricantes, grasas lubricantes y asfaltos, que se verán en la tercera parte de la obra.

## 2. LOS GASES DEL PETROLEO

Uno de los gases del petróleo es el denominado gas natural, que se encuentra asociado con el petróleo, debe considerarse que toda acumulación petrolífera tiene tres fluidos: agua, crudo y gas. Este último puede no presentarse libre en cantidades comercialmente apreciables, pero siempre lo habrá, aún disuelto en el petróleo.

Un tipo especial de yacimiento lo constituyen aquellas acumulaciones que solo contienen gas, generalmente asociado con gasolina natural. Entre amplios límites se pueden encontrar todas las variantes posibles de cantidad de gas en un yacimiento y las formas de explotación dependerán de los factores económicos locales.

La economía de la recuperación de gases está ligada a las posibilidades de transporte y distribución, cercanía a gasoductos, como a proyectos petroquímicos. En forma natural se presentan los hidrocarburos saturados de la Tabla 1, de los cuales los propanos y los butanos licúan con cierta facilidad en plantas compresoras. Operaciones de compresión más rigurosas, permiten obtener el etano líquido. Las condiciones críticas del metano nos indican las

dificultades, fundamentalmente económicas, para obtenerlo líquido. De lo expuesto se deduce que la composición del gas natural será una función directa de las operaciones de recuperación utilizadas, siendo su principal componente metano.

Si el gas está constituido casi exclusivamente de metano y etano (máximo unas 13 ppm de C3+, se lo denomina "seco", mientras que si contiene propanos y superiores en mayor cantidad se lo llama "húmedo". La separación de la *humedad* puede producir, si las cantidades lo justifican, los conocidos Gases Licuados del Petróleo (LPG) y la gasolina natural condensada.

Como impurezas, no hidrocarburos, se puede encontrar anhídrido carbónico, que cuando representa una proporción apreciable su presencia se debe a alguna actividad volcánica en algún momento del desarrollo del yacimiento (puede llegar a más del 90%). Pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> por lo general están vinculadas a la acción bacteriana sobre los hidrocarburos. Otras impurezas comunes son el ácido sulfhídrico y el nitrógeno, el primero probablemente proveniente de la acción bacteriana y el último de bacterias o atmósferas fósiles atrapadas en los yacimientos. También es posible encontrar gases nobles como Helio o Argón, generalmente vinculados a alguna radioactividad en el área del yacimiento.

En nuestro país el gas natural constituye el combustible que se utiliza en las redes domiciliarias y en la industria, alimentadas por una amplia red de gasoductos. En la actualidad y fundamentalmente desde el año 1988, comienza a tener alguna importancia el consumo de gas natural en motores de combustión interna. En este caso el gas natural de las redes de suministro se comprime a unas 200 atms para reducir volumen y aumentar la capacidad de carga de los automotores, sin llegar al estado líquido.

El *gas de refinería* está compuesto por los mismos hidrocarburos del gas natural, provenientes de los disueltos en el petróleo procesado en "topping", más los producidos en los procesos de cracking, que aportan no saturados como el etileno. Al gas de refinería con una alta concentración de ácido sulfhídrico, se lo denomina *gas agrio*, debiendo ser sometido a procesos de desulfurización.

Tanto tratándose del gas de refinería como del gas natural su composición depende de la eficiencia de la recuperación y de los procesos de los cuales provienen. En la Tabla 1 se dan las principales propiedades de los hidrocarburos que están presentes en los gases.

Debemos destacar que existen operaciones de separación por destilación y combinaciones especiales con absorción, que permiten obtener las olefinas de los gases para fines petroquímicos. De no ser usados para otros procesos, los C3 producidos constituyen el llamado *supergas* que se comercializa líquido en tubos para uso doméstico.

Los C4 también tienen usos petroquímicos, constituyendo además el combustible de las denominadas garrafas, donde se encuentra en estado líquido a baja presión.

**TABLA 1 HIDROCARBUROS GASEOSOS EN CONDICIONES AMBIENTES**

HIDROCARBURO	FORM.	DENSID. AIRE=1	PUNTO EBU. °C	PRESION DE VAP. 37,8°C Kg/cm <sup>2</sup>	PODER CALO. SUP. KCal/m <sup>3</sup>	CONDICIONES CRITICAS TEMP. °C	PRES. Kg/cm <sup>2</sup>
METANO	CH <sub>4</sub>	0,559	-161,5	-	9007	-82	47,3
ETILENO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,968	-104	-	14356	10	52,6
ETANO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,038	- 89	-	15762	32	49,8
PROPILENO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,453	- 48,1	15,96	21093	91	46,9
PROPANO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,522	- 42	13,28	22428	97	43,4
1,3 BUTA DIENO	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,867	- 4,7	4,15	26415	167	44,1
1 BUTENO	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,937	- 6,3	4,36	27448	147	41,3
i BUTENO	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,011	- 6,9	4,43	27278	145	40,8
i BUTANO	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,006	- 11,7	5,13	29014	134	37,3
BUTANO	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,006	- 0,5	3,65	29076	152	38,7

## 2.1. GAS Y GASOLINA NATURAL

El gas y la gasolina natural resultan tanto de la estabilización de los petróleos, como directamente de los pozos gasíferos, aquellos con un alto porcentaje de gases. Cuando se trata de concentraciones económicamente interesantes de gases C1 + C2, normalmente son tratados con *recuperación* de los C3 + C4 y la gasolina asociada, en una operación denominada *secado de los gases*.

La gasolina proveniente de los petróleos (fracción de C3 a C7) debe ser a su vez *estabilizada*, dado que contiene C1 y C2 disueltos, junto con C3 y C4 (hasta un 30%) que le confieren alta presión de vapor. De esa estabilización pueden surgir cantidades aprovechables de gases, factibles de ser recuperados.

El gas seco, que conforma el verdadero gas natural, es inyectado a los gasoductos correspondientes. La gasolina estabilizada constituye un buen componente de mezcla para elaborar motonaftas. La unidad de *recuperación de gases*, denominada así la planta que realiza todas las operaciones anteriores, separa el propano y el butano, produciéndolos líquidos.

El diseño general de una planta de gas se muestra en la Fig. 1. El gas, cuya composición depende de su procedencia, se encuentra siempre asociado a gasolina (corte tipo nafta liviana), no diferenciándose en gran medida el diseño de la unidad ya se trate de gas natural o de refinería. La torre *D1* recibe el petróleo a estabilizar o, gasificado, todo el gas *húmedo*, trabajando a unos 2 Kg/cm<sup>2</sup> de presión y unos 150°C de temperatura de fondo. El fondo del fraccionador se lleva el petróleo estabilizado o los hidrocarburos más pesados que la gasolina, fuera del sistema. El destilado de cabeza, pasando por un condensador, va al *acumulador A1*, denominado *de baja* (presión). En *A1* se produce la primera separación, los gases (como tales) C1, C2, C3, C4, más la gasolina arrastrada (C5+, C5 y superiores), son tomados por el *compresor C1*, que los comprime y envía al *acumulador de alta A2* a 7-8 Kg/cm<sup>2</sup>. En *A2* los C3, C4 y C5+ estarán como líquidos, los C1 y C2 estarán como gas o absorbidos en el líquido.

Por la parte inferior de *A1* saldrá la gasolina condensada con los C1, C2, C3, C4 absorbidos, parte de este material volverá a la torre *D1* como reflujo y la mayor parte entrará a la torre *D2*, *absorbedor primario*, como absorbente. *D2* cumple dos funciones, como *absorbedora primaria* de los C3 y C4 de la parte superior del *A2*, en su primera mitad, y como despojadora ("stripping") de los C1 y C2 del absorbente y del fondo del acumulador de alta en su parte inferior.

El fondo de *D2* se envía a *D4*, *Debutanizadora*, donde se fraccionan el C3, C4 por cabeza y la gasolina por fondo, esta última va parte a producción (gasolina debutanizada) y parte a aumentar el volumen de absorbente a *D2*.

La cabeza de *D2*, conteniendo los C1 y C2, con C3, C4 arrastrados, van a la torre *D3*, *Absorbedora secundaria*, donde con un corte tipo gasolina pesada como absorbente, se recuperan los C3, C4 que vuelven a la torre *D1*. Por la cabeza de *D3* se obtienen los C1, C2, combustible para consumo, para inyección a gasoducto o para quema si no hay forma de recuperarlo.

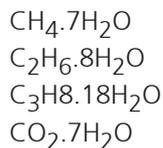
La cabeza de la torre *D4* se envía como carga a la torre *D5*, *Depropanizadora*, donde por cabeza se obtienen propano y por fondo butano, ambos líquidos, para su comercialización.

La unidad descrita combina la recuperación de gases con un fraccionamiento previo, que podría tratarse de una estabilización de petróleo crudo. En realidad la planta de *Recuperación de gases* propiamente dicha, corresponde a aguas arriba del compresor *C1*, o sea la parte de alta presión. Si se tratara de un gas natural en el yacimiento, sin hidrocarburos pesados, este sería tomado por el compresor *C1*, habría una disposición semejante de equipamiento, debiendo aportarse los fluidos absorbentes al no haber una producción propia.

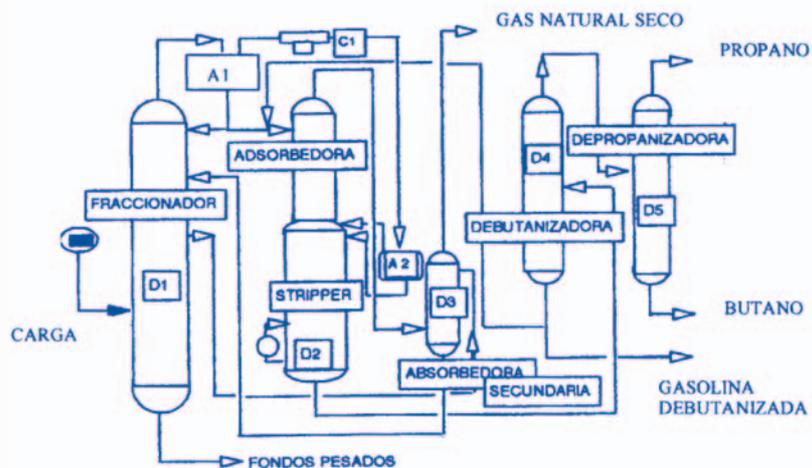
Los productos finales de recuperación de gases, Gas natural (o gas de refinería), Propano Comercial Líquido (PCL), Butano Comercial Líquido (BCL) y gasolina estabilizada,

representan una parte importante de la economía de total de explotación de los recursos petroleros, especialmente en nuestro país que es un importante productor de gases del petróleo según se muestra en el Adjunto 8.1. Estadísticas.

El gas natural antes de su ingreso a los gasoductos debe ser deshidratado y desulfurizado. Los hidrocarburos con el agua forman hidratos, al igual que con el anhídrido carbónico, de la forma:



**Fig. 1-** Unidad recuperadora de gases



Estos hidratos, a bajas temperaturas, forman cristales sólidos que ocasionan inconvenientes en el transporte por tuberías y el tratamiento, por producir obturaciones.

El método más moderno de deshidratado resulta por tamices moleculares, material poroso cristalino de sílice y alúmina, que retiene el agua en los poros, regenerándose por pasaje de un gas inerte y calor. El contenido de agua debe estar entre unos 100 a 150 gr/millón de  $\text{m}^3\text{N}$  ( $\text{N} = \text{normales}$ ,  $15^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm.}$ ), para garantizar las operaciones de movimiento y transporte.

El anhídrido carbónico se elimina en conjunto con el sulfuro de hidrógeno, tema que se tratará con el gas de refinería en el próximo apartado.

El nitrógeno es un gas inerte que en condiciones normales no ocasiona problemas mayores. Si su concentración es mayor que lo normal, se vera afectado el poder calorífico en forma proporcional a la cantidad, pudiendo hacer antieconómica la inyección al gasoducto de alguna producción.

La eliminación del nitrógeno suele ser viable si se acompaña con la obtención comercial de algún gas noble, dado que siendo necesarias temperaturas de orden de  $-190^\circ\text{C}$  y presiones de cerca de  $200 \text{ Kg/cm}^2$  en las distintas etapas del tratamiento, resulta un proceso de alto costo.

El gas natural puede ser licuado, operación utilizada para posibilitar el traslado como liquido por vía marítima en contenedores o buques metaneros. El contenido de metano normalmente está entre un 90 a un 95%, siendo el resto en su mayoría etano. En siglas latinas se lo conoce como GNL(Gas Natural Liquido), teniendo las características de la Tabla 2, supuesto 100% metano (9.4 y 9.32).

La presencia de otros hidrocarburos, como etano( $\cong 5\%$ ), propano y butano( $\cong 2\%$ ) y trazas de gases contaminantes como nitrógeno y anhídrido carbónico, llevan a un producto de una *temperatura crítica*( $t_c$ ) de unos  $-89^\circ\text{C}$  y una *presión crítica*( $P_c$ ) de  $35 \text{ Kg/cm}^2$ . Algunos

autores llaman a las condiciones críticas de mezclas *seudo críticas*, considerando que el comportamiento de los gases componentes en la mezcla se aleja del ideal.

**TABLA 2 PROPIEDADES DEL GNL**

Gravedad específica:		0,415
Densidad Kg/m <sup>3</sup>		424,2
Punto de ebullición °C		-161,5 (a presión atmosférica)
Viscosidad absoluta cP		0,2 (a presión atmosférica)
Calor de licuación kJ/Kg		360
Volumen de gas/Vol. liq.		585 (a presión atmosférica)
Poder calorífico kJ/m <sup>3</sup>		21,9 x 10 <sup>3</sup>
" " kJ/Kg		52,4 x 10 <sup>3</sup>
1 Tm GNL	Equivale	2300 litros de GNL
1 M(millón)de lts.GNL	Equivale	437,78 Tm (ton. métricas)
1 Mlits de gas	Equivale	0,75 Tm de liquido
Temperatura crítica (Tc) °K		191
Presión crítica (Pc) Kg/cm <sup>2</sup> abs.		47,3

La *temperatura crítica* de una sustancia es la mayor temperatura a la cual se pueden licuar sus vapores por aumento de la presión aplicada. La presión aplicada a la  $t_c$ , para que la sustancia tome el estado líquido, se denomina *presión crítica*,  $P_c$ . En el caso de mezclas se suelen utilizar en la tecnología los valores *seudo críticos*, representados por el promedio molar de los datos críticos.

El conocimiento de los valores críticos permite definir un gas como; *sustancia cuya temperatura está por debajo del valor crítico*. Recíprocamente, para ser un vapor, deberá estar a una temperatura superior a su valor crítico.

Las condiciones indispensables para la licuefacción de un gas fueron descubiertas por T Andrews en 1869. Para el caso del metano, siguiendo los razonamientos de Andrews para el CO<sub>2</sub>(su uso estaba vinculado a las menores temperaturas obtenibles en su época), se puede construir la gráfica que representa las *isotermas de presión – volumen*(Fig. 2).

El comportamiento de los gases del petróleo con respecto a los gases ideales depende del peso molecular y de la presión y temperaturas consideradas. En general, a bajas presiones y pesos moleculares, se aproximan al comportamiento ideal, pero los vapores pesados se alejan apreciablemente.

Una tentativa de aproximación al comportamiento ideal lo constituye el uso del factor de compresibilidad  $Z$ , definido como la corrección a aplicar para lograr esa aproximación.

Para los gases ideales se cumple:

$$PV = nRT \quad \text{Donde:}$$

$$R = 0,085 \text{ (m}^3 \text{ Kg/cm}^2\text{)} / (\text{°K 1 Kg mol})$$

Aplicando la corrección por el factor  $Z$  para los hidrocarburos:

$$PV = ZnRT$$

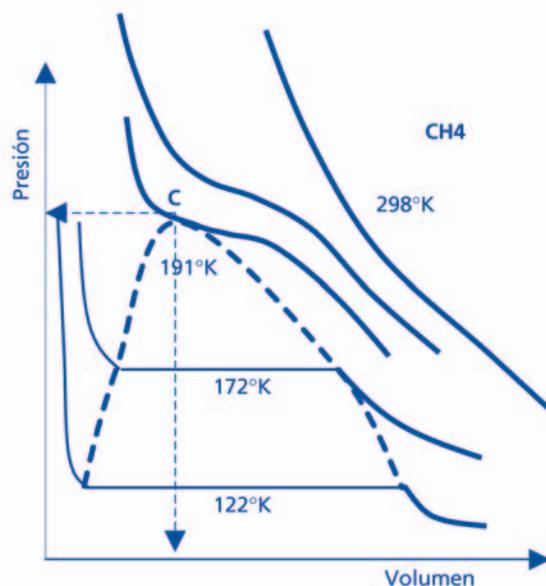
El cálculo del factor  $Z$ , según un trabajo original de la bibliografía (9.33), reproducido en (9.4), simplificado y aproximado en la Fig 3, necesita definir:

$$\begin{aligned} V_r &= V/V_c, & V \text{ reducido} &= \text{Volumen} / \text{Volumen crítico} \\ T_r &= T/T_c, & T \text{ reducida} &= \text{Temperatura} / \text{Temperatura crítica} \\ P_r &= P/P_c, & P \text{ reducida} &= \text{Presión} / \text{Presión crítica} \end{aligned}$$

Cuando la temperatura es menor que la crítica, por ejemplo  $-151\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $122\text{ }^{\circ}\text{K}$ ), es posible licuar el metano a la presión de saturación de sus vapores,  $2,28\text{ Kg/cm}^2$  (Tabla 3). Si se continúa aumentando la temperatura, por ejemplo hasta  $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $172\text{ }^{\circ}\text{K}$ ), el pasaje al estado líquido ocurre a  $25,6\text{ Kg/cm}^2$ . Las porciones horizontales de las curvas de *presión – volumen* de la Fig. 2, representan la licuefacción, que se produce a presión constante y donde pueden coexistir líquido y vapor. A la derecha de la horizontal solo hay gas, mientras a la izquierda solo líquido. La porción horizontal disminuye a medida que la temperatura aumenta, hasta transformarse en un punto, precisamente en el Punto Crítico,  $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $191\text{ }^{\circ}\text{K}$ ) y  $47,3\text{ Kg/cm}^2$ . A temperaturas mayores que la crítica, no es posible pasar al estado líquido. La isoterma a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $298\text{ }^{\circ}\text{K}$ ), considerada como temperatura ambiente, corresponde al comportamiento del metano como gas.

En la Fig. 2 se ha idealizado un gráfico PV para el metano, donde puede observarse que en la cercanía inmediata superior al punto crítico (C), se produce el mayor alejamiento al comportamiento del gas ideal (hipérbola equilátera). En (8.2) se han calculado en base a la corrección por factor  $Z$ , las *Isotermas de Presión - Volumen* del metano.

**Fig. 2- Isotermas Presión - Volumen**



**TABLA 3 Presión de saturación en función de la temperatura del metano**

Temp. $^{\circ}\text{C}$	-162	-151	-140	-129	-112	101	82,1
Presión $\text{Kg/cm}^2$	1,97	2,28	4,53	8,13	16,8	25,6	47,30

La obtención del GNL y las posibilidades de mantenerlo en ese estado, están vinculadas a sistemas criogénicos, o sea tecnologías y técnicas de obtención de bajas temperaturas. El metano es un líquido claro, incoloro e inodoro, cuyo punto de ebullición a presión ambiente es de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las temperaturas necesarias en el proceso de licuefacción son del orden de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con lo cual las plantas industriales resultan de alta tecnología y alto costo.

Actualmente se construyen unidades criogénicas sobre la base de dos sistemas, o una combinación de ambos:

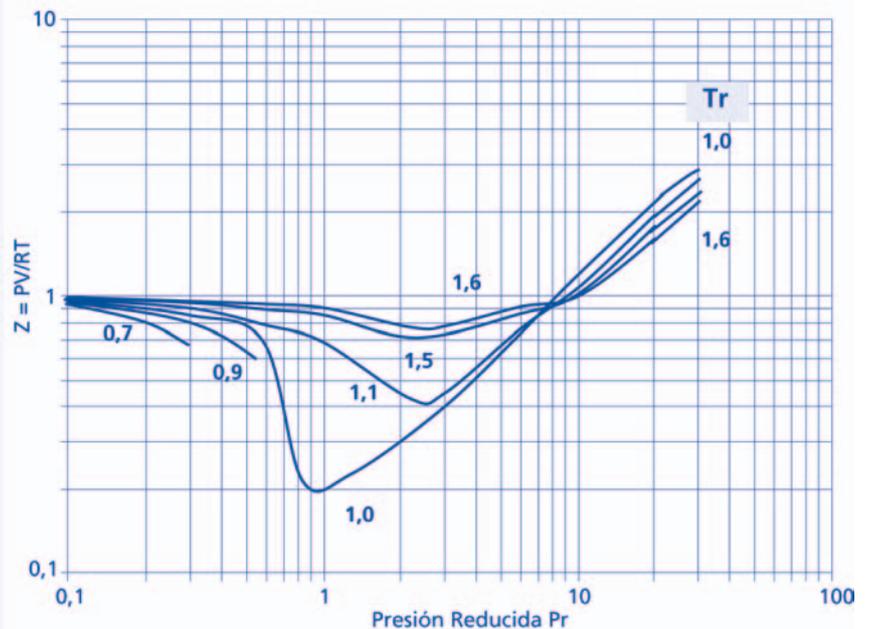
- Ciclo de Expansión, por efecto Joule Thomson (Proceso Linde)
- Ciclo en cascada de refrigeración mecánica, usando la evaporación de propano, etano, metano y nitrógeno para obtener en forma gradual la baja temperatura necesaria para licuar el metano de carga.

El GNL debe ser regasificado para su uso en líneas domiciliarias, lo cual produce un consumo de energía extra que aumenta el costo final del consumidor. Las plantas de regasificado generalmente utilizan vapor de agua en equipos de intercambio térmico de diseños simples.

Conocido como GNC, Gas Natural Comprimido, resulta el producto de comprimir gas natural a  $200 \text{ Kg/cm}^2$ , a temperatura ambiente, sin licuarlo por estar por encima de la temperatura crítica, el cual se utiliza como combustible automotor, o para suministro domiciliario en pueblos alejados de gasoductos.

En la Fig. 8.2.1 del Adjunto 8.2. se muestra la relación de volumen a temperatura ambiente,  $298^\circ\text{K}$ , con respecto al aumento de presión para gas natural, esta reducción de volumen aumenta la capacidad de almacenaje permitiendo usos alternativos. El GNC uso automotor se desarrollará al estudiar las motonaftas. Como combustible domiciliario necesita de plantas reductoras de presión, dado que los  $200 \text{ Kg/cm}^2$ , deben ser llevados a unos  $200 \text{ g/cm}^2$  de presión manométrica de las mismas.

**Fig. 3-** Factores de compresibilidad para gases y vapores de hidrocarburos.



## 2.2.- GAS DE REFINERIA

La producción de gases de una refinería está vinculada principalmente a los procesos de los cuales dispone. Son productoras de gases tanto las plantas de descomposición térmica, como el Coque Retardado, o las catalíticas, fundamentalmente el craqueo catalítico. Los C1, C2, C3; C4 y los C5+ en las modernas refinerías son enviados, desde las torres fraccionadoras de los productos de craqueo, a *plantas de recuperación de gases* del tipo de la Fig. 1.

La salida de la absorbidora secundaria de la Fig.1, que concentra los gases metano y etano, contaminados con el ácido sulfhídrico que los procesos catalíticos produjeron a partir del azufre del petróleo, y con anhídrido carbónico, es enviada a desulfurización.

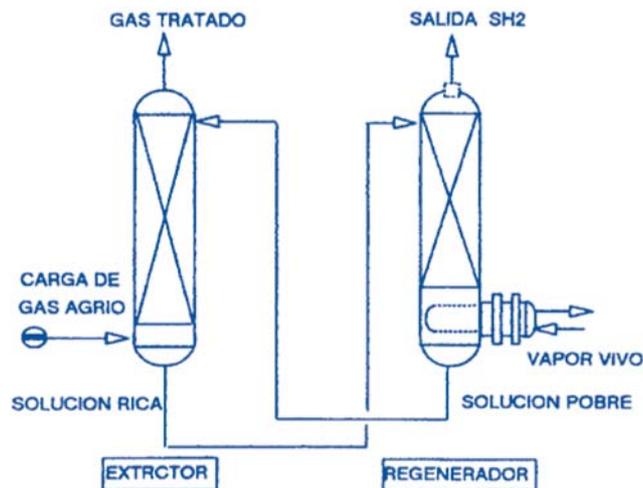
Es de destacar que la eliminación del sulfhídrico del gas responde a las regulaciones gubernamentales sobre la contaminación del aire, ya sea por sí mismo o por el  $\text{SO}_2$  o  $\text{SO}_3$ , que son los productos de su combustión.

Uno de los métodos más utilizados para extraer el  $\text{SH}_2$  y el  $\text{CO}_2$  de los gases es el tratamiento con aminas, que presenta la ventaja de ser regenerativo con respecto al reactivo. En la Fig. 4 se muestra una unidad de tratamiento con dietanolamina, conocida como DEA, que en realidad es una mezcla con Mono EA y Tri EA con predominio de DEA, cuya reacción general es la siguiente

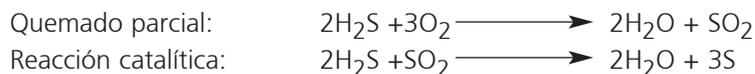


La DEA se encuentra en solución acuosa, por lo tanto el  $\text{CO}_2$  actúa como ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). La extracción se realiza a unos 70 - 80 °C, teniendo las aminas una capacidad de absorción de unas 300 a 400 veces su volumen. La regeneración se produce expulsando el ácido sulfhídrico y el anhídrido carbónico de la solución rica con calor y vapor, sin sobrepasar unos 125°C de temperatura para no descomponer la amina, resultando un proceso continuo.

**Fig. 4-** Tratamiento de gases con aminas (Dietanolamina) para la eliminación de  $\text{SH}_2$  y  $\text{CO}_2$



La salida de gases del regenerador de aminas contiene un alto porcentaje de  $\text{SH}_2$ , que puede llegar a un 50%, representando una materia prima apta para recuperar el azufre elemental. La justificación económica depende de factores locales, como posibilidades de venta y cantidad, no obstante lo cual la preservación del medio ambiente obliga a encarar los proyectos. El método más utilizado en la actualidad es una adaptación del de Klaus, en el cual se produce primero una parcial combustión del  $\text{SH}_2$ , dejando sulfhídrico libre en los gases de combustión. Posteriormente la mezcla se pasa por un reactor con catalizador de alúmina, las reacciones se pueden simplificar:



Una vez recuperado y tratado el ahora denominado *gas de refinería* es enviado a un anillo, perteneciente al sistema de gas de refinería o de gas de consumo interno. Conectados al anillo se encuentran los suministros de gas combustible a los hornos y calderas de la

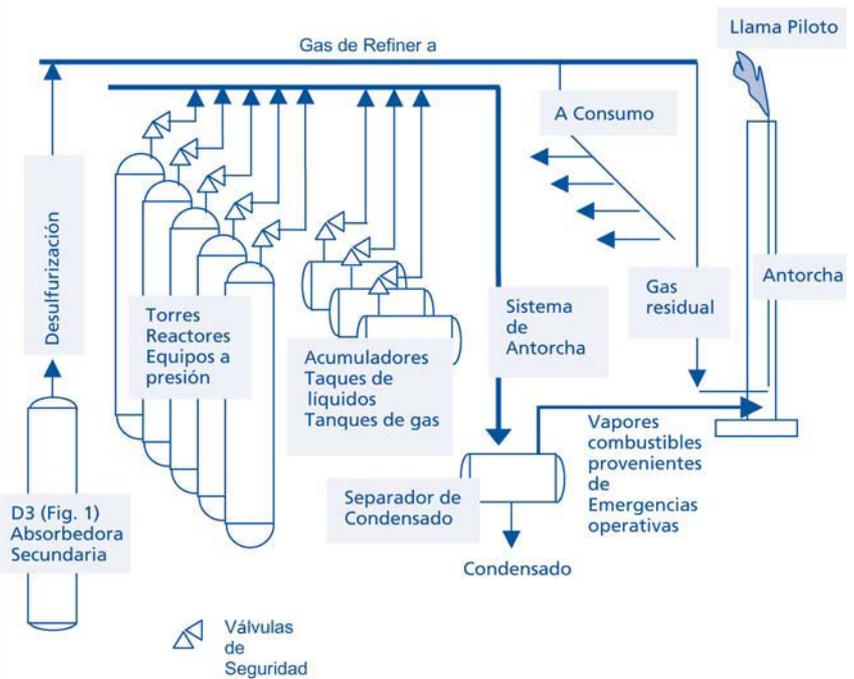
refinería. El excedente, más el indispensable para mantener encendida la llama piloto de la antorcha o chimenea de combustión, es enviado al *sistema de antorcha*, Fig. 5. El gas enviado a la chimenea de combustión recibe el nombre de *gas residual*, debiéndose mantener en los mínimos niveles maximizando las producciones útiles.

El *sistema de antorcha* es otro anillo que colecta las purgas y sopladados intermitentes de equipos tales como bombas, compresores o aparatos de presión con productos combustibles. Además descargan al sistema las válvulas de seguridad de torres, reactores, acumuladores, tanques etc., de toda la planta.

El sistema de antorcha es un sistema de seguridad, que, manteniendo el piloto encendido, quema en altura cualquier hidrocarburo que escape por mala maniobra, emergencia o en paradas y puesta en marcha de plantas. Las válvulas de seguridad, del sistema *si – no* (totalmente abierta o totalmente cerrada), se regulan para abrir ante presiones anormalmente altas.

Los sistemas de gas de refinería pueden estar conectados a las líneas de distribución domiciliaria de gas natural, pudiendo ante un excedente entrar al sistema de distribución, o permitiendo tomar gas natural si la refinería lo necesitara en una puesta en marcha.

**Fig. 5-** Sistemas de Gas de Refinería y Antorcha



### 2.3. GASES LICUADOS

Se conoce como GLP, Gases Licuados de Petróleo, a los propanos y butanos líquidos. Por observación de la Tabla 1 resulta que las temperaturas críticas tanto para los C3 como los C4 están apreciablemente por arriba de las normales atmosféricas, por lo cual licuarán solo por efecto de la presión.

Los GLP constituyen una fuente de energía calórica de fácil traslado, muy útil en zonas alejadas de gasoductos proveedores de gas natural. El envasado se realiza en los llamados tubos de gas, que en el caso del propano comercial son botellones capaces de soportar más de los 10 a 20 Kg/cm<sup>2</sup>, que variaciones de 20 a 40 °C pueden aproximadamente provocar. El butano comercial puede aparecer en botellones más pequeños, adosados a estufas o calentadores, que para iguales temperaturas tienen una variación de presión de unos 2 a 5 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

Si bien son denominados como Butano y Propano Comercial, en realidad tienen un grado técnico, conformando mezclas donde los hidrocarburos característicos representan la

mayor parte. Un análisis por cromatografía de gases(FICHA TECNICA N° 1) de un butano comercial, muestra presencia de algunos propanos y propilenos, como isobutanos y butilenos. Los no saturados aparecerán cuando los GLP provengan de plantas de recuperación de gases de refinerías con procesos de conversión. En los propanos pueden aparecer trazas de C2 y algunos butanos y butilenos. En general en ambos casos la pureza puede llegar a un 98%, considerando todos los isómeros de cada clase. La Tabla 4 da los valores aproximados de las características del propano comercial líquido y del butano comercial líquido(PCL y BCL)

**TABLA 4 VALORES TÍPICOS DE PROPIEDADES DE LOS GLP**

CARACTERÍSTICA	PROPANO COMERCIAL	BUTANO COMERCIAL
Presión de vapor, Kg/cm <sup>2</sup>		
A 21,1 °C	8,8	2,1
A 38 °C	13,4	4,2
A 54 °C	20,0	6,8
Peso específico del líquido 15/15 °C	0,509	0,582
Peso específico del gas(aire = 1, 15°C, Patm.)	1,5	2,0
Litros de gas por litro de líquido (15°C, Patm.)	268	230
Poder Calorífico Superior		
Cal/m <sup>3</sup> de gas a 15°C	22250	28480
Cal/Kg de líquido a 15°C	11980	11790
BTU/lb de líquido a 60°F	21550	21170
BTU/pié <sup>3</sup> de gas a 60°F	2560	3350
kJ/Kg de líquido	50125	49245
kJ/m <sup>3</sup> de gas	9538	12482
Mezcla gas - aire inflamable, % gas	2,5 a 9,	2 a 8,5
Aire combustión completa, litros aire/litro gas	23	30
Calor de vaporización en P Ebu. y Patm.		
Cal/Kg	102,8	92,7
Cal/litro	51,5	53,4

La posibilidad de conocer todos los componentes en las mezclas de gases del petróleo, simplifica los cálculos en la tecnología de los mismos. Como se trata de *sistemas multicomponentes*(Tomo I), conocida la concentración de las pocas sustancias involucradas y sus propiedades, se pueden predecir la propiedades de todas las mezclas. El análisis fundamental para los gases es la cromatografía de gases, que ha simplificado en grado sumo su estudio.

<p>FICHA TECNICA N° 1</p> <p>Métodos de ensayo para petróleo y sus productos.</p> <p><b>DETERMINACION:</b> Composición de los gases del petróleo Cromatografía en fase vapor</p> <p><b>TEORIA APLICADA EN LOS METODOS:</b> ASTM: D 2163/96 D 2268/98 y otros</p> <p><b>REFERENCIA:</b> Química Analítica Cuantitativa, Day y Underwood – PHH S.A. 1994 ASTM (9.28)</p>	
<p>1. Tubo de gas portador 2. Secador de gas 3. Medida caudal y presión 4. Detector 5. Inyección muestra 6. Columna 7. Amplificador 8. Registrador 9. Medidor de caudal</p>	<p><b>Cromatógrafo Básico:</b> La fase móvil, H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, (1), o gas de acarreo, pasando por una válvula reguladora, es secado(2). Luego de medir caudal y presión(3), entra a una de las celdas del detector(4)(4a), la cual compara alguna propiedad como conductividad térmica o ionización del gas portador, con el mismo gas más la muestra problema en la otra celda(4b). El gas de acarreo entra a la columna(6), previa la inyección de la muestra en análisis(5). La columna se encuentra a temperatura regulada, rellena con un sólido granuloso con un líquido no volátil absorbido. Las columnas suelen ser de unos 0,6 mm por 2 a 5 m de largo. El sólido más común es la tierra de diatomeas, mientras que los líquidos absorbidos silicatos, polioles o ésteres entre otros. La salida de la columna ingresa al detector en la celda (4)(4b), para comparar la propiedad elegida con el gas de acarreo solo. Un registrador(8) hace un <i>registro</i> del diferencial detectado de la propiedad</p>
<p><b>Teoría resumida de la cromatografía en fase vapor.</b> Al ingresar a la columna el gas de acarreo con la pequeña cantidad de muestra(micro litros), se pone en contacto con la fase líquida estática absorbida en el sólido. Las moléculas de hidrocarburos se distribuyen entre la fase móvil(gas de acarreo)y la fija (líquido no volátil) según el <i>coeficiente de reparto</i>. Las muestras son introducidas lo más rápido posible intentando formen un frente de circulación. Las diferentes velocidades para alcanzar el equilibrio según el <i>coeficiente de reparto</i>, produce que algunas especies se retrasen en su marcha hacia el final de la columna, por alguna propiedad, por ejemplo Peso Molecular, Punto de Ebullición. Los tiempos de salida, de retención, hacen que el detector se encuentre con una mezcla de <i>uno de los componentes</i> y el de acarreo por vez. El diferencial de conductividad térmica, será registrado, eluyendo cada componente según un tiempo de retención, cualitativo, y un área propia, cuantitativa. Los tiempos de retención generalmente se determinan por muestras patrones para cada columna y a condiciones operativas constantes.</p>	
<p><b>Ejemplo de cromatograma:</b></p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="flex: 1;"> <p>A1.i Butano A2.i Buteno A3. Butano A4. Pentano A5. Penteno Áreas: <math>\Sigma A1..A5 = 100</math> A = moles %</p> </div> <div style="flex: 2;"> </div> </div>	

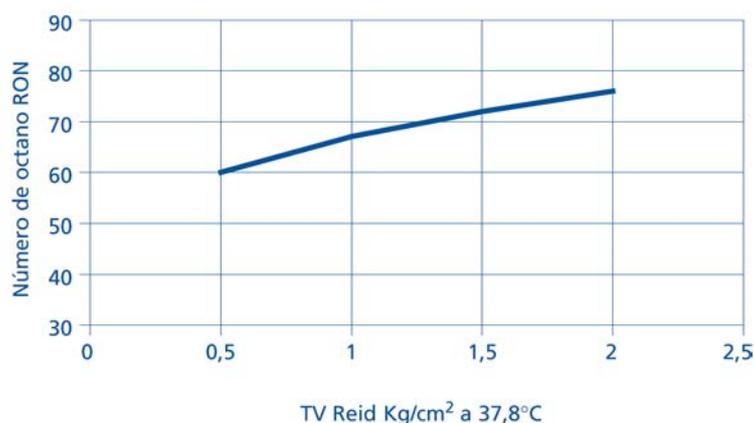
## 2.4. GASOLINA NATURAL

La gasolina natural, corte de bajo punto de ebullición, aproximadamente entre unos 35°C y 170°C, se encuentra asociada a los gases que van a recuperación, o también puede provenir de la estabilización del petróleo. En este último caso debe a su vez ser estabilizada para colocar su presión de vapor en términos seguros para almacenaje y transporte.

Cuando existen unidades de recuperación de gases del tipo de la Fig.1, la gasolina se obtiene del fondo de la debutanizadora, por eso se la llama debutanizada.

El contenido de butano no recuperado como tal, queda en la gasolina aumentando su presión de vapor. Como el Número de Octano de la mezcla de butanos puede llegar a 95 RON (5.1.2.2), a mayor presión de vapor mayor RON. En la Fig. 6 se da una relación aproximada entre la *Tensión de Vapor Reid a 37,8°C* (5.1.1.2) y el número de octano, compuesta con datos de la bibliografía y propios.

**Fig. 6-** Relación aproximada  
TV Reid - RON



**TABLA 5 INFORME CROMATOGRAFÍA DE UNA GASOLINA ESTABILIZADA (DEBUTANIZADA), Vol %**

Componente	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10
Parafinas	3,8577	7,3038	7,0221	5,9617	4,1620	2,2983	1,0670
Iso Parafin.	2,7154	7,7655	8,3443	9,2531	5,4532	3,0990	1,3845
Aromáticos	0,0000	0,0000	0,9595	2,7166	2,0020	0,7030	1,0953
Nafténicos	0,0000	1,3322	4,4353	8,0392	6,0341	0,9306	0,1244
Olefinas	0,0000	0,1230	0,0300	0,0897	0,1056	0,2206	0,0164
<b>Sub Total</b>	<b>6,5731</b>	<b>16,5287</b>	<b>20,7911</b>	<b>26,0603</b>	<b>17,7569</b>	<b>7,0310</b>	<b>3,6867</b>

**TABLA 5 Continuación**

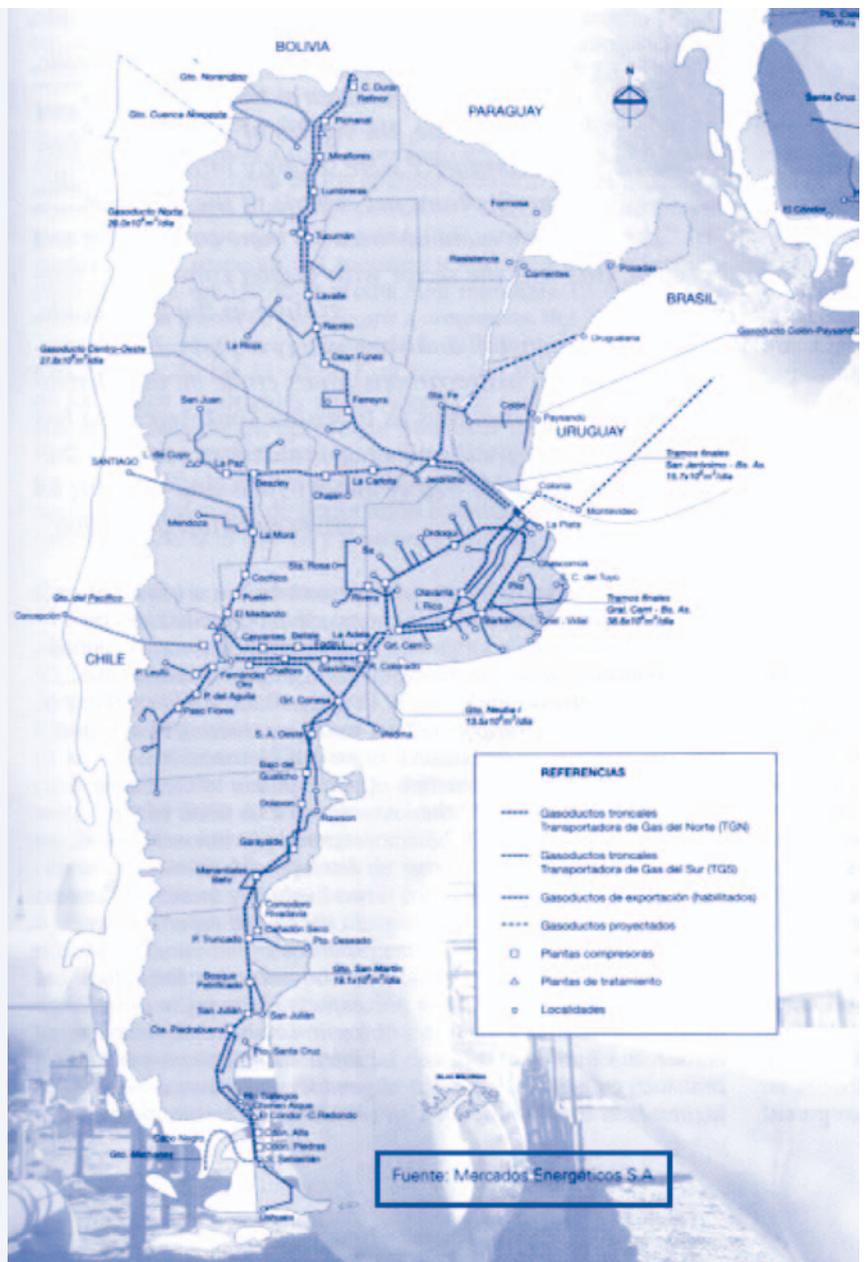
Componente	C 11	C 12	C 13	C 14	C 15	C 16	TOTAL
Parafinas	0,5872	0,2571	0,1187	0,0523	0,0261	0,0116	32,7298
IsoParafin.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	38,0152
Aromáticos	0,0956	0,1906	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,7625
Nafténicos	0,0000	0,0115	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	20,9073
Olefinas	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5872
<b>Sub Total</b>	<b>0,6828</b>	<b>0,4592</b>	<b>0,1187</b>	<b>0,0523</b>	<b>0,0261</b>	<b>0,0116</b>	<b>100,0000</b>

La TV Reid es una medida aproximada de la verdadera presión de vapor de la mezclas de hidrocarburos, resultando menor en un 5 a 20% o más, aumentando generalmente la desviación cuando aumenta la presión de vapor.

La Tabla 5 muestra el informe de un análisis por cromatografía de gases de una gasolina natural. Corresponde aclarar que cuatro cifras significativas resultan del cálculo no de la precisión del método. La ASTM le asigna valores distintos a la repetibilidad del método(mismo operador mismo aparato), estando en la segunda cifra decimal para bajos pesos moleculares y bajas concentraciones. En altas concentraciones y pesos moleculares la repetibilidad afecta en una unidad la última cifra entera y la primer decimal. Es de destacar que no siempre se siguen métodos estándar, por ser la cromatografía un método analítico corriente en la actualidad, siendo practica habitual tomar dos cifras decimales en los informes. Al leer un informe se deberá corroborar que la concentración se encuentre en % en volumen, dado que se suele informar % en moles, que es el real resultado de las áreas y su suma.

Puede observarse del cromatograma de la Tabla 5 que la suma de C5+C6+C7 llega al 63%, con un 20% de parafinas, resultando una carga interesante para una unidad de Isomerización(ver Tomo I).

**República Argentina:  
Instalaciones  
principales del  
sistema de transporte  
gasífero, al 31/12/99**



El uso como combustible de los gases del petróleo tiene ventajas comparativas con

El uso como combustible de los gases del petróleo tiene ventajas comparativas con respecto a los líquidos más pesados, ya que por su menor relación carbono – hidrógeno forma menos  $\text{CO}_2$  y, además, la posibilidad de conocer con exactitud su composición, hace posible regular la combustión minimizando el CO. Para consumo domiciliario deben ser *olorizados* a los efectos de que los usuarios detecten fugas. Como olorizante se usan generalmente mercaptanos, que deben ser detectados cuando la mezcla con aire del gas esté un 1% alejada de la explosiva(4%).

### 3. FUEL – OIL

La denominación de “*Fuel oil*” recae sobre los combustibles para ser quemados directamente en quemadores a llama en sistemas abiertos. Normalmente están formulados con los residuos de unidades de topping y vacío, denominados generalmente el *fondo del barril*, deprimidos en su viscosidad (disminución de la viscosidad) con depesores residuales de procesos de “*cracking*”. En realidad se trata de acondicionar a ciertas especificaciones no muy exigentes, todos los remanentes pesados sin mejor destino de la refinería.

Las especificaciones de los productos del petróleo tienen dos exigencias a cumplir, por un lado las legales, que se dictan por Decretos del Poder Ejecutivo Nacional, y por otro las propias de las empresas productoras, que constituyen su compromiso con los clientes y son parte importante de su promoción en el mercado consumidor.

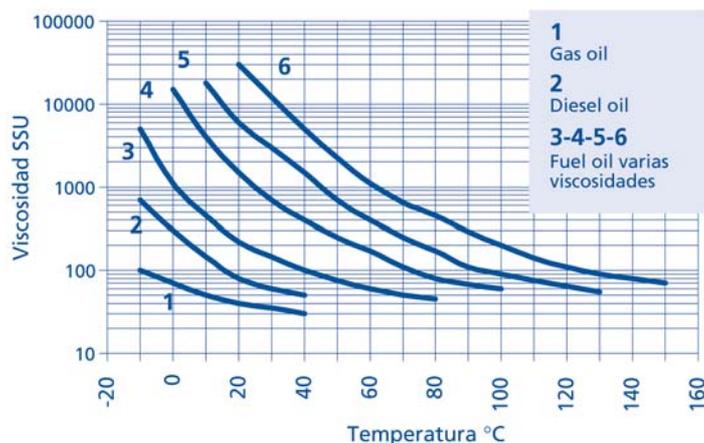
En el caso del Fuel oil las especificaciones legales de nuestro país indican:

Punto de inflamación (ASTM-D-93) (FICHA TECNICA N° 3) No inferior a: 60 °C  
 Viscosidad SSF / 50 °C(ASTM D-2161-93)(FICHA TECNICA N° 2) No superior a 300

Mientras que las empresas generalmente ofrecen 65 °C de punto de inflamación y 170/220 SSF/50°C de viscosidad en la calidad más utilizada, con otras especificaciones no legales que dan al cliente mayores seguridades y constancia en las prestaciones. Al hablar de los valores ofrecidos, las empresas productoras suelen mencionarlos como *valores típicos*.

En la Tabla 6 se dan especificaciones europeas y en la Tabla 7 las nacionales más comunes para fuel oil. En la Fig. 7 se muestran curvas *viscosidad - temperatura* para distintos materiales.

**Fig. 7- Curvas Viscosidad - Temperatura**



Por ser un producto compuesto principalmente con no destilados, el fuel oil lleva impurezas, tales como los sedimentos, que son arrastrados por los fondos de destilaciones.

La gráfica simplificada de la Fig. 8 permite la conversión de viscosidades, siendo aplicable a las usadas en las Tablas 6 y 7.

Es bien conocido que se denomina "combustible" a las sustancias naturales que al combinarse químicamente con un "comburente", como el oxígeno, producen una reacción exotérmica cuyo desprendimiento de calor es utilizado por la industria.

**TABLA 6 RECOPIACION DE ESPECIFICACIONES DEL FUEL OIL EN USO EN EL MERCADO COMUN EUROPEO**

COMBUSTIBLE	A	D	F
Densidad 0,82	0,94	0,99	
Viscosidad seg. RED./37,8 °C	31	880	6100
Poder calorífico sup. Cal/Kg.	11000	10400	10150
Cenizas % en peso	n/c	0,02	0,10
Carbón % en peso	85,3	85	85,6
Hidrógeno % en peso	13,82	11,5	10,3
Azufre % en peso	0,75	3,11	2,6
Nitrógeno % en peso	n/c	0,15	-
oxígeno (por diferencia) % en peso	0,13	-	-
Relación Carbono - Hidrógeno	6,17	7,9	8,31

**TABLA 7 ESPECIFICACIONES. COMERCIALES ARGENTINAS PARA FUEL OIL**

PROPONENTE	EMPRESA PRODUCTORA	ARMADA ARGENTINA
<b>ESPECIFICACION</b>		
Densidad	0,955 - 0,975	0,955 - 0,975
viscosidad SSF/50°C	170 - 220	150 - 220
Punto infl.(PMVC) QC(2)	mín. 65	mín. 65
Agua %	máx. 1	-
Sedimentos %	máx. 0,25	-
Azufre %	máx. 0,30	máx. 1
Cenizas %	máx. 0,20	máx. 0,30
Carbón Res.(Conradson).	-	máx. 12
Poder calorif. sup. Cal/Kg	mín. 10300	mín. 10300

Notas a las TABLAS 6 y 7

(1)- Viscosidad Segundos Redwood

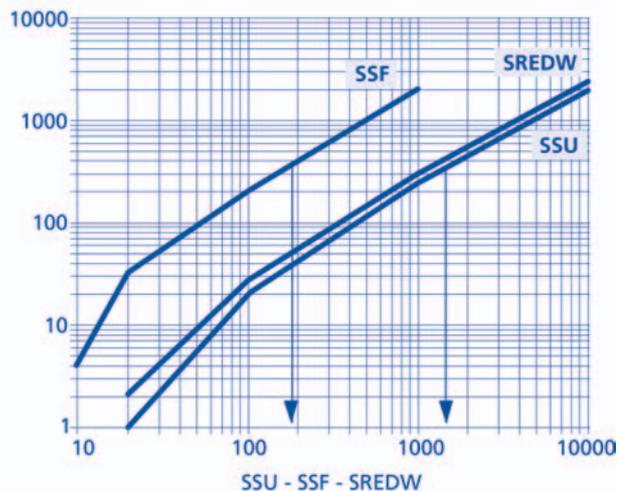
(2)- Punto de inflamación Pensky Martens vaso cerrado

El fuel oil es utilizado en la forma de combustión externa en calderas, hornos, etc. para las cuales la economía de cada diseño depende fundamentalmente de dos factores: grado de combustión y exceso de aire.

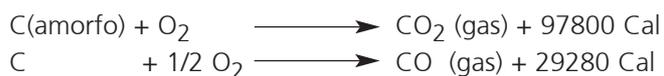
Como la combustión es función de la temperatura y de la concentración de las sustancias reaccionantes, mejoran el rendimiento precalentar el aire de combustión y aumentar su presión parcial en la reacción. El precalentamiento del aire se logra por intercambio con los gases de combustión, con lo cual también se disminuyen las pérdidas de calor por chimenea. En lo que respecta a la concentración de reactivos se puede aumentar la presión del aire insuflado, por ejemplo utilizar el concepto "turbo", o emplear oxígeno puro, como en los sopletes oxi - acetilénicos.

Los combustibles derivados del petróleo están compuestos principalmente por carbono e hidrógeno, por lo tanto los productos de su combustión completa en aire son anhídrido carbónico, vapor de agua y nitrógeno ingresado con el aire.

Fig. 8- Conversión de viscosidades



Cuando se trata de la combustión del carbono puro y tiene lugar a presión constante de 760 mm Hg, a combustión completa, con una temperatura inicial de 15 °C (u otra convenida) y los productos de la reacción son enfriados a la misma temperatura, el calor desarrollado por unidad de combustible se denomina "poder calorífico". Si la reacción no es completa el calor desarrollado es menor, según :



Considerando combustibles con hidrógeno, que generan agua durante la combustión, interesa saber si la misma aparece como vapor o como líquido luego del quemado, dado que el poder calorífico varía según cada caso. Cuando el agua producida se lleva al estado líquido, al calor desprendido se lo denomina *poder calorífico superior*, mientras que con el agua al estado de vapor, *poder calorífico inferior*.

La determinación experimental del *Poder Calorífico* por medio de la bomba calorimétrica, la forma usual de hacerlo, determina el *poder calorífico superior a volumen constante*, denominado también *absoluto* o bruto (PCs). Este último representa la cantidad máxima de energía que puede obtenerse de un combustible. El poder calorífico inferior (PCi), también denominado *útil*, que reproduce mejor las condiciones de la combustión externa, se deduce del anterior por medio de cálculos.

Desde el punto de vista de la calidad del combustible interesa la potencia máxima que representa, su *Poder Calorífico Absoluto o Superior* (PCs), el rendimiento final a obtener será función del diseño de la máquina y de la operación a que es sometida.

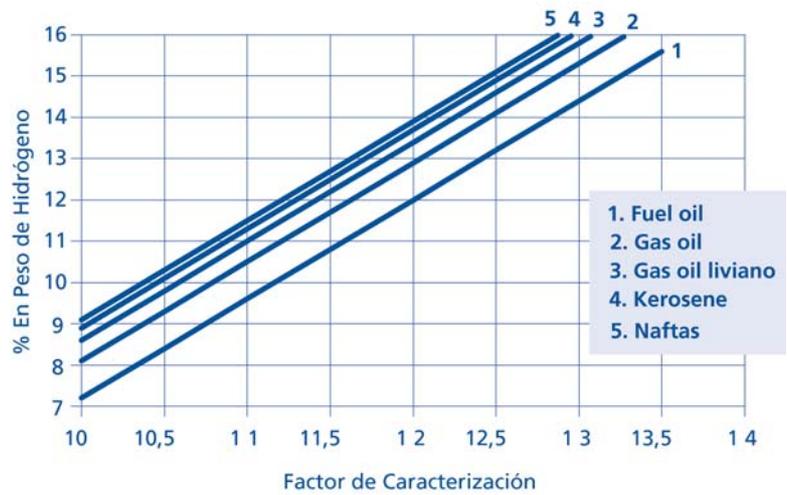
La determinación técnicamente exacta del poder calorífico de los combustibles complejos se realiza por la bomba calorimétrica, los intentos por obtener valores por fórmulas o gráficos conducen a valores aproximados. Como en todo desarrollo tecnológico corresponderá evaluar el uso de los valores dentro del proyecto, observando si los errores generales no son mayores de los que se puede incorporar por las aproximaciones.

A continuación se desarrollarán técnicas aproximadas de cálculos relacionados con la combustión de productos de petróleo, una aplicación de la tecnología de considerar al petróleo un sistema multicomponente de hidrocarburos.

Uno de los factores a considerar en el poder calorífico es el análisis elemental del combustible, cuyo contenido de hidrógeno determinará la cantidad de agua que se pondrá en juego y por lo tanto, la diferencia entre el superior y el inferior. La Fig. 9 muestra un gráfico que relaciona el por ciento de hidrógeno de los combustibles comunes del mercado, con su tipo químico, representado por el Factor K. Se observa en la figura que el hidrógeno disminuye

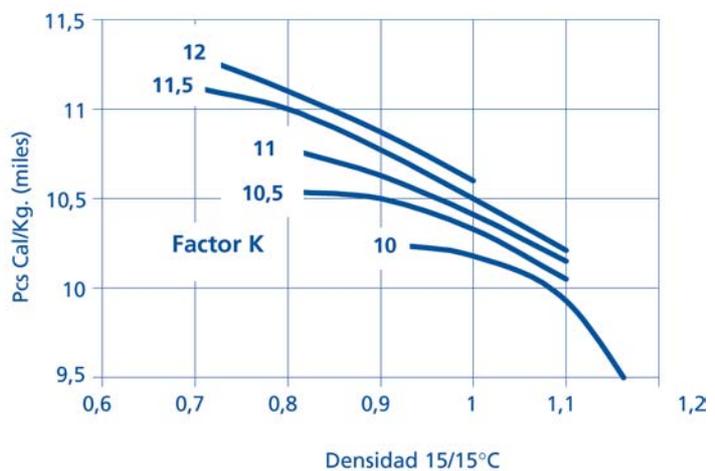
con el aumento del peso molecular y la insaturación( disminución de K) de los hidrocarburos.

**Fig. 9-** Contenido de hidrógeno en fracciones de petróleo



La Fig. 10 nos permite estimar el PCs conociendo el Factor K y la densidad de un corte. El Factor K puede obtenerse del estudio de los sistemas multicomponentes del Tomo I. Como observamos la Fig. 9 permite entrar con el tipo de producto, nafta, kerosén, etc., sin preguntar por temperatura del 50% de destilado o coeficiente angular. Esto último hace más imprecisa la estimación, cuanto más generalizamos menor es la aproximación a la realidad que obtenemos.

**Fig. 10-** Poder calorífico superior fracciones de petróleo



**EJEMPLO 1** Calcular el PCs y PCi de un combustible de Densidad 0,980 y un Factor K de 11,4.

Factor K	11,4
PCs Cal/Kg. (Fig. 10)	10600
% de Hidrógeno (Fig 9)	10,5



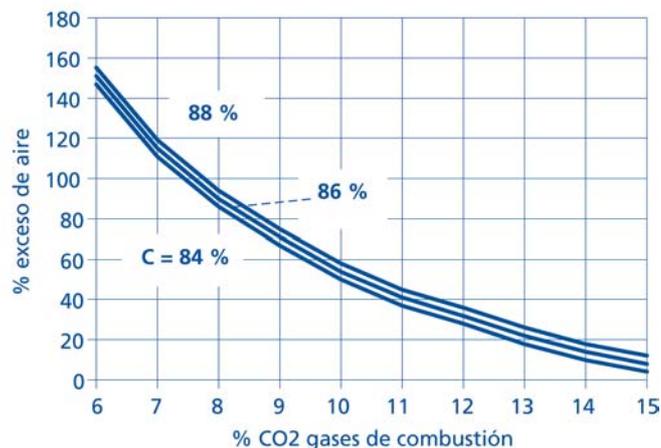
$$\begin{aligned}
 1 \text{ Kg. Combustible} & \equiv 0,105 \times 18/2 = 0,945 \text{ Kg. de agua} \\
 \text{PCi Cal/Kg.} & = 10600 - (0,945 \times 587,9) = 10044
 \end{aligned}$$

El número 587,9 corresponde al calor total entregado por un Kg de agua, desde vapor seco hasta líquido a 15°C.

La fracción del PCs a obtener durante la combustión depende de la conversión a CO<sub>2</sub> que el diseño del equipo y el exceso de aire utilizado permitan. Aún en las mejores condiciones industriales se formará algo de CO, esto significa que solo se ha obtenido un 30% del potencial de calor del carbono. El análisis de los gases de combustión nos dará presencia de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, otros hidrocarburos, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, inclusive puede aparecer carbono en forma de hollín, lo que indicaría una fuerte falta de oxígeno. El nitrógeno proviene del aire de proceso, cuya concentración en el mismo es de un 79%, produciendo un efecto de enfriamiento del hogar del equipo que se trate. El exceso de aire es usado también como regulador de la temperatura del hogar de los hornos, a los efectos de no "quemar" tubos o refractarios por altas temperaturas.

El control del exceso de aire es el aspecto más importante en la conducción de los hogares industriales y representa el factor más común de bajos rendimientos con su secuela económica. El cálculo se puede efectuar en forma teórica disponiendo del análisis de los gases de combustión, generalmente conocido como análisis Orsat. La presencia de CO indicaría una mala combustión, si bien pequeñas cantidades pueden deberse a disociación del CO<sub>2</sub> durante el ensayo, pudiendo sumarse a este último sin variar mucho el resultado.

**Fig. 11- Exceso de aire en la combustión de Fuel oil**



La Fig.11 permite, conocido el % CO<sub>2</sub> en los gases y el % de carbono en el combustible (aproximadamente 100 - % hidrógeno - % azufre), obtener el % aproximado de exceso de aire.

**EJEMPLO 2** Calcular el exceso de aire de un horno quemando el combustible del Ejemplo anterior, si el análisis Orsat de los gases de combustión resultó: CO<sub>2</sub> 12,5%; CO 0,15%. Se ha supuesto que el combustible tenga un 2%p de azufre, límite superior de las especificaciones nacionales.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Carbono} & 100 - 10,5 - 2 & = 87,5 \\
 \% \text{ CO}_2 + \text{CO} & & = 12,7 \\
 \% \text{ Exc. Aire, Fig. 11} & & = 29,0
 \end{aligned}$$

Conocido el exceso de aire y la temperatura de los gases de combustión, con la Fig. 12, se puede calcular el porcentaje aproximado del calor perdido por chimenea, como % del poder calorífico inferior del combustible.

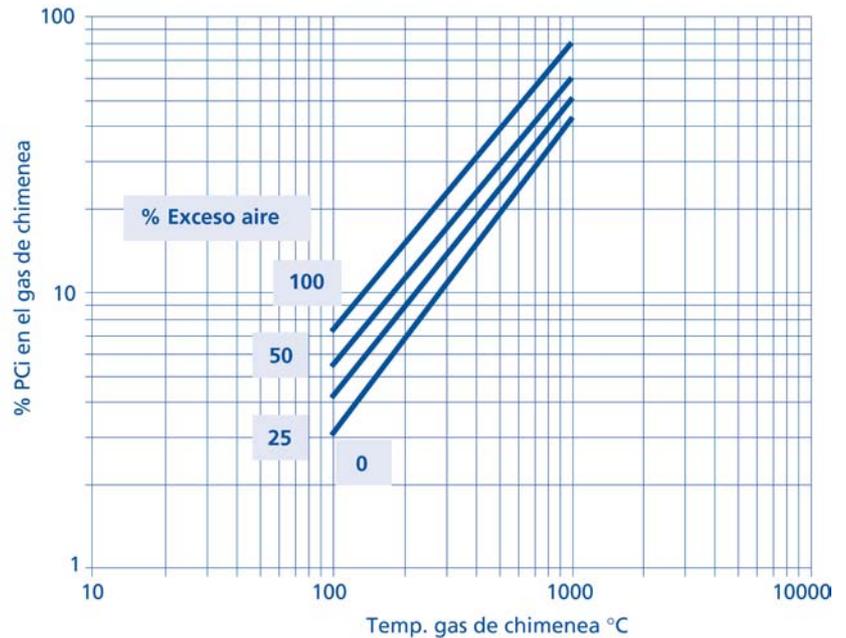
Continuando con el ejemplo podemos suponer que los gases de chimenea tienen una temperatura de 210 °C, queriendo conocer que cantidad de calor se pierde por la misma.

Temperatura gases de combustión 210 °C  
 Exceso de aire 29 %  
 % del Pci en el gas de chimenea Fig. 12 9,5

Pérdida de calor por chimenes:  
 $10044 \times 0,095 = 954 \text{ Cal/Kg.}$

Se puede observar que en las condiciones del ejemplo se pierde un 10% del potencial calórico del combustible por la chimenea.

**Fig. 12-** Pérdida de calor por chimenea  
 Combustión de Fuel oil



Los sistemas utilizados en los ejemplos de combustión son solo aproximados, aplicables para controles rápidos, análisis más completos y aplicaciones teóricas más rigurosas(9.39) llegan a resultados más precisos.

#### 4. COQUE DE PETROLEO

El coque de petróleo es una sustancia de color entre gris y negro, dura y porosa, obtenida en las unidades de *coqueo retardado* por "cracking" intenso del crudo reducido de "topping" o vacío. En la Tabla 8 se da un análisis típico.

**TABLA 8 ANALISIS TIPICO DE COQUE DE PETROLEO**

Humedad	% Peso	0 - 0,5
Volátiles	"	4 - 12
Carbón fijo	"	92 - 96
Cenizas	"	0,2 - 1,3
Azufre	"	1 - 2,5
Contenido de metales		
Vanadio	ppm	< 350
Níquel		< 300
Silicio		< 150
Hierro		< 270
Poder Caloríf.	Cal/Kg.	8000 - 8600

Químicamente el coque está formado por hidrocarburos de alto peso molecular, con una alta relación *carbono – hidrógeno* y una alta condensación de aromáticos. Cuando se encuentra en silos o en pilas a cielo abierto, se debe controlar al igual que con las semillas, la temperatura interior, dado que las bacterias lo pueden llevar a auto ignición. El grado de carbonización se controla con el ensayo de volátiles, que representan los hidrocarburos incompletamente coquificados. La combustión del coque, con el calentamiento que produce en la masa expuesta, libera los volátiles, aportando al ambiente “*olor a petróleo*”, por lo cual no reemplaza al carbón de madera en el uso doméstico.

Si bien hay otras tecnologías, como “*Fluid Coking*” o “*Flexicoking*”, todas las unidades instaladas en nuestro país responden al “*delayed coker*”, coqueo retardado. Con las mencionadas unidades se pueden obtener distintas calidades de coque:

Esonja (“ <i>Sponge</i> ”)	Material con apariencia de esponja negra, absorbente de agua por su alta área superficial. Con un 12% de volátiles. Poco material fino, con una granulometría entre 5 – 20 cm, con mayoría de gruesos.
Aguja ( <i>Needle</i> )	Estructura fibrosa, parecida a agujas, con menor contenido de volátiles y mayor relación C/H <sub>2</sub> .
Balines ( <i>Shot</i> )	Trozos esféricos con tendencia a aglomerarse, de menor valor comercial. Generalmente la obtención de “ <i>shot coke</i> ” se debe a inconvenientes operativos, por ser una alternativa no querida.

Los coques sin ningún tratamiento luego de su obtención, denominados *verdes*, se utilizan como combustible tal cual se presentan, pulverizados o en briquetas. El coque esponja verde, solo o mezclado con carbones naturales tiene aplicaciones metalúrgicas, tanto como en la industria de los carburos como el de silicio.

Las dos calidades principales de coque, esponja o aguja, pueden ser calcinados, sometidos en hornos tubulares a temperatura de unos 1000 °C, esto reduce los volátiles a muy bajos niveles, dando lo que se denomina *coque calcinado*.

El coque calcinado tiene un buen mercado en la industria del aluminio, para producir los ánodos de las celdas de reducción electrolítica. Los electrodos de los hornos eléctricos son también manufacturados con coque calcinado, tanto para la industria del acero como en la obtención de metales en estado elemental.

## 5. COMBUSTIBLES PARA MOTORES, INTRODUCCION

En este estudio vamos a considerar tres tipos de combustibles, para tres tipos distintos de motores; tipo Otto, tipo Diesel y turbinas de gas. La disponibilidad de combustible para cada requerimiento, depende de una investigación paralela de adecuación de diseño de motores a combustibles y de combustibles a las modernas tecnologías mecánicas. Es de destacar que no solo interesa el diseño en sí de la maquina a los efectos de especificar el combustible, sino también los factores climáticos que van a interactuar con el sistema. Sumado a estos aspectos aparece el mayor cuidado por el ambiente que en estos últimos tiempos preocupa a la humanidad, que también incide sobre motores y combustibles.

En términos generales los productos de petróleo, denominados también subproductos en la industria, son mezclas de distintas corrientes de las refinerías, que deben adaptarse a una especificación rigurosa para mantener una calidad competitiva en un mercado exigente. En todo caso debemos considerar que en combustibles, como en todos los productos de esta industria, no hay alquimia, *para que halles calidad debe haber tecnología*, debe haber procesos y una investigación y desarrollo constante en busca de la excelencia(9.41).

La denominación de *motonaftas* la vamos a reservar a los combustibles para los motores tipo Otto de maquinas terrestres, los cuales se encuentran diseñados para consumir un producto de unos 35 °C a 220 °C, que resulta de una mezcla de los distintos cortes obtenidos en la refinería. La elevada compresión de los modernos automóviles obliga a extremar los recaudos de calidad, llevando a convertir los hidrocarburos naturales del petróleo, por sofisticados y costosos procesos, en otros más adecuados como componentes de la motonafta(Tomo I).

La terminación de las naftas para automotores se logra con aditivos, que resaltan alguna virtud o agregan nuevas propiedades que mejoran el desempeño como combustible, o colaboran a la vida útil de la máquina.

Los motores tipo Diesel consumen un combustible de rango de destilación entre unos 170 °C y 350 °C, generalmente de destilación directa, o sea sin transformación, denominado Gas oil o Gasoleo. Con el objeto de aumentar la cantidad a obtener y no dejarla restringida a la contenida en el petróleo, se aplican procesos de hidrogenación de cortes de menor calidad, como los gas oil de craquéo. Si bien se agregan aditivos, estos tienen menos incidencia técnico – económica que en las motonaftas. En consideración a que existen motores Diesel de marcha lenta y aún estancos de menores requerimientos, como en la generación eléctrica, se fabrica un combustible de igual curva de destilación, pero de menor calidad y precio, denominado Diesel oil. Este último lleva en su composición, generalmente, productos inestables químicamente de craquéo térmico o catalítico.

Cuando se trata de motores Otto aplicados a las aeronaves, a los combustibles los llamaremos *Aeronaftas*, los requerimientos de calidad son más exigentes que en los motores terrestres, con lo cual los componentes de la mezcla son más seleccionados.

Las turbinas de aviación consumen un combustible denominado “Jet Fuel”, kerosén de aviación o combustible para turbinas de aviación. En realidad se trata de cortes, por que hay varios grados, preferentemente en el orden del kerosén, llegando al gas oil, siendo un producto muy refinado y aditivado.

## 5.1. MOTONAFITAS

La denominación de motonaftas, o directamente naftas, en nuestro país se reserva a los combustibles para motores del ciclo Otto terrestres, elaborándose fundamentalmente tres calidades: *Común, Súper y Sin Plomo*. Si bien cada empresa productora denomina a las naftas según su propio criterio, el empleado aquí responde a un uso y costumbre generalizado. En la Tabla 9 se muestran análisis típicos del mercado nacional de los tres tipos de naftas, aclarándose que la competencia de marcas las lleva a una adecuación permanente procurando no quedar en desventaja por la calidad ofrecida.

Los componentes de las naftas varían para cada productor según los procesos con que cuenta en su refinería, no descartándose que puedan existir operaciones de intercambio entre empresas, sobre todo en épocas de paradas de plantas por mantenimiento. En términos generales los componentes más comunes son:

BUTANO, puede llegar hasta un 10% en la mezcla, proviene del petróleo o de procesos de conversión. Aporta un buen Número de octano, usándose fundamentalmente para corregir la presión de vapor de la mezcla final.

NAFTA DE TOPPING, componente de bajo Número de Octano y alta estabilidad química, proveniente de la destilación directa, generalmente excedente de procesos como la reformación.

ALQUILADOS, usados fundamentalmente en naftas de aviación, aporta alto Número de Octano, muy buena estabilidad y proviene de los procesos de alquilación.

REFORMADO TERMICO, Prácticamente fuera de uso, aporta un buen Numero de Octano y

cierta inestabilidad química.

REFOMADO CATALITICO, es un componente importante de las naftas argentinas, por tener varias plantas en operación, los denominados "Platforming". Aporta buen Número de Octano y buena estabilidad química.

NAFTAS DE PROCESOS DE PIROLISIS, en general no se usan en forma directa, siendo reformadas o hidrogenadas previamente, sin tratar aportan buen Número de Octano y gran inestabilidad química.

NAFTA POLIMERIZADA, prácticamente no se usa en forma directa en la actualidad, aporta buen Número de Octano y gran inestabilidad química. Por hidrogenación se obtiene un componente similar al alquilado.

NAFTA DE CRACKING CATALITICO, muy utilizada en nuestro país que cuenta con varias plantas operando. Aporta buen Número de Octano y algo de inestabilidad química que es superada con aditivos estabilizantes.

Previo a la mezcla de los componentes puede ser necesario algún tratamiento de purificación, si bien los modernos procesos hacen en general innecesario tal tratamiento, los mismos responden fundamentalmente a la eliminación del azufre y a aumentar la estabilidad química.

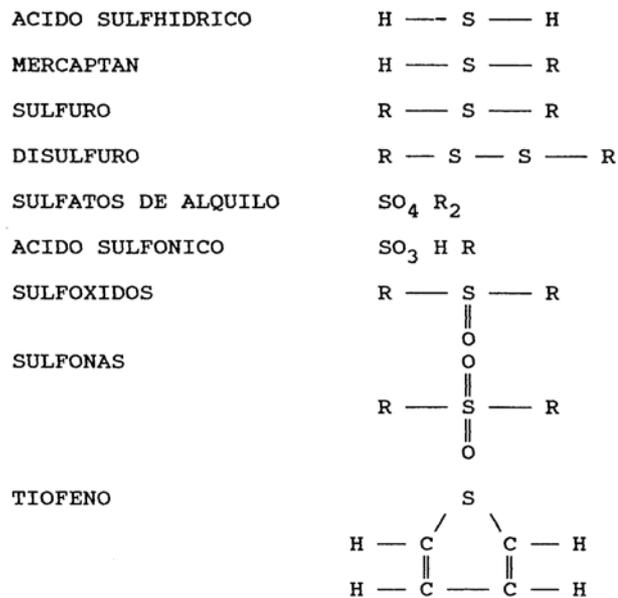
**TABLA 9 ANALISIS TIPICO DE NAFTAS DEL MERCADO NACIONAL**

DETERMINACION ANALITICA	METODO ASTM	MOTONAFTA		
		COMUN	SUPER	SIN PLOMO
Densidad 15/15 °C	D-1298	0,73	0,73	0,75
Destilación	D-86			
10% °c		56	56	56
50% °C		110	110	110
PF °C		215	215	215
Rto % v		98	98	98
Azufre % p	D-1266	0,06	0,06	0,005
Corrosión S/Cu				
3Hs,50 °C	D-130	1a	1a	1a
Número de Octano				
Research	D-2699	84	94	96
Contenido de Plomo gr/1	D-3116			0,005
Contenido de TEL*, cm3/1	D-1269	máx. 1	máx. 1	-
TV, REID lb/pulg2	D-323	máx. 11,3	máx. 11,3	máx. 11,3

\*Sigla en ingles de Plomo tetra Etilo(Tetra Ethyl Lead)

Los compuestos de azufre producen en general corrosión, mal olor, contaminación ambiental y, en las naftas, disminuyen la susceptibilidad al TEL. Sí bien el azufre se distribuye en todo el petróleo, los compuestos más contaminantes y corrosivos se encuentran en las naftas, por ser de bajo punto de ebullición.

Las modernas refinerías cuentan con procesos catalíticos para obtener componentes de mezcla para las naftas, estos procesos son desulfurizantes, por lo que los compuestos de azufre se concentran en los gases de refinería como ácido sulfhídrico. Los compuestos de azufre más comunes presentes en petróleo y fracciones responden a las siguientes formulas estructurales, donde R representa un radical alquilo.



Los procesos por medio de los cuales se elimina el azufre se denominan de *endulzamiento*, actualmente solo tienen alguna importancia los catalíticos, con catalizadores de cobalto - molibdeno que a su vez son deshidrogenantes y producen, proporcional al aumento de la temperatura, algo de reformación y mejoras en la estabilidad química de la nafta tratada. Las unidades de *Platformación*, previo a los reactores tienen un pretratamiento de endulzamiento con Co - Mo, que libera de contaminantes al costoso catalizador de platino(Tomo I).

Antiguamente se utilizaban ampliamente tratamientos químicos de endulzamiento, tales como soda cáustica o plumbito de sodio, los cuales en casos especiales o por alguna necesidad puntual, se pueden utilizar en la actualidad. El lavado cáustico elimina los mercaptanos de bajo peso molecular, agregándose en algunos procesos patentados un compuesto orgánico, para solubilizar todos los mercaptanos de la nafta (metanol, ácido isobutírico, etc.).

Mediante el proceso con plumbito sódico, denominado *Tratamiento Doctor*, se transforman los mercaptanos en sulfuro de plomo que precipita y un disulfuro que permanece en la nafta pero no es corrosivo ni da mal olor. La reacción se completa por agregado de azufre que precipita el sulfuro de plomo, según:



Retornando a la preparación de naftas, o motonaftas, podemos concluir diciendo que las mezclas de las distintas corrientes se realizan bajo programas de computadoras, en unidades de mezcla automática, que optimizan las distintas producciones de acuerdo al programa de ventas a cubrir y a las disponibilidades y costo de cada corriente, inclusive de TEL a formular, el que generalmente se busca minimizar por razones ecológicas. Estas razones ecológicas llevaron a la preparación de las naftas sin plomo, tema que se completará al hablar de Número de Octano.

Las cualidades de uso de las motonaftas se dividirán en dos partes para abordarlas, por un lado la influencia de las propiedades físicas en el comportamiento del sistema combustible - motor y, posteriormente, las químicas. Es de destacar que las primeras tienen marcada influencia sobre el sistema de alimentación del combustible y las segundas sobre la combustión propiamente dicha.

### 5.1.1. PROPIEDADES FISICAS DE LAS MOTONAFITAS

Las propiedades físicas de un combustible, definidas por ensayos simples, tienen marcada influencia sobre la facilidad y la seguridad con que el motor ejecuta sus funciones. En este estudio no se tendrán en cuenta consideraciones mecánicas, propias del diseño de los motores, tomando solamente la relación físico química entre el combustible y el motor medio normal del parque actual.

#### 5.1.1.1. DENSIDAD O PESO ESPECIFICO Y VISCOSIDAD

Durante la carburación se plantean distintos problemas en función de la calidad del combustible. Comenzaremos con su *Densidad*, que influye sobre el peso de nafta que pasa por el orificio calibrado del carburador en la unidad de tiempo o, el peso del volumen inyectado. En el caso del carburador, la expresión que define matemáticamente esta relación tiene la forma:

$$W = CA \sqrt{2 \cdot g \cdot D_w \cdot D_f \cdot (H - h) \cdot D_f / D_w}, \quad \text{Donde:}$$

W - flujo por seg. de combustible.

C - coeficiente de descarga del surtidor.

A - área de la sección mínima del surtidor

g - aceleración de la gravedad.

D<sub>w</sub>- densidad del agua.

D<sub>f</sub> - densidad del combustible.

H - altura de agua en la depresión de admisión.

h - altura del nivel de combustible.

$$C = f(v \cdot k \cdot D_f / \eta)$$

v - velocidad lineal en el surtidor.

k - constante.

η - viscosidad del combustible.

Esta función nos indica que, a constancia de los otros factores, la riqueza de la mezcla, o sea el carburante aportado por el orificio, cualquiera sea el diseño de la garganta del carburador, será proporcional a la densidad del combustible e inversamente proporcional a su viscosidad. La Fig. 13 muestra el menor consumo de la nafta de mayor densidad, durante un estudio del aumento del consumo con la velocidad en un mismo vehículo.

Es conocido que la mezcla aire - nafta carburada, no es homogénea, contiene parte del combustible sin vaporizar, formando niebla (humedad). Esta "humedad" tiende a quedarse en los cambios de dirección del sistema de admisión, afectando negativamente el llenado de los cilindros. El peso de las gotas que no llegan a las zonas más calientes del sistema es directamente proporcional a la densidad, por tanto a mayor densidad mayor pérdida de potencia. Este efecto negativo de la densidad no es apreciable con el motor en régimen, o sea cuando se han alcanzado todas las temperaturas de trabajo, que actualmente son muy altas.

Tanto los líquidos como los gases presentan una resistencia al movimiento relativo de capas adyacentes, que puede ser considerado un frotamiento interno, conocida como *Viscosidad*.

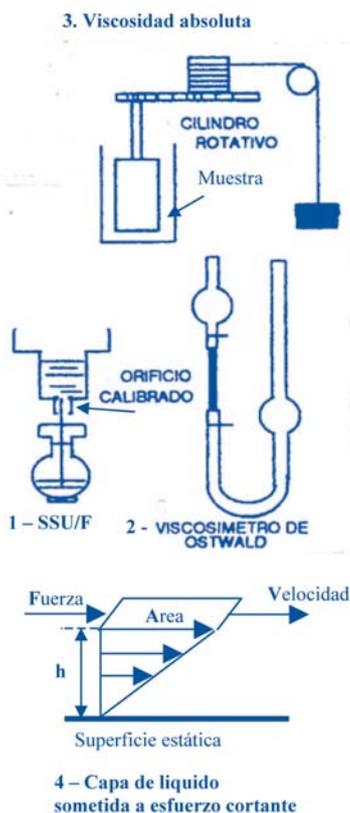
FICHA TECNICA N° 2

Métodos de ensayo para petróleo y sus productos.

**DETERMINACION:** Viscosidad

**METODOS:** ASTM D 2161/93 Conversión Viscosidad Cinemática a SS Univ. y Furol  
 ASTM D 445/97 Ensayo estándar para Viscosidad Cinemática  
 ASTM D 2983/87 Viscosidad absoluta a baja temperatura de lubricantes  
 IP 70 Viscosidad Redwood

**REFERENCIA:** ASTM (5.28)



Los métodos ASTM para viscosidad, Saybolt Universal y Furol (SSU - SSF), han sido discontinuados. No obstante su uso es común en la industria y, fundamentalmente, están muy vinculados a las correlaciones en la bibliografía pasada. ASTM recomienda el 445, pero ha generado el 2161 para correlacionarlos.

**DESCRIPCIÓN:**

SSU y SSF (ASTM D 88 discontinuados): La figura 1 esquematiza el equipo para la determinación, se mide el tiempo de drenaje en segundos del líquido en ensayo a temperatura constante desde el recipiente superior al vaso calibrado. El orificio calibrado hace la diferencia SSU a SSF, El mismo es más pequeño, líquidos poco viscosos, para SSU. SSF se usa para líquidos viscosos, con un orificio más grande. El objetivo del cambio de diámetro del orificio es evitar el movimiento turbulento en el pasaje. Las temperaturas más usadas para los ensayos son: SSU a 40°C y 100°C, SSF a 50°C y 100°C. Los resultados son empíricos, en Seg Saybolt Universal/Furol.

VISCOSIDAD CINEMATICA (ASTM 445): Se mide el tiempo de drenaje a través de un capilar calibrado, en el viscosímetro de Ostwald. Los resultados tienen fundamentos teóricos.

Las dos viscosidades mencionadas son *cinemáticas*, los líquidos fluyen por gravedad, la viscosidad depende de la temperatura y no de la fuerza que produce el movimiento.

VISCOSIDAD ABSOLUTA (ASTM 2983): La viscosidad absoluta resulta de la ecuación de Newton, donde la viscosidad depende de la Fuerza, o sea que es dinámica, Fig. 4.

$$F/A = \eta (V/h) \text{ (figura 4), Donde } \eta: \text{ Viscos. absoluta}$$

$$\eta = (F/A)/(V/h) = [\text{gr} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}] = [\text{Poise}]$$

La figura 3 muestra un esquema de un viscosímetro absoluto, similar al de Brookfield, donde la fuerza aplicada está representada por las pesas y la velocidad por el giro del eje central. La muestra se encuentra entre el contenedor y el eje.

VISCOSIDAD REDWOOD: De algún uso en Europa, tiene las mismas características que los SSU o SSF, variado los recipientes y los diámetros de los orificios calibrados. Son correlacionables.

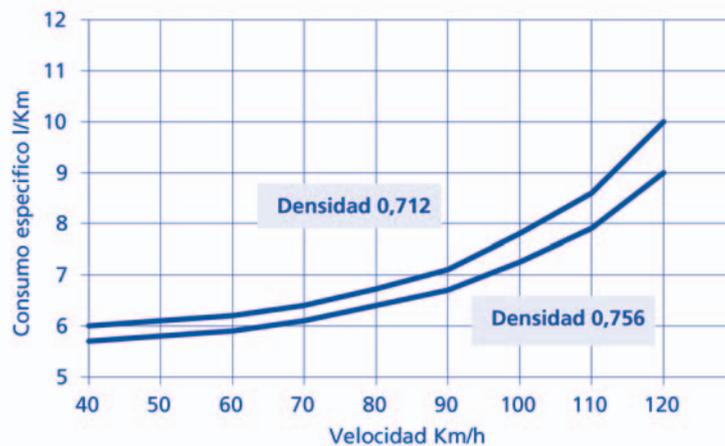
Tanto las viscosidades cinemáticas como absolutas, por los métodos de practicarlas, resultan relativas, puesto que los equipos se calibran con muestras de valores conocidos, agua u otros calibrados con agua. Como el agua tiene densidad uno y viscosidad uno, los valores relativos coinciden con los reales. Para trabajos científicos recordar que la densidad y la viscosidad del agua no valen uno a la misma temperatura.

Si llamamos  $\delta$  a la viscosidad cinemática y  $\eta$  a la absoluta, ambas están relacionadas con la densidad  $\rho$  según:

$$\delta = \eta / \rho = [ (\text{gr} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}) / \text{gr} \cdot \text{cm}^{-3} ] = [ \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1} ] = \text{Stoke}$$

**CORRELACIONES:** El ASTM 2161 presenta una serie de tablas para transformar los datos de viscosidad cinemática cSt (centi Stokes), a SSU o SSF, a igualdad de temperaturas. Los datos a reportar serán calculados al 0,1 de seg para valores hasta 200 seg, para mayores de 200 seg se aproxima al segundo. Las transformaciones gráficas son aproximaciones que se tomarán según el uso de los resultados.

Fig. 13- Consumo - Velocidad - Densidad



La viscosidad se define como "la fuerza en dinas que se debe ejercer entre dos capas paralelas de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie, situadas a  $1 \text{ cm}$  de distancia, para mantener una velocidad de desplazamiento de una capa sobre la otra a  $1 \text{ cm/seg}$ ".

Las determinaciones de viscosidad se hacen por medio del viscosímetro de Ostwald, (FICHA TECNICA N° 2) que consta de un tubo capilar que permite medir el tiempo que tarda en pasar un volumen de líquido dado. En naftas y otros productos tales como solventes o queroseno, se deben usar tubos capilares, para no producir flujo turbulento en orificios de mayor diámetro que los indicados.

El aumento de la viscosidad de la nafta puede afectar la riqueza de la mezcla, por directa disminución de los flujos líquidos en los circuitos del carburador. No obstante se considera que la incidencia negativa de esta propiedad es mínima, frente a otros beneficios derivados de la presencia de hidrocarburos de alta calidad actánica, como tolueno o parafinas ramificadas, que aumentan la viscosidad de la nafta.

#### 5.1.1.2. VOLATILIDAD

Las propiedades físicas englobadas en la denominada *Volatilidad de la motonafta*, son en realidad las de mayor incidencia en su comportamiento en el motor. Consideraremos primero las que intervienen en el funcionamiento en frío.

En el momento de poner en marcha el motor en frío, el tiempo y energía necesaria para que alcance la autonomía son una función de la temperatura ambiente y la calidad del combustible. La propiedad que se ha estudiado para esta relación es la temperatura del diez por ciento en la destilación ASTM D 86 (ver FICHA TECNICA N°2, Tomo I). En la Fig. 14 la curva superior muestra el máximo de esta temperatura recomendado para cada condición ambiente. No sobrepasando las temperaturas de 10% ASTM indicadas se supone que la riqueza de la mezcla, impulsada por el arrastre del motor eléctrico de arranque, será adecuada para producir las primeras combustiones. Es conocido que las partes que se mantienen líquidas no son quemadas en estas condiciones, pudiendo producir, la inundación o ahogo del motor.

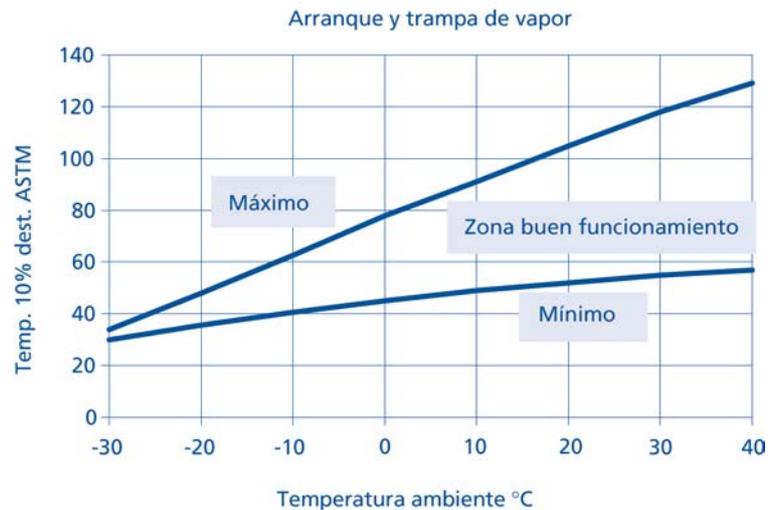
Se debe considerar que existe una dificultad inherente al combustible, que se opone a disminuir la temperatura del 10% ASTM, denominada *obturación por vapor*, trampa de vapor o "*vapor lock*". El efecto de una vaporización masiva es el de obturar los conductos de líquidos por formación de burbujas de vapores, con lo que se corta el paso de combustible. Las temperaturas del 10%, ahora mínimas, para evitar la obturación del paso por vapor, corresponden a la curva inferior de la Fig. 14.

Otra propiedad de volatilidad especificada para mejorar las aptitudes del combustible es la *Tensión de Vapor Reid* (ASTM D 323). La Fig. 15 muestra un esquema del aparato de

tensión de vapor REID. En la cámara A de la bomba se colocan 100 cm<sup>3</sup> de muestra, conectándose con la cámara B de vapores, se agita de acuerdo a las instrucciones del método y se coloca el conjunto en el baño a temperatura constante de 38°C, C, hasta que el manómetro se estabiliza. La tensión de vapor se lee en el manómetro D.

La tensión de vapor es relacionada con el arranque en frío por algunos autores, sin embargo otros le asignan más importancia a la tendencia al "vapor lock" de las naftas. La Fig. 15 da una relación aproximada de la tendencia al "vapor lock" según la TV y la temperatura del combustible.

**Fig. 14-** Volatilidad, temperatura 10% dest.



La tensión de vapor es la resultante de la suma de las tensiones parciales de todos los componentes de la motonafta. Los principales hidrocarburos a contribuir a las altas TV son los butanos y pentanos. A los inconvenientes en los motores en caso de altas TV, se deben sumar las pérdidas que se producen de livianos en los almacenajes y movimientos, que además causan contaminación ambiental.

Generalmente durante la mezcla de cortes en la refinería, por la debutanización de las naftas de distintos orígenes en las plantas de gas, el producto final tiene baja TV. Los refinadores utilizan butano para corregir este defecto, el cual modifica poco otros puntos de la curva de destilación.

La costumbre generalizada hace que la TV se informe en *libras /pulgada<sup>2</sup> manométrica (psig)*, cuya equivalencia es  $1 \text{ Kg/cm}^2 = 14,22 \text{ psig}$  ( $1 \text{ psig} = 7\text{KN/cm}^2$ ).

La tendencia a la obturación con vapores aumenta con la temperatura, tanto atmosférica como de los sistemas del motor. La convergencia de alta temperatura, con disminución de presión por altura y esfuerzo de la máquina para subir una cuesta, puede resultar funesta para el llenado de los cilindros. Si la obturación es completa se detendrá el motor, si es parcial se producirá una pérdida de potencia proporcional al taponamiento. Los productores de motonaftas atenúan estos efectos elaborando naftas de verano y de invierno, con menor y mayor TV respectivamente (Tabla 14).

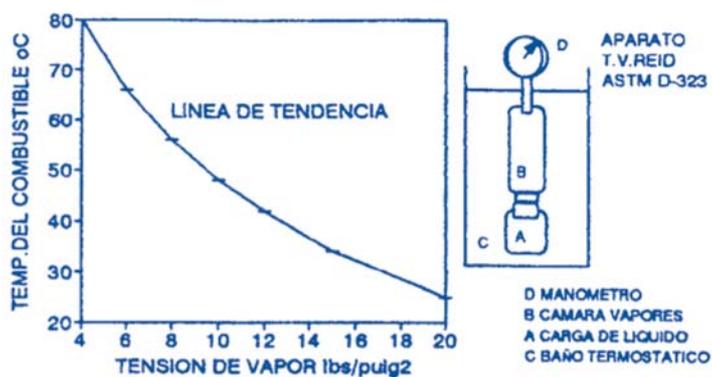
Generalmente se considera que el motor se encuentra en marcha normal cuando ha alcanzado el régimen de temperaturas que lo habilitan para responder a las exigencias mínimas, hasta ese momento habrá estado funcionando el cebador automático. La marcha irregular del motor, las vibraciones, sensación de cabeceo y tendencia a detenerse que el conductor puede detectar, sin considerar desperfectos mecánicos, estarán relacionados con la temperatura ambiente y la calidad del combustible. A medida que la temperatura sube la motonafta debe ir evaporando en cantidades crecientes y controladas, permitiendo una marcha suave, con una adecuada distribución en los cilindros.

Cuando se logra el régimen normal de marcha, la incidencia del combustible se mide por otras características de la curva ASTM. En este caso son las temperaturas del 50% y del 90% las que se estima ejercen mayor influencia.

La temperatura del 50% ASTM, hace al comportamiento durante las aceleraciones, cuando se abre bruscamente el acelerador. En esas condiciones la mezcla se empobrece por algunos instantes, por el aumento de la cantidad de aire. Por otro lado la brusca entrada de aire disminuye la temperatura y aumenta la presión en la admisión, condensando las partes del combustible más pesadas. Una alta volatilidad del combustible atenúa estos efectos, dado que tendera a estar en estado de vapor, evitando la pérdida de potencia resultante. La Fig.16, parte inferior, nos indica las temperaturas mínimas del 50%, recomendadas por la bibliografía.

excesiva volatilidad en esta fracción de la curva puede llegar a producir formación de hielo en el carburador, considerando el calor de vaporización y según la temperatura ambiente, problema que adquiere especial interés en las naftas de aviación, si bien en la actualidad esta dificultad se atenúa con aditivos anticongelantes.

Fig. 15- Temperatura de "vapor lock"

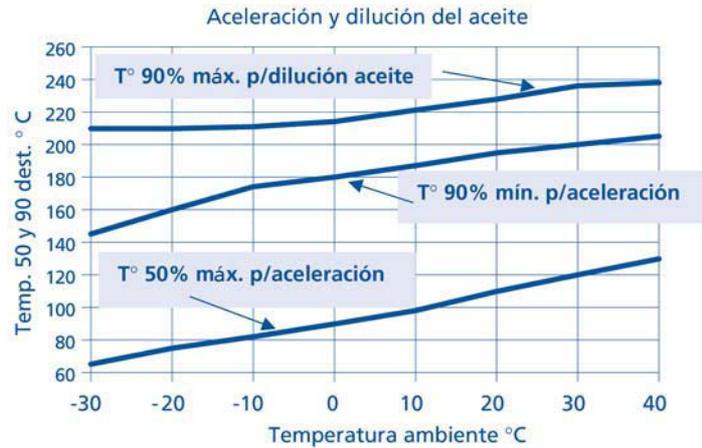


La temperatura del 50% ASTM se vincula con el tiempo necesario para lograr la temperatura de régimen, por la calidad de la mezcla formada en un ambiente frío.

La temperatura del 90% ASTM es una medida de la tendencia a formar vapores de la mayor parte de la nafta, influyendo tanto en el arranque, como durante el calentamiento y la marcha en régimen. Si esta es baja, habrá un mejor llenado de los cilindros y menos condensación en las aceleraciones en frío, pero produciría pérdida de potencia y malas condiciones de aceleración en caliente, por ser muy *seca*. Una temperatura del 90% muy baja vaporizaría la mezcla antes de entrar al cilindro, provocando pérdida de potencia por el sobrecalentamiento de la masa de combustible totalmente gasificado, con el consiguiente aumento de volumen y disminución del peso que entra en la cámara de combustión.

Una alta temperatura del 90% mejora el consumo por la alta densidad que eso significa, como el rendimiento, por ser los hidrocarburos que aumentan la densidad generalmente antidetonantes. Su contrapartida es la tendencia a entrar al cilindro como fracciones líquidas de las partes pesadas, provocando dilución del aceite del cárter y barrido de los cilindros con afectación de la película lubricante en la interacción con el pistón. Las relaciones para las temperaturas del 50% y 90% con la temperatura ambiente de la Fig 16, han sido compuestas según los informes de varios autores de la bibliografía, corregida por la propia experiencia.

Fig. 16- Volatilidad, Temp  
50 y 90 % Dest.



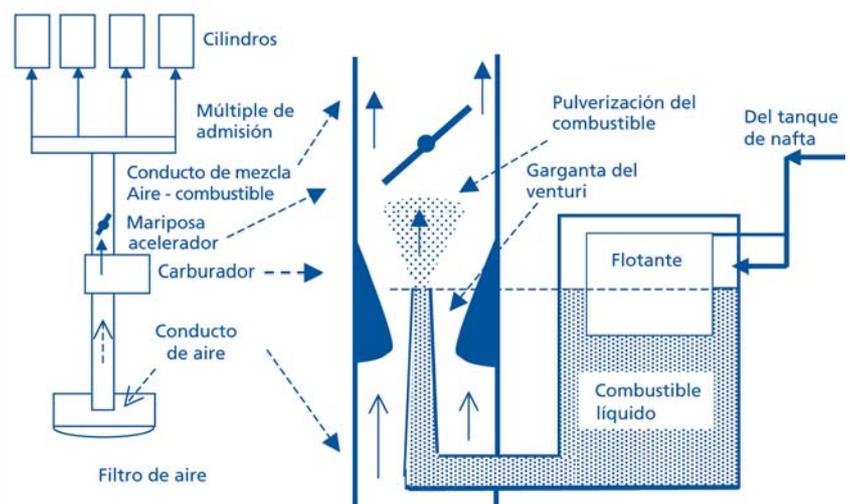
En las nafas locales por lo general no se especifica la temperatura del 90% de destilado como límite de dilución del aceite de carter, en su lugar se usa el máximo de la destilación ASTM, fijándose en *no mayor de 220 °C*. Obsérvese que coincide aproximadamente con la media de la curva para el *máx. p/dilución aceite* de la Fig. 16.

En algunos casos la temperatura mínima del 90% de destilado para aceleración aparece en forma inversa, aconsejando que a 180 °C el mínimo de destilado sea del 90%.

Por regla general en el mercado interno los valores típicos o las especificaciones se fijan para temperaturas ambientes del orden de los 20°C, la única excepción la constituye la Tensión de Vapor, que difiere en verano e invierno.

Las características físicas mencionadas están vinculadas al sistema antes de la entrada a los cilindros, suponiendo un motor de carburador (Fig. 17), donde se dosifica la mezcla *aire - nafta* que vía el múltiple de admisión pasará a los cilindros. La velocidad de la vena gaseosa en el circuito de admisión para un motor de cuatro cilindros es del orden de 60 a 70 m/seg, en una corriente que cambia de dirección tres veces o más. Se deduce de lo mencionado que la inercia de la parte no vaporizada del combustible juega un papel muy importante en el llenado de los cilindros.

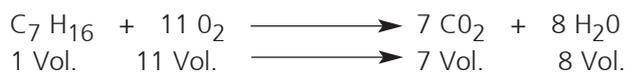
Fig. 17- Sistema de admisión.  
Carburador



La calidad de la nafta, sumada a las características técnicas del carburador, debe dar una mezcla debidamente pulverizada en el aire para quemar apropiadamente. El carburador aportará mezclas con riquezas desde unos 12/1 aire combustible en peso, cuando el motor necesita potencia, a unos 17/1, para una marcha de crucero. Si bien la simplicidad de dibujo

de la Fig. 17 no lo indica, el carburador dispone de distintos sistemas que actúan manual o automáticamente en distintas circunstancias, por ejemplo el que aporta combustible extra en la puesta en marcha o arranque en frío, *estrangulador o cebador*. Todos los sistemas del carburador sobrentienden que la vaporización de la motonafta sigue un aumento con la temperatura regulado por las especificaciones y producirá en cada caso que se le requiera la relación *Vapor / Líquido (V/L, ASTM 2533/96)* correcta. Valen estas referencias para otros sistemas del carburador como la bomba de aceleración, los compensadores y economizadores y el dispositivo para la marcha en "ralentí"(8.40).

La riqueza de la mezcla ha sido indicada como las partes en peso de aire con respecto a uno de combustible (17/1 o 17:1). Esta forma de expresión toma en cuenta el punto de vista de la combustión, por ejemplo en el n - Heptano, podemos escribir:



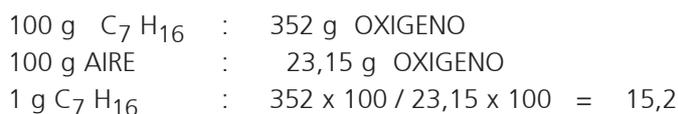
Un volumen de hidrocarburo reacciona con 11 volúmenes de oxígeno. Teniendo en cuenta que el aire tiene 20,9 % de oxígeno, el equivalente en aire de 11 vol. de  $\text{O}_2$  será:  $11 \times 100 / 20,9 = 52,6$  vol. Luego la mezcla teórica será:



En por ciento en volumen de n - Heptano, resultará:

$$1 \times 100 / 53,6 = 1,87 \% \text{ Vol de n-C7 en la mezcla}$$

Para expresar la concentración de la mezcla como el *número de partes en peso de aire, para una parte en peso de hidrocarburo*, será:



Lo que significaría, 15,2 : 1(15,2/1), peso de aire a peso de hidrocarburo.

#### 5.1.1.2.1. SISTEMAS DE INYECCIÓN

Si bien la admisión por carburador tiene una serie de submecanismos que facilitan su tarea, no se logra una óptima vaporización, un correcto llenado de cilindros y evitar las pérdidas de contaminantes hacia el ambiente de todo el sistema. Una de las últimas innovaciones para los carburadores ha sido la incorporación de computadoras de control, no habiendo logrado el rendimiento esperado. La creciente necesidad de mejoras en los sentidos mencionados, en consideración al aumento de los parques automotores y la intensidad consecuente del tránsito, llevó a introducir en los motores a nafta la *inyección*. Estos sistemas mejoran sustancialmente las emisiones y aumentan los rendimientos de los combustibles, actuando sobre la mezcla con aire adaptándola al tiempo y cantidad justa para lograr combustiones más próximas a los grados óptimos.

Los *sistemas de inyección* pueden ser *monopunto*, o *multipunto*. La primera denominación recae sobre aquellos que tienen un solo inyector ubicado en el múltiple de admisión, usado generalmente para vehículos de baja cilindrada. Los sistemas multipunto disponen un inyector en cada cilindro, ubicado delante de la válvula de admisión. El accionamiento de los inyectores es preferentemente electrónico, por lo que recibe el nombre de *inyección electrónica*.

El sistema computarizado que comanda la inyección recibe las señales de una serie de sensores, que entre otros parámetros informan:

- Estado de marcha.
- Régimen de marcha.
- Carga motriz.
- Temperaturas varias, aguas, aire,.... .
- Temperaturas del motor.
- Caudal y presión del aire de admisión.
- Determinación exacta del tiempo en el ciclo de marcha del motor.
- Concentración de oxígeno en los gases de escape.

La computadora coteja los datos instantáneos recibidos con sus archivos de ordenes, elaborando la respuesta correcta a cada circunstancia para la apertura de los inyectores en tiempo y duración. El estado de marcha y las temperaturas le indican si se trata del arranque en frío, en tal caso habilitará una inyección adicional para enriquecer la mezcla, si se trata de ralentí, regulará las revoluciones del motor, en caso de velocidades de cruce empobrecerá la mezcla acercándose al óptimo. El control sobre la mariposa fijará cuantitativamente el aire justo necesario para cada inyección..

En todos los casos la mezcla aire- combustible estará lo más ajustada posible a las necesidades, el diseño de los inyectores y la cámara de combustión forzarán una homogenización máxima, con lo cual en los gases de combustión se minimizarán los contaminantes tales como CO e hidrocarburos sin quemar.

Es de destacar que el aspecto relacionado a la contaminación ambiental ha sido, en realidad, el determinante del reemplazo del carburador, que tiende a ser total.

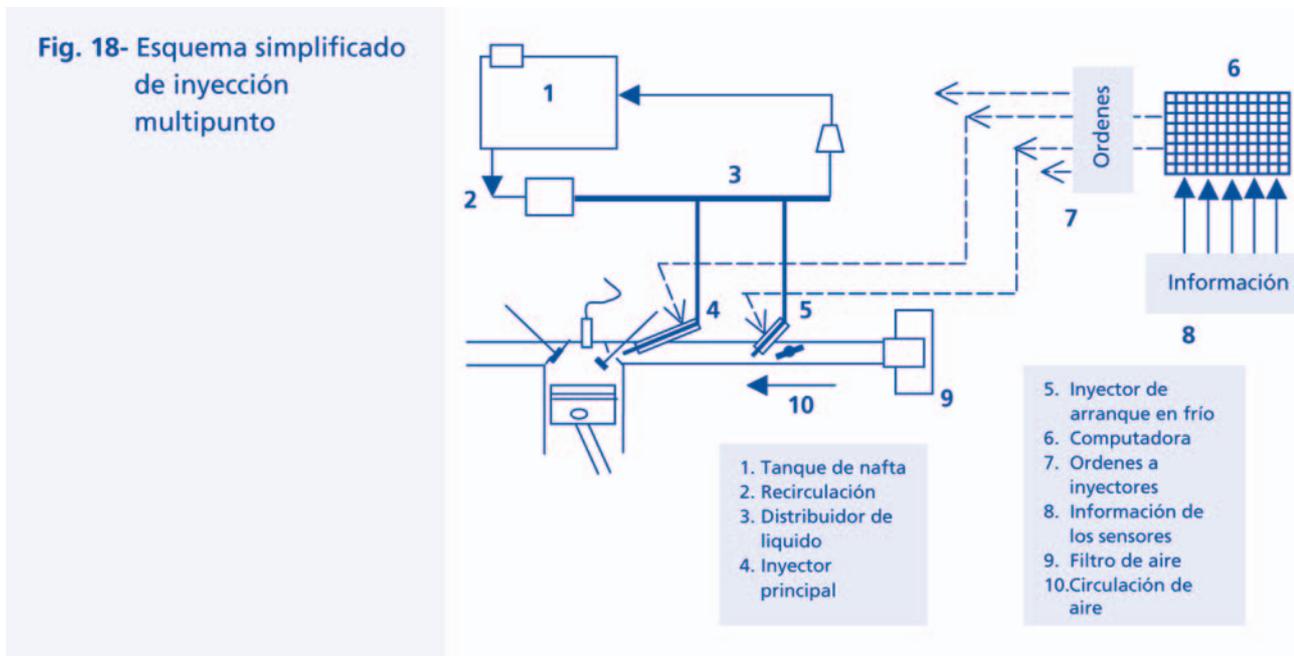
En lo que respecta al combustible, la inyección es menos sensible a las propiedades físicas que el carburador. La admisión en el tiempo correspondiente, solo tiene que ver con el ingreso de aire, la cual es comandada por la computadora con la mariposa previa a la inyección. Esto permite dosificaciones muy ajustadas a las necesidades, sin peligros de obturación de los conductos con vapores del combustible, el cual se mantiene líquido hasta la inyección. Si bien el inyector se encuentra aislado térmicamente, una baja relación L/V puede causar vaporización con burbujas en su interior, disminuyendo su rendimiento.

La curva de destilación deberá proveer una relación L/V apropiada, que permita suficientes vapores para combustionar, sin requisitos tan limitantes como para el carburador. El máximo en la destilación se mantiene como especificación válida por las mismas razones; *dilución del aceite del carter*.

En lo que respecta al combustible la inyección monopunto resulta más sensible, ya que inyecta en el múltiple de admisión, quedando un recorrido diferente para cada cilindro, los que pueden recibir distintas cantidades de mezcla, si bien este efecto es imperceptible.

La incorporación masiva de la inyección ha resultado de un progresivo reemplazo del carburador, pero conviviendo, inclusive hoy los automóviles a carburador circulan normalmente. Esta realidad ha hecho que el diseño de los sistemas de inyección responda a las especificaciones de la nafta del tiempo de los carburadores, con lo cual han quedado atados a ellas. En un futuro próximo las motonaftas se elaborarán para sistemas de inyección, que permanentemente mejoran, por ejemplo *inyección continua electrónica de alta presión*(30 Kg/cm<sup>2</sup>), con lo cual los estudios indicarán las especificaciones que más se adapten económica y tecnológicamente a tales sistemas.

El esquema de la Fig. 18 representa, muy simplificado, un sistema de inyección multipunto, donde del *tanque de nafta*(1) el combustible es bombeado al circuito a *presión de circulación*(2). El circuito se mantiene presionado a unos  $3,5 \text{ Kg/cm}^2$  y de allí parten desde el *distribuidor de combustible líquido*(3), los conductos que van a los *inyectores*(4)(5).



Las ordenes a los inyectores parten de la computadora(6), de acuerdo a la información que recibe de los distintos sensores(8).

Lograr una combustión lo más próxima a la perfecta necesita, además de los datos inherentes al motor, conocer la concentración de oxígeno en los gases de escape. Esto se logra con la sonda Lambda, la cual informa a la computadora central el  $\% \text{ O}_2$ , la que incorpora a sus cálculos estos datos integrándolos al resto para optimizar la operación.

### 5.1.1.3. DESTILACIÓN DE EQUILIBRIO EN AIRE(DEA), TEMPERATURA DE ADMISION

La curva de destilación ASTM, por su carácter de diferencial (a medida que los hidrocarburos llegan al punto de ebullición son separados y condensados, sin lograr equilibrio vapor - líquido), no representa con propiedad lo que ocurre en el sistema de combustible del motor. Por esta causa se desarrolló un método, denominado *DEA, Destilación de Equilibrio en Aire*, que intenta mayor aproximación a la realidad. Si bien representa un interesante trabajo teórico, por lo cual se menciona, corresponde aclarar que no ha alcanzado la difusión necesaria para que esté incorporado a la práctica diaria. Los métodos ASTM en general, con su simplicidad y limitaciones, se han ganado un espacio de experimentación y aplicación en tantos años de uso, que las correlaciones con sus resultados resultan casi irrefutables.

El ensayo se practica en un equipo que permite ingresar una mezcla conocida en proporción constante en peso, de *aire - combustible líquido*. Esta relación, representada entre paréntesis, entra en un tubo de cobre a temperatura constante definida, tratando de alcanzar en su recorrido el equilibrio; *aire - combustible líquido - combustible vapor*. Posteriormente se separa el vapor del líquido no evaporado. Para hacer una curva de "*% destilado - temperatura*" habrá que hacer un ensayo por cada temperatura y para cada relación *aire - combustible*(9.10).

En la Fig. 19, se han representado las curvas ASTM de una nafta típica y n-octano (una paralela al eje x por ser producto puro), con las correspondientes DEA's a una relación (15 a 1) *aire - combustible líquido*, en peso. La Fig 20 amplía a varias relaciones *aire - combustible*, utilizando siempre una misma nafta típica, de modo de obtener un haz de DEA's a presión atmosférica.

**Fig. 19- Destilación de Equilibrio en Aire, DEA**



Una relación de 8:1 *aire - vapores de hidrocarburo en peso*, es un límite razonable para la ignición a mezcla rica, como una de 20:1 lo sería a mezcla pobre. Con estas premisas se construyeron en la Fig 20 las curvas superpuestas 8:1 y 20:1, que unen los puntos de las temperaturas a las cuales cada curva DEA (definida como relación "*aire - hidrocarburo líquido*" en peso), produce una mezcla con relación "*aire - hidrocarburo vapor*" de 8:1 y 20:1 respectivamente, según el por ciento de destilado que le corresponde.

Supongamos determinar el punto donde la curva DEA para (15:1) nos da la temperatura para obtener la mezcla 20:1.

15 aire - 1 hidrocarburo líquido en peso

$$\frac{20}{1} = \frac{15}{x} \quad \text{luego} \quad x = \frac{15}{20} = 0,75 = 75\% \text{ de destilado.}$$

Significa que para obtener una mezcla 20:1, se debe evaporar el 75% del combustible o, dicho de otra manera, se debe alcanzar en el sistema de combustible una temperatura mínima de 35 °C.

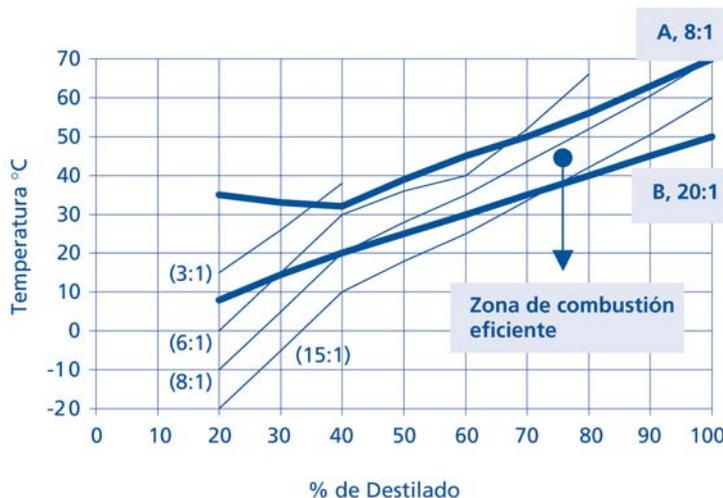
Las curvas A, 8:1 y B, 20:1, definen la zona de temperaturas del motor para producir la combustión eficientemente del combustible, tanto a mezcla rica como a mezcla pobre.

La temperatura en los conductos de admisión de los motores se logra por intercambio con el ambiente que generan la cámara de combustión y los conductos de los gases de escape. Como en todos los casos de la relación *combustible - motor*, se debe llegar a soluciones de compromiso, puesto que una alta temperatura de admisión produce también una disminución de la densidad de la mezcla y por lo tanto una pérdida de potencia por menor carga másica.

Uno de los factores de la cantidad de trabajo que entrega un motor lo constituye la energía térmica que entrega el combustible, la que a su vez es función de la carga en peso que entra al cilindro.

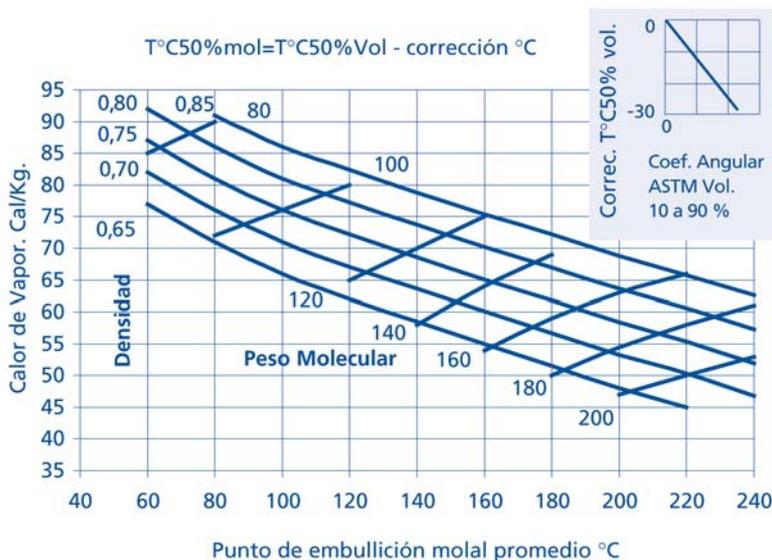
La cantidad de la mezcla entrada depende de la temperatura en la válvula de admisión, temperatura que a su vez tiene un marcado efecto sobre la marcha estable del motor y la buena distribución de la mezcla en los cilindros.

**Fig. 20- DEA - Relación Aire - comb.**



La propiedad del combustible que tiende a compensar un exceso de calor en la admisión es el *calor latente de vaporización*, que produce una caída de la temperatura en la misma zona. El calor aportado es una función del diseño total del automotor, la temperatura que se logre estará relacionada con la temperatura ambiente y el régimen de marcha adoptado y, como única variable en cierta forma manejable por el usuario, para un régimen dado, queda la calidad del combustible. Los calores latentes de vaporización de hidrocarburos se muestran en la Fig. 21, en función de la curva ASTM y la densidad (Tomo I, Sistemas Multicomponentes), pudiendo también estimarse en el mismo gráfico el peso molecular.

**Fig. 21- Calor de vaporización fracciones de petróleo**



Resulta claro que si se desea disminuir la temperatura de admisión, se deberá agregar al combustible un componente que aumente su calor de vaporización. Entre los disponibles se puede mencionar a los alcoholes, metílico y etílico, cuyos calores latentes se dan en la Tabla 10. Pevio a su uso se deberá ensayar la solubilidad en la nafta, especialmente para el metílico cuya solubilidad depende de los componentes de la misma. En el etílico, si bien la solubilidad es mayor, presenta problemas con la presencia de agua, que puede hacer que se separe en dos fases. La tolerancia al agua para el alcohol etílico absoluto se da en la Fig. 22, para dos concentraciones de alcohol. Mezclas con más de 30% han resultado inestables, siendo aconsejable para estabilizar la mezcla el agregado de aromáticos en un 10 - 20% con lo que aumenta la tolerancia al agua.

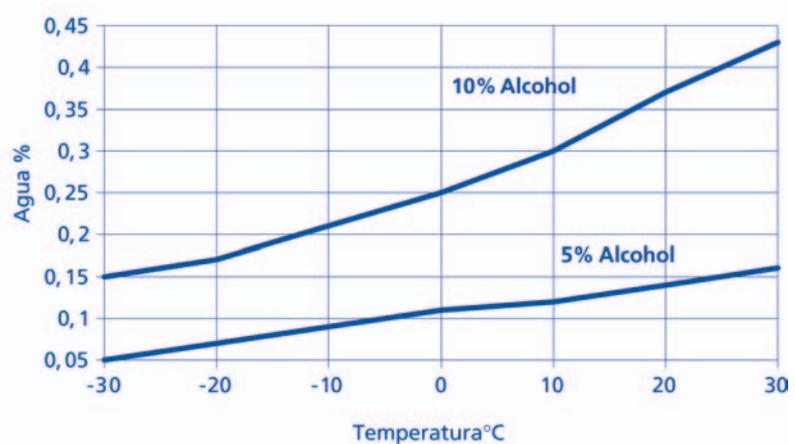
Al beneficio del aumento del calor latente de vaporización, se debe agregar el alto número de octano de los alcoholes, estando en el otro platillo de la balanza la inestabilidad de la mezcla al agua y el menor poder calorífico con respecto a los hidrocarburos de los alcoholes, Tabla 10. Conocidas las virtudes y limitaciones de cada combustible, se deberá estudiar para la necesidad concreta o para el efecto buscado la mejor solución.

En nuestro país se preparaba un combustible denominadoalconafta, mezcla de alcohol etílico y motonafta, cuyo objetivo fue superar las crisis en el sector azucarero más que una necesidad de producción de carburantes. La práctica ha demostrado que, salvo la necesidad de algunos cambios en los materiales flexibles de bomba de nafta y conductos de combustibles, como alguna corrosión prematura de tanques de nafta, no se han planteado inconvenientes.

Si bien la utilización directa del alcohol es factible técnicamente, presenta en la práctica algunos inconvenientes. En primer lugar su costo, que no depende de su uso como combustible sino de su precio en el mercado mundial como tal, o de las posibilidades del azúcar, fluctuando con los vaivenes de la oferta y la demanda. En lo que respecta a los problemas específicos, se deberá adaptar el sistema de combustible, carburador y relación de compresión, aumentando la capacidad del depósito dado su menor Poder Calorífico. Por otro lado su baja tensión de vapor haría dificultosa la puesta en marcha, lo que obligaría a sistemas de inyección de otros combustibles a bajas temperaturas ambientales.

Es de destacar que otro combustible alternativo de la nafta como el GNC, permite con un simple paso de llave cambiar a consumir motonafta sin ningún problema, frente a algún inconveniente de suministro o precio, mientras que el motor a alcohol puro sería cautivo de ese combustible. Como en la mayoría de los problemas técnicos, la solución debe ser económica, sin olvidar que el alcohol es una fuente renovable de energía y menos contaminante del ambiente que la nafta.

**Fig. 22-** Tolerancia al agua del alcohol etílico en nafta



### 5.1.2. PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS MOTONAFITAS

Las propiedades físicas que hemos estudiado en el apartado anterior, responden a las necesidades de "carburar" el combustible, o sea vaporizarlo y mezclarlo con la cantidad de aire necesaria para su mejor combustión en el cilindro. Por esta causa las motonaftas también reciben el nombre de carburantes. La carburación se materializa en todo el sistema de admisión de combustible, si bien la dosificación propiamente dicha de nafta ocurre en el carburador, en el orificio calibrado del "chicler". En el caso de inyección multipunto la dosificación de nafta se materializa en la entrada a la válvula de admisión.

TABLA 10 Propiedades de combustibles de uso en motores tipo OTTO

Combustible	Densidad	P. Ebull. °C	Combustión mezcla teórica		Calor específico a 20°C Cal/Kg	Calor de vaporización en el punto ebullición Cal/Kg	Poder calorífico superior Cal/Kg
			Aire% V	Aire: combust. Peso			
Propano	0,508	-42	4,01	15,70	0,402	104,0	12100
N Butano	0,584	-0,5	3,12	15,50	0,538	92,5	11870
N Pentano	0,631	36,0	2,55	15,36	0,540	85,5	11740
N Hexano	0,664	68,7	2,15	15,27	0,536	79,4	11640
N Heptano	0,688	98,4	1,87	15,21	0,525	76,2	11550
Iso Octano*	0,696	99,2	1,64	15,16	0,486	68,5	11400
Ciclo Hexano	0,783	80,8	2,27	14,81	0,440	85,6	11280
Benceno	0,885	80,1	2,71	13,29	0,411	94,3	10050
Tolueno	0,872	110,6	2,27	13,52	0,404	86,5	10150
Alc. Metílico	0,796	64,6	12,24	6,84	0,570	262,2	5430
Alc. Etilico	0,794	78,5	6,53	9,02	0,530	204,2	7060
Nafta típica	0,738	--	--	14,85	0,485	69,5	11250

\*2,2,4, Trimetil pentano

Mecánicamente se reconocen dos estados o regímenes de marcha para los motores. Por un lado cuando las condiciones de cambio de potencia o velocidad son prácticamente nulas, o se producen en forma progresiva sin alterar la temperatura del motor, se dice que este se encuentra en un régimen estacionario de marcha. Si por el contrario las condiciones varían con rapidez, tomando valores puntuales anormales, como en la puesta en marcha, aceleraciones o desaceleraciones bruscas, estamos en regímenes transitorios.

Tomando como constantes las condiciones generales de un motor, como carga y velocidad, se pueden construir curvas como las de la Fig. 23, donde se muestra la variación de la potencia y el rendimiento con la riqueza de la mezcla carburada. La riqueza de la mezcla esta dada por el porcentaje de aire sobre el teórico, tomado como 100%.

Las observaciones primarias nos llevan a concluir que la potencia máxima se obtiene a mezcla rica y el rendimiento máximo a mezcla pobre, siendo también destacable que la sensibilidad al cambio es mayor en la zona de mezclas pobres.

Si bien hemos aclarado oportunamente que se está tratando la relación de los combustibles con los motores, considerándolos a estos últimos mecánicamente perfectos, es conveniente refrescar resumidamente lo relacionado con ciclo del motor a combustión interna, con encendido por chispa, Otto, a efectos de identificar donde el combustible es factor determinante del funcionamiento.

El ciclo Otto teórico, representado en la Fig. 24, nos lleva, aplicando los principios de la termodinámica, a la siguiente fórmula para el rendimiento térmico:

$$\eta_t = 1 - (1/\varepsilon)^{k-1}$$

Donde

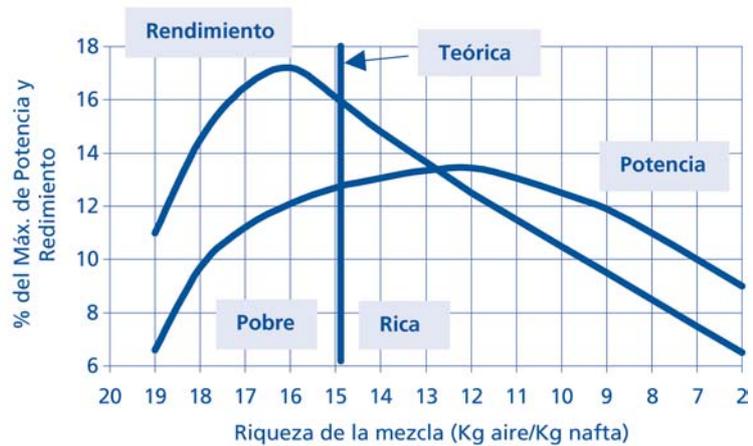
$\varepsilon$  = Relación de compresión (V1/V2)

k = Coeficiente adiabático

Resulta de la fórmula que a mayor relación de compresión, mayor rendimiento y, tratándose de un ciclo ideal que involucra gases perfectos, k se mantendrá constante y el rendimiento solo dependerá de  $\varepsilon$ . Los cuatro tiempos del ciclo teórico supone aceptar que la compresión y la expansión son adiabáticas, sin intercambio de calor con el exterior y que el aporte de calor de la fuente caliente y la entrega a la fuente fría, es a volumen constante. Se

completa el carácter ideal del ciclo suponiendo que el gas que evoluciona, es perfecto y a mezcla infinitamente pobre. Por aplicación de la fórmula del rendimiento térmico ( $\eta_t$ ) se ha calculado la variación del rendimiento con los coeficientes de las adiabáticas y de la relación de compresión, estos representarían para cada condición el máximo esperado, Fig. 26.

**Fig. 23- Potencia y rendimiento en función de la riqueza de la mezcla**



La importancia del ciclo ideal resulta en determinar el límite hipotético del rendimiento térmico, en lo que técnicamente se denomina *ciclo ideal de aire*. Si se consideran las condiciones físico - químicas de la mezcla combustible, la imposibilidad de la combustión a volumen constante, la necesidad de enfriar el cilindro con camisa de agua que anula la posibilidad de las adiabáticas, las pérdidas por distribución y bombeo del combustible, llegamos al ciclo "real indicado" (en realidad tampoco es un "ciclo", por cuanto los gases de entrada difieren en su composición de los de salida). En la Fig. 25 se ha representado un ciclo indicado similar al que puede resultar de un análisis en equipo indicador de laboratorio, en el que se observa el punto donde se produjo el encendido de la mezcla.

Cuando nos referimos al proceso real de combustión en un motor de cuatro tiempos instalado en un automóvil, las condiciones difieren de las de "banco" y el combustible adquiere importancia fundamental. En primer lugar el calor es aportado por una reacción química entre los componentes de salida del carburador, aire nafta, en una proporción que varía según el requerimiento del conductor y cuyos productos de reacción, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e hidrocarburos mal quemados, presentan variación del número de moléculas con respecto a la carga. Por otro lado, la solicitud de cambios bruscos, o regímenes transitorios, puede ser frecuente y el cambio de mezcla rica a pobre afectar la reacción de combustión y el calor generado. Estos cambios bruscos resultan en alteraciones anormales de las presiones y temperaturas del motor, alejando el "ciclo" del teórico. Si bien el  $k$  de las adiabáticas,  $C_p/C_v$  es pequeño a altas temperaturas (Fig. 29), los calores específicos de petróleo y fracciones varían con la temperatura, como resulta de las Fig. 27 y 28, afectando de alguna manera las temperaturas del ciclo durante las compresiones o expansiones. En lo que respecta a los productos de la combustión, los calores específicos aumentan con el aumento de la temperatura, disminuyendo el rendimiento térmico real.

En tiempo frío, en la operación de arranque, se estrangula el aire para enriquecer la mezcla, haciendo que aumente la diferencia con la combustión teórica y la insuficiencia de oxígeno se manifiesta en la aparición de humos negros y CO en el escape. Los humos son hidrocarburos sin quemar, que con el CO indican una combustión incompleta con pérdida de energía y contaminación del ambiente.

Podemos decir que el fluido que en definitiva mueve el pistón del motor de un automóvil es una mezcla de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y vapor de agua. En términos generales se requieren unos 10 m<sup>3</sup> de aire por litro de nafta, generándose cerca de un volumen de agua como líquido por volumen líquido de motonafta quemada.

Fig. 24- Ciclo Otto teórico

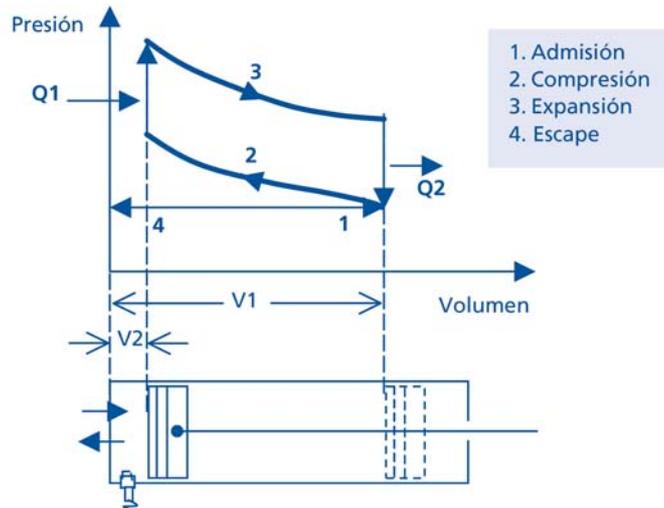
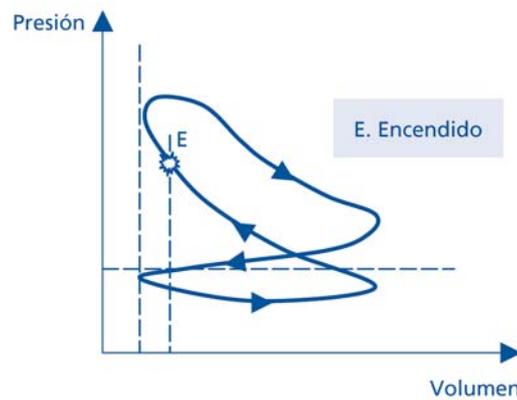
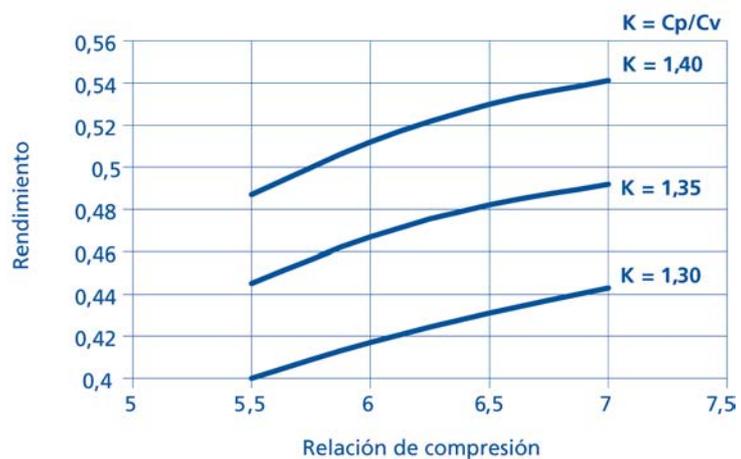


Fig. 25- Ciclo Otto real indicado



El agua al estado de vapor causa en tiempo frío los humos blancos que se observan en el escape, siendo factor de corrosión al condensar en el sistema de expulsión de gases. El contenido de azufre de las motonaftas aumenta el ataque a los metales que produce la humedad, en combinación con el ambiente ácido que genera el anhídrido carbónico que se disuelve en el agua condensada. Con el motor frío y a mezcla rica, tanto el agua como los hidrocarburos sin quemar pueden contaminar el aceite del cárter.

Fig. 26- Rendimiento teórico calculado



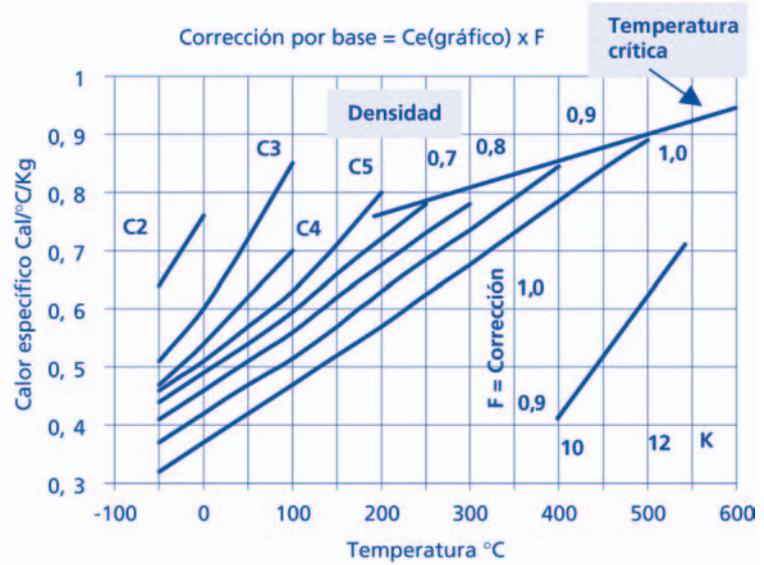
5.1.2.1. LA COMBUSTION

La combustión del octano puede ser tomada como ejemplo para el cálculo de los moles involucrados en el proceso, por ser representativa de una motonafta media.



El número de moléculas resulta mayor después de la reacción en 3,5 unidades. Si la reacción no se completa, caso real, la diferencia puede ser aún mayor, por formación de CO al desplazarse el equilibrio en función de la temperatura, según:

Fig. 27- Calor específico de fracciones liquidas de petróleo (5.4)



Es de destacar que también el equilibrio en la formación de agua da la posibilidad de cantidades variables con las condiciones de reacción de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, aún sin exceso de aire.

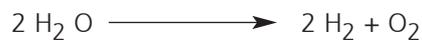
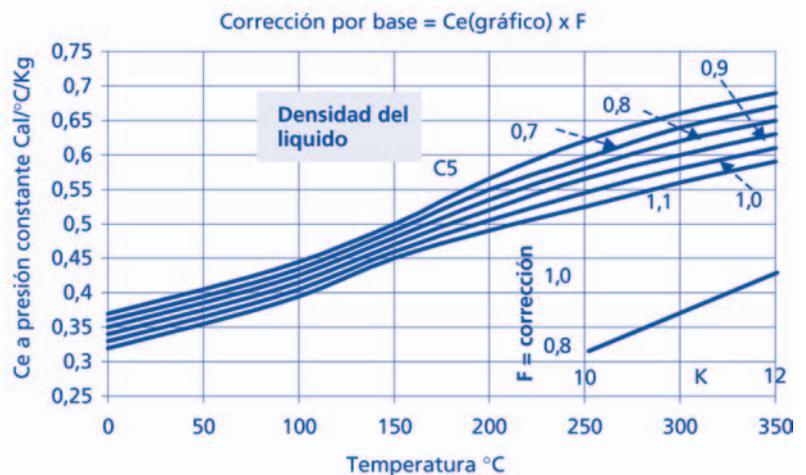
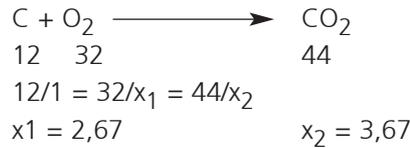


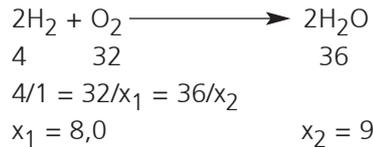
Fig. 28- Calor específico de vapores de petróleo



La composición de los gases producidos puede ser calculada de un análisis elemental de la motonafta o con la Fig. 9. De acuerdo con la ecuación:



1 Kg. de carbono reacciona con 2,7 Kg. de oxígeno para dar 3,7 Kg. de anhídrido carbónico.



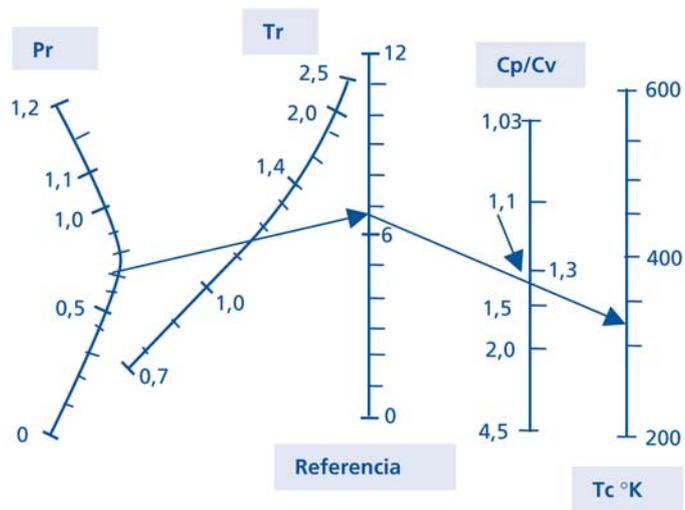
1 Kg. de H2 necesita 8,0 de O2 y produce 9.0 de H2O.

El O2 para combustión completa será:

$$\begin{array}{l}
 O_2 \text{ mínimo} = 2,7 C + 8,0 H \quad \text{Donde:} \\
 C = \% \text{ en peso de } O_2 \\
 H = \% \text{ en peso de } H_2 \\
 \text{(como fracción de unidad)}
 \end{array}$$

Tomando como proporción de oxígeno en aire 23,2 % en peso, la cantidad de aire mínima para combustión completa será, O2 mínimo/ 0,232, denominándose aire teórico, Aire<sub>T</sub>(At). Al aire total, teórico más exceso, lo denominaremos aire real, Aire<sub>R</sub> (Ar).

**Fig. 29- Constante k de las adiabáticas para gases de Hidrocarburos**  
Aproximada, para más precisión(9.4)



Como la exactitud de los valores empleados en los cálculos depende de la exactitud de todo el proceso que se está estudiando, a veces resulta suficiente para los calores específicos de los gases totales de la combustión, usar aproximaciones más o menos rigurosas, como la Fig. 31. La composición de los gases de la Fig. 31, se da para cada proporción de aire, Aire<sub>T</sub>/Aire<sub>R</sub>, en la Fig. 32. Para la nafta tipo se ha adoptado la composición, C(carbono) = 0,856, H(hidrógeno) = 0,144.

La forma de indicar la proporción de aire, o riqueza de la mezcla, según los distintos autores puede ser:

Denominación	Mezclas pobres*				Teórica	Mezclas ricas*				
	Kg aire/Kg comb.	19	18	17		16	15	14	13	12
$\lambda' = At/Ar$	0,79	0,83	0,88	0,94	1	1,07	1,15	1,25	1,36	
$\lambda = Ar/At(8.6)$	1,26	1,20	1,13	1,07	1	0,93	0,87	0,80	0,73	
$\lambda' \cdot 100$	79	83	88	94	100	107	115	125	136	

\*Pobres o ricas en combustible.

Los calores de combustión pueden calcularse de la Fig. 10, que al tomar como variable el Factor K, considera la influencia de la composición química y tipos de enlace de los hidrocarburos de la nafta, ya que solo conocer la composición elemental es insuficiente por las distintas energías de los distintos enlaces.

### EJEMPLO 3:

Calcular para una motonafta común típica el aire teórico(At) necesario para la combustión completa y el poder calorífico. Además se desea conocer el calor de vaporización en el punto de ebullición, el calor específico entre 25 y 110°C y el Peso Molecular.

Análisis:

1° Gota	35 °C
10% destilado	56
20	75
30	88
40	101
50	110
60	125
70	142
80	164
90	195
PF	215 (Punto Final de la destilación ASTM)
Rendimiento	98%
Densidad 15/15°C	0,73

Fórmula elemental de la motonafta.

El porcentaje de hidrógeno resulta de la Fig. 9. La aplicación de la figura mencionada necesita del Factor K(Tomo I):

$$\text{Factor K} = (1,216 \cdot TM^{1/3})/D_{15/15} \quad \text{Donde:}$$

$$TM = T^{\circ}K \text{ 50\% molal}$$

$$D = \text{Densidad}$$

La TM es función de la temperatura media volumétrica y del coeficiente angular, calculado de la figura que representa la curva.

$$\text{Temperatura media volumétrica} = 56 \text{ }^{\circ}C$$

$$\text{Coeficiente angular} = (T^{\circ}C \text{ 90\%} - T^{\circ}C \text{ 10\%})/(90\% - 10\%) = [^{\circ}C/\%]$$

$$\text{Coeficiente angular} = 1,74$$

Con la Fig. 8, Tomo I, tM(temperatura media molal en °C) resulta:

$$tM = 110 - 22 = 88 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$TM = 88 + 273 = 361 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Factor  $K = (1,216 \cdot 361^{1/3})/0,73 = 11,86 \cong 11,9$  (el Factor K puede calcularse también con la Fig. 30)

De la Fig. 9, el contenido de hidrógeno resulta : 13,9%p  $\cong$  0,139  
 Luego el contenido de carbono : 86,1 "  $\cong$  0,861  
 Oxígeno teórico =  $2,7C + 8H = (2,7 \cdot 0,861) + (8 \cdot 0,161) = 3,44 \text{ Kg/Kg com.}$   
 Aire teórico =  $(3,44/23,15) 100 = 14,9 \text{ Kg/Kg de motonafta}$

La tecnología ocupa generalmente como aproximado el valor de  $At = 15$ , que corresponde a una formula elemental:

Carbono	0,858
Hidrógeno	0,144

La Fig. 10 permite calcular el *poder calorífico superior*, conocidos el peso específico y el factor de caracterización.

Poder Calorífico Superior = 11200 Cal/Kg

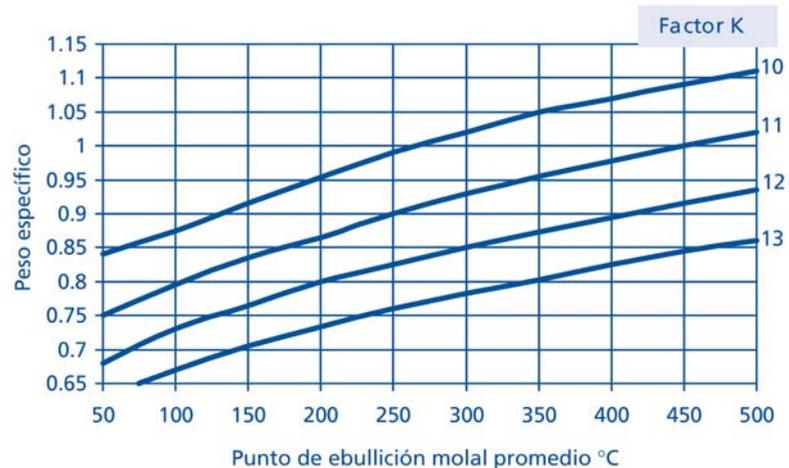
Para el cálculo del *calor de vaporización* en el punto de ebullición utilizamos la Fig. 21:

Punto ebullición Molal promedio	: 88°C (de la propia Fig 21 $\cong$ 100 - 22)
Calor de vaporización	: 77 Cal/Kg.
Peso molecular medio	: 90 (entre C6 y C7)

El calor específico entre 25 y 110 °C según la Fig. 27, será:

Calor específico a 25°C	: 0,51 Cal/Kg.
" " a 110°C	: 0,59
Calor específico entre 25 y 119°C:	$(0,51 + 0,59)/2 = 0,55 \text{ Cal/Kg.}$

**Fig. 30-** Factor de caracterización de fracciones de petróleo



El inicio de la combustión en los motores Otto se realiza por una chispa provista por medios exteriores al proceso en sí. La chispa eléctrica proveniente de la bujía, provoca una gran elevación de temperatura puntual que "enciende" los gases dentro del cilindro. La combustión luego se propaga dentro de la cámara de combustión desde el punto de

encendido, con un frente de llama a velocidad finita. Al producirse el encendido, el calor producido al quemar la primer capa de combustible, debe ser suficiente para provocar el "encendido" de la siguiente capa y así sucesivamente. Esta producción inicial de calor del combustible está limitada por la riqueza de la mezcla, según se ha representado en la Fig. 33. La propagación está vinculada al calor aportado a las capas sin quemar por difusión, radiación y convección. En el caso del pentano, representado en la Fig. 33, a bajas temperaturas la proporción de combustible en la mezcla en volumen no debe ser menor del 1,5%v, ni mayor de 4,5%v. Estos límites a mezcla pobre y rica respectivamente, representan la gama de mezclas cuya temperatura de combustión alcanza a encender las capas contiguas de mezcla.

Mezclas más pobres que el límite inferior de la Fig. 33 no arrancan el motor en forma rápida, pudiendo hacerlo en sucesivos intentos que calientan el entorno, mezclas más ricas que el límite superior lo "ahogan".

La forma de indicar la riqueza de la mezcla en la Fig. 33, %v, se relaciona con la forma  $\lambda$ , según:

$$\lambda' = \text{Kg aire/Kg combustible teórico} / \text{Kg aire/Kg combustible real.}$$

$$\lambda' = 1 \cong 15 / 15$$

$$15 \text{ Kg aire : } O_2 = 23,2 \%p \cong 15 \cdot 0,232 = 3,48 \text{ Kg de } O_2$$

$$N_2 = 76,8 \%p \cong 15 \cdot 0,768 = 11,52 \text{ Kg de } N_2$$

$$\text{Pentano} \quad \quad \quad = 1,00 \text{ Kg de } (C_5H_{12})$$

$$\text{Volumen} \quad O_2 = (3,48/32) \cdot 22400 = 2436,0 \text{ m}^3 = 20,4 \%$$

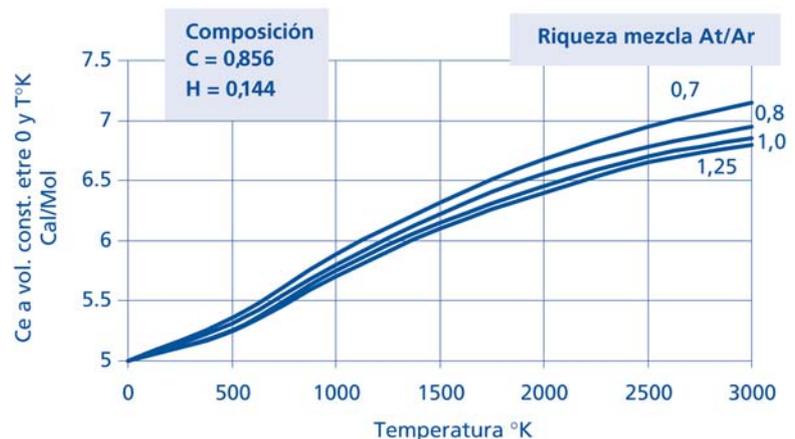
$$N_2 = (11,52/28) \cdot 22400 = 9216,0 \text{ m}^3 = 77,0 \%$$

$$C_5 = (1/72) \cdot 22400 = 311,1 \text{ m}^3 = 2,6 \%$$

$$= 11963,1 \text{ m}^3 = 100,0 \%$$

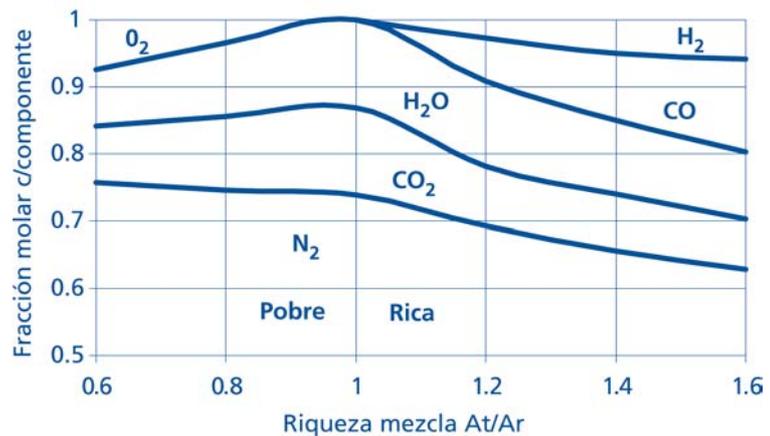
La velocidad de propagación del frente de llama luego del encendido toma valores del orden de 20 a 30 m/seg, variando con la proporción de la mezcla, una de las pocas variables a la mano de conductor. Las máximas velocidades se obtienen en la zona mezcla pobre, con un  $Aire_T/Aire_R$  de aproximadamente 0,85. En la Fig. 34 se muestran velocidades de propagación en motor experimental para dos r.p.m., en función de la riqueza de la mezcla. Cuando el motor se encuentra en régimen estacionario, funciona en zona de mezcla pobre, con gran velocidad de propagación de llama, por esta razón la marcha es suave y regular. En cambio la irregularidad y cierta torpeza en la marcha la dan las bajas velocidades en las mezclas ricas de los regímenes transitorios. En los límites de encendido las velocidades son muy pequeñas, Fig. 33, extendiéndose más el límite correspondiente a la zona de mezclas ricas.

**Fig. 31- Calor específico Molar medio para gases de combustión de naftas**



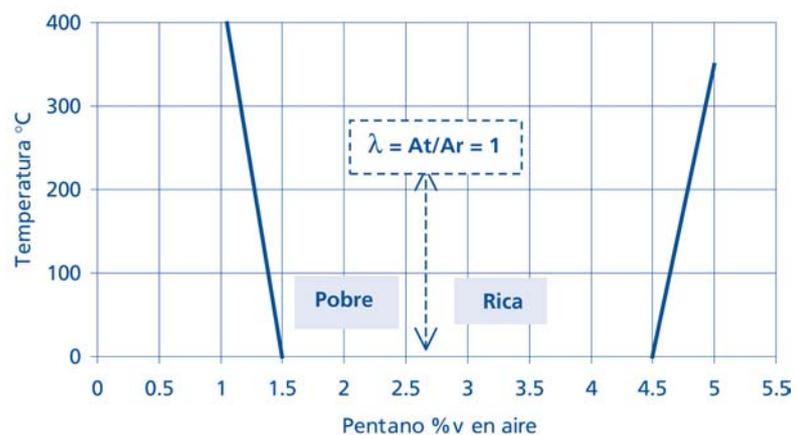
El *ciclo de trabajo* es afectado por la velocidad de propagación, disminuyendo el trabajo entregado con la disminución de la velocidad. En la Fig. 35, para proporciones de aire 0,8 y 1,1, se comparan los diagramas teóricos a 2600 r.p.m., con un avance al encendido de  $40^\circ$  con respecto al punto muerto superior (pms). La diferencia entre los picos de máxima presión se denomina en la técnica "retraso de la combustión" de la curva a 1,1 de Aire<sub>T</sub>/Aire<sub>R</sub> con respecto a la curva de las condiciones 0,8. El retraso de la combustión se puede compensar con un *avance del encendido*, adelantando la chispa unos grados con respecto al pms. El avance al encendido debe ser tal que la combustión termine unos 15 a  $20^\circ$  pasado el pms.

Fig. 32- Composición gases combustión



La velocidad de propagación de la llama es proporcional al número de revoluciones del motor, efecto que probablemente dependa del aumento de la turbulencia dentro de la cámara de combustión. También aumenta con la energía que aporta la chispa, energía que es transferida a la mezcla encendida. La temperatura colabora a aumentar la velocidad, dependiendo del enfriamiento disponible la disipación de calor y los valores máximos posibles. Como se mencionó si el sistema fuera realmente adiabático no solo aumentaría la velocidad sino que mejoraría el ciclo real aproximándose al teórico.

Fig. 33- Límites de encendido para pentano



Desde el punto de vista de no considerar al motor como variable, sino a los combustibles técnicos normales y desde un perfil relativo, la temperatura y la presión normal de trabajo son de menor importancia en esta parte, por pertenecer más al diseño de la máquina que a la calidad del combustible. En lo que respecta a la presión podemos decir que aumenta progresivamente según se desarrolla la combustión, tanto por el calor producido como por el aumento del número de moléculas en los productos. Los volúmenes quemados comprimen a los sin quemar aumentando los efectos propios del giro del motor.

Fig. 34- Velocidad de propagación de la llama

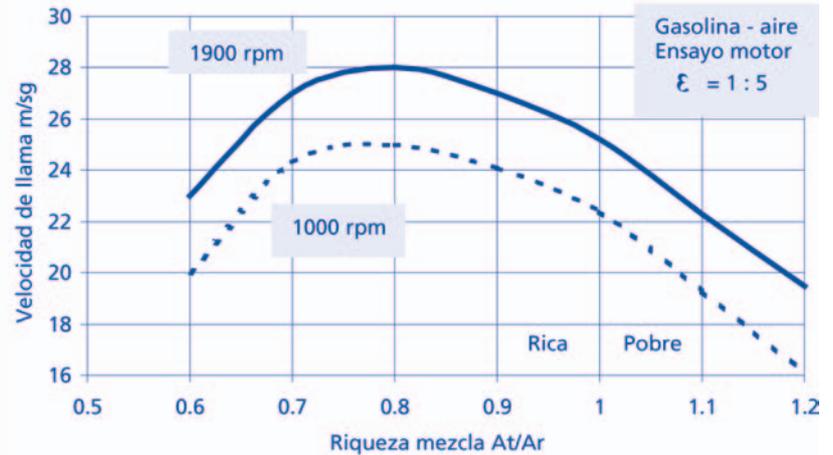
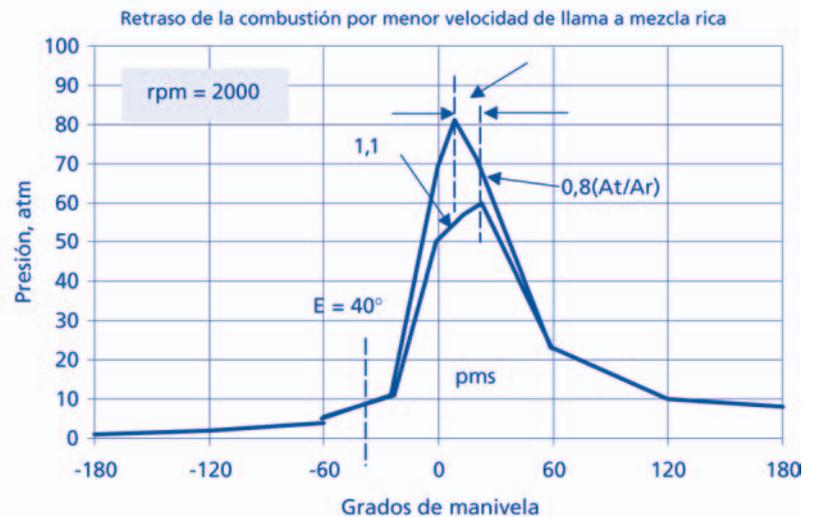


Fig. 35- Presión en motor Otto



El estudio teórico del motor lleva a determinar que condiciones aumentan rendimientos y potencia en su funcionamiento. Aumentar la relación de compresión, sobrealimentar, aumentar la temperatura de admisión, parecen ser formas posibles de lograr resultados satisfactorio. Mientras la mecánica resuelve problemas de metales, juntas, rodamientos y sistemas aptos para condiciones extremas, aparece el límite en el combustible. Una condición especial de funcionamiento hace que la velocidad de la reacción, entre 20 y 30 m/seg, se haga instantánea (del orden de 2500 m/seg) y todo el remanente "explote" produciendo un brusco aumento de presión en las proximidades del pms, aportando marcha dura, ruidos, pérdida de potencia y aumento anormal de temperatura de motor y gases de escape. Se ha llegado a la "detonación" del combustible, fenómeno propio del mismo, que pertenece a las denominadas propiedades químicas estudiadas en este capítulo.

#### 5.1.2.2. LA DETONACION Y EL NUMERO DE OCTANO

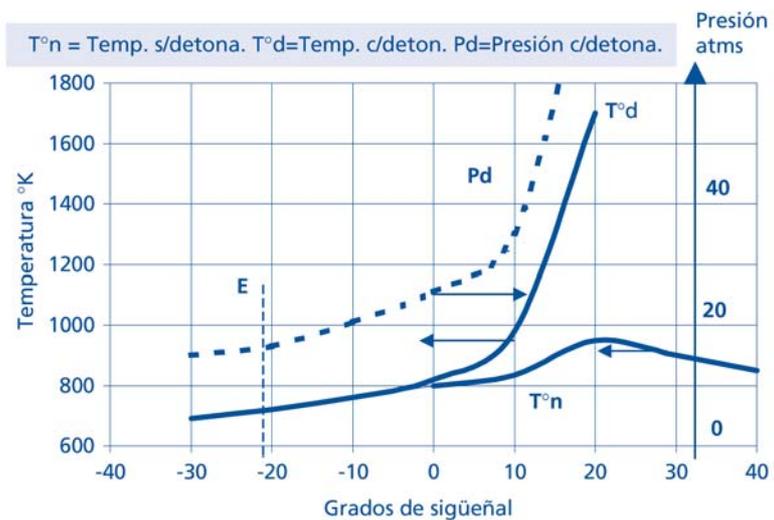
La detonación ha sido ampliamente estudiada, llegándose a obtener fotografías de las llamas con y sin detonación en cámaras de combustión provistas de ventanas transparentes. Se informa en la bibliografía que en un ensayo realizado la mezcla explotó 29° después del pms. También se han informado casos de detonación en varios puntos de la cámara de combustión en forma simultánea o en rápida sucesión.

Es de destacar que la energía entregada con detonación es prácticamente igual que con combustión normal, el problema lo causa la carga térmica que actúa sobre los metales, que

no alcanzan a disipar la cantidad de calor instantánea que reciben, aumentando anormalmente la temperatura y la presión.

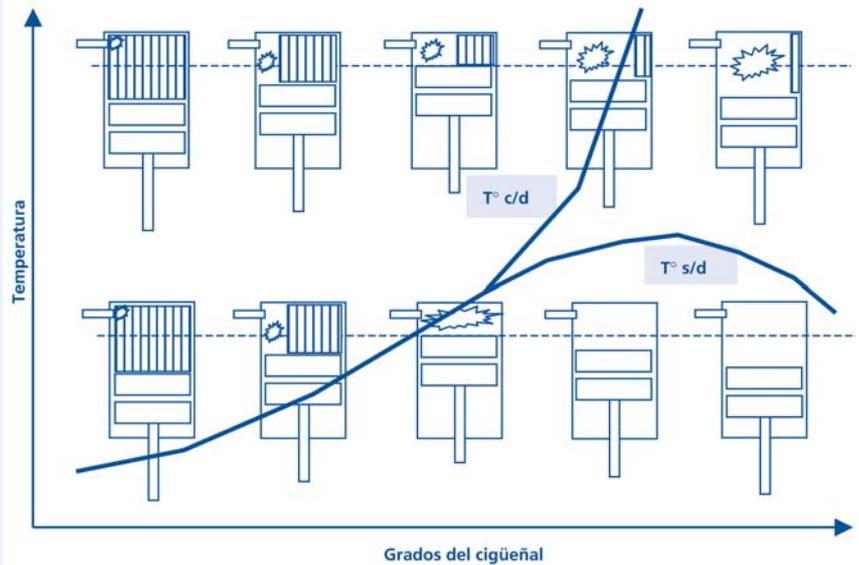
En lo que respecta a la presión, se observan picos localizados de aumento con detonación y la generación de ondas amplias de presión que producen grandes esfuerzos mecánicos sobre el motor. En términos generales se puede decir que, para un mismo motor y combustible, la tendencia a la detonación aumenta con la temperatura de la mezcla, la presión del aire aspirado, el avance al encendido y el empobrecimiento de la mezcla, esta última se hace crítica en las proximidades de la proporción estequiométrica. De las variables que el conductor no maneja, en definitiva las más importantes, podemos mencionar la relación de compresión y el diseño de la cámara de combustión. En el caso que se trate de un motor estándar, mecánicamente regulado, la variable principal es el combustible y, en manejo inexperto, someter al motor a aceleraciones bruscas no estando la caja de cambios en la *velocidad* correcta.

**Fig. 36- Temperatura y presión con y sin detonación**



Estudios de distintos autores coinciden que, mientras avanza la combustión normal en el cilindro, se va desarrollando una reacción en la parte de combustible sin quemar, reacción que tiene las mismas características que los inicios de la combustión (se han encontrado experimentalmente formaldehídos(8.3)). La velocidad de esta reacción paralela, depende de la presión y la temperatura de la parte sin quemar. En la Fig. 36 se muestra un ensayo de desarrollo de temperatura sin reacción paralela en la parte sin quemar y con reacción previa. Cuando el remanente de combustible alcanza unas condiciones críticas de presión y temperatura, explota espontáneamente, produciendo detonación. Los ensayos sobre motores de banco tienen muchas limitaciones, ya que sobre los resultados inciden condiciones difíciles de manejar como ser, aparición de puntos calientes en la cámara de combustión, la radiación de la mezcla en combustión, la constancia en la energía entregada por la bujía o la aparición de ondas de presión. En los ensayos comparados influye fundamentalmente el diseño de la cámara.

Fig. 37- Idealización cámara combustión con y sin detonación



De todas formas es un hecho que la detonación transforma el gradual empuje que la combustión normal ejerce sobre la cabeza del pistón, en un golpe instantáneo que prácticamente tiende a frenar la carrera propia del pistón. Este efecto transfiere parte de la energía que debía ser utilizada para el movimiento, en producir esfuerzos anormales sobre el sistema biela manivela, ruidos, vibraciones y aumentos de presión y temperatura en el pistón y cilindro, pudiendo llegar de ser persistente a deteriorar los aros y producir *soplidos* hacia el cárter. En la Fig. 37 se ha representado una cámara de combustión con detonación y sin detonación, idealizando una división de zonas contiguas de combustibles a quemar en forma progresiva. Al producirse la detonación las últimas capas lo hacen simultáneamente.

La temperatura de los gases sin quemar aumenta por el efecto de la combustión y, además, por la compresión a que son sometidos por el movimiento propio del pistón. Tanto la temperatura como la presión final o máxima, serán función de la relación de compresión, habiéndose estimado en trabajos experimentales los valores de la Tabla 11 para compresión sin combustión

**TABLA 11 Presiones y temperaturas de compresión**

Relación de compresión	Presión máxima de compresión, Kg/cm <sup>2</sup> a	Temperatura máxima de compresión, °C*
4	6,50	316
5	8,75	362
6	11,15	401
7	13,70	436

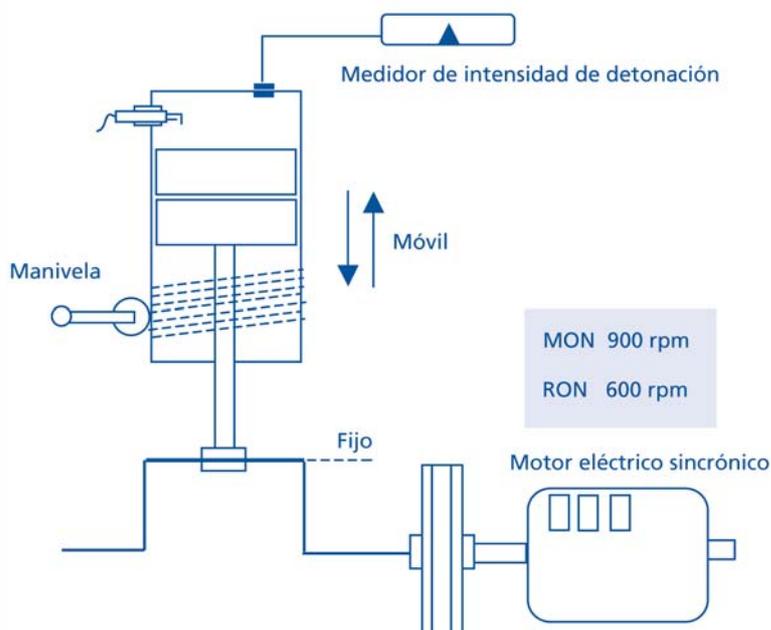
\*Supone que la temperatura antes de la compresión es de 100°C

Las limitaciones que la detonación impone al funcionamiento de los motores y su estrecha relación con la calidad química del combustible, llevaron a la necesidad de buscar métodos de evaluación y clasificación de las motonaftas. Finalmente se ha generalizado un método, mediante un motor estándar de prueba, que determina las cualidades de detonación de un combustible por el denominado *Número de Octano*. En realidad se trata de una medida comparativa, en condiciones muy controladas, del combustible en ensayo contra hidrocarburos puros tomados como referencia. La denominación de *octano*, está vinculada a la utilización del isooctano, 2,2;4 trimetil pentano, como uno de los hidrocarburos de referencia.

El estudio de un gran número de hidrocarburos con relación a su comportamiento frente a la detonación, demostró que los parafínicos lineales son poco resistentes, mientras que parafínicos ramificados, nafténicos y aromáticos presentan natural resistencia a la detonación. También se han estudiado sustancias que, agregadas a las mezclas de hidrocarburos en pequeñas proporciones, permiten mejoras notables en la antidetonancia, denominándolas, antidetonantes.

Para la determinación del denominado *Número de Octano* se utiliza un motor de banco, monocilíndrico (Fig. 46), de relación de compresión variable mediante un mecanismo como el mostrado en la Fig. 38. Las revoluciones del motor se mantienen constantes con un motor eléctrico sincrónico acoplado, que mantiene el giro del motor a combustión interna cuando este no funciona como tal, o *toma* la energía del mismo cuando está funcionando y mantiene las revoluciones especificadas constantes. La cabeza del cilindro está equipada con un medidor piezo eléctrico capaz de registrar presiones anormales, como las que hemos visto se producen durante la detonación de un combustible. Estando prevista la posibilidad de variar la mezcla de combustible - aire según las necesidades del ensayo.

**Fig. 38-** Esquema motor de banco para Número de Octano



Tratándose de métodos ASTM, tanto la parte constructiva como los procedimientos de uso y mantenimiento del motor, se encuentran bajo especificaciones con tolerancias muy estrictas, que deben cumplirse si se pretende *repetibilidad* y *reproducibilidad* en los resultados. Es de destacar que la propia ASTM, o laboratorios internacionales de prestigio, tienen programas de control con muestras patrones para los motores de prueba.

Durante el ensayo la muestra de número de octano (NO) desconocido, se compara con una mezcla de Isooctano (2;2;4 trimetil pentano) y Normal Heptano, en el motor de prueba, también conocido como C.F.R. (Cooperative Fuel Research), bajo el método ASTM. Al porcentaje de isooctano en normal heptano, que produce las mismas condiciones de detonación que la nafta en ensayo, se lo denomina *Número de Octano* del combustible bajo inspección. Por definición se asigna al isooctano el valor de 100 NO y al normal heptano 0 NO.

En la actualidad hay dos métodos ASTM de uso internacional para motonaftas, el ASTM D-2700 y el ASTM D-2699. El primero es denominado como *Método Motor* y el segundo como *Método Research*, los cuales tienen las siguientes características:

	Método MOTOR MON	Método Research* RON
ASTM	D 2700	D 2699
Rpm del motor	900	600
Avance del encendido	Variable	-13°
Temperatura de la mezcla	150 °C	no control.
Temperatura aire entrada	24/52 °C	52 °C
Ajuste del carburador	m pobre	m pobre
* Método investigación		

Se ha demostrado experimentalmente que la relación entre los números de octano de los componentes de las mezclas y el final de la mezcla, no es lineal, dependiendo de la calidad química de los hidrocarburos involucrados. Esta razón hace poco precisos los métodos matemáticos de cálculo de números de octano de mezclas. No obstante lo mencionado en diversos trabajos se ha intentado relaciones que permiten una estimación que aproxime los valores de cada componente, para reducir los pasos de *prueba y error* necesarios.

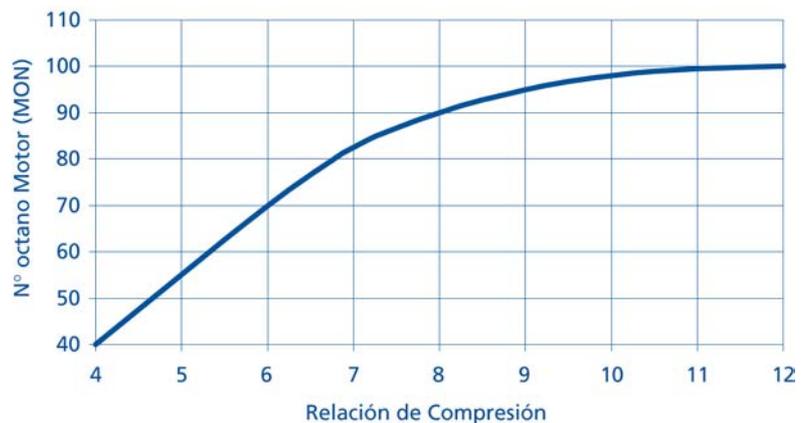


La estimación para mezclas volumétricas se hace usando los *números de octano en mezcla* de cada componente (Tabla 12) y aplicando la formula

$$(NO)_m = \sum_i^n A_i \cdot (NO)_i / A_t \quad \text{Donde:}$$

- (NO)<sub>m</sub> = N° Oct. Calculado de la mezcla
- (NO)<sub>i</sub> = " " en mezcla c/componente
- A<sub>i</sub> = m3 componente i
- A<sub>t</sub> = m3 total mezcla

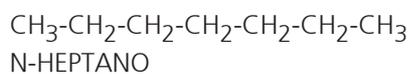
Fig. 39- Octano requerido según la rel. com.



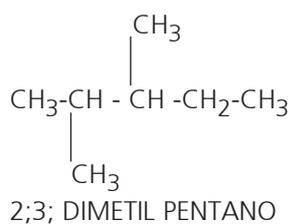
Las condiciones de operación del MM son más severas que las del MR, en la práctica a los Números de Octano por el método Motor se los llama MON(Motor Octane Number) y RON(Research Octane Number) a los Research. La Fig. 39 da una correspondencia aproximada entre la relación de compresión y el número de octano por el método Motor(MON).

En la determinación del RON las revoluciones son menores (600), no calentándose la mezcla previamente al carburador( 900 rpm y 150°C en el MON), por esta razón, a pesar de usar las mismas referencias(% iso octano en n heptano), los RON son mayores que los MON. Podemos decir que a menos revoluciones los hidrocarburos soportan mayores compresiones. El comportamiento a alta velocidad, del coche lanzado en ruta, es mejor reflejado por el MON, mientras que el RON correlaciona con las bajas velocidades del tránsito ciudadano.

En la Tablas 12, se dan los MON y RON de hidrocarburos seleccionados, donde puede observarse que los de cadena ramificada y corta, tienen altos NO, tanto como los no saturados y aromáticos. Los parafínicos lineales tienen bajos NO, mientras que los nafténicos tienen un buen NO. Como ejemplos de la influencia de la cadena lateral de los hidrocarburos se pueden dar los siguientes:



MON = 0      RON = 0



MON = 88,5      RON = 91,1

La diferencia entre el RON y el MON se denomina "sensibilidad" de una motonafta. Comparando entre dos naftas resultará que, a igual MON, se comportará mejor en el motor la de mejor RON, o sea la de mayor sensibilidad. Mientras que a igual RON, será preferible la de menor sensibilidad, puesto que tendrá mayor MON.

Observando la Tabla 12, vemos que los hidrocarburos parafínicos tienen poca sensibilidad, salvo los gaseosos a temperatura ambiente, mientras que los nafténicos y aromáticos son más sensibles.

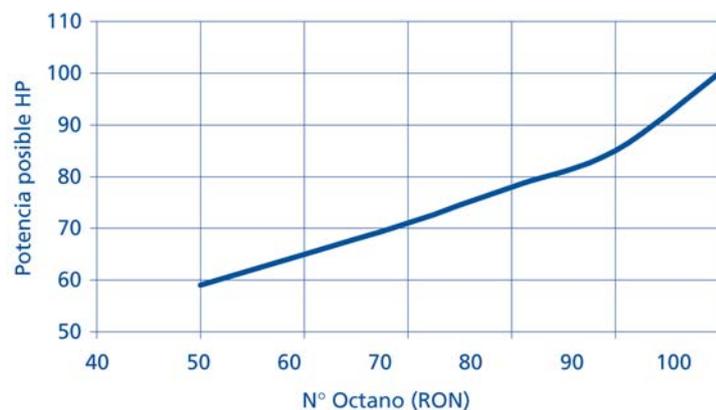
**TABLA 12 Números de Octano reales y en mezcla de hidrocarburos, alcoholes y cortes de refinación del petróleo**

Hidrocarburo, corte de hidrocarburos o alcoholes	P.E. °C	Numero de Octano			
		Real		En mezcla	
		RON	MON	RON	MON
n Butano	-0,5	93,6	90,1	93	92
n Pentano	36	62	62	71,5	72,4
i Pentano	27,9	92	90	93,2	90,8
n Hexano	68,7	25	26	19	22
i Hexano	60,3	73	73	83	79
n Heptano	98,4	0	0	0	0
i Heptano	90,1	42	46	41	42
2:2-Dimetil Pentano	79,3	93	96	89	93
n Octano	125,6	-	-	-19	-15
Isooctano, 2:2:4 Trimetil pentano	99,2	100	100	100	100
Hexeno-1	63,7	76	63	97	94
3-Metil penteno-2	69,5	97	81	130	118

Benceno	80,1	>100	>100	99	91
Tolueno	110,6	>100	>100	124	112
m-Xileno	139,2	>100	>100	145	124
BTX, Benceno-Tolueno-Xileno refinado	80/140	>100	>100	≅130	≅120
Ciclopentano	49,2	-	85	141	141
Ciclohexano	80,8	83	77	110	97
Alcohol metílico	64,6	-	98	135	105
Alcohol etílico	78,5	-	99	132	106
Alcohol propílico	97,2	-	90	-	-
Nafta liviana, gasolina natural	C5/90	-	-	66,4	61,6
Isomerizado de nafta liviana	-	-	-	83	81
Nafta de Topping(destilación directa)	35/220	58	55	63,3	58,7
Nafta de craqueo catalítico	35/200	90	78	92,1	77,1
Nafta de hidrogenación	35/200	-	-	90,2	81,3
Platformado de RON 98	35/200	98	85-	98	86,5
Alquilado de butanos – butenos	60/90	92	89	97,3	95,9
Polimerizado de butenos	55/95	95	80	96,9	84
Nafta de craqueo térmico	35/200	80	70	80,3	73,2
Nafta de coque	35/200	-	-	67,2	60,2

Las naftas de los años 70 rondaban los 73 MON y 75 - 85 RON, en la actualidad se ofrecen al mercado motonaftas de 95 - 98 RON. Es de destacar que el aumento de potencia que se puede sacar de un motor por el aumento de la relación de compresión que el combustible ha permitido, entre los 85 y 95 RON, es del orden del 30 %. Una comparación similar con naftas del orden de 65 NO, años 40, a 85 RON, daría que la ganancia de potencia sería del 20 %. Estas ganancias por mejorar el NO se obtienen cambiando la relación de compresión y aumentan significativamente al aumentar el nivel de la misma. La relación aproximada se expresa en la Fig. 40. Si a un motor del año 1930, con relaciones del orden de 5:1, para NO 50-60, sin modificar, le cargamos una nafta moderna de 95 RON, no obtendremos ninguna mejora con respecto a la nafta para la cual fue diseñado.

**Fig. 40-** Relación aproximada RON - Potencia requerible sin detonación



#### EJEMPLO 4

Con los componentes de mezcla disponibles preparar una motonafte super de RON 95, con una Tensión de Vapor Reid(TVR) de especificación verano(Tabla 14, 9,9 psig).

Componentes de mezcla [m<sup>3</sup>/día calendario] (Total del año/365)

Isomerizado	900
Reformado	2300
C. Catalítico	3200
Alquilado	600
	7000

Cálculo del n-butano necesario para corregir la TVR

$$(TVR)_m = \sum V_i \cdot (ITVR)_i \quad \text{Donde:}$$

(TVR)<sub>m</sub> = TVR de la mezcla

V<sub>i</sub> = Volumen componente i

(ITVR)<sub>i</sub> = Índice de TVR en mezcla componente i

$$V_i \cdot (ITVR)_i = (V + B) \cdot (ITVR)_m \quad \text{Donde:}$$

V = Volumen total sin butano

B = Volumen de butano

(ITVR)<sub>m</sub> = Índice de mezcla total(incluido butano)

$$(ITVR)_m = (TVR)^{1,25} \quad (5.41)$$

TVR = TVR desada = 9,9

$$(ITVR)_m = 9,9^{1,25} = 17,6 \text{ psig}$$

Componente	Volumen	TVR*	ITVR	V . ITVR
n-butano	B	51,6	138	138 . B
Isomerizado	900	13,5	25,9	23310
Reformado	2300	2,2	2,7	6210
C. Catalítico	3200	4,4	6,4	20480
Alquilado	600	4,6	6,7	4020
	7000 + B			54020 + 138 B

\* Valores reales típicos

$$V_i \cdot (ITVR)_i = (V + B) \cdot (ITVR)_m \quad \text{Donde:}$$

$$54020 + 138 B = (7000 + B) \cdot 17,6$$

$$B = 575 \text{ m}^3/\text{d.c.}$$

Nueva formulación para la nafta súper:

n-Butano	575 m <sup>3</sup> /d.c.
Isomerizado	900 "
Reformado	2300 "
C. Catalítico	3200 "
Alquilado	600 "
	7575 "

$$(NO)_c = \sum_i^n A_i \cdot (NO)_i / A_t \quad \text{Donde:}$$

(NO)<sub>c</sub> = N° Oct. calculado

(NO)<sub>i</sub> = " " en mezcla componente i

A<sub>i</sub> = m<sup>3</sup> componente i

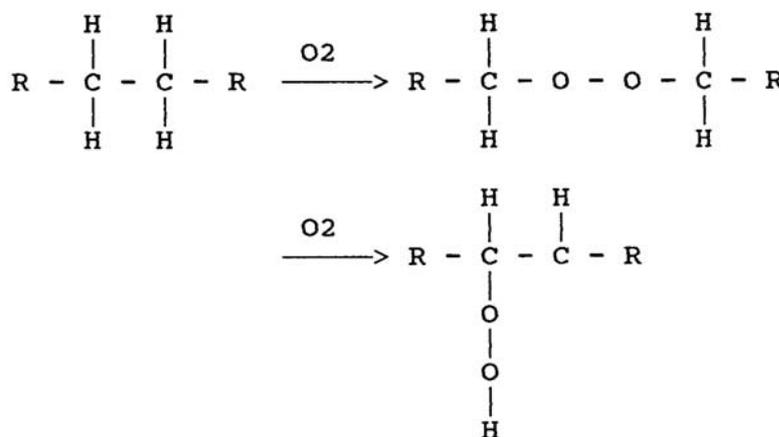
A<sub>t</sub> = m<sup>3</sup> total mezcla

$$(NO)_c = \{(575 \cdot 93)+(900 \cdot 83)+(2300 \cdot 98)+(3200 \cdot 92,1)+(600 \cdot 97,3)\}/7575 =$$

$$(NO)_c = 93,3 \text{ RON}$$

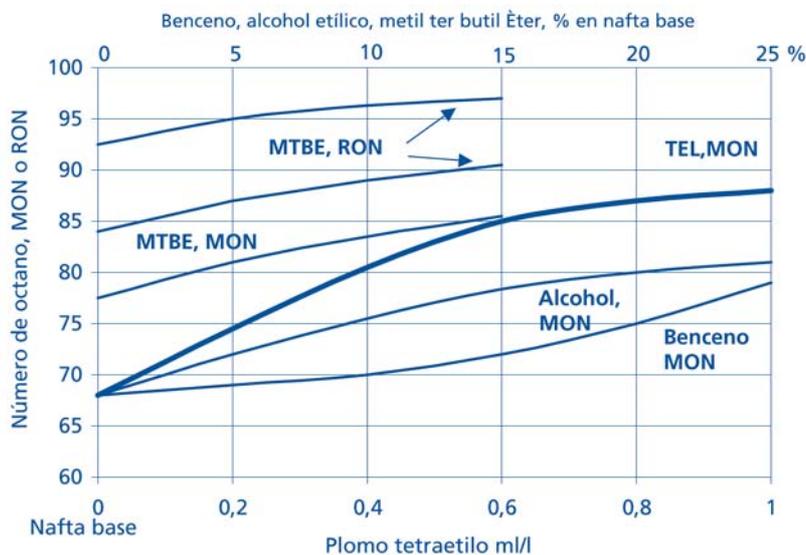
El numero de octanos de las naftas del "pool" es insuficiente para dar un RON de 95, por la tanto será necesario agregar un antidetonante a la mezcla, tema que se verá a continuación.

Las modernas teorías sobre la detonación asignan fundamental importancia a las reacciones previas en el remanente sin quemar, en el cual se formarían moléculas activadas de peróxidos inestables, con energía en exceso. Al encontrar el frente de llama un combustible "activado", la velocidad de propagación aumentaría, pudiendo hacerse tendiente a infinito, caso de la detonación. Velocidades de propagación del orden de 200 a 400 m/seg(normal 30), producen pérdidas de rendimiento, a pesar de no corresponder a detonación( 2000 m/seg), puesto que la inercia de las partes en movimiento no se acopla al anormal aumento de presión que se produce. En este caso pueden no aparecer los ruidos clásicos de la detonación, pero si parte de sus efectos. La formación de peróxidos en una molécula parafínica se puede representar:



Desde hace años se conoce que el agregado de ciertas sustancias a las motonaftas mejora sus cualidades antidetonantes, aumentando por lo tanto el número de octano. Cuando la cantidad agregada es lo suficientemente pequeña y la sustancia de por si no constituye un combustible de alto NO, estamos en presencia de un "aditivo antidetonante", catalizador negativo o inhibidor de detonancia. Cuando el agregado para mejorar la cualidad antidetonante entra en los porcentajes del orden del 10-20%, en realidad se trata de componentes, que modifican otras propiedades químicas o físicas de la motonafta final.

Fig. 41- Número de octano de mezclas



En la actualidad se utilizan con carácter de aditivos antidetonantes el Fluido Etílico (FE) y el Metilciclopentadienil Manganeso Tricarbonil(MMT), de los cuales el FE se encuentra seriamente cuestionado desde un punto de vista ambientalista.

El FE esta formado por plomo tetraetilo(TEL), o una mezcla de TEL y plomo tetra metilo(TML), compuestos estos que tienen el efecto de retardar el autoencendido del remanente de mezcla. Dado que el punto de ebullición del TEL(199°C) es mayor que el del TML(110°C), a mayor concentración del primero aumenta la mala distribución en los cilindros. De los valores de punto de ebullición se desprende que el TEL se concentra en los tramos finales de la curva de destilación, mientras que el TML en el centro de la misma, mejorando la distribución.

Para completar la formulación del FE(Tabla 13) se deben agregar productos que eviten, o disminuyan, los depósitos de óxidos de plomo, productos de la combustión del TEL. Los productos agregados son di bromo etileno y di cloro etileno, que transforman los óxidos de plomo en bromuros o cloruros, volátiles a las temperaturas de la cámara de combustión, eliminándose la mayor parte del plomo por el caño de escape como compuestos halogenados. No obstante como consecuencia de combustiones incompletas aparecen en las cámaras depósitos de compuestos de plomo. Estos depósitos se estima actúan impidiendo el quemado de los asientos de válvulas, por lo cual en los coches para naftas sin plomo se ha debido mejorar la metalurgia de los asientos de válvulas.

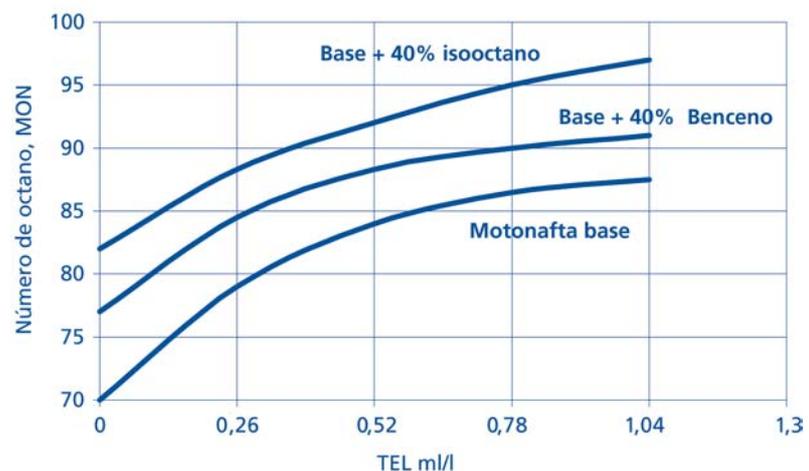
El antidetonante del FE es el TEL que, en concentraciones del orden de 500 ppm, eleva apreciablemente y en función de los componentes de la motonafta el NO. El TEL es un organometálico que a temperaturas superiores a los 200 °C, se descompone, produciéndose una reacción entre el plomo y el oxígeno de las moléculas reactivas de peróxidos. Esta reacción elimina peróxidos y disminuye a valores normales la velocidad de propagación de la llama en la zona remanente de la cámara de combustión.

**TABLA 13 FORMULACION TIPICA DEL FLUIDO ETILICO**

Plomo Tetra Etilo	59,2 %
Dibromuro de etileno	13,5 %
Dicloruro de etileno	23,9 %
Kerosén y colorante	3,4 %

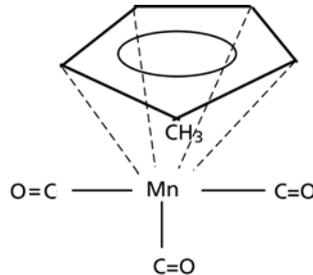
El TEL cumple con las condiciones para ser definido como aditivo y, como puede apreciarse, se trata de un inhibidor de velocidad de combustión.

**Fig. 42- Suceptibilidad al TEL de mezclas**



El aditivo antidetonante denominado MMT(9.42), que se utiliza para gasolinas sin plomo, es un órgano metálico del manganeso. Informándose como no contaminante atmosférico. El fabricante informa que se encuentra aprobado por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), después de 17 años de ensayos.

La fórmula desarrollada de la sustancia, correspondiendo a un complejo de coordinación de los estudiados en el Tomo I, es la siguiente:



Metil ciclo pentadienil manganeso tricarbonil

La dosis recomendada es de 8 a 18 mg Mn/l, informándose que produce:

Reducción en la emisión de NOx en el escape.

Aumento del número de Octano.

El MMT resulta compatible con los componentes oxigenados de la mezcla carburante y con el catalizador de los convertidores catalíticos ubicados en los caños de escape.

La respuesta del MMT en cuanto al aumento del número de octano es menor que la del TEL, resultando mejor para los saturados que para los aromáticos. Al igual que el TEL a altos NO la susceptibilidad es menor. Al máximo de dosis, 18 mg Mn/l, es de esperar en altos NO un aumento de unas dos unidades de ROM o MON, mientras que en bajos NO puede llegar a unas 4 unidades. Es de destacar que con las actuales disponibilidades de procesos de las refinerías, suele ser una importante ayuda para nivelar los NO de la producción. El MMT se informa como un activo reductor de emisiones, lo que será tratado más adelante.

Agregando a las naftas sustancias combustibles de alto NO, se logran mejoras en la calidad antidetonante, sin que se considere a las mismas antidetonantes en el sentido de catalizador negativo. Tal es el caso de los alcoholes etílico y metílico, benceno y el Metil Ter Butil Eter(MTBE), siendo este último uno de los componentes más modernos de las motonaftas. En la Fig. 41 se muestran los NO de mezclas de diversas sustancias con motonaftas típicas, puede observarse que el incremento disminuye con la cantidad agregada, salvo para el benceno que aumenta tendiendo a su valor superior a 100 MON. Las mezclas de sustancias de distinto NO no resultan, según lo visto, proporcionales a las concentraciones, lo que hace necesaria la utilización de los coeficientes de mezclas para obtener las motonaftas finales de una refinería. La reacción de una motonafita base al TEL, aumento del NO con la concentración del antidetonante, se denomina *susceptibilidad al TEL*, teniendo que ser determinada experimentalmente. En la Fig. 42 se representa la curva de susceptibilidad al TEL de una motonafita base de 70 MON y las correspondientes a haberle agregado un 40 % de benceno en un caso y la misma cantidad de isoocatano en otro. Es observable que el isoocatano (2;2;4; trimetil pentano), aumentó la susceptibilidad al plomo de la mezcla, mientras que con benceno disminuyo. Lo anteriormente mencionado está relacionado con la alta susceptibilidad de las parafinas y cicloparafinas, contra la menor de los aromáticos.

También debemos destacar que, mientras el isoocatano (MON=100) aumentó el NO de 70 a 82 en la mezcla al 40% con la base, el benceno en igual proporción, llevó la mezcla a 78, a pesar de tener mayor NO propio (MON = 113). Esto se debe a que el benceno tiene un menor índice en mezcla que el isoocatano.

### 5.1.2.3. EL NUMERO DE OCTANO EN RUTA

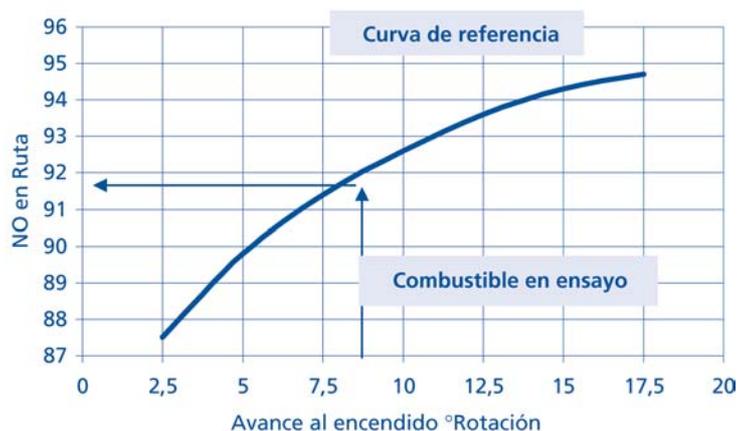
Diversos autores han trabajado sin éxito durante años tratando de encontrar correlaciones con ensayos simples, que permitieran estimar el NO. Solamente el motor estándar permite comparar las condiciones antidetonantes de combustibles con o sin aditivos, tomando como referencia hidrocarburos puros, si bien no reproduce las condiciones reales en que dicho combustible deberá prestar servicio en carretera. La tendencia a detonar está afectada por un sin número de condiciones del motor, tales como; condiciones climáticas, ajuste del carburador y chispa, estado mecánico, altura con respecto al nivel del mar, velocidad, carga, etc..

Lo anteriormente mencionado llevó a estudiar métodos de determinar el NO en ruta, con el objeto de aproximar a la realidad el ensayo. En todo caso es de comentar que los resultados de mucho trabajo no parecen ser del todo significativos, los NO encontrados en la mayoría de las determinaciones variaron en más o en menos unos 3 NO, adoptando números similares al RON. Las motonaftas comerciales, analizadas por los métodos ASTM, Motor o Reaserch, son luego puesta a prueba por miles de exigentes analistas, los automovilistas, que las someten a todas las condiciones de marcha posibles, dando como resultado del "ensayo" la libertad de elegir la marca que satisfaga sus expectativas.

Los principales métodos de NO en carretera son el UNIONTOWN y el BORDERLINE, el primero es mencionado en la bibliografía como MODIFICADO, por haber sufrido algunas modificaciones operativas con respecto al original.

En el método Uniontown Modificado, con un vehículo ajustado según el fabricante y con un artificio que permite variar desde el interior el avance de la chispa, se hacen una serie de ensayos con combustibles de referencia (n Heptano - Isooctano). Cada ensayo consiste en acelerar en *directa*, desde unas 1000 r.p.m., variando el avance del encendido hasta un ligero golpeteo *audible*. Con los valores del avance al encendido de cada ensayo, se construye una curva como en la Fig. 43.

**Fig. 43- Número de octano en ruta, "Uniontown"**



Una vez que se dispone de la curva de referencia para las condiciones reales del ensayo, en el mismo momento, se hace la corrida con el combustible bajo prueba, determinando el avance de la chispa para el inicio audible del golpeteo, de la misma forma que para las referencias. El NO en ruta queda fijado por el punto de corte en la curva, como se observa en la Fig. 43. Este NO está relacionado con bajas revoluciones y las posibilidades de aceleraciones bruscas, sin hacer mención de las r.p.m.

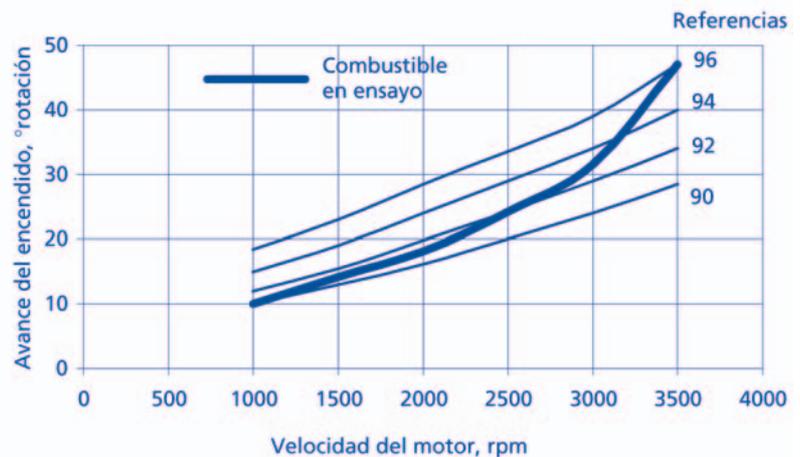
El segundo método mencionado, el BORDERLINE, relaciona el comportamiento de las motonaftas a regímenes más altos de r.p.m. Además, en vez de un número como el UNIONTOWN, indica una línea frontera ("borderline"), variable con las revoluciones del motor.

En un automóvil preparado, que permite ajustar el avance de chispa y medir las revoluciones del motor, se hacen ensayos con combustibles de referencia de forma de anotar el avance al encendido, cada 500 r.p.m. en máxima aceleración desde 1000 r.p.m., manteniendo condiciones de incipiente golpeteo. La Fig. 44, en las curvas 90, 92, 94 y 96, muestra esta parte del ensayo. Posteriormente se ensaya el combustible en prueba, superponiendo a las anteriores la curva que se obtiene. Los puntos de corte de la curva de la motonafta desconocida con las referencias, para cada r.p.m., darán el NO en ruta correspondiente. En el ejemplo de la Fig. 44, el resultado a informar sería:

r.p.m.	Avance encendido	NO en ruta
1000	10°	90
2000	18°	91
3000	29°	93

A la diferencia entre el RON y el NO en ruta, se la denomina *depreciación en carretera* del número de octano, ya que generalmente este último es menor. En lo que respecta a la repetibilidad de las determinaciones, se informan desvíos de un número de octano para valores entre 85 y 100 del NO en ruta. Si se habla de reproducibilidad, un mismo combustible en distinto motor, las diferencias pueden ser mayores.

Fig. 44- Número de octano en ruta, "Borderline"



#### 5.1.2.4. EXIGENCIAS DE LOS MOTORES

Los principales factores que afectan la exigencia de NO de los motores se pueden resumir en:

**TEMPERATURA AMBIENTE**, un incremento aumenta la necesidad de octanos por aumentar la temperatura de carga a los cilindros. Se ha estimado en diversos estudios sobre automóviles de línea que la exigencia crece 0,5 de NO por cada 10 °C de temperatura. La inversa, disminución de temperatura ambiente, puede llegar en casos extremos a disminuir tanto la velocidad de propagación de la llama, que causa explosiones en el carburador por haber llama en la cámara de combustión cuando se abre la válvula de admisión.

**PRESION ATMOSFERICA**, una disminución, como consecuencia de viajar a lugares sobre el nivel del mar, disminuye el peso de aire que entra al cilindro por disminución de su densidad, por lo que la mezcla se enriquece si no se toca el carburador. De acuerdo a la Fig. 34, la velocidad de llama disminuye, alejando la detonancia. Este efecto es informado como de 4 NO menos en los 1000 m y 8 - 9 puntos menos en los 2000 m de altura sobre el nivel de mar. El enriquecimiento de la mezcla puede llegar al extremo de ahogar el motor, efecto de *apunado*,

si se tocan los límites de riqueza de mezcla dados en la Fig. 33. Además la sola disminución de presión, que se transmite dentro de la cámara, disminuye la presión final de la combustión y por lo tanto las posibilidades que el combustible detone.

HUMEDAD AMBIENTE, un aumento desde 20 % a 90 %, se informa que causa una disminución de 4 NO en el requerimiento del motor. Esta menor necesidad es atribuida a la disminución de la temperatura del ciclo que produce.

AVANCE AL ENCENDIDO, se estima que por cada grado de avance con respecto al óptimo el motor requiere de 1 a 1,5 NO más para su normal funcionamiento. La regulación del sistema de encendido por distribuidor es puesta a punto en fábrica, colocándola en su "punto" óptimo, siendo necesario su reglaje de tiempo en tiempo por los defectos que el uso trae aparejado a un sistema mecánico complejo como el mencionado.

La generalización del uso del encendido electrónico ha permitido superar los problemas del mecánico, puesto que el primero almacena en las memorias del calculador los datos de avance del encendido, no requiriendo puesta a punto durante toda su vida útil. Es de destacar que las necesidades de servicio son suplidas en forma más suave, manteniendo los valores dentro de los óptimos en forma casi constante, aumentando también la energía de la chispa.

RELACION DE COMPRESION, en la Fig. 39 se dio una relación aproximada entre la relación de compresión y el NO requerido por el motor. Resulta necesario aclarar que la relación de compresión no es una constante en el tiempo, puesto que los depósitos que dentro de la cámara de combustión se van acumulando aumentan la compresión y traban el intercambio térmico aumentando la temperatura. Se han informado estudios que indican que a los 16000 Km. recorridos la necesidad de NO se incrementó en 9 puntos.

La presencia de depósitos en la cámara aumenta la presión en el cilindro y una acción catalítica de superficie provoca que el nitrógeno, que no reacciona normalmente, forme óxidos contaminantes del ambiente. Los kilómetros recorridos provocan depósitos en el circuito de refrigeración por agua del motor, acción que se suma a la de los depósitos del cilindro, causando inconvenientes con el intercambio de calor y, por ende, aumento anormal de temperatura.

Otro fenómeno relacionado con los depósitos en la cámara de combustión es la autoignición, que se manifiesta con una marcha torpe del motor cuando se corta la corriente. Los depósitos se mantienen incandescentes, tomando el papel de la bujía de ignición, pero como pueden ser muchos y muy distribuidos y la mezcla se empobrece, producen una severa detonación..

Los efectos de aumento de relación de compresión son acumulativos, como se mencionó, hay una etapa de predetonación no audible donde la presión aumenta a valores superiores a lo normal sin ser detectado por el oído. En esta etapa se puede producir el *soplido* de los gases de combustión al carter, deteriorando el aceite lubricante y lavando las paredes y aros del pistón.

LA CAMARA DE COMBUSTIÓN, construidas con aleaciones de metales ligeros de alta conductividad térmica, facilitan los intercambios de calor y bajan las temperaturas de las paredes, produciendo en consecuencia una baja en el requerimiento de número de octano. El diseño de la cámara, su forma, tiene una gran incidencia, siendo de importancia considerar:

- Evitar grandes recorridos de llama.
- Colocar la última fracción a carburar en lugar refrigerado.
- Colocar la bujía cerca de la válvula de escape para enfriarla.
- Desarrollar máxima turbulencia.

EL AGUA DE REFRIGERACIÓN, que circula por los conductos con depósitos de sarro, no enfría por falta de intercambio, con lo cual aumenta la temperatura en la cámara y el requerimiento octánico.

#### 5.1.2.5. ECONOMIA DE COMBUSTIBLES

Ciertos adelantos en el diseño del motor llevaron consigo una economía en el consumo de combustibles, tales como los sistemas de inyección para motores Otto, los cambios automáticos o el encendido electrónico ya mencionado.

Los sistemas de inyección permiten una mejor regulación de la mezcla aire combustible, que trabajando en zonas de alto torbellino por los diseños adecuados, transforman a los motores en menos sensibles al NO. La presencia de bujía permite una combustión más regular que el motor tipo Diesel, mejora el arranque en frío y mantiene la velocidad y el par motor.

En lo que respecta a la transmisión automática, los ensayos no son tan concluyentes en lo que hace a economías. En términos generales, se puede decir:

a.- En conducción experta y controlada en tránsito urbano, la transmisión manual es más económica que la automática. En manejo "normal", sin controlar específicamente las condiciones del motor, la transmisión automática es preferible.

b.- En carretera las diferencias se achican, dependiendo de las condiciones del ensayo y de los conductores más que de los sistemas. De todas formas a la conducción "despreocupada" le resultará más económica la transmisión automática.

En resumen se puede decir que en términos generales, tomando un conductor medio preocupado por el tránsito y sus acompañantes, más que en el régimen de marcha del motor, el ahorro de combustible con la transmisión automática puede llegar a un 6%.

La reducción de peso del vehículo y las mejoras en la forma aerodinámica del mismo, consiguen importantes mejoras en el consumo. A 90 Km./h, un cambio aerodinámico puede llevar de 7,7 Km./l a 6,8 Km/1 el consumo.

Una correcta lubricación produce ahorro de combustibles. Para este concepto vale tanto el cambio de aceite en los tiempos especificados, como una buena elección del lubricante, el cual debería tener buenos aditivos antifricción. Es interesante hacer notar que el uso de multigrados puede redundar en una disminución de 4 NO, con respecto a un monogrado, en el requerimiento del motor, produciendo ahorro de combustible al alejarse de la detonación o de la detonación incipiente.

El control del avance del encendido resulta en un importante ahorro de combustible, el cual puede ser automatizado con un medidor de detonación, elemento sensible al golpeteo, instalado en la cámara de combustión. Cuando la presión toma valores anormales, incipiente detonación, el elemento sensible *informa* y un sistema inteligente retarda el encendido hasta que pase la circunstancia que provocó la alarma.

Los grados de giro del cigüeñal para el encendido se establecen para lograr la mayor potencia y el mínimo consumo. La chispa se produce antes de alcanzar el punto muerto superior (pms). El máximo aumento de presión se debe lograr unos grados pasado el pms, antes sería una condición de detonación o de igual efecto, por un encendido muy retrasado que frenaría el ascenso del pistón. Si el máximo de presión se produjera muy alejado del pms, el aumento de volumen haría perder potencia al sistema.

## 5.1.2.6. LAS MOTONAFITAS DE MERCADO

En la Tabla 14 se han agrupado especificaciones y valores típicos de naftas argentinas y europeas, españolas, con el objeto de establecer comparaciones. La determinación del NO que las empresas productoras entregaran al mercado, depende de *modelos medios* de automóviles en circulación. La calidad, en especial el NO, significa costo, por lo tanto se determina la necesidad según el parque, *pesando* la incidencia de cada modelo. Como puede observarse la motonafita de mayor NO en España, tiene mayor índice octánico que la de mayor grado de Argentina. Esto se debe a que en Europa hay más *peso* de modelos *deportivos*, con mayor requerimiento octánico, en las estadísticas del parque total.

La Fig. 45, muestra una parte de un estudio realizado en España para determinar el NO requerido por el parque automotor(9.16).

Se tomaron los vehículos matriculados a la fecha del trabajo, 1982, desde 1972, solicitando a los fabricantes el requerimiento octánico que les correspondía. En esa oportunidad solo se trabajó con automóviles fabricados en España, dado que de antemano se sabía que los importados no superaban el 14 %, con más de 50 fabricantes distintos y con más de un modelo por fábrica. Este esquema de trabajo se adaptaría al parque argentino, en España significó considerar 7.600.000 vehículos. Del parque total se tomaron muestras de los más representativos, determinando en ensayos sistemáticos, su real requerimiento octánico(eje y de la Fig. 45), extrapolando al parque total. Sobre las motonafitas se realizaron ensayos para determinar la media ofrecida por las empresas productoras de cada calidad de la época, considerando la depreciación por uso en ruta.

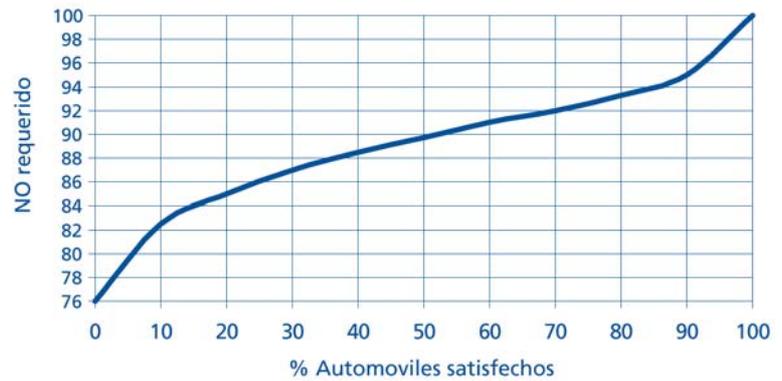
Los RON y MON determinados se muestran en la Tabla 15, donde se ha calculado la depreciación, asumiendo como NO en ruta calculado(NORc) la media del RON + MON.

**TABLA 14 ESPECIFICACIONES Y VALORES TÍPICOS DE MOTONAFITAS ARGENTINAS Y ESPAÑOLAS, NORMAS ASTM**

PROPIEDAD / TIPO NAFTA	ARGENTINAS		ESPAÑOLAS	
	COMUN	SUPER	92 RON	97 RON
DENSIDAD 15/15 KG/l	0,730	0,730		
MAXIMA	-	-	0,755	0,770
MINIMA	-	-	0,710	0,725
COLOR			ROJO	AMARI.
DESTILACION				
10% °C	56	56	MAX 70	MAX 70
50% °C	110	110	MAX 140	MAX 140
90% °C	-	-	MAX 195	MAX 195
PUNTO FINAL °C	MAX 220	MAX 220	MAX 210	MAX 210
RESIDUO %VOL	MAX 2	MAX 2	MAX 2	MAX 2
PERDIDA %VOL	-	-	MAX 1,5	MAX 1,5
PRES.DE VAP.REID				
INVIERNO	MAX 11,3	MAX 11,3	MAX 11,5	MAX 11,5
VERANO	MAX 9,9	MAX 9,9	MAX 9,5	MAX 9,5
AZUFRE %PES	MAX 0,10	MAX 0,10	MAX 0,10	MAX 0,10
CORROSION EN COBRE 3 horas A 50 °C	1a	1a	1b	1b
PERIODO INDUCCION minutos	MIN 300	MIN 300	MIN 240	MIN 240
GOMAS ACTUALES g/100ml	MAX 4	MAX 4	MAX 7	MAX 7
TEL g/l	MAX 1	MAX 1	MAX 0,4	MAX 0,4
RON	MIN 83	MIN 93	MIN 92	MIN 97
MON	78	85	MIN 80	MIN 85
ADITIVOS	NO REGULADO		APROBADOS GOBIERNO	

Por el tipo de hidrocarburos presentes, en especial aromáticos de reformación, la *sensibilidad* de las motonafitas de alto NO de octano suele ser alta(7/10 NO), por lo cual para satisfacer un determinado NO deben sobrepasarlo más que en los bajos NO, si se considera el NORc y la depreciación.

**Fig. 45-** Requerimiento de NO de un parque automotor



Se observa en la Fig. 45, denominada *curva de satisfacción*, que la motonafta ofrecida como 98, con NO depreciado 94,1, cumple con el 84 % del parque automotor. En esta condición se supone que un 16% de automóviles de alta relación de compresión, no podrán aprovechar toda su potencia o posibilidades de máxima exigencia.

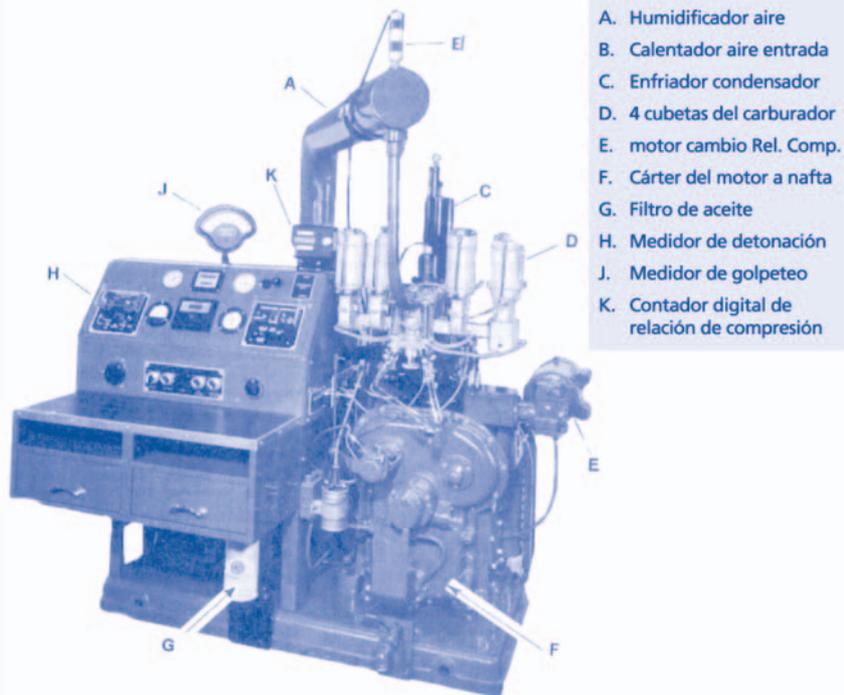
Actualmente se fabrica en el país un tipo de motonaftas denominada *ecológica*, por el hecho de no contener plomo tetra etilo en su composición. Como regla general una motonafta de alto NO, limpia o clara (denominaciones de las naftas sin plomo), tiene mayor costo y necesita de mejores y más modernos procesos de fabricación.

**TABLA 15** Motonaftas del mercado español de 1979

Motonaftas comerciales	Ofrecidas como: 90 NO	Ofrecidas como: 95 NO	Ofrecidas como: 98 NO
RON	90,6	96,5	98,3
MON	84,7	89,4	90
Sensibilidad = RON - MON	5,9	7,1	8,3
NOrc = (MON+RON)/2	87,6	92,2	94,1
Depreciación = RON - NOrc	3	3,6	4,2

La eliminación del plomo nació como una necesidad de las unidades que tienen incorporado un quemador catalítico en los caños de escape, dado que actúa como veneno del catalizador, generalmente platino. Otros efectos nocivos del plomo en los escapes de gases no están completamente demostrados, dado que se elimina como compuestos no volátiles en las condiciones del escape, pesados, que se depositan en el suelo. Es de suponer que una concentración de tránsito en calles de ventilación dificultosa, debe producir una atmósfera capaz de mantener en suspensión partículas pequeñas contaminantes, que serán respiradas por los seres humanos. No obstante el Fluido Etilico, compuesto a manipular para ser agregado a las motonaftas, es sumamente venenoso, por ingestión, inhalación y contacto, por lo que evitar su uso es un alivio para el personal de las refinerías. Conviene en este punto aclarar que se ha demostrado que el plomo actúa preservando las lumbreras y cabezas de válvulas del quemador, por lo cual si se usa nafta limpia o GNC en un automóvil no adaptado con respecto a los metales, se deberán alternar cargas con plomo para proteger dichas zonas. Los vehículos equipados con convertidores catalíticos utilizan aleaciones adaptadas a motonaftas limpias.

**Fig. 46- Equipo para la determinación del Número de Octano ASTM D - 2700 - 97**



- A. Humidificador aire
- B. Calentador aire entrada
- C. Enfriador condensador
- D. 4 cubetas del carburador
- E. motor cambio Rel. Comp.
- F. Cáster del motor a nafta
- G. Filtro de aceite
- H. Medidor de detonación
- J. Medidor de golpeteo
- K. Contador digital de relación de compresión

#### 5.1.2.7.- ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS MOTONAFTAS

Dentro de las propiedades que hacen a la estabilidad química de las motonaftas vamos a considerar todas aquellas que afectan su calidad, en lo respecta a su uso específico en el motor, a su almacenaje y a la contaminación ambiental que pueden llegar a provocar. En todos los casos están vinculadas a la composición química y como ya hemos visto en las operaciones y procesos de refinación, resultan una función directa del petróleo elaborado y de las unidades disponibles en las refinerías.

La Tabla 14 nos muestra, entre las especificaciones de las motonaftas, un contenido de *azufre* de 0,10 %p. El método de determinación es el ASTM D-1266, que consiste en quemar una porción de muestra y recoger los gases en un medio oxidante para pasar el azufre a sulfato y valorarlo como tal. El límite impuesto desde el punto de vista de la corrosión del motor, es más histórico que real, trabajos reciente han demostrado que hasta 0,3%p no afectaría dada la ventilación del cárter actual y la calidad de los lubricantes modernos.

No obstante lo anteriormente mencionado, debemos reconocer que el azufre es corrosivo, da mal olor y contamina el ambiente. Además colabora en la formación de depósitos en la cámara de combustión y en el desgaste prematuro del caño de escape.

Otro de los inconvenientes de la presencia de azufre es la afectación de la susceptibilidad al TEL que provoca, o sea el aumento de NO esperado con el agregado de TEL. Esta afectación depende del tipo de los compuestos de azufre presentes, no detectados por el ASTM D-1266 que informa azufre total, resultando más perniciosos los mercaptanos, disulfuros, luego el azufre libre y por último los tiofenos. Dado el costo de eliminación con carácter industrial del azufre por debajo del límite de la Tabla 14, solamente se justifica en la elaboración de naftas especiales de muy alto NO, en las cuales se puede obtener de 4 a 6 puntos más con la misma dosis de TEL.

El ensayo de *corrosión*, se realiza cubriendo con la nafta en ensayo una lámina de cobre pulida, en un recipiente de vidrio en un baño a 50°C por 3 hs, siguiendo el método ASTM D-130. Luego se compara la lámina con un estándar de patrones coloreados, determinándose el grado de afectación del cobre pulido. En general la información corresponderá a sin corrosión, ligera, media o corrosiva. Los números de la Tabla 14, 1a y 1b, corresponden a *no corrosiva* y *ligeramente corrosiva* respectivamente.

Una motonafta con ensayo superior a *ligeramente corrosiva* normalmente se descarta. Como puede observarse en la Tabla 14, las especificaciones nacionales son más exigentes que la españolas, esto ocurre porque nuestros petróleos contienen poco azufre, mientras que España compra el crudo que procesa y los petróleos con poco azufre son más caros.

Para detectar el contenido de mercaptanos se utiliza el Método ASTM D-484, también conocido como *Ensayo Doctor*, que no es requisito para las naftas de mercado, utiliza la reacción entre el radical -SH y una solución de plúmbito de sodio en presencia de flor de azufre. Si en la interfase del tubo de ensayo donde se realiza la reacción, se forma un depósito negro, el ensayo es positivo, indicando presencia de mercaptanos.

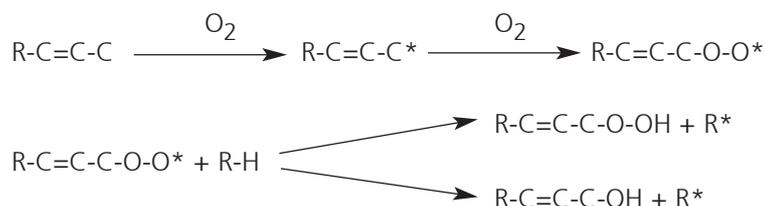
Desde el punto de vista de la estabilidad química las especificaciones más importantes corresponden a las relacionadas con la tendencia a la formación de *gomas* o residuos de tipo resinoso que se depositan en el motor o en el sistema de combustible. Estas sustancias gomosas, con aspecto de barniz, se forman por la polimerización y oxidación de los hidrocarburos, fundamentalmente por los inestables no saturados presentes en las naftas como consecuencia de procesos de craqueo. La química de los *gomas* pertenece a las *macromoléculas*, formadas por la unión encadenada de unidades individuales de moléculas más pequeñas. Los extremos de las macromoléculas generalmente contienen grupos especiales, denominado grupo final, que encierran las *unidades primarias estructurales*, según:



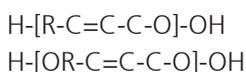
Las reacciones de polimerización se pueden orientar según las condiciones operativas y los materiales usados para obtener productos petroquímicos específicos, la formación de gomias es un proceso natural, que depende de la composición de la motonafta y de la presencia de catalizadores circunstanciales, como óxidos metálicos u otras sustancias, las cuales quedan incorporadas a una mezcla de polímeros de consistencia resinosa.

El mecanismo de reacción es explicado por la teoría de los peróxidos, dando como inicio de las reacciones el ataque del oxígeno a la molécula de hidrocarburo, con formación de radicales libres hidrocarbonados y, en una segunda reacción hidroperóxidos. Posteriormente se desarrolla la cadena por adición de  $O_2$  al radical libre.

El inicio y desarrollo de la cadena de reacciones para el caso particular de los alquenos, uno de los muchos casos que pueden darse, puede resumirse:



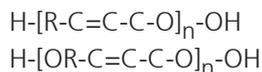
La aparición de grupos funcionales ácido y alcohol (pueden aparecer también cetonas), hace que la moléculas se puedan transformar en *monómeros bifuncionales*, base fundamental de la polimerización con formación de grandes moléculas o polímeros. Los monómeros, entre una gran cantidad de variantes, serán del tipo:



Que pueden reaccionar de la misma forma que la simple reacción ácido – base de esterificación entre el ácido acético y el alcohol etílico:



Pero en el caso de las naftas con grupos *R* indefinidos, que pueden ser ramificados, con aromáticos, con nafténicos, se forman moléculas complejas, por mecanismo de radicales libres; *los polímeros o gomas de las motonaftas*:



El final de la reacción tiende a ser:



La velocidad de la reacción total está gobernada por la formación de los monómeros ya sean ácido o alcohol, los radicales peróxido son los más estables de la cadena de reacciones y retardan el desarrollo de la misma. Esto coloca al oxígeno en una posición dual, iniciador y retardador, resultando un caso particular en las reacciones en cadena y explica la aparición de un período de inducción para que la reacción tome una velocidad apreciable. La presencia de catalizadores, en especial metálicos, la luz y el calor incrementan la velocidad de las reacciones y por tanto la formación de gomas.

En la práctica existen dos determinaciones de laboratorio vinculadas a la estabilidad química de las motonaftas, las *Gomas actuales* y el *Período de inducción* también conocido como *Gomas potenciales*. En la Tabla 14 aparecen los valores especificados para ambas determinaciones, que se hacen por los métodos ASTM D-381 y D-525, respectivamente. El primero consiste en evaporar en un recipiente de vidrio (evitar metales), con calentamiento y bajo chorro de aire caliente (disminuir tiempo), la motonafte en ensayo. El aumento de peso del recipiente, por los depósitos de las gomas preexistentes y disueltas en la nafta, en gramos por 100 ml, recibe el nombre de *Gomas actuales*.

Como *Período de inducción*(8.3.) se designa al tiempo en minutos que una motonafte, colocada en vaso de vidrio a 100 °C y 7 Kg/cm<sup>2</sup> de presión de oxígeno, mantiene la presión hasta caer 0,140 Kg./cm<sup>2</sup> en un registro continuo de presión. La caída de presión se identifica con la resistencia de la motonafte al almacenaje, o sea con el retardo a formar gomas con el tiempo. No se ha informado que exista una relación directa del período de inducción y el tiempo real de almacenaje, no obstante lo cual muchos productores estiman un mes cada hora de ensayo. De acuerdo a la teoría de la función dual del oxígeno, al consumirse en el ensayo decae su acción retardante de las reacciones, tomando estas una velocidad apreciable medida por la caída de la presión.

De la misma forma que hay aceleradores de las reacciones, existen sustancias que en pequeñas proporciones inhiben el desarrollo de la cadena, retardando la formación de gomas en forma más efectiva que el oxígeno, reciben el nombre de "Inhibidores".

Las gomas producen en los motores depósitos tipo barnices en los lugares donde hay una fuerte evaporación de la nafta, como el múltiple de admisión o el surtidor del carburador. En general reduce los pasajes calibrados y afecta el intercambio térmico normal de la máquina. Además permiten la adherencia de sustancias extrañas, como polvillo o metales indeseables.

Los depósitos en la válvula de admisión, tanto en el cuerpo como en el vástago, producen serios inconvenientes en el funcionamiento del motor. Por un lado el vástago y resorte pueden ver dificultado su desplazamiento, impidiendo que la válvula tome las posiciones correctas que le corresponden en cada tiempo, llegando inclusive a producir retroceso de llama hacia el carburador.

Considerando la composición química de las motonaftas se puede decir que los hidrocarburos promotores de formación de gomas, en orden decreciente son:

Olefinas  
 Olefinas aromáticas  
 Olefinas alifáticas  
 Olefinas azufradas  
 Compuestos policíclicos  
 Alquil bencenos

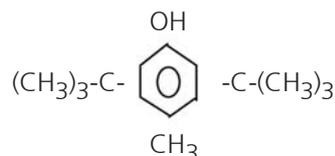
Una observación del listado anterior nos dice que la formación de gomas elimina de las naftas a hidrocarburos de alto NO, que pasaran a formar moléculas complejas polimerizadas y condensadas de alto peso molecular que no vaporizan en el sistema de combustible. Este hecho se nota en una reducción por almacenaje de 2 a 6 puntos de NO para, en general, más de cuatro meses de estadía sin consumirse. Paralelamente se producirá un aumento de las gomas actuales y un acortamiento del período de inducción al final del tiempo de almacenaje.

### 5.1.2.8 ADITIVOS MEJORADORES

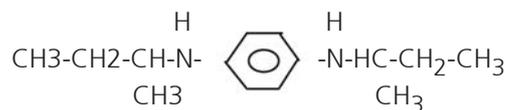
Un grupo muy importante de aditivos, en el sentido estricto, lo constituyen los *antioxidantes o inhibidores de gomas*. Estos son inhibidores de las reacciones derivadas de la inestabilidad química de las naftas, impidiendo, o retardando, las reacciones de oxidación y polimerización causantes de las gomas. Generalmente se usan en concentraciones que no superan el 0,01% en peso, resultando muy eficientes en la desactivación de las partículas reactivas de las reacciones en cadena que hemos visto.

Los compuestos utilizados frecuentemente, con marcas patentadas, contienen uno o mezclas de productos químicos del tipo "fenilén diamina", "alquil cresoles", "amino fenol", "alquil fenoles", etc. Una motonafta terminada, con todos los componentes normales de una refinería, sin aditivar con un antioxidante, puede tener un período de inducción de 80 a 120 minutos, aditivada, el período de inducción seguramente llegará a 400 - 500 minutos. Es importante que el agregado del aditivo se haga en forma rápida, sobre las corrientes débiles como las de craqueo, a fin de evitar la formación prematura de *partículas reactivas*.

Las fórmulas de los mas conocidos inhibidores son:



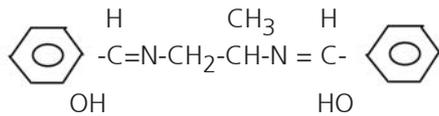
2-6-diter-butilparacresol



NN' disec-butil p-fenilen diamina

Asociados a los antioxidantes se agrega generalmente otro aditivo denominado desactivador de metales, el cual, en concentraciones algo menor que los antioxidantes, tiene la función de *pasivar* las superficies metálicas inhibiendo su acción catalítica en las reacciones de oxidación de la formación de gomas. La importancia de este aditivo aparece durante el almacenaje en tanques metálicos y, en menor proporción por los cortos tiempos de contacto, en los conductos de cobre del sistema de combustible del automotor.

Uno de los desactivadores más estudiado y conocido es el:



NN' disaliciden-1,2 diamino propano

Los términos *antioxidantes* como *oxidación* los hemos utilizado para fenómenos que ocurren con los hidrocarburos, sin embargo también relacionada a la nafta puede haber oxidación de los metales en contacto con ella. Para estos fenómenos reservaremos el término *corrosión*. En este caso los aditivos que generalmente se agregan a las naftas son los *anticorrosivos*, que tienen que ver con el ataque de las pequeñas cantidades de agua que la nafta contiene sobre los metales.

La importancia de evitar la corrosión sobre los metales de todo el circuito desde la refinería hasta el motor, no está centrada solo en los propios metales, sino en el arrastre de herrumbre hacia el carburador, que provocará depósitos indeseables y taponamiento de filtros.

Compuestos tales como alcoholes, ácidos grasos, aminas, aminas sulfonadas, aminas fosfatadas, etc., forma películas protectoras físicamente adsorbidas sobre la pared metálica, razón por la cual se denominan *protectores filmicos*.

Las modernas motonaftas son aditivadas con productos que tienen *acción detergente y anticongelante*, que evitan la formación de depósitos en el carburador, manteniendo en suspensión las posibles partículas formadas sin que se acumulen y tomen tamaño. La formación de hielo en el carburador, fenómeno importante en los motores de aviación, se debe al enfriamiento que causa la absorción de calor durante la vaporización del combustible. En el caso de automóviles, si la temperatura exterior es baja y la humedad ambiente alta, el agua que acompaña al aire aspirado puede congelar, obstruyendo los pasajes y dificultando el trabajo de la mariposa. Los productos que se ofrecen en el mercado para estas acciones son del tipo *aminas de ácidos grasos, alquil amonio o dialquil fosfato*.

Los productos de petróleo son poco conductores de la electricidad, tienen alto *poder dieléctrico*, esto los torna peligrosos por la posibilidad de saltos de chispas por descargas electrostáticas, que en el caso de la nafta con un *punto de inflamación* (Ficha Técnica N° 3) a temperatura ambiente, puede causar explosiones. Los elementos de manipuleo de naftas tienen dispositivos de seguridad con descarga a tierra, no obstante generalmente los productores agregan aditivos *antiestáticos*, que aumentan la conductividad de los hidrocarburos y permiten una rápida descarga a tierra. Uno de los productos utilizados es el *alquil salicilato de cromo*.

La investigación en cuanto a aditivos para las motonaftas es continua y con la voluntad de mejoras que las compañías productoras muestran, hace que aparezcan frecuentemente en el mercado naftas promocionadas con propiedades especiales. En este capítulo se han dado algunos aditivos posibles, con composiciones generales, reconociendo que los cambios y adelantos en la materia se suceden a gran velocidad.

Por último diremos que en las proporciones de aditivo se agregan a las naftas anilinas colorantes, con el único objeto de establecer diferencias entre los distintos rangos de calidad.

Los *aditivos antidetonantes* ya fueron mencionados, Fluido Etílico y MMT, sustancias que en pequeñas cantidades aumentan el NO. Otros "aditivos" antidetonantes son los *oxigenados*(8.3), si bien por las cantidades necesarias para lograr resultados, los consideraremos más como *componentes* de las motonaftas.

Los primeros oxigenados utilizados fueron los alcoholes etílico y metílico, luego gradualmente se los reemplazó por éteres, con mejores relaciones de mezcla y características de combustión que los alcoholes. En la Tabla 16 se muestran por ejemplo los índices en mezcla para la TVR, donde se observa que los alcoholes aumentan en mezcla la TV a valores

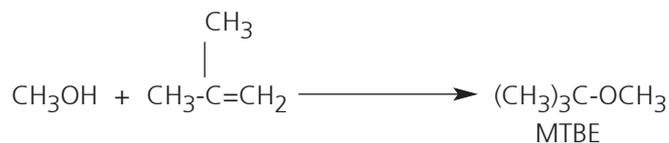
muy altos, causando importantes pérdidas de hidrocarburos al ambiente. La formación de azeotropos con los hidrocarburos de bajo punto de ebullición, es la causa de este efecto, mientras que con los éteres ocurre lo contrario, los azeotropos reducen la TV. Los principales oxigenados son:

MTBE	Metil Ter Butil Eter
ETBE	Etil Ter Butil Eter
TAME	Ter Amil Metil Eter
MeOH	Alcohol Metílico
EtOH	Alcohol etílico
TBA	Ter Butil Alcohol

**TABLA.16** Componentes oxigenados de las motonaftas

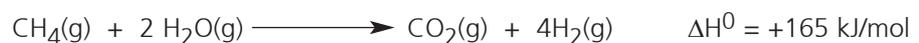
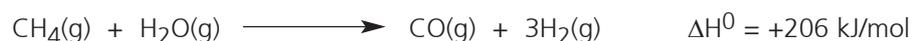
	MTBE	ETBE	TAME	Me-OH	Et-OH	TBA
NO en mezcla (RON+MON)/2	109	110	105	118	114	-
TVR en mezcla, psig	8	4	3		>60	19-
TVR, psig	8	4	1,5	4,6	2,4	6,9
Punto de Ebullición atm. °C	55	71,7	86,1	64,4	78,3	77/84
Peso molecular	88,15	102,18	102,18	32,04	46,07	≅74
Peso % de O <sub>2</sub>	18,2	15,7	15,7	50,0	33,7	≅22
Densidad, 15/15	0,74	0,77	0,77	0,79	0,79	≅0,79

El MTBE se obtiene por una reacción de adición, catalizada por una resina heterogénea de poliestireno sulfonado, entre el alcohol metílico y el isobutileno, a temperaturas relativamente bajas (50°C). El catalizador es una resina ácida de intercambio iónico, que actúa de igual manera para obtener el ETBE, a partir de alcohol etílico.

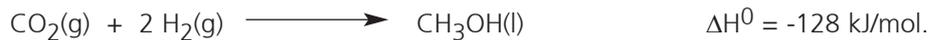


Desde un punto de vista petroquímico el MTBE es un producto de la transformación del metano del gas natural. El metano es un hidrocarburo poco reactivo, necesitando condiciones severas para su transformación, en un proceso denominado "Steam Reforming". Por medio del reformado con vapor del metano del gas natural se obtiene el *Gas de síntesis*.

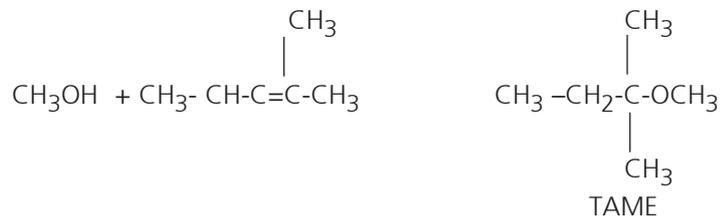
El catalizador de reformación es del tipo níquel promovido, usándose temperaturas de 700/800 °C y presiones del orden de los 30/50 kg./cm<sup>2</sup>. El reactor, tubos del horno cargados con el catalizador, se alimenta con una mezcla de 4/5 partes de vapor de agua por parte de gas natural.



El gas de síntesis es utilizado para la síntesis del alcohol metílico. La cual se lleva a cabo sobre un catalizador de cobre a unos 250°C y 50 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, ajustando la relación H<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + CO) a 2:1, resultando la siguiente una reacción representativa del proceso:



En condiciones similares de reacción, pero a algo más de temperatura, haciendo reaccionar metanol con isoamileno, se obtiene el TAME (Tertiary Amil Methyl Ether).



Por un mecanismo no bien conocido los oxigenados reducen las emisiones de monóxido de carbono, estimando se trata de una acción combinada entre la reducción de aromáticos y la presencia de oxígeno en la molécula.

El alcohol etílico es agregado al estado de alcohol absoluto, para lo cual es necesario secarlo, operación que puede hacerse por destilación con benceno, con el cual forma un azeótropo terciario con el agua, que se separa. Por extracción con nafta de una mezcla de alcohol etílico con 6/12% de agua, se obtiene un producto denominado *gasohol*, con un 10% de alcohol.

El alcohol metílico tiene el inconveniente que por ser muy higroscópico, se separa de la gasolina disuelto en el agua. Los alcoholes superiores como el isopropanol o el terbutilalcohol, se utilizan como estabilizantes. El metanol ataca algunos metales como el plomo, aluminio, magnesio y sus aleaciones, así como a los materiales plásticos de los sistemas de combustible.

Como componente de mezcla oxigenado se utiliza también el TBA, que en realidad es una mezcla predominantemente de TBA, 90%, con acetona, alcoholes, agua, otros oxigenados, resultado de los métodos de obtención. Agregado en las dosis recomendadas (5%, máximo 7,5) eleva el NO entre 5 y 10 unidades.

Los beneficios de agregar *oxigenados* a las motonafta se pueden resumir:

- Aumento del NO, reducción o eliminación de TEL
- Disminución de las emisiones de CO.
- Reducción de las emisiones de hidrocarburos sin quemar.
- Parcial reducción del nivel de ozono en la atmósfera baja.
- Si se produce en la refinería, se eliminan de las naftas, en especial de CCF, los isopropilenos e isoamilenos, que al vaporizar son formadores de ozono.
- Disminuir la concentración de aromáticos en la mezcla total.

En la Tabla 17 se muestran las especificaciones oficiales para las motonaftas, que son definidas en la Resolución 54/96 como:

“Nafta común, Normal, o Regular {Super, Extra o Especial}: Toda mezcla de hidrocarburos cuyo mínimo número de octano método “Reaserch” ASTM D-2699 ó IRAM-IAP a-6527 sea ochenta y tres (83) {noventa y tres (93)} y cuya destilación método IRAM-IAP A-6600 ó ASTM D-86 alcance un mínimo de diez por ciento (10%) a setenta grados centígrados (70°C), con un punto final máximo de doscientos veinticinco (225°C).

**TABLA 17** Parámetros mínimos de calidad de Motonaftas. Vigencia del 01/09/96, Para productos nacionales e importados. Resolución 54/96 Secretaría de O. S.P., Combustibles

Parámetro de control	Norma ASTM	M Común	M Super	M sin plomo
RON, mínimo	D 2699	83	93	-
Destilación	D-86			-
A 70°C Mínimo, % volumen		10	10	-
Punto Final, Máximo °C		225	225	-
Compuestos Oxigenados	D-4815			-
MTBE, % volum. Máximo		15	15	-
Etanol, % volum. Máximo		5*	5*	-
IPA**, % volum. Máximo		5	5	-
t-butanol, % volum. Máximo		7	7	-
i-butanol, % volum. Máximo		7	7	-
Oxígeno, % Peso Máximo		2,7	2,7	-
Benceno, % volum. Máximo	D-3606	4	4	-
Aromáticos totales, % volum. Máximo	D-1319	45	45	-
Plomo Máximo g/l				-
Motonaftas con plomo	D-3116	0,2	0,2	-
Motonaftas sin plomo	D-3237	-	-	0,013

\*\*Alcohol Iso Propílico \*Máximo con indicación en el surtidor que se trata de Alcohonafta, 12.

Los oxigenados de las motonaftas se determinan generalmente por cromatografía en fase gaseosa, Método ASTM 4815 – 94a, cuyos resultados son informados como por ciento en peso.

Ya sea que se conozca la composición o el contenido de oxigenados por análisis o por la propia preparación en la refinería, el método mencionado da la fórmula:

$$V_i = W_i (D_f/D_i) \quad \text{Donde:}$$

$V_i$ , Volumen % de cada oxigenado

$W_i$ , Peso % de cada oxigenado

$D_f$ , Densidad del combustible

$D_i$ , Densidad del componente  $i$  (Tabla 16)

Que vincula los volúmenes con los pesos (o masas).

El porcentaje en peso de *oxígeno* en el combustible resulta la suma del contenido de oxígeno de cada componente:

$$W_{tot} = \sum (W_i \cdot 16,0 \cdot N_i) / M_i \quad \text{Donde:}$$

$W_{tot}$ , Peso total de oxígeno en el combustible

$W_i$ , Peso de cada componente

16,0, Peso atómico del oxígeno

$N_i$ , N° de átomos de oxígeno en el componente

A los oxigenados mencionados se suman otros éteres y alcoholes, por lo cual la Resolución 54 habla de incorporar "otros de uso normal en combustibles".

## 5.2. COMBUSTIBLES PARA EL MOTOR DIESEL

El motor DIESEL, conocido como de *compresión - ignición* (C.I.), se diferencia del Otto por el tipo de combustible que utiliza y, fundamentalmente, por la forma de quemarlo. Al desarrollar el tema de las motonaftas hablamos de carburar la misma con aire, antes de introducir la mezcla al cilindro en el tiempo de aspiración. En el tiempo de compresión una bujía producía la chispa eléctrica que causaría la combustión. La propiedad más importante del combustible la definimos como el Número de Octano, que impedía que la mezcla "detonara". El motor C.I. trabaja distinto, comprime solo aire en el tiempo correspondiente y antes del punto muerto superior inyecta el combustible, que, por la temperatura y presión desarrollada por la compresión, deberá *detonar*.

En el caso del motor Diesel no hay bujía ni chispa que cause la combustión, que se desarrollará a velocidad tendiendo a infinito, o sea en verdadera explosión. Lo mencionado le ha dado el motor Diesel una característica marcha "ruda", que los modernos motores de tipo rápido van superando.

Según el régimen de trabajo se clasifica a los motores C.I. en:

Rápidos	más de 1000 r.p.m.
Medios	de 500 a 1000 r.p.m.
Lentos	menos de 500 r.p.m.

Los motores rápidos utilizan como combustible el denominado en nuestro país *Gas Oil*, o *Gasoleo*, para España y otros países americanos. Los lentos pueden utilizar combustibles más económicos, como mezclas con fuel oil para los pesados motores marinos de 120 r.p.m. y gran potencia, o un combustible similar al gasoil pero de menor calidad, que denominamos *Diesel Oil*. Desde el punto de vista del buen funcionamiento y del mantenimiento, es aconsejable el uso de combustibles destilados, por lo que el fuel oil no es de los más apropiados, aunque es usado por su bajo costo. Los motores medios, pueden usar Gasoil o Diesel Oil.

Mientras la relación de compresión varía de 12:1 a 24:1, según el diseño, la temperatura lo hace entre unos 500 y 900 °C y la presión entre unos 45 Kg./cm<sup>2</sup> y 70 Kg./cm<sup>2</sup>. El aumento de la exigencia sobre los metales y estructuras del motor los hace más pesados que los de ciclo Otto, aunque se debe reconocer que la moderna tecnología mecánica ha mejorado los aspectos negativos del Diesel.

Desde el punto de vista de la eficiencia térmica, el motor Diesel transforma en trabajo mayor porcentaje del poder calorífico que otras máquinas térmicas. En términos generales se puede decir:

CICLOS DE VAPOR (COMBUSTION EXTERNA)	6 – 10 %
TURBINAS DE VAPOR (COMB. EXT.)	15 – 30 "
MOTOR OTTO (COMBUSTION INTERNA)	22 – 30 "
MOTOR DIESEL (COMB. INT.)	28 – 38 "

Los componentes de los combustibles para los motores Diesel, tanto gas oil como diesel oil, discriminando en cada caso el mejor destino, pueden ser los siguientes:

DESTILACION DIRECTA, corte tipo gas oil de "topping". Es un buen componente de mezcla, utilizándose con exclusividad en la formulación del gas oil. La ubicación del corte en los productos de salida de la torre de "topping" se muestra en la Fig. 47, donde se observa que incluye los hidrocarburos entre 200 y 400°C.

DESTILADO MEDIO DE CRAQUEO CATALITICO, corte en el rango de destilación del gas oil de la torre fraccionadora de craqueo. Puede ser un componente de mezcla para el gasoil, dependiendo de la estabilidad química que le confiere al producto terminado. Por su composición química tiene bajo Numero de Cetano, NC, que como se verá, es el equivalente al número de octano en las naftas, lo que obliga a estudiar su comportamiento en la mezcla. Como diesel oil es un componente de primera calidad.

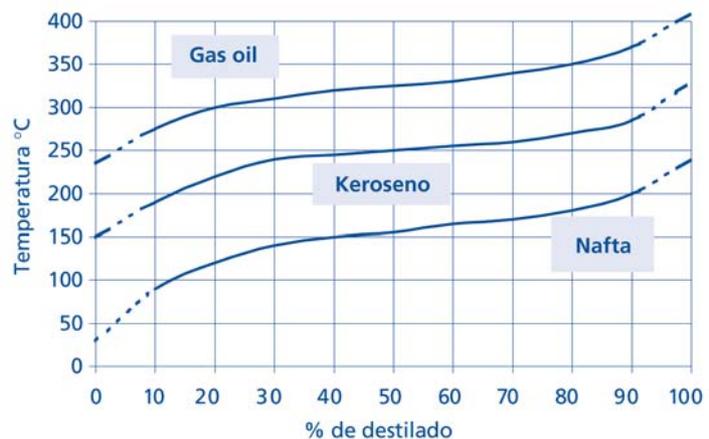
DESTILADOS DE CRAQUEO TERMICO, cortes en el rango correspondiente, de los diversos procesos térmicos vistos, si bien en la actualidad solo tienen incidencia las unidades de coque. Por la inestabilidad química y el bajo número de cetano, es un componente de mezcla clásico del diesel oil.

PRODUCTOS HIDROGENADOS, cortes provenientes de unidades de craqueo, hidrogenados en unidades de alta tecnología, que les confieren la estabilidad y el alto número de cetano propios de los hidrocarburos parafínicos. Constituyen un componente de primera calidad para el gasoil.

DESTILADOS PESADOS DE CRAQUEO (TERMICO O CATALITICO), cortes de mayor punto de ebullición que el corte de gasoil típico, tomados platos abajo de este último. En general son utilizados como diluyentes de la viscosidad del fuel oil que se fabrica (depresores de viscosidad), siendo así mismo componente de mezcla del diesel oil.

Salvo en el caso de la hidrogenación, que por sí misma constituye un tratamiento de purificación del corte, en general no se realizan tratamientos químicos sobre los gasoil, siendo necesaria en algunos casos alguna operación física de filtrado y secado para mejorar su aspecto. La estabilidad al almacenaje, sobre todo si se han utilizado componentes de mezcla provenientes de craqueo, puede mejorarse con aditivos, ya sea que inhiban la formación de residuos carbonosos o mantengan estos en suspensión hasta ser quemados en el motor.

Fig. 47- Cortes de una torre de "topping"



El agua puede formar una emulsión estable, dependiendo de la composición química del gasoil, que desmerece su aspecto y colabora a mantener suspendidas otras partículas extrañas. El gasoil debe tener un aspecto límpido, claro, brillante y transparente, cualidades que son afectadas por la presencia de agua emulsionada, residuos suspendidos de tamaño visible y, en tiempo frío, parafinas sólidas suspendidas. Estos problemas reales o potenciales ponen a los productores y distribuidores de gasoil en severas campañas de filtrado, coalescencia y limpieza de los tanques en las distintas etapas, antes de llegar al cliente. Inclusive se ha llegado a utilizar gas de refinería en los despojadores ("striping", ver *Punto de Inflamación* del gasoil) de las torres de "Topping", en vez de vapor, para evitar aumentar el contenido de agua del gasoil. Los filtro y sistemas de inyección del automotor son muy

sensibles a partículas suspendidas de tamaño apreciable, debiendo evitarse que lleguen desde el propio surtidor.

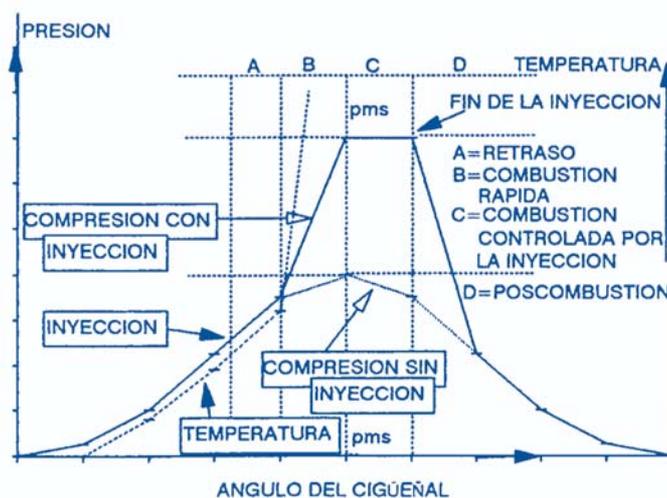
### 5.2.1. FUNCIONES DEL MOTOR DIESEL

Durante el ciclo del motor Diesel, a diferencia del Otto, en el segundo tiempo o compresión adiabática, el pistón comprime aire hasta el momento de la inyección del combustible. Desde el momento de la inyección y a los efectos de estudiar el funcionamiento del motor C.I., lo dividiremos en tres funciones principales

INYECCION  
IGNICION  
COMBUSTION

En la Fig. 48 se ha idealizado el proceso de combustión de un motor Diesel, se ha agregado a la figura la curva de desarrollo de la presión sin inyección, donde la temperatura sube por efecto de la compresión. Al llegar al inicio de la fracción A de la curva, se produce la inyección del combustible, por el sistema *inyector - bomba principal inyectora*. La función del sistema completo consiste en tomar una cantidad de combustible medida e inyectarla en cada ciclo de compresión en el momento adecuado, en forma de un chorro fino y distribuido en todo el cilindro. Modernamente se inyecta directamente el combustible, en lo que se denomina inyección sólida, sin la ayuda de aire comprimido. La distribución, el grado de pulverización (atomización) y la turbulencia que se logran, hacen a la eficiencia del ciclo, al consumo y a la calidad desde el punto de vista ecológico de los gases de escape. Estos factores de la función inyección, dependen del diseño de la máquina, pero son afectados por las propiedades físicas del combustible usado.

**Fig. 48- Combustión en motor Diesel**



La inyección del combustible empieza antes del final del recorrido de compresión, cuando la temperatura y presión del aire en el interior del cilindro se han elevado por efecto mismo de la compresión. Como las partículas del combustible inyectado están frías, no se produce la IGNICION hasta que las mismas toman las condiciones necesarias para autocombustionar. Al llegar el recorrido del cilindro al final de la fracción A de la curva de la Fig. 48, lapso denominado RETARDO, se produce la ignición rápida e incontrolada, con el aumento de presión y temperatura mostrado.

Esta etapa del proceso es la responsable de la "dureza" de marcha del Diesel. Cuanto más largo sea el retardo en la ignición, más combustible inyectado habrá en el cilindro en el momento de la ignición, puesto que el sistema de inyección sigue funcionando, y más dura será la marcha del motor. Las propiedades químicas del combustible son las que tienen influencia sobre la función ignición de los motores C.I., a condiciones de diseño y marcha constantes. La tercer función, la COMBUSTION, se inicia en forma apreciable al final de la etapa A de la Fig 48, terminando prácticamente con la etapa de expansión del ciclo. Si bien la etapa B es de combustión incontrolada, próxima a la explosión, durante la etapa C la velocidad de inyección controla la combustión, que se produce a la salida de las boquillas. Desde el comienzo de la etapa D en adelante queman los hidrocarburos remanentes, generalmente pesados, siendo la composición química del combustible uno de los factores que afectan esta función.

Se debe considerar que en la etapa D el oxígeno ha sido parcialmente consumido, disminuyendo su concentración en las reacciones, por lo que si no hay un diseño adecuado que asegure buena atomización, turbulencia, penetración y distribución del chorro de combustible, puede salir combustibles sin quemar por el escape, a pesar de un combustible adecuado. Por otro lado un mal mantenimiento del sistema de inyección o desgaste, puede también dar síntomas de mal quemado en la postcombustión. La incidencia del combustible en la combustión propiamente dicha durante la expansión no es determinante, si bien puede tener alguna relación, pero aparece como más influyente en la posibilidad de formar depósitos por acumulación de carbón que afecten los orificios del inyector.

La Tabla 18 muestra valores típicos de gasoil y diesel oil del mercado nacional y, a modo de comparación, los mismos en España. El producto denominado en la tabla diesel oil correspondiente a España, es utilizado fundamentalmente en calefacción, por quemado directo, si bien es apto para motores Diesel pesados. Tanto el diesel oil nacional como el español son aptos para las calderas de los edificios de departamentos, utilizándose también con el mismo fin una mezcla de 70% de fuel oil y 30 % de diesel oil, según los requerimientos de diseño de los quemadores. Es de destacar que en nuestro país se va generalizando el uso del gas natural en reemplazo de los combustibles líquidos para calefacción.

### 5.2.2. PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMBUSTIBLES DIESEL

Los ensayos que representan las propiedades físicas de los combustibles para motores tipo Diesel, se pueden resumir según:

Densidad	ASTM	D 1298
Color	"	D 1500
Destilación	"	D 86
Punto de inflamación	"	D 93
Punto de obstrucción de filtro frío(POFF)	IP	30
Punto de escurrimiento	ASTM	D 97
Sedimentos por extracción	"	D 473
Agua y sedimentos	"	D 2709
Viscosidad	"	D 445

La *densidad* ha sido tratada en Motonaftas, 5.1.1.1, como en aquel caso diremos que carece de significación como característica del funcionamiento del motor por sí misma, no obstante según se observa en la Fig. 49, es de gran utilidad en las correlaciones derivadas de los sistemas multicomponentes. Como es de esperar a mayor densidad mayor carga másica por volumen y mayor poder calorífico, que representa mejor rendimiento. Como otras propiedades físicas y químicas dependen de la densidad y son más significativas, se puede considerar en forma indirecta.

El *color* se determina por comparación de la muestra en ensayo, colocada en un recipiente estándar, con una serie de cristales coloreados patrones, observando a la luz transmitida por transparencia. Los números, de 0,5 en 0,5, desde 1 hasta 8, indican el aumento de la intensidad del color, acompañado por los cambios de tonalidad propia de los hidrocarburos.

TABLA 18 ESPECIFICACIONES Y VALORES TÍPICOS DE GAS OIL Y DIESEL OIL ARGENTINOS Y ESPAÑOLES, NORMAS ASTM

PROPIEDAD / PRODUCTO	ARGENTINA			ESPAÑA	
	GAS OIL-GAS	O.ESP.-DIE.OIL		GAS OIL-DIE.OIL	
DENSIDAD 15/15 Kg/l	0,850	0,845	-	-	-
MINIMA	-	-	-	0,825	-
MAXIMA	-	-	-	0,860	0,900
COLOR	1,5	1	-	2	AZUL
DESTILACION					
1° GOTA °C	175	175	-	-	-
50 % °C	-	-	MAX 238	-	-
65 % °C	-	-	-	MIN 250	MIN 250
80 % °C	-	-	-	-	MAX 390
85 % °C	-	-	MAX 357	-	-
90 % °C	355	350	-	MAX 350	-
RENDIMIENTO % V	98	98	-	-	-
PUNTO FINAL °C	-	-	-	MAX 380	-
AZUFRE % P	0,2	0,15	MAX 0,7	MAX 0,5	MAX 0,7
CARBON CONRADSON					
SOBRE 10% RESIDUO %P	0,1	0,04	MAX 0,15	-	-
CARBON RAMSBOTTOM					
SOBRE 10% RESIDUO %P	-	-	-	MAX 0,2	MAX 0,35
CORROSION 3hs A 50°C	1a	1a	-	-	-
" 3hs A 100°C	-	-	-	1b	1a
INDICE DE CETANO	52	-	MIN 40	MIN 45	-
NUMERO DE CETANO	-	55	-	MIN 50	-
PUNTO DE INFLAM. °C	48	48	MIN 55	MIN 60	MIN 80
OBS.FILTRO FRIO(POFF)					
VERANO °C	-	-	-	MAX +4	MAX +4
INVIERNO °C	-	-	-	MAX -7	MAX -6
(METODO IP)					
PUNTO ESCURRIM. °C	-5/+5	-5/+5	-5/+5	-1/+4	+4
SEDIME.POR EXTRAC.%P	0,02	-	-	-	-
AGUA Y SEDIMENT. %V	-	-	-	MAX 0,1	MAX 0,1
VISCOSIDAD 37,8°C cSt	3,2	3,4	6,5	4,5/5,5	MAX 7,4
PODER CALORIF. Cal/Kg	10800	10900	10500	10500	10300

Al color 1 le corresponde una tonalidad "blanco lirio", al 7, "rojo tinto", mientras que el 8 apenas trasluce con un color prácticamente negro.

El color va asociado al aspecto, que debe ser claro, brillante y transparente. Un cambio en el color, aumentando en la escala ASTM, significa que un producto se está envejeciendo, formando gomas o lacas como en el caso de las motonaftas, pero que se mantienen en gran parte en suspensión dando aspecto de carbonilla, taponando filtros. Un envejecimiento prematuro indica la presencia de productos de "cracking" en la formulación. El envejecimiento y las posibilidades de mezcla con productos de craqueo de los gas oil, se pueden estudiar aplicando las técnicas del *período de inducción* visto en las motonaftas.

La *destilación* muestra una curva amplia que va desde unos 175 °C hasta unos 380 °C, mayores temperaturas finales de destilación, ya sea del 90% o punto final, puede perjudicar en cuanto a la vaporización en la cámara de combustión, causando dilución del aceite del cárter y presencia de hidrocarburos sin quemar en el escape (humos).

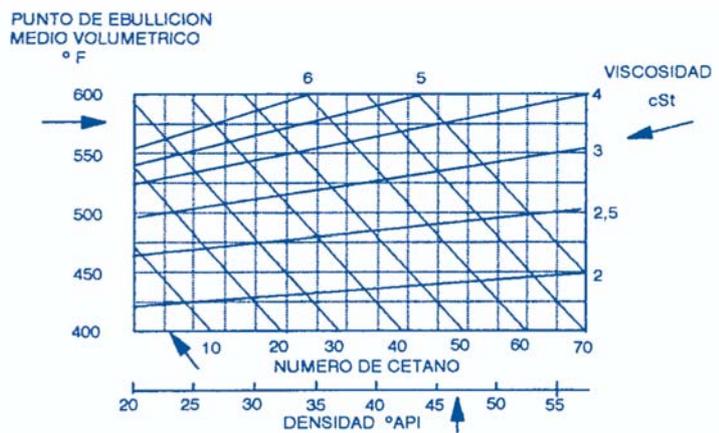
Las primeras fracciones de la curva de destilación están vinculadas al arranque en frío, aunque en los modernos motores la tecnología ha superado antiguos problemas de arranque.

La destilación tiene alguna incidencia en los motores rápidos, sobre todo en los finales de la curva y muy poca en los medios y lentos que pueden soportar apartamientos de las especificaciones.

El *punto de inflamación*, por el método ASTM D-93, también conocido como "*Pensky - Martens*", se practica en un vaso cerrado como se observa en la Ficha Técnica N° 3, introduciendo un punto de llama cada 30 segundos hasta que se produce la deflagración, en ese momento se toma la temperatura del líquido bajo ensayo.

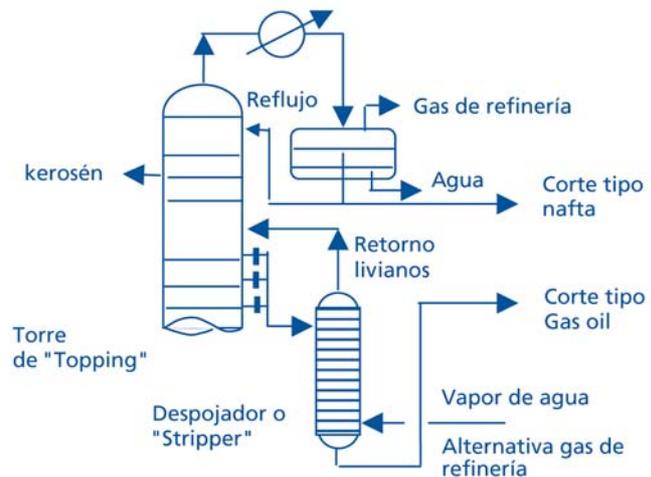
El significado del punto de inflamación es "la temperatura a la cual el vapor que se desprende inflamará en presencia de llama bajo las condiciones del ensayo". No es necesario que la combustión se mantenga, es suficiente que se vea la deflagración. Si se continúa calentando se llegara a un punto que los vapores producidos alcanzarán a mantener la llama, a esa temperatura se la denomina *punto de combustión*.

**Fig. 49- Correlaciones para combustibles Diesel**



Tanto el punto de inflamación como el de combustión son especificaciones que hacen a la seguridad de manejo de los combustibles. Durante la refinación se corrige el punto de inflamación a la salida de la torre de Topping en los denominados despojadores o "stripper", que despojan al corte de hidrocarburos livianos, propios de materiales platos arriba en la torre (querosenos o naftas), por arrastre con vapor (Fig. 50)

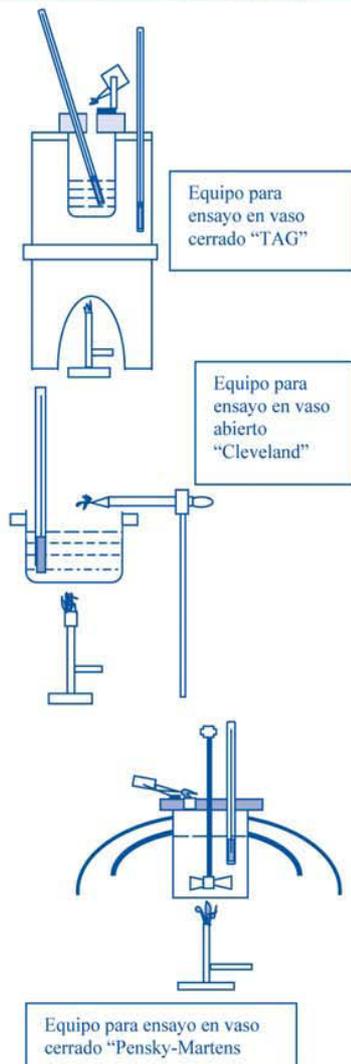
**Fig. 50- Despojador o "stripper" de cortes tipo gas oil**



## FICHA TECNICA N° 3

**Métodos de ensayo para petróleo y sus productos.****DETERMINACION:** Punto de Inflamación

**MÉTODOS:** ASTM D 56/97a, Ensayo en vaso cerrado "Tag"  
 ASTM D 92/97 Ensayo en vaso abierto "Cleveland"  
 ASTM D 93/97 Ensayo en vaso cerrado "Pensky – Martens"  
 ASTM D 3828/97 Ensayo en vaso cerrado en pequeña escala.

**REFERENCIA:** ASTM (9.28)

**Definición:** El **punto de inflamación** es la menor temperatura corregida a 760 mmHg, a la cual la aplicación de una fuente de llama, causa la ignición de los vapores de la muestra, **bajo las condiciones del ensayo.**

**Significado y uso:** El PI es una medida de la tendencia de un producto a formar una mezcla inflamable con el aire, bajo condiciones controladas de laboratorio. Se usa como especificación *en regulaciones de seguridad*, cuando se describen las propiedades de un material, lo cual no significa que represente por sí el factor de riesgo de fuego. El resultado del ensayo debe ser usado como *un factor en el riesgo*. El PI indica la presencia de material volátil inflamable en una muestra.

**Campos de aplicación:**

Propiedad de la muestra	Tag D 56	Clev. D 92	PM D 93
Visc. 25 °C	<9,5	-	-
Visc. 40 °C	<5,5	-	>5,5
P. Infla.°C	<93	79 – 400	40 – 360
Aspecto*	1	2	3
Ejemplos	Kerosén JP	Lubric. Varios	G Oil F Oil Lubric.

\*Aspecto 1: La muestra no debe tener sólidos en suspensión, ni tendencia a formar un film sobre la superficie durante el ensayo.

\*Aspecto 2: Para todos los productos de petróleo de alto PI.

\*Aspecto 3: Aplicable a muestras con sólidos en suspensión y tendencia a formar film en la superficie durante el ensayo (permite la agitación de la muestra).

**Discusión:** Se considera PI cuando al acercar la llama, esta se propaga por sí misma a toda la superficie del líquido, se produce una deflagración instantánea. En todos los casos se trata de una propiedad dinámica, los vapores no están en equilibrio con el líquido.

**Punto de Combustión:** En el caso del ensayo en vaso abierto, Cleveland, se puede determinar el PC, "la menor temperatura corregida a 760 mm Hg a la cual la aplicación de una fuente de llama causa la ignición de la muestra, la que se mantiene encendida por lo menos 5 seg."

**Precisión:** Repetibilidad y reproducibilidad. Repetibilidad: mismo laboratorio, mismo operador, mismo aparato. Reproducibilidad: Distintos laboratorios y operadores. Los valores dados en la tabla siguiente no deben ser excedidos en más de 1 caso en 20. La Precisión es del 95%.

Método ASTM	PI obtenido, °C	Repetibilidad, °C	Reproducibilidad °C
D 56	<60	1,2	4,3
	>60	1,6	5,8
D 92	PI	8,0	18,0
	PC	8,0	14,0
D 93	X	X . 0,035	X . 0,078

**Observaciones:** El Método D 92 puede ser especificado, ocasionalmente, para el *punto de combustión* del Fuel oil. Si se sospecha que una muestra puede tener livianos, que escapen a la detección método D 92, se debe aplicar el D 93.

El *punto de obstrucción filtro frío*(POFF), es un método IP, "Institute of Petroleum", del Reino Unido y responde al número IP - 30. Con un aparato como el de la Fig.51, se simula el comportamiento real del combustible en un automóvil en condiciones invernales, determinándose en realidad la tendencia a formar cristales de parafina sólida que tapen los filtro. No debemos olvidar que estamos, dado el corte del gasoil, en una zona de hidrocarburos de alto peso molecular, de cadenas carbonadas largas, que si son parafínicos pueden ser sólidos a temperaturas cercanas al 0°C.

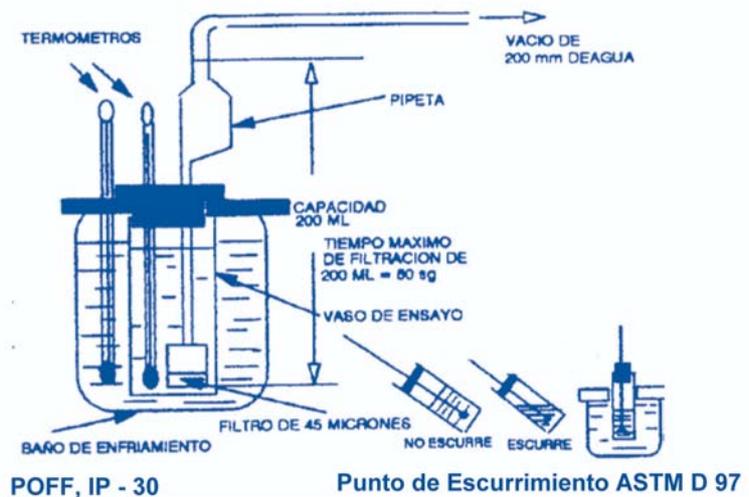
La temperatura POFF define la menor temperatura a la cual un filtro de 45 micrones de poro se obstruye de tal forma que impide el paso del combustible en un volumen y tiempo dado por el método. La obstrucción es debida a los cristales de parafina, el valor esta comprendido entre los de las determinaciones de Puntos de Enturbiamiento y Ecurrimiento.

El *punto de escurrimiento*, corresponde a la menor temperatura a la cual el combustible fluye luego de ser enfriado y ensayado en las condiciones del método, Fig. 51. En realidad se ha determinado la temperatura a la cual han solidificado suficientes hidrocarburos como para impedir la fluidez del conjunto.

Previo al punto de escurrimiento (en realidad punto donde deja de escurrir), aparece el punto de enturbiamiento, ASTM D 2500, donde se han formado cristales de parafina, pero no en suficiente cantidad como para dificultar la fluidez del conjunto, pero sí para enturbiarlo y, *posiblemente* obturar los filtros.

Los ensayos anteriores deben vincularse con las temperaturas ambientes en los lugares de uso de los combustibles. La posibilidad de ampliar el rango de destilación de los cortes, de forma de obtener mayores cantidades de producto a expensas de hidrocarburos mas pesados, hace a la economía de la refinación. Supongamos haber determinado que una zona tiene en invierno un 90% de posibilidades de llegar a los -5 °C, si especificáramos para un gasoil para esa zona -5 °C de Punto de Ecurrimiento, resultaría que a, estimemos -1, se llegaría al punto de turbidez, pudiendo taponarse los filtros antes de llegar a -5°C. En la zona imaginada -1 sería seguramente una temperatura muy posible y por lo tanto nuestro gasoil les traería seguramente problemas a los clientes. Resulta de lo indicado que el Punto de Ecurrimiento resulta "optimista" como especificación.

**Fig. 50- Equipos para Punto de Obstrucción de Filtro Frío y Punto de Ecurrimiento**



Si en la zona del ejemplo anterior especificáramos -5°C de *Punto de Enturbiamiento*, podría darse el caso que llegada esa temperatura no se produzca taponamiento de filtros, cosa que podría ocurrir a -7 ó -8 °C, temperaturas que en la zona ocurrirían, digamos, con una posibilidad menor del 10 %. En este caso estamos dando al mercado más calidad que la necesaria, a costa de obtener menor cantidad del producto valioso.

Los inconvenientes mencionados en la aplicación de los puntos de escurrimiento y enturbiamiento, llevaron al estudio y aplicación del método POFF que, como se ha dicho, toma valores intermedios más realistas para una especificación de gas oil. En la tabla 19 se muestran los grados de "Diesel Fuel Oil" que recomienda el ASTM(D-975). En lo referente al *punto de enturbiamiento* dice que no es realista especificar una baja temperatura para todos los ambientes. En el mismo *método* dan las temperaturas más probables de cada zona de EEUU, con el denominado "tenth percentile"(percentil décimo), que se define como "la menor temperatura que no-se da menos de un 10% del tiempo".

Los *sedimentos por extracción y agua y sedimentos*, se diferencian en que los primeros determinan los sedimentos insolubles en solventes orgánicos calientes (benceno) y representan las partículas extrañas al petróleo provenientes del yacimiento o incorporadas durante el transporte y el almacenaje. En cambio el segundo ensayo determina el total de material separable por centrifugado(ASTM D 1796), que incluye los solubles en benceno, el agua y partículas extrañas de cualquier naturaleza.

Los sedimentos conducen al taponamiento de filtros, al desgaste del sistema de inyección y a la tendencia a la corrosión. Los grandes motores industriales tienen instaladas centrifugas que les permiten utilizar combustibles de menor calidad. Los valores de esta determinación tienden a crecer utilizando no destilados para las mezclas de los grandes motores estancos, en el caso de los gas oil para motores rápidos, la especificación indica 0,02 %P, como máximo de *sedimentos por extracción*.

La *viscosidad* tiene directa incidencia sobre los sistemas de inyección, fundamentalmente sobre la bomba inyectora. Una baja viscosidad reduce la cualidad asociada a la lubricación que el combustible debe aportar al sistema de inyección, causando desgaste prematuro y pérdidas en la bomba e inyector, que se irán agravando con el tiempo. Si la viscosidad fuera más alta que lo especificado, habría excesiva resistencia al accionar de la bomba, posibilidades de rotura de filtros por alta presión, así como un menor suministro de combustible al motor.

Una viscosidad demasiado elevada afectará la pulverización que logre el sistema de inyección, sobre todo en los motores de automóviles de altas revoluciones, dado que las gotas aumentarán su tamaño y perderán penetración.

En instalaciones estáticas de grandes motores, o donde lo permita el lugar, el problema de una alta viscosidad se supera con instalaciones de purificación por calentamiento, centrifugado y filtrado del combustible, llevándolo a la mejor temperatura de trabajo. Estos tratamientos, como ya se mencionó, permiten el uso de combustibles de menor calidad y menor precio, colaborando a la economía del proceso para el cual se los destina.

En la Ficha Técnica N° 2 se introduce el concepto de viscosidad, según el análisis del tema de Newton. En términos simples la viscosidad es una medida de la fricción interna de los líquidos, manifestada por la resistencia a fluir, imaginariamente, como si lo hicieran capa sobre capa.

La tendencia actual es al uso de la *viscosidad cinemática*, que se define como la viscosidad absoluta dividida la densidad del producto a la misma temperatura.

Retomando la influencia de la viscosidad en los combustibles diesel se puede decir que, si es alta, dificulta la sedimentación de las partículas extrañas, que se mantienen en suspensión aumentando los problemas de desgaste.

Las *cenizas*(ASTM D – 482) formadas por el material en ensayo, pueden deber su presencia a dos causas; sólidos abrasivos y organometálicos solubles en el hidrocarburo. Los sólidos abrasivos contribuyen al desgaste del inyector, bomba de combustible, pistones y aros. Los organometálicos solubles principalmente afectan por los depósitos que pueden formar en la cámara de combustión.

TABLA 19 Detalle de especificaciones para "Diesel Fuel Oil" ASTM D 975

Propiedad		Método ASTM D	GRADOS				N° 4 D
			N° 1 D Bajo S	N° 2 D Bajo S	N° 1 D	N° 2 D	
Punto de Infla. °C	mín.	93	38	52	38	52	55
Agua y sediment. %V	máx.	2709 1796	0,05 -	0,05 -	0,05 -	0,05 -	- 0,05
T° Destil. °C del 90 %v	mín.	86	-	282	-	282	-
	máx.	-	288	338	288	388	-
Visc. Cinem. CSt a 40°C	mín.	445	1,3	1,9	1,3	1,9	
	máx.	-	2,4	4,1	2,4	4,1	
Cinezas %p	máx.	482	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1
Azufre %p	máx.	2622*	0,05	0,05	-	-	-
		129*	-	-	0,5	0,5	2,0
Corros. Lamina Cu, 3h/50°C		130	N° 3	N° 3	N° 3	N° 3	-
N° de Cetano	mín.	613**	40	40	40	40	30
Una de estas propiedades debe satisfacerse:							
Indice de Cetano	mín.	976	40	40	-	-	-
Aromaticidad %v	máx.	1319	35	35	-	-	-
Punto enturbiam. °C	máx	.2500	1	1	1	1	1
C.R. Ramsbotton, sobre el 10% Res. Dest. %p	máx.	524	0,15	0,35	0,15	0,35	-

**Observaciones:**

1 Se determina en cada zona de acuerdo a las temperaturas mínimas probables.

\* La determinación de azufre por el método D 129, se practica quemando la muestra( 0,5 – 0,8 gr) en una bomba similar a las calorimétricas, con presión de oxígeno. Es aplicable para productos con al menos 0,1% de azufre. El ASTM D 2622 es un ensayo de Espectrometría Fluorescente de dispersión de Rayos – X, para la determinación de pequeñas concentraciones de azufre, pudiendo detectar hasta el orden de 0,0003 %p.

\*\* Si no esta disponible el ASTM D 613(determinación hecha en motor), se puede usar el ASTM D 4737, "Indice de Cetano Calculado por Ecuación de Cuatro Variables" como aproximación.

El Grado de bajo azufre N° 1, corresponde a un combustible entre el kerosén y los destilados medios, usándose para motores de alta velocidad, que cambian frecuentemente la carga y las revoluciones y requieren bajo azufre. Compuesto por productos de destilación directa e hidrogenados.

El Grado bajo azufre N° 2, es un combustible similar al gasoil argentino en destilación, pero con bajo azufre. Se usa para vehículos de relativa alta velocidad y que cambian con relativa frecuencia la carga y las revoluciones. Compuesto por productos de destilación directa e hidrogenados.

Actualmente en el mercado nacional se ofrece gas oil hidrogenado que debe cumplir con el requerimiento de bajo azufre, pudiendo estar aditivado con elevadores de N° de Cetano y otros aditivos mejoradores.

Los Grados N° 1 y 2 D, comunes, pueden contener productos de craqueo en su composición, aproximándose a ellos el Diesel oil argentino.

**5.2.3. PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS COMBUSTIBLES DIESEL**

Tomados de la Tabla 18, los ensayos que de alguna manera establecen condiciones a las calidades químicas de los combustibles diesel resultan:

CONTENIDO DE AZUFRE	ASTM	D 129
CARBON CONRADSON	ASTM	D 189
CARBON RAMSBOTTON	ASTM	D 524

CORROSION	ASTM	D 130
INDICE DE CETANO	ASTM	D 976
NUMERO DE CETANO	ASTM	D 613
PODER CALORÍFICO	ASTM	D 240

La determinación del *contenido de azufre* en productos mas pesados que la nafta y hasta unos 400°C, se practican por el Método ASTM D 129, quemando el combustible en bombas con oxígeno a presión en medio ácido sulfúrico, para transformar en sulfato y valorar como tal. Como se muestra en las observaciones de la Tabla 19, cuando se trata de combustibles Diesel de bajo azufre, se utiliza el método D 2622.

El contenido de azufre de las fracciones tipo gasoil es una función directa de la calidad del crudo del cual provienen. Como en el caso de combustible para motores rápidos estos no contienen productos de craqueo, no sufren reacciones químicas desulfurizantes. En la destilación directa del petróleo por "topping", como regla general, el 60% del azufre de crudo se queda en el gasoil. El gas oil de bajo contenido de azufre se prepara por procesos de hidrogenación, que puede ser aplicado en forma directa a los cortes de destilaciones conservativa, o en procesos de *reconstrucción de parafinas* de no saturados provenientes de "cracking".

La ASTM en la norma D 975 recomienda para motores *relativamente rápidos* e industriales medios altos, 0,5 %p máx. de azufre, mientras que para *motores lentos y medios bajos* 2,0%. Como puede observarse en la Tabla 18 para los combustibles nacionales se especifica menos azufre, hecho que se mencionó en otro lado, se debe a la calidad de nuestros petróleos. Los gas oil promocionados como especiales o ultra, deben cumplir con un contenido de azufre máximo de 0,05%p, semejante a los *Nº 1 ó 2 bajo azufre* del ASTM.

Los modernos lubricantes permiten disminuir el riesgo de corrosión por trabajar en los motores con más azufre que el especificado, ya que tienen una reserva alcalina en el denominado TBN, "Total Base Number", aunque no modifican la acción contaminante del ambiente de los compuestos de la combustión del azufre.

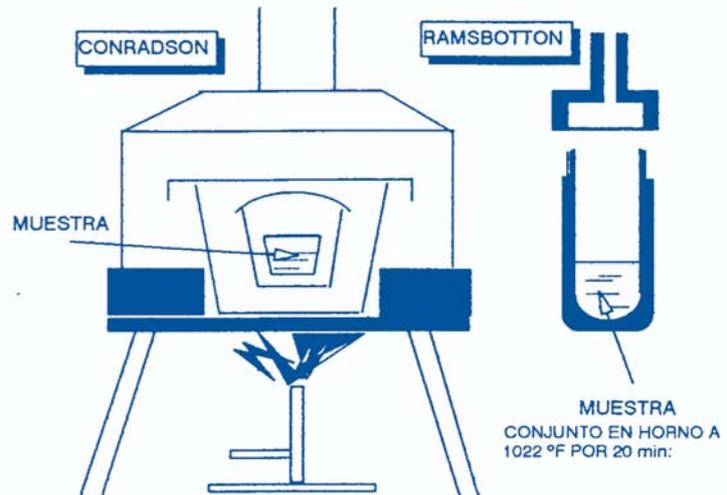
Los principales agentes agresivos que se forman en la combustión son el anhídrido sulfuroso y el sulfúrico, que se mantienen gaseosos hasta que se enfrían y condensan los ácidos correspondientes. Por lo mencionado el momento más peligroso para la corrosión es durante las paradas del motor.

Los ensayos de *carbón residual* ya sea CONRADSON o RAMSBOTTON, determinan la cantidad de depósitos carbonosos, que son de la misma clase que los coques clásicos, que potencialmente pueden dejar las "colas" de los combustibles una vez vaporizado el 90 % de los mismos. En realidad lo que los métodos determinan es una tendencia, si bien como en otros casos de la industria del petróleo este método se aplica desde los años 20 y por lo tanto alguna experiencia ha hecho. Los hidrocarburos que forman los residuos, son los más pesados y una vez producida la inyección puede ocurrir que vaporizada gran parte del combustible, la última fracción (el método estima el 10 %) llegue como líquido a golpear las paredes de la cámara, donde se encuentra con metal caliente que favorece la carbonización. La tendencia a formar carbón también se puede manifestar en las boquillas de los inyectores.

Los métodos en sí son muy similares, primero se destila en un aparato ASTM hasta el 90 % y el resto se lo coloca en equipos como los de la Fig 52, donde la muestra es calentada y quemada en un defecto de oxígeno controlado por la forma propia de los aparatos.

La *corrosión* tiene las mismas connotaciones que en el caso de la nafta, practicándose con el mismo equipamiento.

**Fig. 52- Determinación de Carbón Residual**



El *número de cetano*, que se determina en motor de banco tal como el número de octano, y el índice de cetano, que es calculado sobre la base de la temperatura del 50 % de destilado y la densidad del producto, son las propiedades más significativas desde el punto de vista de la combustión, en especial de la calidad de ignición, de un combustible diesel.

El *número de cetano* representa una escala arbitraria, que se determina por comparación del comportamiento del combustible en ensayo en motor de banco, con patrones de hidrocarburos puros, a los que se les asignan un Número de Cetano propio. El motor de ensayo es un Diesel estándar, monocilíndrico, en ciclo de cuatro tiempos, con compresión variable e inyección indirecta. Como combustibles de referencia se utilizan el hexadecano o n-cetano, comúnmente llamado *cetano* el alfa metil naftaleno, con *números de cetano* asignado 100 y 0 respectivamente. En una rápida y simple comparación con el Número de Octano (NO) que hemos visto para las motonaftas, podemos decir que es inverso, determinándose la calidad de *detonación* en vez de la *antidetona*ncia.

A partir de 1962 el hidrocarburo de referencia primario alfa metil naftaleno, fue reemplazado por el hepta metil nonano, con N° de cetano 15, por ser más estable al almacenamiento y más asequible. En ese caso el N° de cetano de una mezcla de referencia se calcula:

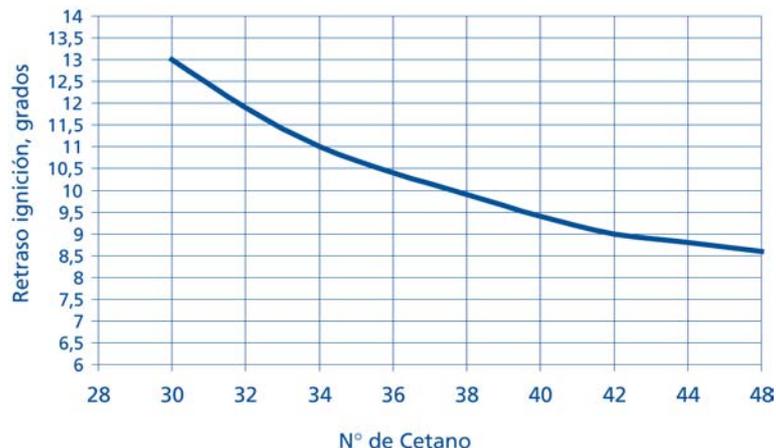
$$\text{Número de Cetano} = \% \text{ n- cetano} + 0,15 (\% \text{ hepta metil nonano}).$$

El motor Diesel CFR para la determinación de Número de Cetano (NC) tiene cámara de compresión variable, trabajando a 900 rpm impulsado por un motor eléctrico sincrónico. El sistema permite ajustar el comienzo de la inyección, que se fija a los 300 – 306 ° en el tiempo de compresión. El aumento de presión indica el momento en que se produce la ignición y es registrado por un "Ignition Delay Meter" (medidor de atraso en la ignición). Variando la relación de compresión se busca obtener un "tiempo de retraso fijado" para la muestra problema y el mismo valor para patrones preparados con los hidrocarburos de referencia, de tal forma que permitan calcular por interpolación el NC desconocido.

La relación aproximada entre los grados de retraso de la ignición y los números de cetano se muestran en la Fig. 53, construida por el ASTM para determinar la sensibilidad del método con mezclas conocidas.

Como se observa en la Fig. 53, a mayor número de cetano menor retraso de la ignición, el combustible es más detonante.

**Fig. 53- Retraso de la ignición  
Vs N° de cetano**



El NC está relacionado con la estructura química del combustible, pudiendo decirse que los hidrocarburos parafínicos tienen alto NC y los aromáticos bajo. En la Tabla 20 se dan NC de hidrocarburos puros, donde puede observarse que olefinas y nafténicos tienen NC intermedios.

La Tabla 20 nos indica que a medida que aumenta el peso molecular de las parafinas normales, aumenta el NC, pero debemos considerar que también aumenta el punto de congelación, que para el cetano es de 18°C.

Un NC alto significa buenas cualidades de ignición del combustible diesel, buen arranque en frío, poco "golpeteo" o dureza de marcha y funcionamiento regular y suave. Una mejor combustión colabora a evitar depósitos de carbón y lacas. No obstante aparecen limitaciones a los altos NC, cuando estos toman valores de 80-90 se informa que disminuye la velocidad de propagación de la llama, el combustible arde lentamente en la postcombustión, no terminando de quemar antes de la apertura de las válvulas de escape.

Los Número de Cetano recomendados en forma general resultan:

MOTORES RAPIDOS	45 - 50 NC
MOTORES MEDIA VELOCIDAD	35 - 45 "
MOTORES LENTOS	25 - 35 "

Números de Cetano mas altos de 60 no resultarían en ventajas apreciables en su uso en los motores, siendo no obstante cortes de ese tipo muy buenos componentes de mezcla, posibilitando inclusive una mayor proporción de componentes de craqueo en el producto final.

En el mercado se ofrecen aditivos mejoradores de la ignición, como, nitratos orgánicos y peróxidos, que en proporciones del orden de 0,5 %, se informa, elevan el NC unos 10 puntos.

**TABLA 20 NUMERO DE CETANO DE HIDROCARBUROS PUROS**

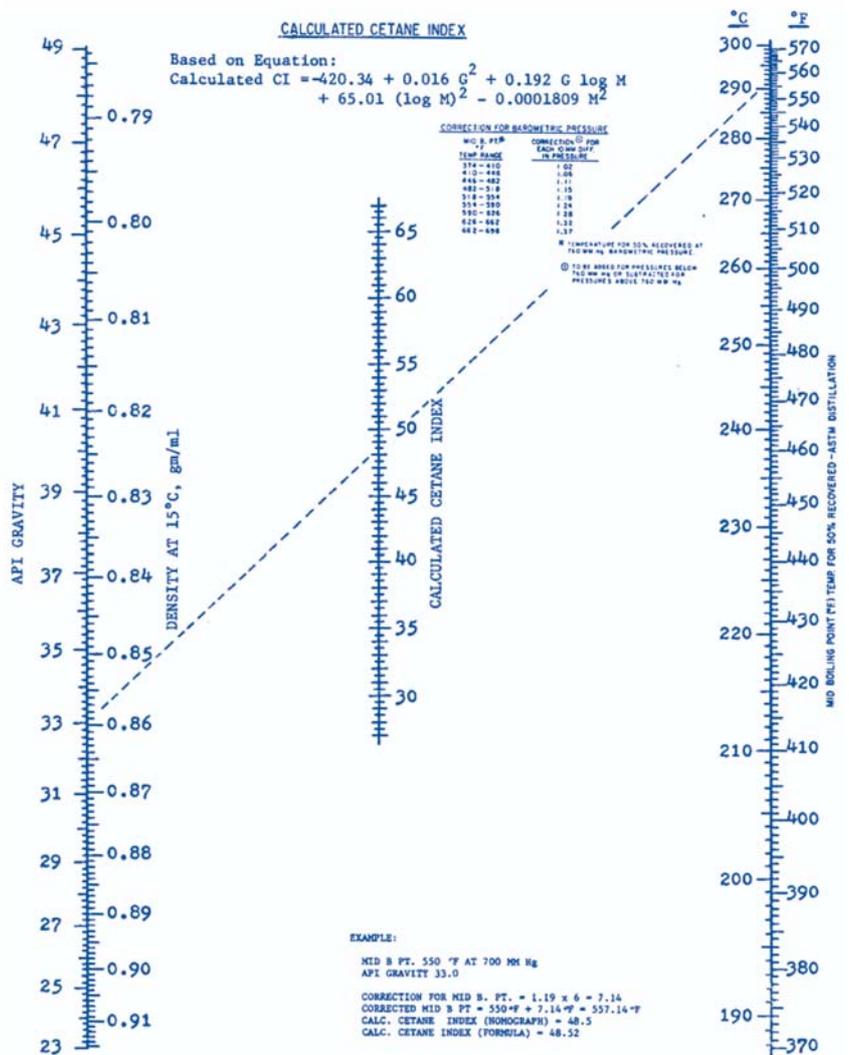
PARAFINAS NORMALES		OLEFINAS	
HEPTANO	56,3	OCTENO 1	40,5
OCTANO	63,8	DECENO 1	60,2
DECANO	76,9	DODECENO 1	71,3
DODECANO	87,6	TETRADECENO 1	82,7
TETRADECANO	96,1	HEXADECENO 1	84,2
HEXADECANO	100	OCTADECENO 1	90,0
NAFTENOS		AROMATICOS	
METILCICLOHEXANO	20	N AMILBENCENO	8
DICICLOHEXIL	47,4	N HEXILBENCENO	26
DECALINA	42,1	N NONILBENCENO	50
		N DIISOPROPILBENCENO	-12

Los mejoradores de combustión en realidad están asociados con el aumento de la velocidad de llama, lo cual permite utilizar productos de más alto NC, o sea disminuir el retraso, sin que los hidrocarburos in quemados perduren hasta que se abra la válvula de escape.

El *índice de cetano*, permite obtener un número, por cálculo simple, que es una aproximación al NC. La ASTM da dos métodos para la determinación; el D-976, de dos variables( *Gravedad API y Temperatura del 50%v de destilación ASTM D-96*), y el D-4737 de cuatro variables( *Densidad y temperaturas del 10, 50 y 90% de destilado en la ASTM D-96*).

El *método de dos variables* se aplica fundamentalmente para gas oil de destilación directa y craqueo catalítico, o mezcla de ambos. No es aplicable si el combustible posee aditivos para mejorar el número de cetano, si se trata de combustible sintético(o de aceites de esquistos bituminosos) o hidrocarburos puros. Tampoco da buenos resultados sobre productos de craqueo pirolítico profundo.

Fig. 54- ASTM D 976



La fórmula que da el método ASTM ha sido transformada en un nomograma, como el mostrado en la Fig. 54, reproducido directamente del ASTM(9.28). Se informan desviaciones entre el *IC calculado por el método de dos variables.* y el NC para cortes cuya volatilidad sea inferior a 260°C.

En el caso del *método de cuatro variables* este se aplica fundamentalmente para gas oil del tipo de los grados N° 1D y 2 D del ASTM, que pueden contener productos de destilación directa o craqueados y mezclas de ambos. Es aplicable a combustibles con más de 382 °C de temperatura del 90% de destilado y para aquellos que contienen productos no-hidrocarburos, derivados de esquistos.

Fig. 55- IC-calculado, Parte 1

Ejemplo:

D 15/15 = 0,870 Kg/l

T50% = 275°C

Parte 1,

Base estimado = 39

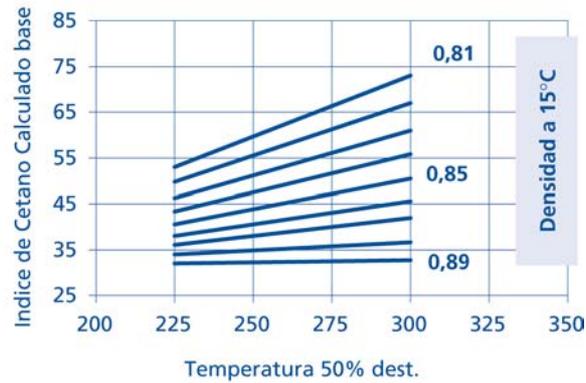


Fig. 56- IC-calculado, Parte 2

Ejemplo:

D 15/15 = 0,870 Kg/l

T90% = 325°C

Parte 2,

corrección = +0,4

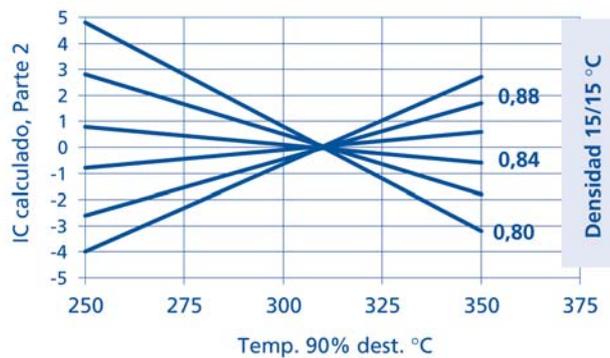


Fig. 57- IC-calculado, Parte 3

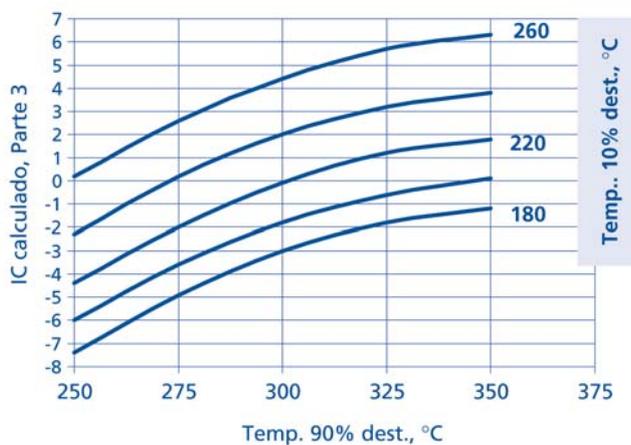
Ejemplo:

T10% = 230°C

T90% = 325°C

Parte 2,

corrección = +2,2

**ICc = 39+0,4+2,2=41,6**

La compleja ecuación de cálculo, se puede reemplazar por tres nomogramas en serie, simplificados en las figuras 55, 56 y 57, donde primero, Fig. 55, se calcula el índice de cetano base y luego se corrige por la temperatura del 90% , Fig 56 y por la del 10%, Fig. 57.

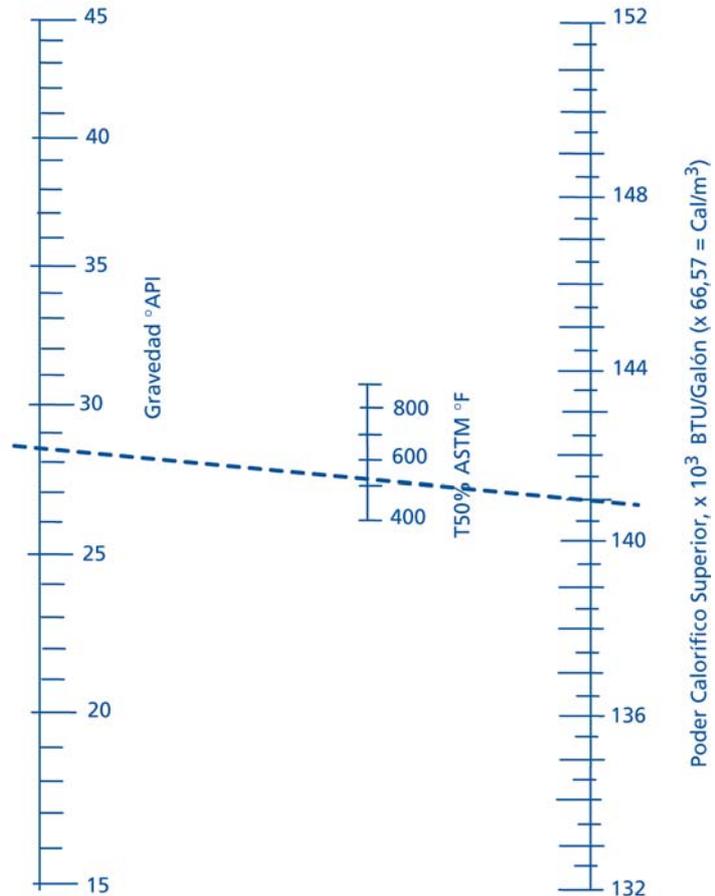
El *poder calorífico* es una medida de la energía disponible en el combustible, tratándose del *poder calorífico superior a volumen constante* el especificado en los combustibles de la Tabla 18, tal como lo determina la bomba calorimétrica.

Las correlaciones basadas en los sistemas multicomponentes, prestan buenas aproximaciones para el cálculo del poder calorífico, mostrándose en la Fig. 88 uno de los gráficos de uso generalizado(9.28).

Si bien no aparece en las especificaciones, salvo la corrosión, la *estabilidad química* es un propiedad que debe considerarse en los gas oil, sobre todo si se conoce, o se sospecha, la presencia de cortes de mezcla procedentes de "cracking" catalítico. Los estudios se pueden hacer, según lo ya mencionado, con métodos que determinan el *período de inducción*, ensayando los distintos inhibidores que se ofrecen en el mercado, en caso de encontrarlo

necesario, aclarándose que el tema suele aparecer más complejo que en las naftas. El tiempo de almacenaje para el gasoil debe procurarse no sea demasiado largo, dado que la acumulación de residuos y agua en los tanques termina afectando el aspecto, muy apreciado por los consumidores y catalizando mayor oxidación. La tendencia actual es a proceder a frecuentes limpiezas en operación de los tanques de las estaciones de servicio, por recirculación de los fondos, que son filtrados y centrifugados, separándose los sedimentos y el agua.

**Fig. 58- Poder calorífico Superior de combustible para motores Diesel**



**5.2.4. COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS**

En alguna circunstancia de la economía global puede resultar de interés el consumo de *alcohol etílico* como combustible. En nuestro país hay suficiente experiencia con la alconafta, habiéndose propuesto en los tiempos de utilización de la misma, la posibilidad de uso de alcohol en el gas oil.

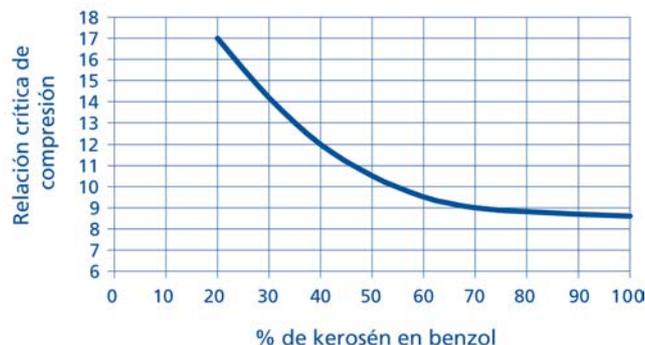
El agregado de alcohol etílico anhidro al gas oil, práctica utilizada y ensayada en EEUU, modifica el Poder Calorífico, o sea la potencia disponible en forma proporcional a la concentración.

Poder Calorífico Superior Alcohol	7060 Cal/Kg
Poder Calorífico Superior Gas oil	10500 "

Por ser el alcohol un producto *antidetona*nte, retrasa la combustión, lo cual produce una pérdida adicional de potencia, y la posibilidad de humos en el escape por hidrocarburos in-quemados. Los ensayos realizados se refieren a tractores, o sea a motores de exigencia media, en los cuales se ha informado el aumento de ruidos y rudeza de marcha.

Si bien no se ha encontrado información sobre la real influencia del etílico en el retraso al encendido, de un trabajo con benceno, también antidetonante, sobre kerosén, en la Fig. 59(9.44) se observa el aumento de la relación crítica de compresión que produce igual retraso, con distintos porcentajes. La relación crítica de compresión es la mínima necesaria para producir la auto combustión.

**Fig. 59- Mezclas de benzol y kerosén**



La forma de incorporar el alcohol se puede clasificar en tres sistemas:

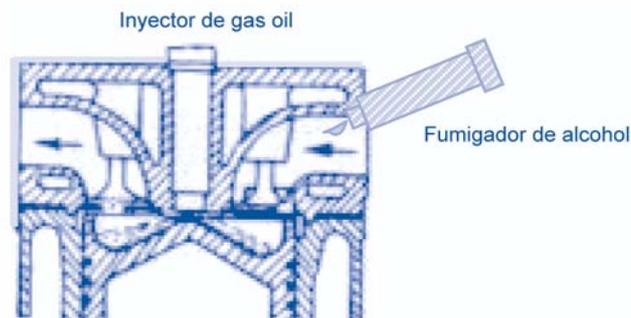
- Sustitución completa.
- Inyección en la admisión de aire.
- Mezcla previa con el gas oil.

La *sustitución completa* requiere un cambio radical en el diseño de las maquinas, inclusive de la lubricación del sistema de inyección. Además sería necesario un total cambio en la comercialización. Estas circunstancias podrían encararse si se tratara de un proyecto con carácter de permanente.

La inyección en la admisión de aire, en el caso de la inyección sólida o directa, se hace con un segundo inyector que *fumigue* el alcohol en el aire en el tiempo de admisión, o sea a baja presión. Al producirse la compresión y comenzar la inyección del gas oil, el alcohol se encontrará en la cámara de combustión(Fig. 60).

La tercer alternativa, *mezcla previa con el gas oil*, tiene como limitante la solubilidad del etílico, que deberá ensayarse en cada caso particular. Se informa de una estabilidad a 0°C de mezclas hasta el 40% de alcohol y en otros casos de 30% si el contenido de agua no supera 0,5%, de todas formas son datos empíricos. En lo que respecta a humos se habla de que recién aparecen en el escape, en ensayos programados, después del 10% de contenido de alcohol.

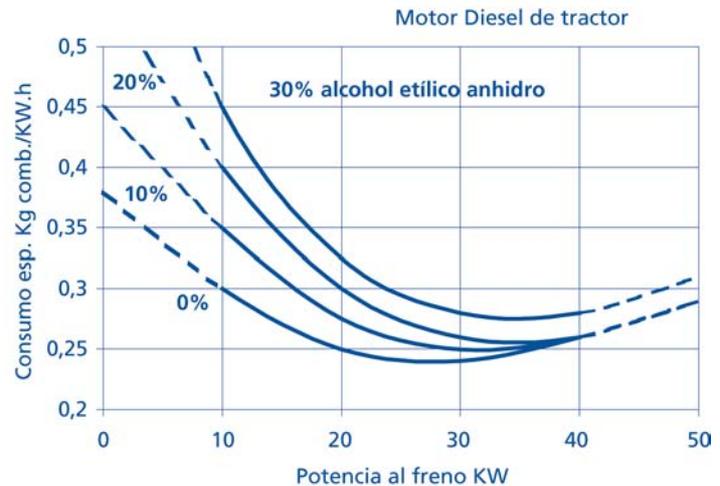
**Fig. 60- Sistema de mezcla de alcohol etílico por Fumigación**



El consumo específico con relación a la potencia al freno se muestra en la Fig. 61, puede observarse como aumenta el consumo con la concentración de alcohol. En otro orden,

para todos los casos, el consumo disminuye con el aumento de la carga, hasta un límite mínimo, donde el suministro de aire pasa a ser crítico frente a los altos flujos de gas oil.

**Fig. 61- Consumo específico Vs Potencia**



Un importante factor a considerar en el caso de estudiar el uso de alcohol en el gas oil es el *Punto de Inflamación*. La logística de distribución hasta el usuario sería similar a la alconafta, llevando el alcohol a las plantas de almacenaje cerca de los centros de consumo. En el caso de la nafta las características de seguridad del producto final de la mezcla no varían con respecto al original, situación que no se da en el gas oil. El etílico baja el punto de inflamación y de combustión, transformando al gas oil en un producto inflamable similar a la nafta, distinto desde el punto de vista de los usos y costumbres de los usuarios.

Un producto mezcla de alcohol y gas oil requeriría una concientización de los potenciales usuarios sobre los riesgos, resultando así mismo recomendable el uso de anilinas colorantes para diferenciarlo del gas oil común. Con respecto al riesgo, la disminución de viscosidad puede acarrear más pérdidas de un producto más inflamable en los sistemas de combustible.

El ciclo Diesel permite emplear una amplia gama de productos derivados del petróleo, tanto como aceites destilados de esquistos bituminosos y similares. Así mismo es posible el uso de aceites vegetales y animales. Los motores lentos son los menos exigentes en cuanto al combustible, soportando tan livianos como los gases y tan pesados como fuel oil de más de 200 SSF a 50°C.

Los derivados de petróleo más livianos y antidetonantes que el gas oil, incluido los gases, generalmente son introducidos por métodos de fumigación, tal como se vio con el alcohol y el benceno. Como se observa en la Fig. 61 las curvas de consumo tienden a igualarse en los altos requerimientos, por lo que resulta una técnica recomendable proceder al reemplazo del combustible primario a medida que aumenta la carga. A alta carga, el aumento de temperatura reinante en la cámara de combustión, iguala la mayoría de las variables que hacen a la velocidad de vaporización y combustión. La temperatura de trabajo se alcanzaría con gas oil común.

Ante la eventualidad de tener que utilizar combustibles del tipo antidetonantes, como nafta o kerosén, en forma directa por los inyectores de gas oil, el retraso a la combustión se puede mejorar por agregado de aceites lubricantes, incluso usados, en el orden del 4 al 10% ó más.

En los grandes motores marinos lentos, con 150 a 400 rpm, generalmente por el costo se utiliza Fuel Oil, un no-destilado. En el caso de combustibles pesados, es fundamental la obtención de una buena pulverización que facilite la combustión completa y el arrastre de las partículas carbonosas que se forman. De todas formas se tendrá un aumento de

mantenimiento, una pérdida de rendimiento y contaminación atmosférica por azufre, metales, hidrocarburos sin quemar y partículas carbonosas emitidas.

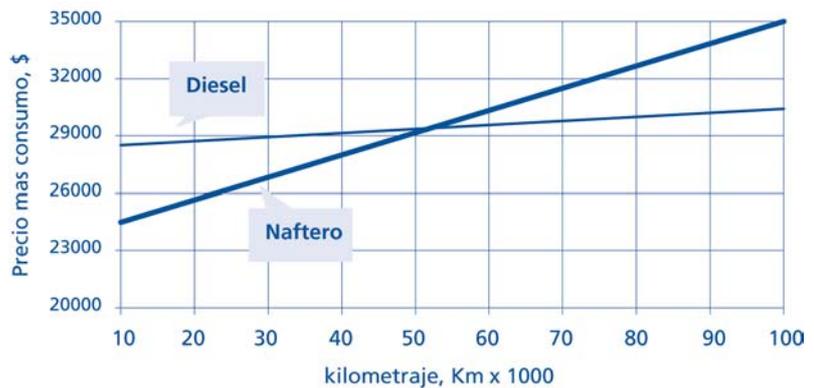
Los aceite vegetales y animales pueden ser usados en mezcla con gas oil o en reemplazo del mismo una vez que las temperaturas de trabajo son alcanzadas. En todos los casos es una técnica recomendable alcanzar dichas temperatura con un producto más apto.

5.2.5.- CONFRONTACION ENTRE NAFTEROS Y GASOLEROS

ALFA ROMEO*	1,8 16v	1,9 JTD
<b>Motor</b>		
Cilindros	4 en línea	4 en línea
Cilindrada cc	1747	1910
Válvulas por cilindro	4	2
Potencia (CV/rpm)	144/6500	105/4000
Par motor (Kgm/rpm)	17,2/3500	26/2000
Combustible	motonafta	Gas oil
Precio del combustible, pesos/l	1,149	0,509
<b>Performances</b>		
Aceleración 0 – 100 Km/h, seg.	9,3	10,5
Velocidad máxima Km/h	203	187
<b>Consumo cada 100 Km</b>		
En ciudad, litros	11,5	7,6
En ruta, litros	6,6	4,7
<b>Autonomía</b>		
En Ciudad, Km	530	806,6
En ruta, Km	924,2	1297,8
Tanque de combustible, litros	61	51
Precio tanque lleno, pesos	70,08	31,05
Precio del auto en U\$\$	24536	28358

\*La Nación 12/05/2000

Rentabilidad naftero Vs gasolero



### 5.3. COMBUSTIBLES DE AVIACION

Las turbinas de gas en la actualidad han tomado un papel muy importante en la propulsión de aviones, relegando a los motores a pistón a pequeñas máquinas civiles o grandes aviones de carga lentos. Por esta razón las aeronautas se fabrican en muy limitada proporción con respecto a los "JET FUEL" o combustibles para turbinas de gas de motores de aviación.

En los motores de aviación tiene prioridad la seguridad sobre otros factores de funcionamiento, pues la falla del motor puede resultar en un accidente de proporciones, muy distinto a la posibilidad del automóvil de, simplemente, "dejarnos en la calle". Como ejemplo digamos que cuando un avión decola, lo hace a máxima potencia, si tiene un motor a pistón este trabajara a mezcla rica, en el límite de la detonación. Si el combustible detonara, le haría perder potencia a la máquina, pudiendo abortar la operación de despegue. Si se tratara de un automóvil, al acelerar, notaríamos en el pié y oíríamos la detonación, aflojando luego la presión en el pedal volveríamos a la normalidad sin mayores problemas.

A la seguridad sigue en importancia el rendimiento esperado del motor, que hace a la autonomía de vuelo sin escalas.

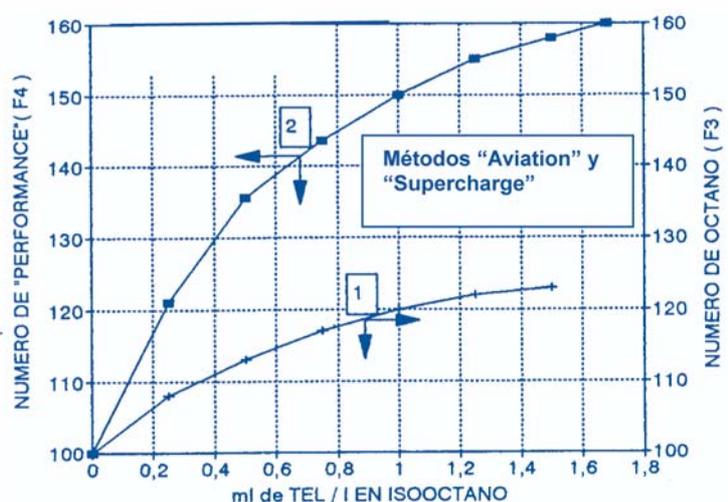
La influencia del combustible es más importante en las aeronautas que en el jet fuel, por lo tanto las especificaciones son más precisas para cada tipo de motor y requerimiento. En lo referente a las turbinas son menos "selectivas", pudiendo funcionar con un solo grado en todos sus diseños.

#### 5.3.1. AERONAUTAS, ESPECIFICACIONES

Los grados de aeronautas más frecuentemente preparados son los 80/87, 100/130 y 115/145, números que se refieren a calidad *octánica* y responden a un uso y costumbre generalizado. El primer grado corresponde a pequeños aviones comerciales o de instrucción, el segundo a los aviones del tipo de los viejos DC-3 aun en uso y el siguiente, en general, tiene solo un uso militar, hoy insignificante por haber "casi" desaparecido el caza con motor Otto.

Los números de octano mayores que 100 se logran comparando contra patrones de isooctano aditivando con TEL, según la Fig. 62. Si bien el motor de banco es básicamente el mismo que para las motonautas, se utilizan distintos accesorios y condiciones operativas durante los ensayos de aeronautas.

Fig. 62- Escalas de N° de octano superiores a 100



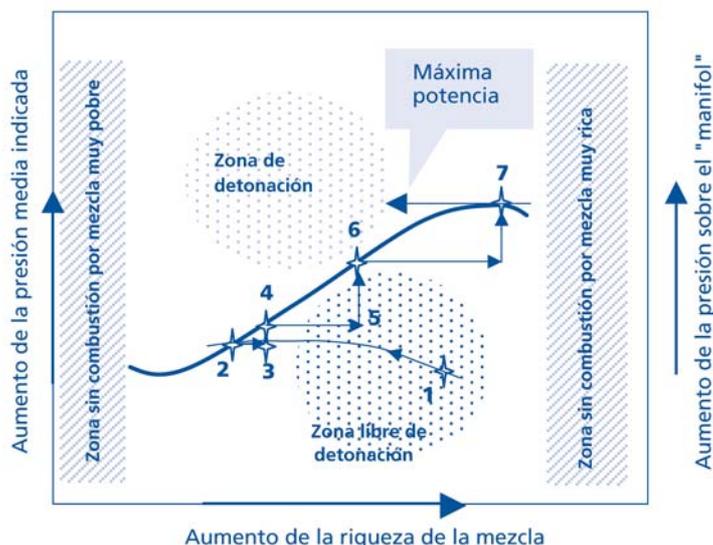
El primer número del grado de las aeronaftas (ejemplo, 115/145), se refiere al Método ASTM D-614, "Aviation Method"(actualmente discontinuado), que mide las características antidetonantes a mezcla pobre de la misma, utilizando como elemento sensible una bujía térmica. La relación aire - combustible se ajusta para producir la máxima temperatura a mezcla pobre, en comparación con las referencias. Esta vinculación con mezcla pobre nos indica que está destinado a caracterizar las posibilidades del combustible en cuanto al rendimiento. El resultado se da como *Número de Octano F3* del combustible, que si fuera mayor de 100 se compararía con patrones según la curva 1 de la Fig. 62.

Los motores a pistón de los grandes aviones o de los antiguos aviones *rápidos* militares denominados de caza, son sobrealimentados, lo que significa que la mezcla aire - combustible es obligada a entrar al cilindro a mayor densidad que la que corresponde a las condiciones atmosféricas normales. Esto se logra con compresores, o sopladores, que pueden ser del tipo de desplazamiento positivo, alternativos o centrífugos o, con turbinas, que toman la potencia disponible en los gases de escape. El rendimiento de los motores denominados "turbo", o sea sobrealimentados con turbina accionada con los gases de escape, es mayor que los que usan compresores, por cuanto estos últimos toman la potencia del motor aumentando el consumo del conjunto.

El segundo número del grado que caracteriza a una aeronafta (115/145), corresponde al método ASTM-D-909, "Supercharge Method"(Fig. 66). La determinación se realiza en motor de banco a mezcla rica, a relación de compresión constante (7:1) y 1800 r.p.m.. Las variables independientes del ensayo son; la presión sobre el "manífol" de alimentación y el rango del flujo de combustible inyectado. La medida, o lectura principal del ensayo es la *Presión Efectiva Media Indicada(PEMI)*, leída en el dinamómetro, en puntos suficientes para definir las curvas de respuestas de la muestra y las referencias. La detección del punto de detonancia es *auditiva*, buscando *la incipiente detonación*, a varias relaciones aire combustible (Fig. 65).

Las variaciones de presión de sobrealimentación son detectadas como potencia por el par motor, que es absorbido por el dinamómetro que mantiene las revoluciones constantes del ensayo. Esta forma de medición, por comparación de la potencia al incipiente golpeteo del combustible y las referencias, ha hecho que se denomine al resultado Número de "Performance"(NP) o número de potencia mecánica. Según un gran número de ensayos se ha determinado que un NP 145, indica que *el combustible ensayado permite a la máquina obtener un 45 % más de potencia que el isoctano puro*.

**Fig. 63- Potencia en función de riqueza de la mezcla y Presión de sobrealimentación**



Con la Fig. 63 se pretende aclarar conceptos en el funcionamiento del método F4. En las condiciones del método, se cumple:

$$\text{PEMI} = \text{Función (Riqueza de la mezcla y Presión sobre el "manifol")}$$

Supongamos colocarnos en el punto 1 de la Fig. 63, con una riqueza de mezcla definida por la calibración del inyector y una presión de aire determinada sobre el "manifol" de admisión, en 1 no notamos detonación. Disminuyendo la riqueza de mezcla a presión de admisión constante, el diagrama PEMI se desplaza hacia el punto 2, donde comienza en este caso la detonación a mezcla pobre. Si ahora se cambia la inyección de combustible, aumentando la relación combustible – aire, digamos hasta el punto 3 y desde ese punto aumentamos ahora la presión de sobrealimentación, hasta la detonación, se fija el punto 4, que si lo sobrepasamos aumenta la condición detonante y disminuye la PEMI. Repitiendo la operación, aumento a otro valor definido la relación combustible aire(5) y sobre esa relación aumento progresivo de la presión de sobrealimentación, logramos el punto 6. Sucesivas determinaciones en una misma operación, define la curva 2, 4, 6, 7...., que representa para cada relación comb/aire, la máxima potencia asequible por aumento de la presión de sobrealimentación, lo que ocurre en el límite de la detonación.

El máximo de la curva lograda, representa la máxima potencia disponible en el combustible en las condiciones del ensayo, que si se compara con los patrones, como en la Fig. 65, nos permite calcular por interpolación el N° de octano sobrealimentado o N° de "performance".

La Fig. 63 permite definir unas zonas importantes del diagrama, como son las áreas donde no habrá combustión, por falta o exceso de combustible. Por otro lado sobre la curva el motor funcionara en condición de detonación incipiente permanente, mientras por debajo lo hará sin detonación. Queda claro que para obtener la máxima potencia de decolaje, se trabaja cerca de la detonación. La Fig. 64 completa las relaciones Potencia, Consumo y rendimiento en ensayo en banco para la sobrealimentación.

El método "Aviation", F3, corresponde a las necesidades de número de octano durante las condiciones de crucero, máxima eficiencia a mezcla pobre, con una exigencia menor de octanaje. El ASTM ha reemplazado el Método F3 por el Motor o F2, luego de un amplio programa de investigación que demostró reflejaba correctamente las propiedades buscadas.

Durante los despegues, o en las variaciones bruscas de velocidad de un avión de caza, el método "Supercharge" fijará las condiciones octánicas, como *Número de "Performance"*, adecuadas para la máxima potencia que en esos casos requerirá el motor.

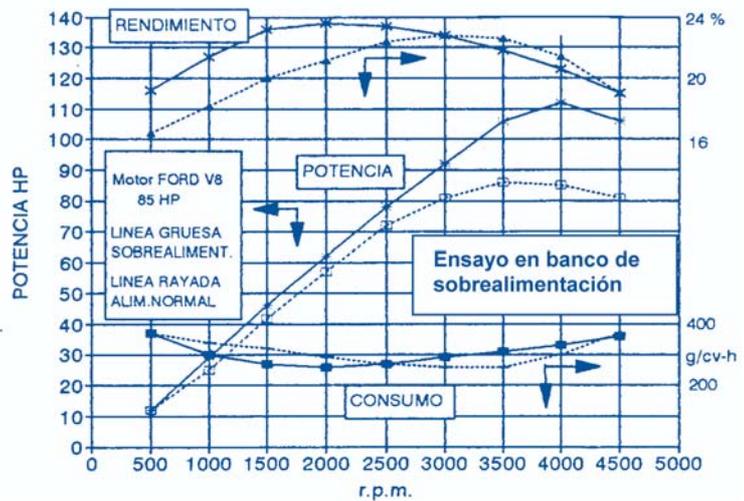
La exigencia de número de octano de las aeronaftas obliga a los refinadores a utilizar componentes de mezcla sintéticos, fundamentalmente de unidades de alquilación y reformados catalíticos. Los hidrocarburos parafínicos conforman un 50 o 60 % de las aeronaftas, predominando los ramificados para dar los NO requeridos, mientras que los alquenos no superan el 5 % dada su inestabilidad química. Los aromáticos generalmente encuentran como límite un 10 %, fundamentalmente para mejorar el funcionamiento a mezcla rica y evitar por exceso problemas de inestabilidad. El NO requerido se logra con FE.

Las determinaciones de Número de Octano y el Número de "Performance" para motonaftas y aeronaftas nos lleva a cuatro métodos para los ensayos en banco de combustibles para motores a pistón de encendido por chispa, los mismos, denominados también F1, F2, F3 y F4, se resumen en la Tabla 22.

El Método "Aviation" o F3, declarado obsoleto por el ASTM, continua siendo ocupado como resultado de especificaciones antiguas de aviones antiguos aun en actividad. La prácticamente desaparición de la necesidad de aeronaftas 115/145 y el reemplazo del F3 por el F2, llevó a ASTM a una nueva "Standard Specification for Aviation Gasolines" con designación D 910 – 97, que especifica aeronaftas para usos civiles.

Los grados no cubiertos por el D – 910 - 97, como los 91/96, 108/135, 115/145, que representan requerimientos de aeronaves de las décadas del 60 y 70 y aun anteriores, aparecen en la versión de 1967 de la norma 910, tanto como en la Especificación Militar MIL - G – 5572F de 1978(EUU).

**Fig. 64- Comparación de potencia, consumo y rendimiento en motor normal y sobrealimentado**



La versión 1999 de las Especificaciones estándar para Aeronaftas del ASTM, define tres grados:

Grado	80
Grado	100
Grado	100LL

Los grados 100 y 100LL tienen idéntico Número de Octano, diferenciándose en el contenido de plomo y como consecuencia en el color. En la Tabla 21 se reproducen las especificaciones ASTM para los tres grados mencionados.

**TABLA 21 Especificaciones de aeronaftas ASTM D 910 – 97**

Propiedad	ASTM D	Grado 80	Grado 100	Grado 100LL
Nº octano F2 "Motor" mezcla pobre mín	2700	80	99,5	99,5
Ensayo "Supercharge" mezcla rica	909			
Nº de octano mín		87	-	-
Nº de "performance" mín			130	130
Contenido de plomo, mil TEL/l gr Pb/l máx	3341 ó 5059	0,13 0,14	0,53 0,56	1 , 0 6 1,12
Color (con anilinas aprobadas)	-	ojo	azul	Verde

Propiedad	Requerimientos para todos los grados ASTM D	Requerimiento
Densidad a 15°C, Kg/l	1298 ó 4052	Informar
Destilación		
Punto inicial de destilación		Informar
10% v de destilado, °C	máx	75
40% v de destilado, °C	mín	75
50% v de destilado, °C	máx	105
90% v de destilado, °C	máx	135
Punto final de destilación, °C	máx	170
Suma del 10% +50% dest., °C	mín	135
Recuperado %v	mín	97
Residuo, %v	máx	1,5
Pérdidas, % v	máx	1,5

Presión de vapor a 38°C, kPa	mín	323 ó 5190 ó	38
	máx	5191	49
Punto de congelamiento, °C	máx	2386-	58
Azufre, % p	máx	1266 ó 2622	0,05
Calor neto de combustión, MJ/Kg*	mín	4529 ó 3338	43,5
Corrosión sobre lamina de Cu, 2h a 100°C,	máx	130	Nº 1
Estabilidad a la oxidación(5 h de envejecimiento)		873	
Gomas potenciales, mg/100ml	máx		6
Plomo precipitado, mg/100ml	máx		3
Reacción al agua		1090	
Cambio de volumen, ml	máx		±2
Conductividad eléctrica, pS/m		2624	450

\*Mega Joule/Kg = 106 Joule/Kg, Joule/Kg x 2,388 10-4 = Cal/Kg

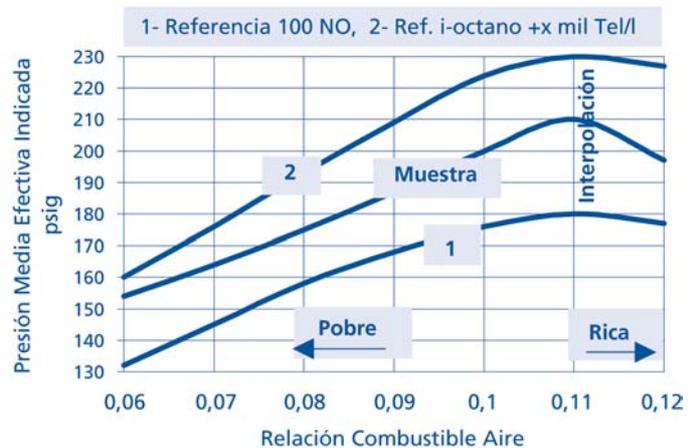
Se observa en la Tabla 21 que el grado 80 corresponde al anterior 80/87 y el 100 y 100LL al 100/130, si bien el primer número no se referiría al F3 sino al F2. El grado 115/145 ya no figura en la ASTM.

Los números de octano en el método "supercharge" (F4), se pueden expresar de dos formas:

Nº de octano ASTM sobrealimentado menores que 100.

Nº de "performance" ASTM sobrealimentado mayores que 100.

Fig. 65- "Nº de performance" ASTM D 909

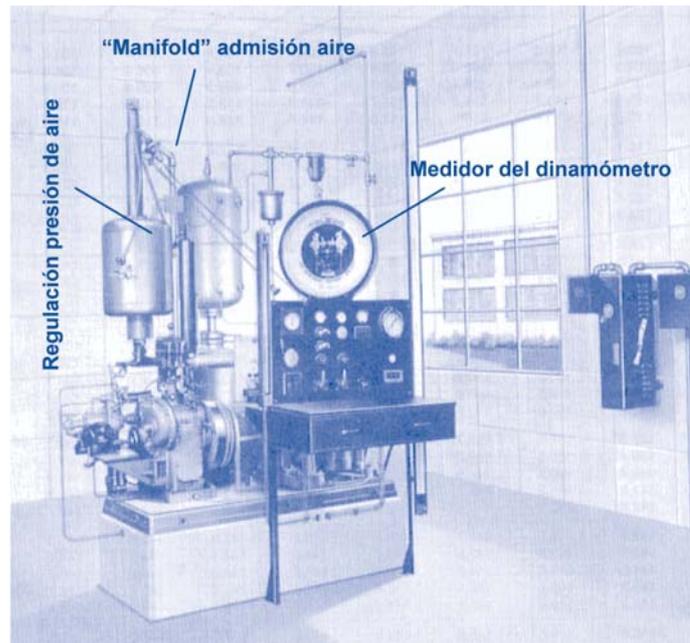


Los resultados informados menores que 100 comparan contra hidrocarburos puros, iso-octano y n-heptano, mientras que los superiores a 100 con iso-octano + TEL (Fig. 62).

TABLA 22 RESUMEN DE CONDICIONES OPERATIVAS DEL MOTOR CFR

METODO	F1 RESEARCH	F2 MOTOR	F3 AVIATION	F4 SUPERCHARGE
rpm DEL MOTOR	600	900	1200	1800
tº MEZCLA °C	-	149	104	-
" " AIRE AD. " " "	VARIAB.	38	52	107
RELAC. COMP.	"	VARIABLE	VARIABLE	7 : 1
AVAN. ENCEND. °	13	"	35	45
DETECTOR	PIEZOELEC.	PIEZOELEC.	TERMICO	ACUSTICO
EXPR. RESULTA. Nº OCTA.	Nº OCTA.	Nº OCTA.	Nº OCTA.	Nº PERFOR.

**Fig. 66- Motor "Supercharge" ASTM D 909**



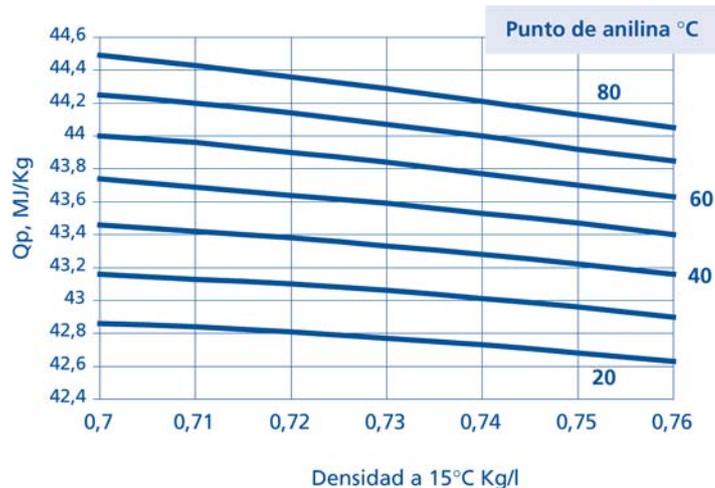
El *poder calorífico superior o calor neto de combustión*, provee una indicación de la energía que se puede obtener de un combustible. El diseño de las aeronaves se realiza sobre la base de una cantidad media de energía como calor, por lo tanto si no se llega a ese mínimo aumentará el consumo y se perderá autonomía de vuelo. La determinación del poder calorífico por bomba calorimétrica resulta en una inversión considerable de tiempo y esfuerzo, no resultando necesaria en la mayoría de los casos por conocerse la composición de las aeronaftas. El método ASTM D 4529 permite una suficiente aproximación con una fórmula que incluye el *punto de anilina* ASTM D 611 (relacionado con el contenido de aromáticos), la densidad y el contenido de azufre. En la Fig. 67, basándose en los datos del ASTM D 4529 se ha construido una gráfica para el cálculo de  $Q_p$ , calor neto de combustión, sin corregir por azufre. El Poder calorífico superior, corregido por el contenido de azufre de la aeronafta resultaría:

$$(Q_p)_{\text{corregido por S}} = Q_p - 0,1163 S$$

Donde:  $S = \%p$  de azufre

El punto de anilina se define como la mínima temperatura de disolución en equilibrio de volúmenes iguales de anilina y la muestra problema. A mayor contenido de aromáticos, mayor solubilidad de la anilina, luego menor temperatura de equilibrio para la solubilidad. La simplicidad de este método no se corresponde con la complejidad de obtener y mantener el reactivo, como con su toxicidad, por lo cual no es aconsejable como rutina.

**Fig. 67- Poder calorífico superior calculado por Tabla 1 ASTM D 4529**



#### 5.4. COMBUSTIBLES PARA TURBINAS DE AVIONES A REACCION

En todos los casos los aviones son impulsados por la masa de gases aceleradas en el sentido contrario al desplazamiento. En las máquinas a hélice es esta la que produce la aceleración del aire, si bien en menor medida colaboran los gases de escape y la succión del aire de combustión. Podemos decir que la hélice acelera el aire ambiente y la combustión los gases que produce el combustible que transporta el propio avión.

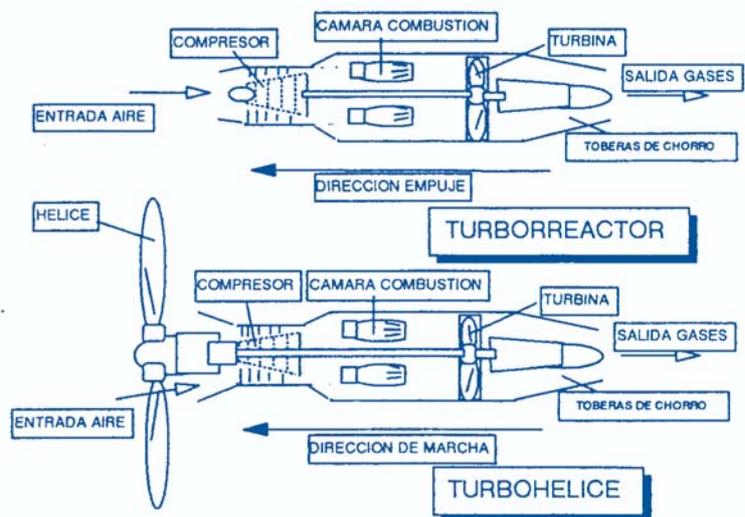
Si el impulso lo produjera la reacción de la combustión de combustible y comburente (oxidante) transportados por la misma máquina voladora, estaríamos en presencia de un cohete. Entre los extremos se encuentran los dos mecanismos más comunes en la aviación moderna, la propulsión a turbo hélice y la propulsión a chorro, también denominadas a motores a *reacción aerotérmicos*.

La propulsión a hélice acelera grandes masas de aire, produciendo gran empuje, que facilita los despegues, pero no permite altas velocidades. En cambio los turbo reactores, aceleran menos aire, proporcionan menos empuje, caracterizándose por menores condiciones de despegue y correlativamente, muy altas velocidades. La combinación de ambos sistemas nos lleva a los turbohélice, donde parte del trabajo que entrega la combustión es utilizada para acelerar los gases y producir empuje por reacción (10-15 %). y parte para mover la hélice. El diseño de estas máquinas hará que estén mas próximas a uno u otro sistema, logrando fuerza a expensas de velocidad, según el uso previsto.

En la Fig. 68 se han esquematizado las plantas propulsoras, turbohélice y turbo reacción. Los procesos de combustión tienen lugar en las *cámaras de combustión*, a las cuales se suministra aire comprimido por el compresor y se inyecta combustible líquido. El encendido primario se realiza por chispa eléctrica. En los *turbohélice* los gases se expanden en la turbina que hace girar el compresor de aire y la hélice, esta última crea el empuje principal. El *turbo reactor* produce una expansión controlada en la turbina del compresor, solo para comprimir el aire necesario y otra en la tobera de reacción que logra el empuje como resultado de la salida de los gases.

En los turbo reactores modernos los gases luego de pasar por la turbina, van a una cámara de postcombustión, donde se quema una parte complementaria de combustible, que aumenta la temperatura y velocidad de entrada a la tobera de reacción, aumentando considerablemente la fuerza de empuje.

**Fig. 68-** Esquema simplificado de plantas de poder de maquinas aéreas a turbo reactores



Los motores de turbina de gas utilizan cortes del tipo "kerosén", siendo las principales características a considerar, *densidad, temperatura de inicio de cristalización, contenido de aromáticos, de azufre y la estabilidad térmica*.

La *densidad* hace al rendimiento, cuanto más alta más peso de combustible se carga por volumen y además tiene mayor poder calorífico. La densidad está limitada por la *temperatura de aparición de cristales* de hidrocarburos, que taponan los sistemas de alimentación de combustible, los cuales dependen del peso molecular en el límite superior de la curva de ebullición del corte. En los vuelos subsónicos la temperatura de los tanques de combustible puede llegar a ser próxima a  $-60^{\circ}\text{C}$ , causando cristalización si el combustible no es apto para esa condición extrema.

Si bien en los tanques la temperatura es muy baja, en el sistema de alimentación de combustible puede llegar a  $250^{\circ}\text{C}$ . Esta alta temperatura puede descomponer aromáticos, resinas o compuestos de azufre. Componentes posibles de estar presentes en cortes de petróleo, formando sedimentos insolubles que taponan los filtros. El combustible realiza la tarea de refrigerar las paletas del compresor, turbina y otras partes del avión, como los bordes de ataque de las alas, por lo cual puede incrementar su temperatura a límites peligrosos para su estabilidad, principalmente en vuelos supersónicos. Para controlar esta propiedad se realiza un ensayo específico denominado "*Erdco Jet Fuel Coker*" o, por su versión moderna, el ASTM D – 3241 - 97, sometiendo al combustible a condiciones térmicas rigurosas.

El contenido de aromáticos se controla para evitar formación de hollín durante la combustión, que puede formar depósitos sobre las paredes de la cámara y elevar peligrosamente su temperatura por mala refrigeración. Además los aromáticos dan llama luminosa, lo que aumenta la radiación y el aumento de la temperatura de las paredes.

Los combustibles para aviones a reacción se denominan JP, de los cuales se fabrica en la actualidad, principalmente, el JP-4 para los vuelos comerciales. El JP-1 fue el primero, cuyo especificación limitaba la cantidad a extraer del petróleo por ser un corte muy estrecho. El JP-5 con mayor densidad que el JP-4, se usa en aviones supersónicos que son más "calientes" y disminuyen las posibilidades de cristalizar el combustible, permitiendo aumentar la potencia y autonomía, críticas en máquinas de guerra. Se ha llegado hasta el JP-8, con una densidad máxima de 0,84 y un punto final en la destilación ASTM de  $330^{\circ}\text{C}$ , que puede observarse supera el corte queroseno. El consumo de combustibles de las turbinas es muy alto, una estimación gruesa habla de un Kg/h/Kg de empuje, al ampliar en la especificación el rango del corte se puede extraer más de cada m<sup>3</sup> de petróleo.

Las *especificaciones* por las que se rigen los contratos de suministro de combustibles para turbinas de aviación pueden tener dos fuentes:

Militares de EEUU, denominación "JP"

MIL - T – 5624L	incluye JP 4 y JP 5
MIL – T – 38219	" JP 7
MIL – T – 83133	" JP 8

Civiles del ASTM, denominación Jet A, Jet A-1, Jet-B

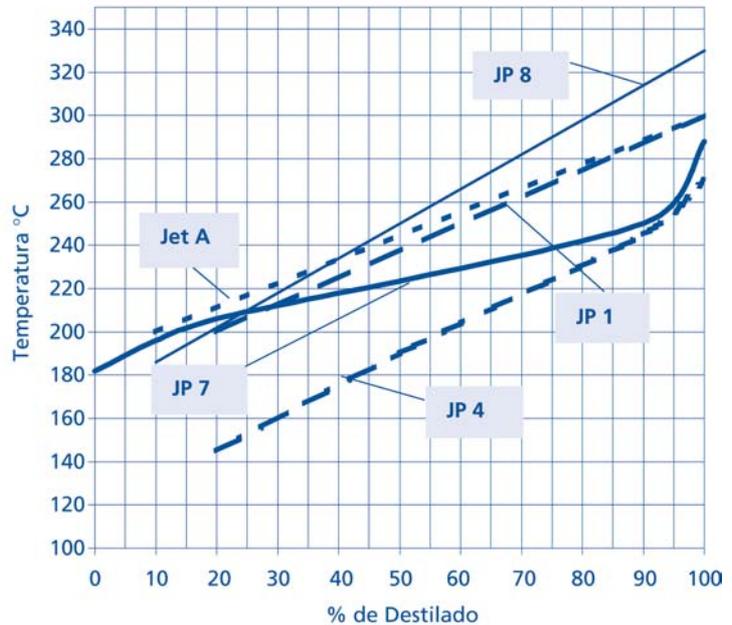
Norma D 1655 – 98a

Con respecto a una equivalencia aproximada se puede decir que el Jet A es un intermedio entre los JP7 y JP 8, mientras que el Jet B, responde al JP 4.

En la Fig. 69 se han representado las características de volatilidad de los más importantes Jet Fuel, habiendo incorporado el histórico JP 1 a modo de comparación.

La Tabla 23 reproduce parte de los requerimientos de la Norma ASTM D – 1655, para los Jet A y B, que serán tomados para aclarar el significado de algunos de los ensayos.

**Fig. 69-** Volatilidad de los Combustibles "JP" y Jet A



**TABLA 23** Requerimientos de combustibles de turbinas de aviación, ASTM D - 1655

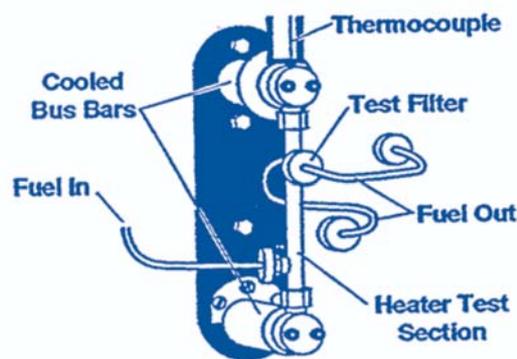
Propiedad		ASTM D	Jet A ó A 1	Jet B
<b>COMPOSICIÓN</b>				
Acidez total mg de HOK/gm	máx	3242	0,1	-
Aromáticos % Volumen	máx	1319	25	25
Azufre total, %p	máx	1266	0,3	0,3
<b>VOLATILIDAD</b>				
		86		
10% de Destilado, °C	máx		205	-
20% de Destilado, °C	máx		-	145
50% de Destilado, °C	máx		-	190
90% de Destilado, °C	máx		-	245
Punto Final, °C	máx		300	-
Densidad a 15°C, Kg/m <sup>3</sup>		1298	775 a 840	751 a 802
Presión de vapor a 38°C, kPa	máx	323	-	21
Punto de congelamiento, °C	máx	2386	-40 Jet A -47 Jet A 1	-50
Poder calorífico superior, MJ/Kg	mín	4529	42,8	42,8
Estabilidad Térmica a 260 °C (ó 245°C)		3241		
Caída de presión del filtro, mm Hg	máx		25	25
Depósitos en el tubo, menos de:			Código 3	Código 3
<b>CONTAMINANTES</b>				
Gomas existentes, mg/100ml	máx	81	7	7

La *estabilidad térmica*, como se mencionó, es una de las propiedades fundamentales de los jet fuel, para determinar la cual el ASTM utiliza como corazón del método la sección de calentamiento mostrada en la Fig. 70.

**Fig. 70- Standard Heater  
Section, Essential to  
All JFTOT Instruments**

ASTM, 1999, 05.02  
Método D 3241 - 97

JFTOT = Jet Fuel Thermal  
Oxidation Tester



La muestra es bombeada saturada con oxígeno a la sección de calentamiento (Heater Test Section) a una presión de 500 psig y un flujo de combustible de unos 3 ml/min. El ensayo dura unas 2 horas, durante las cuales se pasan 450 ml de muestra a la temperatura especificada en los requerimientos (260 ó 245°C). Debiéndose informar la máxima caída de presión en el filtro de 17 (test filter) y el código de color de los depósitos en el tubo del calentador.

El tubo del calentador es de aluminio y se mancha con los depósitos de la oxidación de combustibles. El ASTM adjunta al método el *Código de Colores*, 0, 1, 2, 3, 4, que aumenta a medida que la mancha se ennegrece, con el cual se debe comparar el tubo de aluminio con un sistema especial de luces de contraste.

La formación de cristales por baja temperatura se cubre por el Método ASTM D 2386, *Punto de Congelación de Combustibles para Aviones de Reacción*. El *punto de congelación* se define como la menor temperatura a la cual el remanente de combustible libre de cristales, ve restringido su flujo en los filtros del sistema de combustible del avión. El *punto de congelación* debe ser menor que la temperatura mínima de operación del tanque. La determinación consiste en enfriar con aire o nitrógeno líquido, hasta la aparición de cristales de hidrocarburos en la muestra en ensayo.

La formulación de los "Jet Fuel" se completa con el agregado de aditivos mejoradores de algunas propiedades, los cuales deben estar aprobados por las normas, ASTM, MIL o la "Federal Aviation Administration" en EEUU, en calidad y en cantidad. Para evitar la formación de gomas se agregan antioxidantes, del tipo de los alquil fenoles. Para la corrosión desactivadores de metales, como las diaminas. Los inhibidores de formación de hielo más comunes son los glicoles complejos, que evitan la solidificación de la pequeña cantidades de agua que pueda haber. El peligro de saltos de chispas por la baja conductividad de estos combustibles, que acumulan cargas estáticas, se disminuye con *aditivos antiestáticos*.

Los hidrocarburos y en especial los de cadena lineal, son atacados por hongos y bacterias. Las bacterias son unicelulares que carecen de núcleos, que metabolizan los hidrocarburos para su crecimiento, mantenimiento y regeneración, eliminando anhídrido carbónico y agua. Los hongos, levaduras y mohos, son vegetaloides unicelulares o pluricelulares eucarióticos, o sea con núcleo, La presencia de agua es de fundamental importancia en el ataque por microorganismos, dado que en ese medio las encimas preparan a los hidrocarburos para ser asimilables por la pared de la célula. El azufre es transformado por la acción bacteriana en SH<sub>2</sub>, que por oxidación posterior pasa a SO<sub>3</sub>, transformando el medio en corrosivo.

El crecimiento de colonias de hongos y mohos puede resultar en taponamientos de filtros, mientras que la producción de compuestos de azufre dará corrosión sobre los metales de los aviones.

Los problemas de ataques por microorganismos son minimizados por el agregado de sustancias bactericidas o biocidas al combustible, las que deben ser aprobadas por los organismos de control igual que todo aditivo utilizado.

### Nube de condensación al atravesar la barrera de sonido

(La Nación 24/07/99)



## 6. QUEROSENO Y SOLVENTES INDUSTRIALES

El queroseno o *kerosén*, es un corte entre 150 y 300 °C, de uso principalmente doméstico, utilizado para la producción de luz y calor. Existe una variedad de artefactos hogareños a *kerosén*, como lámparas de iluminación, cocinas, calentadores, estufas y hasta heladeras. La operación de estos artefactos puede ser a vaporización bajo presión o a mecha, lo que obliga al cumplimiento de ciertos ensayos que hacen a la calidad que se ofrece en el mercado.

La composición química queda definida por ensayos indirectos, como el *punto de humeo* o el olor al quemar, que limita el contenido de azufre. Las especificaciones oficiales (Resolución 54/96 Secretaría de Obras y Servicios Públicos) solo reglamentan:

Destilación ASTM D 86		
A 200 °C	% mínimo	20
	Punto Final °C máximo	300
Punto de Inflamación ASTM D 56		
	°C mínimo	38

Los fabricantes están obligados, por el uso al cual se destina el kerosén, a ofrecer al mercado un producto controlado, para lo cual suelen informar los valores típicos de ciertos análisis, como se muestra en la Tabla 24.

**TABLA 24** Análisis Típico de Queroseno

Ensayo	Método ASTM D-	Valor Típico
Azufre %p	1266	0,10
Destilación	86	
1° Gota °C		150
Pto Final °C		300
Rendimiento %v		97
Punto de Inflamación °C	56	38
Densidad a 15 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,801
Punto de Humeo mm	1322	20
Color		Rojo

El cumplimiento de la *primera gota* de los valores típicos y el *diez por ciento de destilado* de la especificación oficial, están vinculados a la vaporización en los equipos a presión; calentadores tipo "Primus" y lámparas tipo "Sol de Noche" o de camisa incandescente, entre otros.

El *color* se logra por el agregado de anilina, teniendo el objetivo de individualizar claramente el contenido de un envase transparente en el hogar. Siempre se identificó como **ROJO** al kerosén, por lo cual cualquier cambio de color debería ser evitado dado el uso y costumbre. Al ojo del ama de casa el solvente es incoloro y el queroseno siempre fue rojo, manipular estas dos sustancias con la posibilidad de confundirse puede ser causal de accidentes.

Con igual sentido de seguridad que el color, se especifica el *punto de inflamación*, mínimo 38 °C, considerando que los recipientes con queroseno se manipulan en las cercanías de los artefactos encendidos, llegándose a *cometer la imprudencia de cargar estufas prendidas*.

Como los quemadores, ya sean a mecha o a presión, descargan los gases generalmente en el interior de las habitaciones donde se cocina o se calefacciona, el contenido de azufre se limita para evitar o disminuir los malos olores. Quedan exceptuados los equipos con tiro al exterior o balanceado, en los cuales la afectación sería la oxidación que causan los compuestos de azufre y la contaminación ambiental.

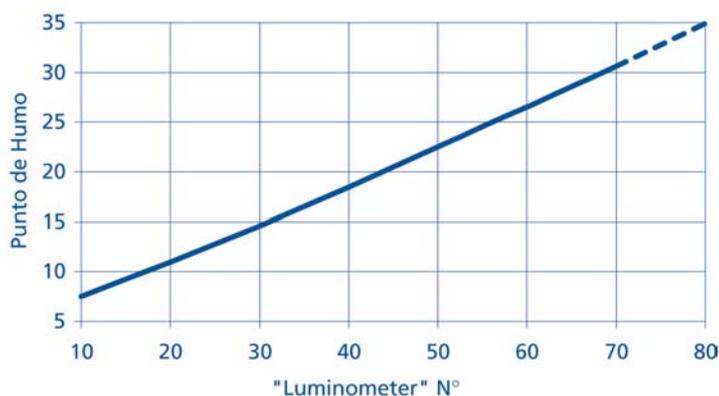
Las cualidades de combustión de los querosenos (método usado también para los aero – querosenos), se miden por el *punto de humeo*. El ensayo consiste en quemar en una lámpara estándar, que permite variar la altura de la mecha, el combustible en ensayo, tomando nota de la altura de mecha que produce humo en ese equipo. La altura de mecha, por ejemplo 20 mm, es una indicación de la tendencia del combustible a difundir humos en la llama.

El *máximo en la destilación ASTM* colabora a mantener bajo los hidrocarburos capaces de producir humo, como a facilitar la vaporización en los equipos de presión. La *densidad* es una función del corte y del petróleo, su aumento disminuye el punto de humo y dificulta la vaporización, en contraposición aumenta el poder calorífico, como en otros casos es una relación de compromiso.

Mantener un producto en el mercado que no produzca humo, olores, que queme por vaporización o por mecha, etc., obliga a usar cortes de destilación directa en la fabricación de kerosén. Si bien no se mencionan en las características vistas, los aromáticos son fundamentales en el cumplimiento de los ensayos, debiéndose mantener por debajo de ciertos valores para que no se produzcan humos (alrededor del 20%).

El punto de humo correlaciona con un ensayo que suele especificarse para los aero – combustibles, el "Luminometer Number" ASTM D 1740, que cubre una medida de las características de transmisión de calor por radiación de la llama del espécimen bajo ensayo.

**Fig. 71- Punto de Humo Vs "Luminometer Number"**



Los productos de la destilación del petróleo con puntos de ebullición entre la nafta y el queroseno, son ampliamente utilizados como *disolventes o solventes industriales*, dado su carácter poco nocivo para la salud, su poder solvente y su bajo precio. Si bien no existe una clasificación sistemática para los solventes y cada empresa productora los ofrece bajo nombres propios, es posible un intento de clasificación, según:

Eteres de petróleo: Con final de destilación menor de 80°C.

"Spirits" o propiamente *solventes*: Con final de destilación menor de 160°C.

"White spirits": Cortes entre unos 150 y 200°C.

Kerosén blanco: Cortes entre unos 160 y 300°C.

La situación legal e impositiva de los solventes industriales corresponde a la Ley 23966, tratada en el Tomo I, donde se define como *solvente* a un producto de petróleo con máximo en la destilación ASTM hasta 150°C y como aguarrás a uno entre 140 – 260°C. Estos productos elaborados y comercializados en una cadena autorizada y controlada de; **compra materia prima, elaboración, distribución y utilización industrial**, se encuentran libres del ITC, *Impuesto a la Transferencia de Combustibles*.

Para la manufactura de los distintos solventes se utilizan naftas y kerosenes, seleccionados de acuerdo a las propiedades a lograr, de destilación directa. Los petróleos parafínicos proveerán productos con bajo contenido de aromáticos, mientras que si interesa aumentar el carácter solvente, los crudos tendientes a las bases nafténicas incorporarán aromáticos al corte.

La operación de destilación fraccionada permite obtener los cortes en el orden de ebullición requerido, estableciéndose como tratamiento más común el hidrogenado, para obtener un producto límpido, sin olor por la eliminación de azufre y disminuido en aromáticos. La extracción de aromáticos, de requerirse, también puede hacerse por tamices moleculares.

Los *éteres de petróleo*, que conforman una familia de productos con final de destilación menor de 80°C, pueden tener dos destinos distintivos; uso alimenticio e industrial en general. El uso alimenticio más común es en la extracción con solventes de aceites comestibles, donde se usa un corte también denominado hexano, por estar estrechamente cercano al punto de ebullición de este último (60 – 71°C). Los solventes para uso alimenticio deben cumplir con la Resolución N° 2012/84, del Código Alimentario Nacional. Un contenido de mínimo de aromáticos (<0,2%v aromáticos totales) es en este caso muy importante, tanto como el olor y el color.

En la industria de los neumáticos de automotores encuentran los éteres de petróleo uno de los destinos generales como solventes, utilizándolo inclusive en los trabajos de limpieza. Estas tareas pueden permitir que los vapores contaminen la atmósfera de trabajo, por lo cual las compañías elaboradoras limitan el contenido de aromáticos al mínimo (1,0 %v máx.).

La industria de fabricación de adhesivos de contacto a base caucho, utiliza los solventes livianos para regular los tiempos de secado de los pegamentos. Cuanto más alta sea la concentración de los hidrocarburos presentes en los éteres en una mezcla con otros solventes, más rápido será el secado del cemento.

Además se deben considerar usos tales como: extracción de esencias, de grasas y aceites comestibles o no, y en la formulación de lacas de secado rápido y de "thinners" de evaporación rápida.

Dentro de los "*Spirits*" o *solventes*, se encuentran productos de ancho rango (40 – 160 °C) muy utilizados en la fabricación de artículos de goma, tales como: globos de juguetes, pelotas, chupetes, guantes, burletes, etc. Se lo utiliza para el mojado de superficies a pegar y para la preparación de los adhesivos de contacto, regulando a un mayor tiempo de secado que los éteres de petróleo, como en las bandas de rodamiento de cubiertas y parches de cámaras en caliente. También es apto para uso general en talleres e industrias, tanto en

limpieza como en desengrasado, y en uso doméstico. Es apreciable su cualidad de permitir un rápido secado de las superficies a limpiar.

Los "spirits" de rango más estrecho (corte 100 - 130 °C) se utilizan en ceras para pisos y pomadas para calzados. Como agente limpiador tiene una velocidad de secado más constante y prolongada, sin aporte de hidrocarburos livianos. Su empleo resulta más seguro que en el caso del solvente de ancho rango, no obstante que su punto de inflamación continua siendo ambiente. Es utilizado fundamentalmente como disolvente, juntamente con el aguarrás o "stoddard" y como componente de "thinners" de evaporación intermedia.

Entre los "White spirits", cortes entre unos 150 y 200°C, se encuentra el denominado solvente "stoddard", corte entre unos 180 y 210 °C, que debe ser elaborado de petróleos parafínicos seleccionados, de bajo azufre y bajo aromáticos, para que cumpla con sus especificaciones. Se lo utiliza principalmente en la *limpieza a seco* en lavaderos y tintorerías y por razones de seguridad, debe tener un punto de inflamación igual o superior a 38 °C.

El denominado aguarrás (145 - 218°C) pertenece también a los "White spirits". Su principal uso es como diluyente de pinturas, para lo cual debe reunir las siguientes características:

No dejar mancha en un papel de filtro luego de evaporarse una gota.

Un alto poder disolvente.

Rápida evaporación al principio, para no permitir que la pintura se corra.

Reducir la viscosidad para una aplicación en películas delgadas y uniformes.

Evaporación final lenta, para evitar el secado de la pintura en el aplicador y permitir pinceladas de recubrimiento uniforme.

En la industria metalúrgica se utiliza el aguarrás como desengrasante, teniendo aplicación como diluyente de ceras y pomadas.

Dentro de la catalogación de *Kerosén blanco*, cortes entre unos 160 y 300°C, se encuentra un producto denominado *Base Insecticida* (200 - 300°C), utilizado principalmente como vehículo en la formulación de insecticidas y herbicidas. Su posible presencia en el hogar obliga a un punto de inflamación superior a 38 °C, siendo elaborado a partir de crudos seleccionados de bajo azufre, para evitar la incorporación de sustancias corrosivas o de mal olor. Como solvente entra en la fórmula de las pinturas, en las que evita se noten las pinceladas y controla la velocidad de secado. Entre otras aplicaciones se pueden mencionar: como vehículo en la formulación de productos veterinarios, desengrasante de piezas metálicas, componente de tintas, diluyente del "Tonner" en determinación de fisuras de piezas metálicas por el método tipo "magna flux", etc.

TABLA 25 Valores típicos solventes industriales de uso general

Propiedad (ASTM)	Eteres de Petróleo. Usos		Spirits o Solventes Rango		White spirits Tipo		Kerosén blanco B. Insec
	Aliment.	Industri.	Ancho	Estrecho	toddadt	Aguarrás	
Densidad(D- 1298)	0,670	0,682	0,700	0,7240	0,785	0,789	0,820
Destilación(D-86)							
P. Inicial °C	64	60	40	100	160	145	-
10%v °C	-	-	60	-	-	-	205
50%v °C	-	-	80	-	-	-	-
90%v °C	-	-	120	-	190	200	-
P. Máx. °C	70	90	140	130	210	218	300
Color Saybolt(D-156)	+30	+30	+25	+25	+25	+25	+20
Corrosión Cu 3h/100°C D-130	1	1	1	1	1	1	1
Ensayo Doctor(D-235)	negativo	negativo	negativo	negativo	negativo	negativo	negativo
AcidezResiduo de la Destilación(D-1093)	neutro	neutro	neutro	neutro	neutro	neutro	neutro
Olor(D-1296)	-	-	Aceptable	-	-	Aceptable	Aceptable
Indice de Refracción a 20 °C(D-1218)	1,375 1,378	- -	- -	- -	- -	- -	- -
Azufre(D-4045), ppm	5	-	-	50			
Azufre(D-1266), %p	-	-	-	-	-	-	0,2
Aromát. Totales, %v	0,2	1	-	-	-	-	22
Plomo, ppm	1	-	-	-	-	-	-
Residuo por Evaporaci. (D-1353)g/100 ml	0,0005	1	-	1	1	-	-
Indice Kauri-butano D-1133	28,5	32	36	35	34	-	45
Punto de Inflamación D-56 °C	-	-	-	-	38	-	38
Acidez Total D-3242 Mg OHK/gr	-	-	-	-	-	-	0,015
Olefinas D-1319 %v	-	-	-	-	-	-	5

El denominado poder de disolución de un solvente esta limitado a una materia en particular, por ejemplo el agua es un solvente del azúcar pero no del carbonato de calcio. Las grasas, aceites, ceras, ya sean animales o vegetales son por lo general solubles en hidrocarburo; el aceite de ricino tiene baja solubilidad y es una excepción. Las resinas, naturales o sintéticas presentan diferentes solubilidades, según su composición química, en *solventes de petróleo*. La solubilidad de las ceras parafínicas aumenta con la temperatura y disminuye con el peso molecular del solvente de petróleo. Los ésteres de la celulosa son insolubles en hidrocarburos y solubles en otros solventes orgánicos como los alcoholes y cetonas.

Una resina que no es soluble en solventes de petróleo, como la goma Kauri(se obtiene de las raíces y corteza del árbol de Copal de Manila), es soluble en otro solvente orgánico, como el butanol. Esta propiedad se utiliza para el ensayo *Indice Kauri Butanol(IKB)*, que es una medida más que del poder solvente, del poder desestabilizante sobre otra solución estable.

El Método ASTM D-1133 determina el IKB agregando a una solución estándar de goma Kauri en butanol el solvente de petróleo en estudio. Los mililitros de solvente de petróleo agregados a 20 gr de solución Kauri – butanol, hasta que la resina empieza a precipitar, se conoce como *Indice Kauri Butanol*.

El IKB es una medida indirecta de la aromaticidad del solvente de petróleo, los números que corresponden a los solventes normales, de tipo alifático, varían de 25 a 50. Los aromáticos pueden llegar hasta 100, estando como referencia el tolueno puro que tiene 106.

El poder disolvente de los solventes de petróleo se puede incrementar, para usos particulares, como por ejemplo en pintura, barnices, lacas de nitrocelulosa y resinas sintéticas, mezclado con solventes más eficientes y de alto costo, lo que proporciona una mezcla más económica y de similar rendimiento. En el caso del conocido "thinner", de formulas empíricas trabajadas por los elaboradores, por lo general contienen, tolueno, alcohol butílico y acetato de butilo entre otros productos químicos.

El IKB y los puntos de ebullición de los hidrocarburos utilizados en mezclas con otros solventes orgánicos, deben ser considerados prioritariamente, tanto por la estabilidad de la solución, como por la velocidad de secado necesaria en un proceso particular.

## 7. CONTAMINACION AMBIENTAL



La destrucción del medio ambiente y los recursos naturales va en sentido contrario a la opinión general que vincula el crecimiento económico, tecnológico y cultural de las sociedades a la evolución de su inteligencia. Por lo tanto resulta imprescindible un nuevo enfoque para introducir los problemas medioambientales en las preocupaciones sociales, dando marcos legales apropiados. En este sentido los encargados de dictar las normas deben aunar esfuerzos con los especialistas en tecnologías ambientales, para incidir sobre los organismos de control, a los efectos de emitir reglamentaciones que faciliten el mejoramiento de la calidad de vida, estableciendo el equilibrio lógico entre ambiente y generación de riqueza(9.45).

## 7.1. EL MEDIO AMBIENTE

Si se denomina medio al entorno en el cual las sociedades humanas despliegan sus actividades, se puede considerar que en el principio de los tiempos ese medio era el creado por la naturaleza, donde el hombre se desarrolló y comenzó a vivir en sociedad.

El crecimiento de las sociedades humanas fue modificando el medio con el cual interactuaban, apartándolo de la naturaleza, llevándolo paulatina pero progresivamente hacia lo *no natural* o artificial. Actualmente existe una convivencia entre lo natural y lo artificial en el entorno en que el hombre se desenvuelve, denominado *medio ambiente*, afectado por las actividades de producción, consumo y distribución de bienes y servicios.

“El ambiente es el conjunto de factores que influyen sobre el medio en el cual el hombre vive” (9.46).

El medio ambiente del hombre actual está situado en la biosfera, la cual crece a medida que se llega más profundo con respecto al nivel del mar en la tierra (hasta unos 5 Km en las minas) y más alto en la troposfera (unos 10 Km en vuelos regulares). El límite superior de la atmósfera es impreciso, pudiendo estimarse en unos 110 Km, que comprende la ionosfera (80 – 110 Km). La biosfera está constituida por el suelo, el agua y el aire, donde los reinos animal y vegetal pueden vivir. Los organismos vivos constituyen los *elementos bióticos* del planeta, mientras que los inanimados son llamados *abióticos*.

La ciencia que estudia los seres vivos y las leyes que rigen la vida es la *biología*, de la cual se desprende la *ecología*, parte de la biología que estudia la relación entre los organismos vivos y el medio en que viven (del griego: *oikos*, casa donde vive; *logos*, ciencia).

Cuando las relaciones entre los elementos abióticos y bióticos ocurren en espacios determinados, formando asociaciones que se complementan para lograr un hábitat natural, con una equilibrada cadena alimentaria, nos encontramos en un *ecosistema*. Los ecosistemas de la naturaleza funcionan de tal forma que reciclan los elementos involucrados, *naturalmente*, sin intervención del factor desequilibrante, la *inteligencia*.

La evolución del hombre hacia el “homo sapiens” desequilibró la naturaleza, llegándose actualmente a la necesidad de considerar dentro de los ecosistemas no solo a la naturaleza sino al hombre, en lo que se denomina su *calidad de vida*. El hombre amolda el *medio ambiente* a sus necesidades de trabajo, de desarrollo económico, sociales, deportivas, transporte, turísticas, etc. Lo que olvida el hombre al manipular la naturaleza, lo que nos hace pensar en lo relativo de la inteligencia, es que la *calidad de vida* debe estar en equilibrio con la *vida*, con el cuidado de los ecosistemas, dado que su deterioro arrastrara la calidad de vida.....o la vida.

El desarrollo de la sociedad hacia una mejor *calidad de vida* debe basarse en un racional uso de los recursos, que no comprometa para satisfacer sus necesidades a las generaciones futuras, debe resultar un *desarrollo sustentable*, o sea que conserve a los ecosistemas en su estado natural (o lo más próximo posible).

El desarrollo sustentable es la forma de compatibilizar la industrialización con el deterioro ambiental y corresponde a la búsqueda del desarrollo en equilibrio con la naturaleza. El concepto de *sustentabilidad* se ocupa de la posibilidad de regeneración de los procesos biológicos amenazados por las actividades productivas y el racional uso de los recursos no renovables. En otro orden debe asegurar la satisfacción de las necesidades mínimas de salud, alimentación y vivienda a los miembros de la sociedad, proveyéndoles igualdad de oportunidades.

Cuando la actividad humana causa daños que afectan los elementos bióticos y abióticos de la biosfera, atentando contra la *calidad de vida*, se ha producido un *daño ecológico o ambiental*, el cual puede tener un damnificado particular (afectando sus intereses) o social (contaminación del aire), afectando este último *intereses difusos*.

El daño directo o indirecto que las actividades humanas pueden producir en un *patrimonio ambiental* colectivo determinado (barrio, municipio), por ejemplo la instalación o el

funcionamiento de una fábrica, se denomina *impacto ambiental*. La evaluación del impacto ambiental se hace por medio de las *auditorías de impacto ambiental*.

El daño ambiental de un predio genera lo que se conoce como *pasivo ambiental*, entendiéndose por tal la depreciación de un bien inmueble por la contaminación que pudiera tener. Si tomamos como ejemplo la compra de una fábrica o instalación industrial, el adquirente debe estar seguro de no comprar un pasivo ambiental equivalente al costo de la *remediación*, o sea al de reciclar el bien a su estado natural o por lo menos hasta donde la ley obliga.

Los daños ambientales puede ser el resultado de la disposición de *residuos peligrosos*, denominándose así a sustancias líquidas, sólidas, gaseosas y sus combinaciones, las cuales por sus características químicas resulten tóxicas, corrosivas, etc., causen daños a la salud o al medio ambiente, ya sean solas o cuando entren en contacto con otros residuos.

El deterioro del ambiente por las actividades humanas, con su secuela de afectación a la calidad de vida, no-solo está relacionado a las cosas abandonadas como residuos, sino también con los ruidos, las radiaciones, los cambios climáticos, el uso irracional de los recursos, la extinción de las especies, etc. Sin embargo, los residuos constituyen una parte importante del deterioro ambiental, a la vez que colaboran con su presencia a efectos tales como los cambios ambientales. En nuestro caso particular, interesan los daños al suelo, al agua o al aire que pueden causar directa o indirectamente los combustibles del petróleo.

La ley nacional que regula la generación, manipulación, transporte y tratamiento de residuos peligrosos fue sancionada en diciembre de 1991 y promulgada en enero de 1992, con el N° 24051.

## 7.2. LA CONTAMINACION DEL SUELO Y EL AGUA - TECNOLOGIAS DE REMEDIACION

El petróleo y sus productos, tanto líquidos como sólidos o gases, cuando están fuera de su *cadena autorizada* de producción, almacenaje, distribución y tanques de consumo y puedan considerarse desechos, constituyen *residuos peligrosos*. La Ley 24051 asigna categorías(Y) a los residuos sometidos a control, como sus características de peligrosidad(H). Como ejemplo de categorías y características aplicables a los desechos de petróleo se pueden mencionar:

- Y8.- Desechos de aceites minerales no aptos par el uso a que estaban destinados.
- Y11.- Residuos alquitranados resultantes de la refinación, destilación o cualquier otro tratamiento pirolítico.
  
- H3.- Líquidos inflamables.
- H4.- Sólidos inflamables.

El impacto ambiental en la *cadena autorizada* de los combustibles se encuentra sometido al control de autoridades nacionales y provinciales, que realizan auditorías ambientales programadas. Los procedimientos para los residuos industriales constituyen un capítulo de la tecnología de la *ecología*(9.47.), vinculado a la sustentabilidad de la explotación industrial del petróleo y considera entre otros, limpiezas industriales programadas o generación propia controlada de los procesos.

Las instalaciones industriales que se implantaron antes de las leyes de preservación del medio ambiente, por lo general, han producido una contaminación o daño ambiental en los predios donde funcionan o funcionaron, incluidos desechos de hidrocarburos. Este daño puede estar donde han operado fábricas, actualmente inclusive desmanteladas, o algún tipo de explotación comercial de sitios, como minas, canteras, etc. Las estaciones de servicio de

despacho de combustibles, los depósitos de esos materiales, los talleres mecánicos, suelen dejar suelos contaminados, o sea, *pasivos ambientales*.

Otra causa común de daños ambientales lo constituyen los derrames por accidentes de residuos peligrosos, como vuelcos de camiones, roturas de oleoductos, accidentes de barcos etc.

De acuerdo con la ley 24051, Art. 48, "La responsabilidad *del generador* por los daños causados por los residuos no desaparece.....", por ninguna causa, salvo que la peligrosidad se deba a un mal tratamiento en una planta autorizada. Además, el Artículo 41 de la Constitución Nacional dice "El daño ambiental genera prioritariamente la obligación de recomponer". Por último el triángulo se cierra cuando la Ley 24051 introduce el régimen de responsabilidades del Código Civil, que en su Art. 1113 dice: "En los supuestos de daños causados por *las cosas* el dueño o guardián, para eximirse de responsabilidad, deberá demostrar que de su parte no hubo culpa: .....".

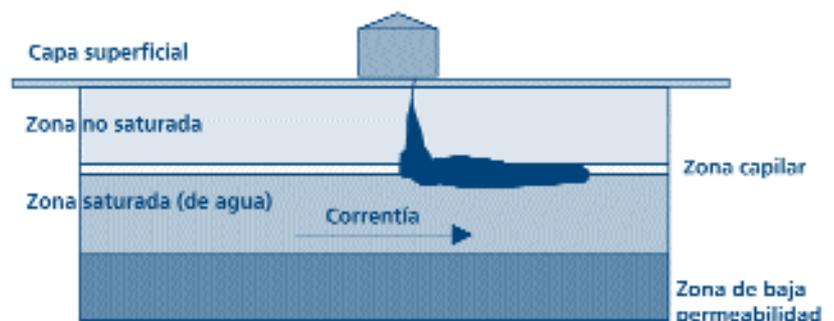
El Artículo 41 de la Constitución, obliga a *recomponer*, o sea, a sanear y restaurar el ambiente, a hacerse cargo del *pasivo ambiental*. Si los daños al ambiente son tales que resulta imposible la recomposición, se transformará en un costo indemnizatorio. Es de destacar que la ley no fija límites a las indemnizaciones ni a los costos de las remediaciones, por lo cual el pasivo ambiental puede hacer inviable un proyecto. Muchos profesionales de Derecho Ambiental estiman que esto constituye una materia pendiente en las reglamentaciones, atentatorio de la productividad y el desarrollo sustentable.

En las operaciones de compra-venta de predios que fueron ocupados por fábricas, ex fábricas o de lotes en parques industriales, etc., debe ser de práctica obligatoria la realización de Auditorias Ambientales, por empresas de reconocido prestigio, que establezcan las condiciones de los terrenos en el momento de la operación. Los contratos de Compra-Venta definirán los límites de responsabilidad entre las partes por los problemas que las prácticas pasadas y los vicios ocultos, puedan acarrear en el futuro.

El principal sujeto en la cadena de responsabilidades, según la legislación, es el *generador*, que no puede desprenderse del residuo en forma legal alguna. La venta de un bien inmueble, no significa la transferencia de un residuo peligroso contenido en el mismo, puesto que el dominio de los residuos es intransferible. La responsabilidad del generador continúa aun luego de la entrega a un transportista autorizado, a la transferencia de la titularidad de un bien que los contiene, a la entrega a una planta de tratamiento, a haber sido correctamente tratado, e inclusive, a su abandono. En la práctica legal y en los términos de los especialistas, la responsabilidad del generador es "*ad infinitum*".

Las contaminaciones accidentales del suelo y el agua en términos generales se complementan. Normalmente un derrame de combustible en el mar o río, afecta las costas. La pérdida de un tanque en la superficie o subterráneo como en las estaciones de servicios, contamina las napas freáticas, Fig 72.

**Fig. 72-** Contaminación de tierra y agua por pérdidas en un tanque de almacenaje de combustibles.



Producido un incidente contaminante, relacionado en este caso con hidrocarburos, un resumen de los pasos en abordaje del problema podría ser:

#### **Definición del problema.**

- Ubicación del episodio.
- Cantidad y calidad del derrame.
- Revisión de las Normas Legales de aplicación.
- Primera estimación de la superficie contaminada.
- Presentaciones ante Autoridades competentes.
- Resumen de los factores climáticos desde el evento.
- Relevamiento de superficie de los efectos del vuelco.
- Informe actual (fotografías) del suelo y vegetación.
- Evaluación de riesgos:
  - Vías potenciales de migración.
  - Proximidad de pozos de agua.
  - Embalses de agua (lagos).
  - Uso residencial, viviendas cercanas con sótanos.
  - Proximidad de los vecinos, afectación reconocida.

#### **Evaluación cuantitativa del estado actual del subsuelo.**

- Temperatura del suelo.
- Permeabilidad al aire del suelo.
- Humedad del suelo.
- Reconocimiento de contaminantes.
- Grilla de muestreo.
- Determinación analítica de hidrocarburos.
- Determinación de la "pluma" de contaminación.
- Profundidad e impacto en la napa freática.
- Mapeo geológico e hidrogeológico del subsuelo.
- Determinación de bolsones subterráneos de contaminantes.
- Confección de mapas de contaminación.

#### **Evaluación del daño ambiental.**

- Evaluación de la afectación por zonas, saturación.
- Medios afectados, suelo, agua superficial o profunda.
- Discriminar según el grado de contaminación, mapeo.
- Ubicar en el mapa de la contaminación construcciones, caminos, etc..
- Ubicar costas de lagos, ríos, arboledas con vida, etc.
- Determinar la "importancia" de esos elementos.
- Determinar "urgencias" parciales de la obra.
- Ubicar receptores sensibles aledaños al área.
- Determinar un sistema de monitoreo del área.
- Establecer los niveles *objetivo* de descontaminación.

#### **Elementos para la selección de las *Tecnologías de remediación*.**

- Grado y calidad de la contaminación:
  - En zona saturada (bajo el nivel freático).
  - En zona no saturada (sobre el nivel freático).
  - Volumen contaminado.
  - Tipo de hidrocarburos
- Contaminación de agua o tierra.
  - Ubicación del área específica:
    - Terreno libre.
    - Terreno arbolado.
    - Terreno con accidentes, construcciones, caminos.

Costa de lagos, ríos, etc.  
 Condiciones físicas del terreno.  
 Porosidad, temperatura, humedad, pH.  
 Urgencia para habilitar el área en cuestión.  
 Posibilidades de habilitar y proseguir remediando.  
 Necesidad y disponibilidad de relleno.  
 Impacto ambiental de la tecnología a aplicar.  
 Relación costo - beneficio.  
 Relleno y/o recomposición paisajística.

#### **Tecnologías de remediación.**

Confinamiento de la contaminación  
 Barreras hidráulicas.  
 Zanjas o pozos de bombeo, zonas saturadas.  
 Barreras flotantes en derrames en agua.  
 Excavación y relleno, zona no saturada. El residuo es tratado aparte.  
 Extracción de PNA's\*, en zonas no saturadas.  
 Ventilación simple.  
 Ventilación forzada.  
 Aplicación de vacío.  
 Adsorción de gases.  
 Biorremediación "in situ", zona no saturada  
 Inertizado y microencapsulado, zona no saturada.  
 Decantación, flotación, floculación de aguas.  
 Recuperación por bombas o materiales absorbentes de sobrenadantes.  
 "Stripping" de aguas de napas contaminadas.  
 Técnicas combinadas.

\*Hidrocarburos Parafínicos, Nafténicos y Aromáticos.

Se conocen como *barreras hidráulicas o pantallas confinantes* (Fig. 73) las paredes de contención que se colocan en los terrenos contaminados o con posibilidades de contaminarse, con el objeto de restringir, controlar o evitar la migración del contaminante siguiendo las trazas naturales de los sitios.

Se debe evaluar la necesidad y conveniencia de este tipo de contención, puesto que no resuelve el problema primario; la generación o disposición de un residuo peligroso en un sitio con posibilidades de migrar.

Tecnológicamente se pueden mencionar dos tipos fundamentales de Pantallas: *de baja permeabilidad e impermeables*.

Una pantalla de baja permeabilidad se puede construir en forma de una pared enterrada, de unos 60 a 100 cm de ancho, dependiendo de la maquinaria disponible para hacer la excavación, de bentonita sola compactada, bentonita cemento o bentonita e inertizados de productos de petróleo, u otros combinados. La zanja vertical de instalación, que puede tener de 15 o 20 m de profundidad, se llena primero con una solución al 5% de bentonita para que funcione como sellante de los poros de las paredes.

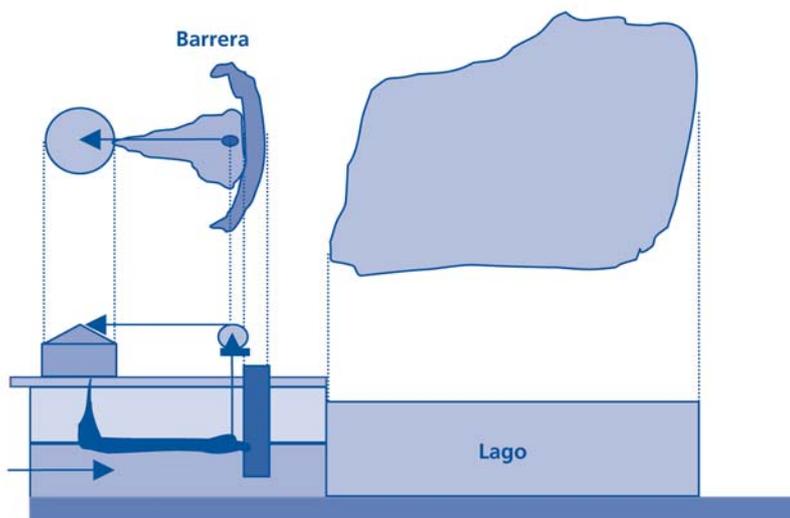
Las pantallas impermeables por lo general se construyen con geomembranas, o geomembranas reforzadas con geotextiles, de materiales plásticos especiales, protegiéndolas de ser necesario con capas de rellenos no agresivos por punzamiento.

Las *técnicas de remediación* de zonas no saturadas por *extracción de PNA's* (hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos) por *ventilación simple o forzada*, se aplican cuando los hidrocarburos no superan el peso molecular del *gas oil*. Además los más pesados, pero siempre destilados, no se encontraran en concentraciones que superen las 6000-8000 ppm. El terreno deberá ser poroso y la contaminación no muy extendida ni profunda, que pueda poner en peligro la napa freática.

Resulta conveniente la realización de ensayos de simulación en laboratorio a los efectos de estudiar la viabilidad de estos métodos, sobre todo los de ventilación simple, que si bien resultan económicos, pueden no llegar a los objetivos de remediación.

La ventilación simple solo se usará en contaminaciones muy leves, con hidrocarburos livianos, que por reciente o poca porosidad de la capa saturada adyacente a la superficial, no se haya difundido en el terreno. Además, el análisis de riesgos deberá indicar la peligrosidad de enviar los vapores a la atmósfera. El método en definitiva no es otra cosa que un laboreo de la tierra, a la profundidad de la contaminación, para permitir la ventilación natural.

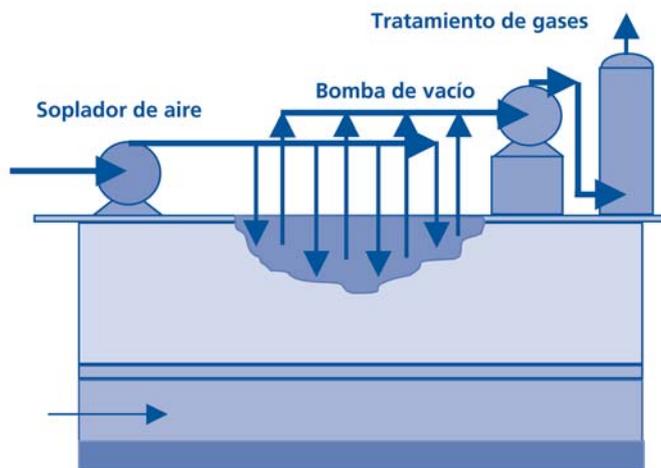
**Fig. 73-** Barrera de contención con recuperación del hidrocarburo retenido



De los métodos de ventilación forzada, o sea, ventilación con el aporte de energía, que por diferencia de presiones fuerce a los vapores a desprenderse del suelo, se puede mencionar la *extracción con aplicación de vacío*.

Físicamente la aplicación de vacío permite bajar el punto de ebullición de los hidrocarburos más livianos, facilitando su vaporización, produciendo, además, una circulación de aire que facilita una destilación por arrastre de los más pesados.

**Fig. 74-** Diagrama de descontaminación de suelos por ventilación forzada con vacío



Los vapores que se desprenden del suelo durante la operación son colectados por el sistema de vacío y tratados convenientemente, con lo cual no contaminan la atmósfera (Fig. 74).

Los métodos de *biorremediación*, o métodos biológicos, aprovechan el hecho que las funciones vitales de los microorganismos necesitan de energía y carbono para sintetizar nueva materia celular, para su crecimiento y reproducción. Pequeñas cantidades de otros elementos químicos inorgánicos, como compuestos de fósforo, nitrógeno, potasio, calcio, etc. (nutrientes en general), también son esenciales para la vida celular. El carbono constituye el esqueleto de las células y las fuentes para que las mismas lo tomen del ambiente son; anhídrido carbónico y materia orgánica. Cuando toman CO<sub>2</sub>, (*autótrofos*) la energía para la síntesis puede proporcionarla el sol, como en la fotosíntesis de las plantas, mientras que en los *heterótrofos*, que toman materia orgánica para el crecimiento, la energía la proporciona la oxidación de esa misma materia orgánica. La ingeniería celular utiliza los hidrocarburos para producir, por un lado energía en la combustión biológica y por otro, cadenas proteicas para su crecimiento. La cadena continua de combustión biológica, síntesis química de materia orgánica, generación y regeneración de enzimas, recibe el nombre de *metabolismo celular*. La materia orgánica *metabolizada* por las bacterias genera anhídrido carbónico y agua, productos del *metabolismo celular*.

Los tratamientos por biorremediación de residuos industriales o aguas contaminadas, pueden llevar a la mineralización de la materia orgánica expuesta o a una biotransformación intermedia. Si el carbono orgánico se transforma totalmente en anhídrido carbónico y compuestos inorgánicos, la biorreacción se habrá completado. Tecnológicamente se llega a una biotransformación, acordada por la fijación de estándares de máxima concentración de contaminantes, que permita tiempos de tratamiento viables.

Tanto tratándose de contaminaciones en agua o en tierra, la utilización de técnicas de biorremediación tiene limitaciones. Una de las más importantes es la concentración de la materia orgánica contaminante, que será el sustrato de las bacterias, la cual no deberá exceder de unas 10000 ppm en carbono orgánico.

Los procedimientos de biorremediación en los lugares originales de la contaminación o acumulación de los residuos, se los suele mencionar con la frase latina "in situ". Se trata de los procedimientos aplicados a las contaminaciones de superficie, piletas de tierra o aquellas que afecta las zonas no saturadas de los terrenos o sobre las napas de agua.

Los residuos superficiales, por accidente o en piletas de tierra (antigua técnica en la industria del petróleo), pueden quedar formando mantos sobre la superficie, impregnar por adsorción el subsuelo, saturar la zona capilar sobre la napa, o disolverse tanto como suspenderse en el agua subterránea. Las concentraciones del contaminante en cada parte es una función de la composición química del residuo y de la conformación del suelo y subsuelo involucrado. Si bien la concentración suele ser mayor en el suelo o el subsuelo, puede resultar más significativa en el agua subterránea por su movilidad y las posibilidades de esparcirse a grandes distancias.

La mayor parte de las remediaciones "in situ" se aplican en los terrenos previa eliminación de materia libre, como hidrocarburos en superficie. Estando la concentración del contaminante en los límites que permiten la acción de las bacterias, se completará el triángulo del desarrollo de las mismas agregando los nutrientes que le falten al sustrato, oxígeno y agua (Fig. 75). Las encimas externas preparan el sustrato para ser asimilado por la célula de la bacteria, el medio debe ser acuoso, actuando en las interfaces valiéndose de la pequeña solubilidad que la materia orgánica presenta.

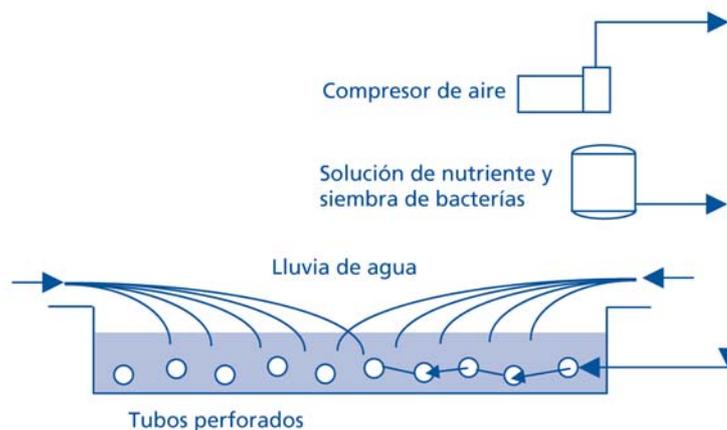
Las bacterias que se utilizan en las biorremediaciones, generalmente pertenecen a las llamadas "autóctonas", o sea propias del terreno contaminado. Las colonias se pueden desarrollar en el mismo terreno por aireación y agregado de nutrientes o, pueden prepararse concentrados en laboratorio, por repiques o siembras sucesivas en medios apropiados.

El uso de bacterias autóctonas, adaptadas al medio natural, esta vinculado a un fenómeno denominado "activación", por el cual pueden aparecer sustancias tóxicas metalizadas por bacterias extrañas al medio.

Para completar el tratamiento "in situ" se procede al laboreo de la tierra contaminada, hasta unos 60 cm de la superficie, con máquinas propias de la agricultura, como arados de reja, rompedoras de terrones o rastras de profundidad.

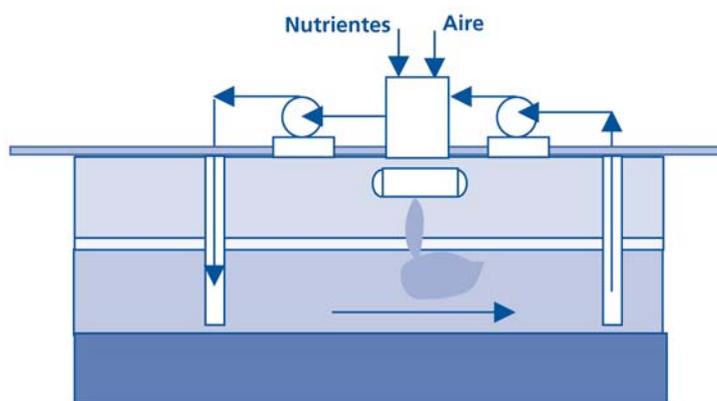
La acción de las bacterias se ve afectada en el comienzo de la biodegradación por un período de adaptación al medio. Esto hace que la transformación del sustrato se retrase, persistiendo la concentración del contaminante prácticamente inalterada. Este hecho es importante, sobretodo en las aguas subterráneas que pueden esparcir la contaminación por más tiempo. A este fenómeno se puede agregar la presencia de inhibidores químicos de la acción bacteriana o de tóxicos que las destruyan. La proliferación de protozoos, depredadores de las bacterias, colabora en la disminución de las colonias, frenando la acción bacteriana.

**Fig. 75- Biorremediación de hidrocarburos en pileta natural**



El tratamiento de las aguas subterráneas generalmente se realiza "in situ", introduciendo nutrientes y oxígeno a la napa contaminada y recirculando entre dos puntos extremos, induciendo el desarrollo de las colonias nativas (Fig. 76). Las contaminaciones con hidrocarburos del subsuelo suelen tratarse por estos métodos, removiendo en operaciones físicas las acumulaciones sobre la napa. La biorremediación se aplica a la fracción incorporada al agua dada alguna solubilidad, por emulsión o por adherencia a los sólidos del subsuelo.

**Fig. 76- Biotratamiento de aguas subterráneas**  
(se supone que cuando comienza el tratamiento la pérdida fue suprimida)



Los derrames en la superficie del agua (lagos, ríos, mar) se tratan con buenos resultados por biorremediación. Previo al tratamiento se podrán circunscribir las contaminaciones con barreras flotantes.

Las técnicas de *inertización*, también conocidas como "*Procesos fisicoquímicos de tratamiento de residuos*", han sido desarrolladas en los países de alto nivel de industrialización y con ellas se han conseguido resolver los problemas más importantes, por volumen o toxicidad, en la eliminación de contaminantes en forma eficiente y a costos razonables.

Por *inertización* se entiende el paso del residuo catalogado como peligroso a un sólido *inerte*, desde el punto de vista de su capacidad de contaminar, que cumpla con las especificaciones que los organismos de control gubernamental establezcan para su *disposición final*.

La inertización se complementa con la *estabilización* y *solidificación* de los residuos, como lodos empetroados, con lo cual se elimina el peligro potencial que representan desde el punto de vista de su movilidad y solubilidad. La migración de los contaminantes se evita por la disminución de la superficie expuesta a la lixiviación (*estabilización*) y por el aislamiento de los residuos en el interior de cápsulas impermeables (*solidificación*). La *solidificación* se puede conducir en grandes bloques, según el residuo y las necesidades de disposición (*Macroencapsulado*), o en partículas finas (*Microencapsulado*), siendo esta última la recomendada para lodos de petróleo.

Fisicoquímicamente la *inertización* comprende reacciones químicas exotérmicas, absorción y solidificación de líquidos, neutralización de acidez orgánica, precipitación de cationes en estados insolubles y oxidación. Durante el proceso químico se genera calor, evaporándose el agua y formándose microcristales que encapsulan los productos de las reacciones y los hidrocarburos remanentes.

El producto final de tratamiento es un polvo fino, de color variable entre amarillento y gris oscuro, con un alto pH, denominado polvo inerte, capaz de resistir los ácidos, rechazar el agua y absorber más hidrocarburos. El polvo inerte puede ser almacenado en áreas abierta o utilizado como relleno, cumpliendo con todas las especificaciones de *inerte*, inclusive el ensayo de lixiviado.

El polvo inerte puede ser considerado como una caliza, inocua para el medio ambiente, que puede ser almacenada a la intemperie sin necesidad de depósitos transitorios, por estar descalificada como residuo peligroso. Las propiedades fisicoquímicas del polvo lo hacen apto para relleno de terrenos. Como material de relleno puede ser comparado a la arena, conformando un suelo estable y sólido de similar resistencia.

El pH alto, lo hace estable a las lluvias ácidas, cumpliendo con las especificaciones más rigurosas de lixiviados. Su propiedad de rechazar el agua y la posibilidad de su compactación, lo hacen apto para preparar membranas protectoras de reservorios, evitando la contaminación de napas con el producto almacenado en piletas.

El trabajo de tratamiento de residuos peligrosos por inertización comprende varios pasos, que la empresa tratante deberá cumplir para dar al cliente la seguridad de cumplimiento de normas tanto legales como de calidad de servicio. Las más importantes resultan:

Realizar gestiones ante los organismos de control por las autorizaciones, controles, análisis y certificados de disposición final y de zonas remediadas, en un todo de acuerdo con las disposiciones de actualidad, cumpliendo con la Nación y las Provincias, según el requerimiento que corresponda.

Recolectar y retirar lodos y tierras empetroadas de tanques, piletas y terrenos aledaños hasta lograr la eliminación de la contaminación, completando sobre el terreno la inertización de las últimas zonas, de detectarse rastros de residuos.

Secado de los lodos por tratamientos de decantación (ver más adelante), a los efectos de recuperar cualquier líquido separado, como productos de petróleo recuperables. Los residuos sólidos lo más secos posibles y las tierras contaminadas, pasarán al proceso de inertización para su descalificación de Residuos Peligrosos.

Saneamiento por tapado, con material aledaño de la zona de trabajo o de igual características, de bases de tanques removidos, piletas o suelos removidos por estar

contaminados y depresiones utilizadas para rellenar con el polvo inerte, dejando la superficie con las características naturales de la zona.

La realización a escala real de un proceso requiere una planificación detallada. La primera etapa consiste en los trabajos de caracterización de los residuos, ensayos fisicoquímicos y selección de productos químicos tratantes y equipamiento necesario. El equipamiento está relacionado a la necesidad o conveniencia de realizar las tareas en el lugar de depósito o generación de los residuos, o en la planta de la empresa tratadora. Generalmente en el caso de residuos de la industria del petróleo, por cantidad y calidad, resulta conveniente el uso de plantas móviles, para tratamiento "in situ".

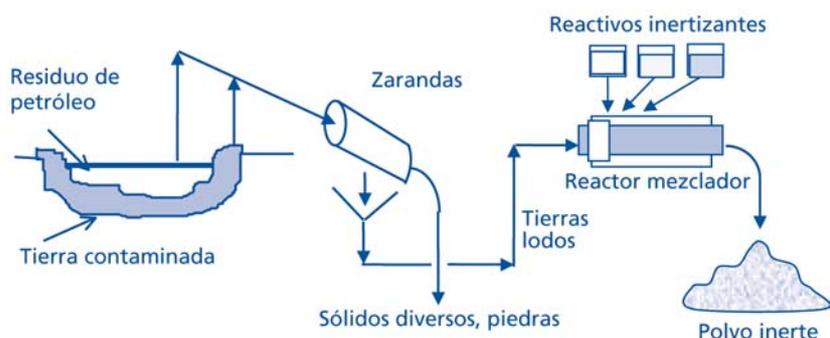
La recolección de los residuos se hace por medio de bombas de lodos, máquinas del tipo palas mecánicas, retroexcavadoras y topadoras, tratando de homogeneizar la carga a zarandas vibratorias o rotativas. De esta forma se separan, de ser necesario, los sólidos de más de 2 cm, los cuales se tratan por separado, cargando con el resto la *Planta de Tratamiento de Inertización o reactor de inertización* (Fig. 77). En el caso de residuos semisólidos, que por calentamiento se pueden transformar en "bombeables", se podrán succionar por bombas apropiadas de lodos a tanques de superficie, para su posterior tratamiento.

Los sólidos de más de 2 cm se someten a un tratamiento especial, incorporando los fluidos resultantes del lavado al proceso de la Planta.

Se retira el producto del interior de tanque y piletas, el acumulado en las orillas, las paredes y fondos hasta encontrar zonas sin contaminación. El transporte de los residuos a la Planta de Inertizado se hace por las mismas palas o, por cintas transportadoras, según las distancias y las necesidades de acarrear la cantidad que la planta procesa. De ser necesario se aportará agua a los residuos para fluidificarlos, la que luego se incorpora como agua de proceso a la Planta.

Es de destacar que la moderna tecnología permite la extracción de lodos del interior de recipiente, piletas o tanques, introduciendo dragas robotizadas que succionan los residuos sin sacar de servicio las instalaciones, como por ejemplo en piletas tipo API.

**Fig. 77- Diagrama de una operación de inertizado o tratamiento fisicoquímico**



Los reactivos utilizados para las operaciones de inertizado, estabilizado y encapsulado, pertenecen generalmente a las categorías de aglutinantes hidráulicos, cementos y cal, que forman morteros con capacidad secuestrante, y puzolanas naturales o artificiales, combinadas según las indicaciones de los ensayos previos de laboratorio. Las arcillas le dan a las mezclas resistencia al agua, tomando el medio encapsulante propiedades parecidas a las piedras calizas naturales.

### 7.3. OPERACIONES DE SEPARACION DE FASES

Los residuos provenientes de la explotación del petróleo, "slop oil", ya sea de las actividades de extracción y transporte, como de la refinación y comercialización constan, en sus estados normales, de hidrocarburos ( dependientes del corte presente), agua con sales,

arcillas, arenas, calizas, piedras, tierras en general y otros sólidos provenientes de la extracción e industrialización. La contaminación con metales pesados como plomo, níquel, cadmio, vanadio, etc., presentes en forma natural, suele ser baja, sobre todo en los cortes destilados, o sea fraccionados. En el petróleo puro la concentración de metales varía según su procedencia, limitándose la suma a unas 400/500 ppm como máximo. Los residuos procedentes de las refinerías, pueden contener cantidades anormales de contaminantes metálicos, por la presencia de catalizadores de reacciones de transformación de hidrocarburos y lodos de tanques que han contenido naftas con plomo orgánico usado como antidetonante.

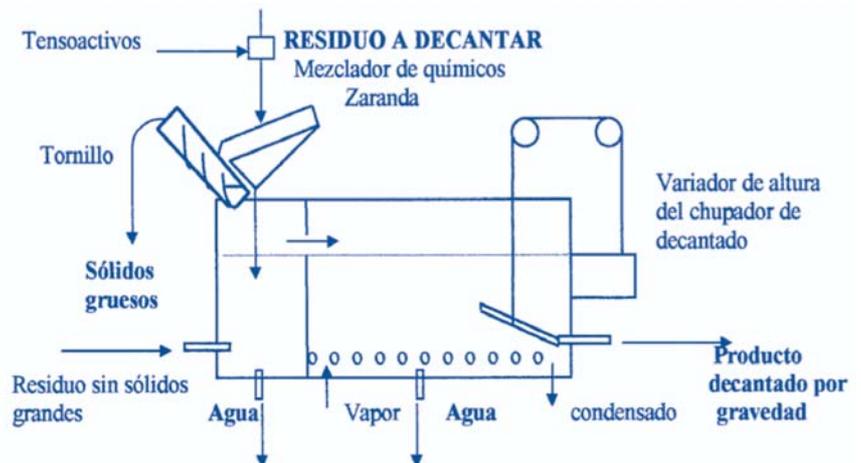
Cuando se habla de separación de fases en el tratamiento de residuos, se refiere a separar en:

HIDROCARBUROS  
AGUA  
SOLIDOS EN GENERAL

En oportunidades solo se trata de separar líquidos (agua e hidrocarburos) de los sólidos. Cuando se separa en líquidos y sólidos, se dice que la *separación es en dos fases*, el otro caso resulta de *tres fases*. En todo tratamiento de residuos la tecnología aplicada, dos fases o tres fases, depende de las necesidades de quién encarga el trabajo, al igual que el tipo de tecnología, todo vinculado con las especificaciones de los productos a obtener. Las características del residuo también tienen influencia en el tratamiento, la concentración de contaminantes, la tenacidad de las emulsiones, la vejez de los residuos, la viscosidad de los PNA's presentes, el tamaño de los sólidos, son elementos de suma importancia en la evaluación de un material a tratar.

En todo caso un tratamiento de *separación en fases* en esencia significa una reducción de volumen de los residuos, con una recuperación de PNA's, que se reciclan, y la eliminación del agua. Los residuos originales pueden quedar reducidos solo a los sólidos impregnados, que representan generalmente un 10% del total según sus características, lo que beneficia la disposición final del efluente del tratamiento.

Fig. 78- Decantación natural



La primer etapa de la separación se realiza por decantación o sea por gravedad. La operación es mejorada por aumento de temperatura del residuo, disminución de la viscosidad de los PNA's y agregado de sustancias *tenso activas* para romper las emulsiones con agua. La formación de emulsiones esta vinculada con fenómenos superficiales, como la tensión superficial en el limite de separación de las gotas de agua y el petróleo. La disminución por sustancias químicas apropiados de dicha fuerza o tensión, produce la separación del agua por agrupamiento de partículas.

La decantación por gravedad se produce en tanques apropiados (Fig. 78) y resulta un producto parcialmente deshidratado, al cual se le han separado los sólidos gruesos por zarandas. La eficiencia de la separación se aumenta con calentamiento y tiempo de residencia dado por el volumen del recipiente y la velocidad del flujo.

Estas separaciones en tres fases, a pesar de la aplicación de temperatura y desmenuzantes, suelen ser pobres y solo complementarias de la aplicación posterior de *métodos de decantación forzada*. La malla utilizada en la zaranda corresponde a las limitaciones de tamaño de partícula de las centrifugas que posteriormente se utilizarán, generalmente menor de dos cm. Con este método es de esperar lograr un 10 ó 15% o más de agua y sedimentos, en un producto con la temperatura y la granulometría de los sólidos aptos para la otra parte del proceso, *la centrifugación*.

La *centrifugación de residuos* u *operación de decantación forzada*, se practica por centrifugas horizontales o verticales, las cuales poseen características, en cuanto al procesamiento, bien diferenciales. Las horizontales, también denominadas "decanter", tienen una alta capacidad de proceso y menor rendimiento de separación que las verticales, que en contraposición muestran una alta eficiencia en la separación y bajo caudal de tratamiento. Las horizontales pueden ser de dos y tres fases de separación, mientras que las verticales son de tres fases, pero con una limitada capacidad en la separación de sólidos. En realidad las centrifugas verticales deben considerarse como un complemento de las horizontales, las cuales le preparan una carga adecuada a sus limitaciones.

En términos generales las "decanter" procesan entre unos 5 y 15 m<sup>3</sup>/h, para un contenido de agua y sedimentos en el efluente de 2 a 5%, según las características del residuo, pudiendo, como se mencionó, separar el agua de los sólidos extraídos. La capacidad de procesamiento está vinculada a la exigencia en el contenido de agua del hidrocarburo a reciclar, y por supuesto, a las propiedades fisicoquímicas del residuo original. Las centrifugas verticales pueden llegar a contenidos de agua en el efluente menores al uno por ciento, procesando por lo general unos 2 a 5 m<sup>3</sup>/h.

Los productos de petróleo reciclados por decantación y centrifugación deben ser especificados en función de las necesidades reales del contratante del servicio. El costo de tratamiento, además de las consideraciones de calidad del residuo, ubicación geográfica y otras dificultades puntuales, depende de las características del efluente a entregar por el contratista. Cuando en el residuo no se detectan contaminaciones extrañas a la naturaleza del mismo, por ejemplo petróleo con un contenido de metales anormal, el contenido de agua y sedimentos se debería especificar considerando la incidencia del mismo en los análisis del cuerpo receptor.

Las centrifugas verticales también encuentran aplicación en la limpieza de los productos más livianos del petróleo, como gas oil, en procesos combinados con filtración, que se pueden realizar sin sacar de servicio los tanques contenedores de los mismos.

### 7.3.1. PILETAS DE RECUPERACION EN REFINERIAS

Un caso particular en las operaciones de separación de fases lo constituyen las *piletas de recuperación* de las refinerías y se refiere a la separación de sólidos e hidrocarburos de las aguas residuales ya sea de procesos o de las lluvias.

Las fuentes más comunes de aguas residuales pueden ser:

- Los desagües pluviales que arrastran productos contaminantes de superficie.
- Aguas de los drenajes de tanques de petróleo y sus productos, como desaladores.
- Aguas de acumuladores de cabeza de torres.
- Condensados de vapor de decoquizado y otras operaciones de barrido.
- Condensados de eyectores de vacío.
- Aguas de piletas de recirculación y calderas de vapor.

Los desagües pluviales limpios son conducidos por alcantarillas abiertas a los drenajes que conducen al medio receptor (río, laguna mar). Los pluviales con alguna contaminación de superficie, a tanques de oxigenación, flotación y digestión, los cuales pueden recibir inclusive los cloacales (9.29)(9.48). Los derrames accidentales pueden contaminar los desagües pluviales, por lo cual estos pueden ser derivados a las piletas de recuperación.

Las aguas residuales con aceites de petróleo son conducidas por sistemas de drenajes cerrados a las piletas de recuperación, generalmente conocidas como piletas API, por haber sido diseños recomendados por ese organismo. Normalmente las piletas están conformadas por sistemas en paralelo, que permiten sacar de servicio y limpiar, cada uno con piletas en serie para evitar pasajes de producto por sobrecargas circunstanciales.

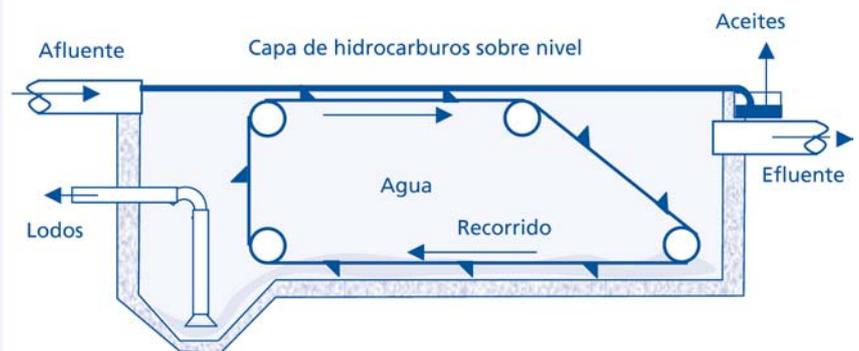
Cuando se utiliza flotación se trata de inyectar aire finamente disperso al fondo de los tanques o piletas, para facilitar la ascensión de productos más livianos que el agua. Los contaminantes sólidos se precipitan al fondo de los recipientes por floculación con sulfatos de aluminio o hierro, que forman precipitados que arrastran las partículas extrañas.

En la Fig. 79 se esquematiza una pileta tipo API muy simple, que permite recuperar los hidrocarburos por separación del pelo superficial al final del recorrido, las aguas limpias por debajo del pelo y los sólidos de fondo por arrastradores de paletas circulantes.

Las aguas podrán ser recicladas al proceso, o continuar el tratamiento por aireación y digestión para eliminar contaminantes, como los fenoles, hasta llegar a los niveles previstos por la AA para el vertido a un receptor.

Los hidrocarburos se reciclan a alguna etapa del proceso, mientras que los sólidos separados serán tratados por algunas de las técnicas mencionadas como inertizado, incineración, etc., hasta lograr un producto aceptado por la AA para su disposición final.

**Fig. 79-** Pileta de recuperación primaria tipo API de refinería de petróleo



#### 7.4. HORNOS DE INCINERACION – DESORCION TERMICA

Los métodos térmicos están aplicados casi con exclusividad a los residuos orgánicos, permitiendo reducir los volúmenes en forma significativa. Las tecnologías más comunes son la *desorción térmica* y la *incineración*.

En la *incineración* la materia orgánica se destruye, transformándose en agua y anhídrido carbónico. Los materiales inorgánicos forman las cenizas, que en conjunto con los gases de combustión, forman los afluentes del sistema. La presencia de contaminantes tóxicos será estudiada en cada caso en particular, aplicando ya sea a los gases o a las cenizas los tratamientos complementarios necesarios.

Aplicando *desorción térmica* la parte más volátil de los residuos orgánicos, como productos de petróleo, se puede recuperar. Los sólidos más los hidrocarburos pesados formarán un residuo reducido, al que se le aplicarán otras técnicas de tratamiento. En "slops" no contaminados con productos extraños a su naturaleza, el residuo reducido puede ser un asfalto apto para caminos.

La aplicación de una u otra técnica depende de varios factores, entre los que podemos mencionar:

- Los deseos del dueño del residuo.
- Poder Calorífico del residuo.
- Valor potencial de la recuperación.
- Tratamiento "in situ" o en planta externa.
- Tóxicos o contaminantes peligrosos presentes.
- Evaluación del impacto ambiental.
- Riesgo del transporte de sustancias peligrosas.

El dueño del residuo puede establecer que no le interesa recuperar producto, luego será preferible la incineración. Puede ocurrir que la evaluación del impacto ambiental haga aconsejable no incinerar el total y, dado que la técnica de desorción es menos contaminante por usar un combustible controlado, resulte conveniente.

El poder calorífico de los residuos es un factor determinante en la selección, puesto que hace a la economía de la operación de tratamiento. Por regla general, el costo de eliminación disminuye a medida que aumenta el poder calorífico, estableciéndose un límite práctico en unas 4000 Cal/Kg. A valores mayores que el mencionado se estima que el residuo puede ser un combustible alternativo, a ser quemado en un horno industrial, aportando algo de calor al proceso principal (una fábrica de cemento). Menores poderes caloríficos hacen que el residuo necesite energía para quemarse, tomándola del proceso.

En todos los casos el dueño del residuo, principal responsable de la incidencia del mismo en el medio ambiente, deberá controlar que los procesos que le ofrecen garanticen una emisión de gases dentro de la ley y una disposición legal de las cenizas (por ejemplo inertizado).

Como en otros casos, la disposición interna de las emisiones y demás afluentes, puede resultar mejor a los recaudos del dueño del residuo, eligiendo tratamientos "in situ".

Los *sistemas de incineración* (Fig. 80) deben proveer una buena combustión de la materia orgánica sometida al tratamiento. Los parámetros fundamentales de la combustión con aire resultan; el tiempo y la mezcla homogénea de combustible y comburente, oxígeno. El exceso de aire debe ser calculado de acuerdo a la concentración de carbono e hidrógeno en el residuo y en el combustible agregado para lograr las temperaturas necesarias. La mezcla se logra con sistemas que aporten turbulencia, algunos autores mencionan que las tres T; Tiempo, Temperatura y Turbulencia, deben conjugarse para lograr la eficiencia necesaria para completar la combustión a un grado técnico.

La regulación de las operaciones de incineración por la **Autoridad de Aplicación** corresponde al Anexo III de la Ley 24051 (Págs. 11 y 14), Código D10, debiéndose identificar el o los contaminantes principales a los efectos de ser monitoreados. De no estar contemplados en la reglamentación de la Ley o en la Ley, el generador deberá consultar a la AA para que le fije los valores de especificación.

Normalmente se deben considerar en las emisiones:

Contenido de sólidos particulados.

Contenido de HCl o materiales clorados.

Contenido de compuestos oxigenados de azufre.

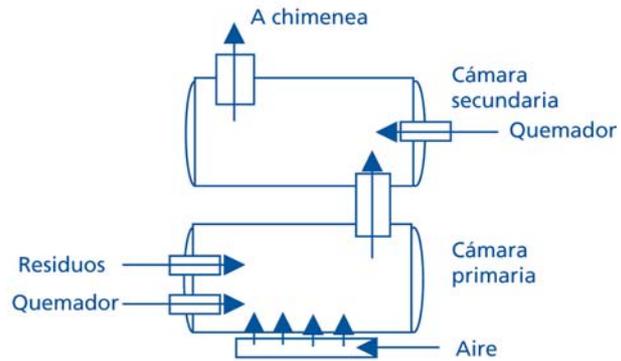
Contenido de monóxido de carbono.

Contenido de metales, agrupados según alguna guía del riesgo. Se acostumbra a considerar los diez más importantes.

Eficiencia específica en la remoción de contaminantes principales.

Contenido de compuestos de nitrógeno.

**Fig. 80-** Distribución típica de un horno de incineración con dos cámaras de combustión



Las temperaturas recomendadas para las cámaras son del orden de 700 a 800 °C para la primaria y 1000 a 1200 °C para la secundaria. El tiempo de residencia en la cámara secundaria debe ser al menos de dos segundos. Las temperaturas se alcanzan con quemadores, generalmente de gas, de suficiente capacidad.

La *desorción térmica* (Fig. 81) se utiliza preferentemente para tierras contaminadas con hidrocarburos, las que son calentadas a temperaturas relativamente bajas, 90 – 500 °C, ya sea a fuego directo o con fluido intermedio. Se informan tratamientos de otros contaminantes orgánicos volátiles, como bifenilos policlorados o desechos de pinturas.

El objetivo de la técnica es la vaporización de los volátiles del residuo para su posterior recuperación o destrucción. Cuando se intenta recuperar como combustible alternativo a los hidrocarburos vaporizados, la etapa de vaporización se realiza con fluido intermedio, trabajando a temperaturas que no sobrepasan los 300 °C, representando esta tecnología la verdadera desorción térmica. Cuando se vaporizan a temperaturas bajas contaminantes que luego serán incinerados en una segunda etapa, la desorción se produce a fuego directo, generalmente en hornos rotativos, en lo que resulta una técnica combinada de desorción e incineración.

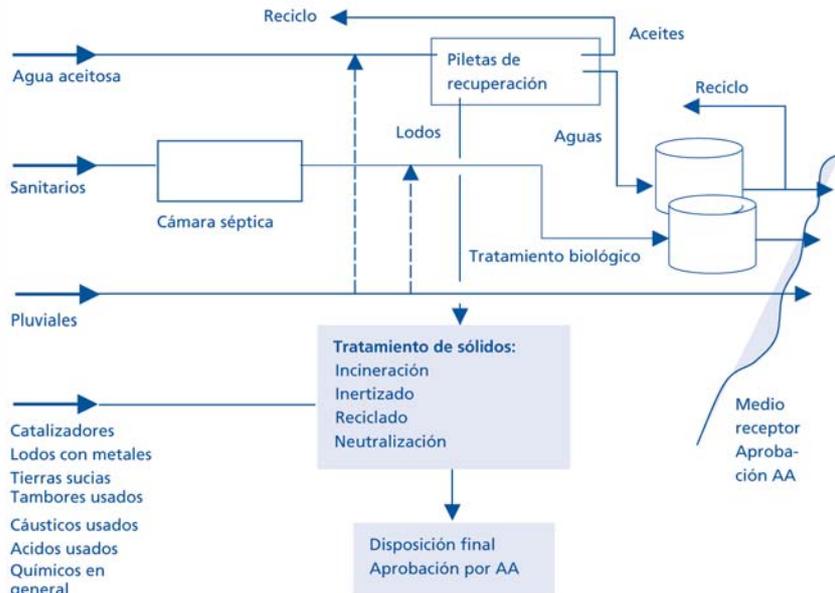
Una de las limitaciones más importantes de la desorción reside en el hecho que los metales, salvo algunos como el mercurio, no vaporizan y permanecen con los sólidos. Un contenido muy alto de humedad puede hacer necesario mucho combustible para vaporizar el agua, mientras que tierras con poco contaminante y muchas arcillas o limos, pueden resultar antieconómicas al tener que alcanzar la temperatura de trabajo en toda la masa.

El esquema general de efluentes de una refinería con un cierto grado de integración, operaciones y procesos para combustibles y lubricantes, se ha simplificado en la Fig. 82. El medio receptor podría ser una laguna o río, adyacente a la refinería.

**Fig. 81-** Desorción térmica con fluido intermedio y recuperación del contaminante (hidrocarburos)

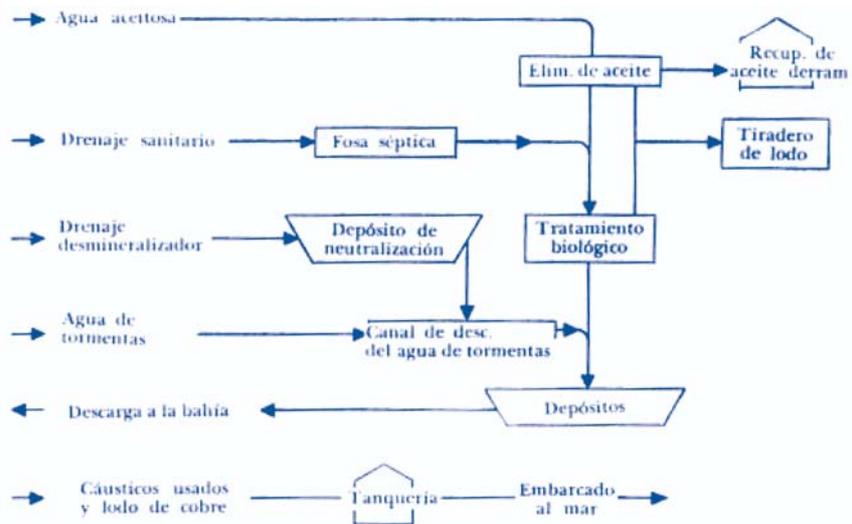


**Fig. 82-** Tratamiento de efluentes de una refinería tipo.



En contraste con el esquema de la Fig. 82, en la Fig. 83, se muestra una disposición típica de los años 1959, tomada de un libro de texto de primera línea de la época. Pueden observarse dos hechos fundamentales; un *tiradero de lodos* y un *embarcado al mar*, prácticas estas contaminantes que continuaron hasta muy entrados los años 70.

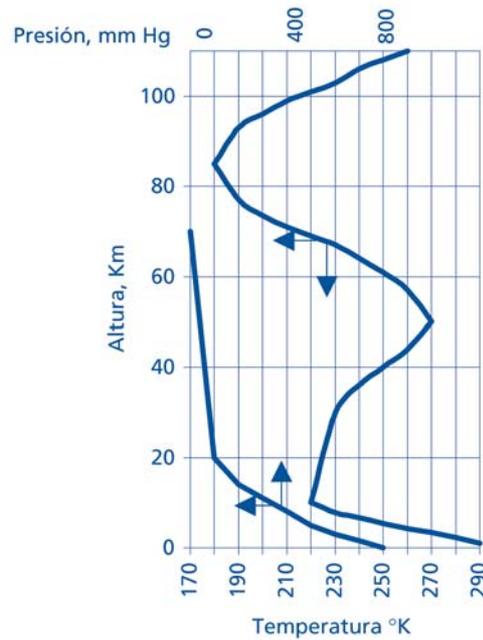
**Fig. 83-** Tratamiento de efluentes en los tiempos previos a las regulaciones ambientales



### 7.5. LA CONTAMINACION DEL AIRE

Dentro de la química del medio ambiente, la atmósfera terrestre juega un papel preponderante en el mantenimiento de la calidad de vida. La *contaminación del aire* en realidad se refiere a las afectaciones que las actividades humanas pueden causar a la atmósfera, de cuyas características fisicoquímicas normales o naturales, o sea las que dieron origen al medio en el cual pudo evolucionar la vida, se estudiarán algunas.

Fig. 84- La atmósfera terrestre



En la Fig. 84 se han representado las variaciones de presión y temperatura en la atmósfera (aproximadas), por encima de la superficie de la tierra, altura = 0.

Entre 0 y unos 12 Km, la *troposfera*, la temperatura disminuye hasta unos  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , denominándose la zona de este primer mínimo, *tropopausa*. A partir de esta última la temperatura sube, hasta la *estratopausa*, donde alcanza unos  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La zona entre los 12 y los 50 Km de altura se denomina *estratosfera*. Se produce luego un segundo mínimo a unos 85 Km determinado la *mesopausa*, a partir de la cual la temperatura aumenta delimitando la *termosfera*, entre los 85 y los 110 Km. Entre los 50 y los 85 Km se encuentra la *mesosfera*.

En la Fig. 84 se muestra también la variación de la presión con la altura, notándose que es más regular que en el caso de la temperatura.

La troposfera, teniendo como límite la tropopausa, resulta nuestro hogar, por lo menos de la gran mayoría de la humanidad que no escapa de la gravedad terrestre.

Al nivel del mar la composición del aire seco se muestra en la Tabla 25.

**TABLA 25 COMPOSICIÓN DEL AIRE SECO A NIVEL DEL MAR**

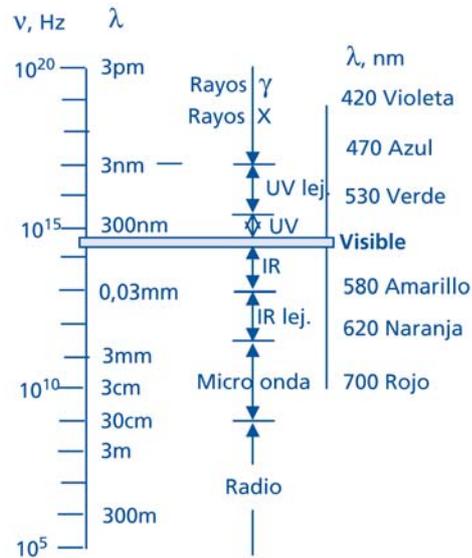
Componente	Contenido ppm	Peso Mol.	%
Nitrógeno	780840	28,013	78,08
Oxígeno	209480	31,998	20,95
Gases raros	9347	39,948*	0,93
Dióxido de carbono	330	44,0099	
Metano	2	16,043	
Hidrógeno	0,5	2,0159	
Oxido nitroso	0,5	44,0128	

\*Se ha tomado el peso molecular del Argón por ser el 998/1000 de la suma.

A medida que nos elevamos con respecto al nivel del mar la atmósfera se va "enrareciendo", va disminuyendo la densidad y además, por efecto del campo gravitacional, la concentración de las moléculas más livianas va aumentando. Como resultado de lo mencionado, la composición y la densidad de la atmósfera no es constante, tendiendo a cero en las proximidades de los 400 Km, tras una zona difusa.

Este perfil de la atmósfera se encuentra bombardeado permanentemente por radiaciones y partículas provenientes del sol, como por los rayos cósmicos.

**Fig. 55- Espectro electromagnético**



Todas las radiaciones del espectro electromagnético de la Fig. 85 forman en definitiva parte integrante de la atmósfera, siendo responsables de cambios físicos y químicos que afectan la *calidad de vida*.

La mayor parte de la atmósfera está compuesta por nitrógeno y oxígeno, gases biatómicos, que tienen una muy distinta energía de enlace entre sus átomos. El enlace triple del nitrógeno es fuerte, por lo cual este es poco reactivo (941 kJ/mol), mientras que el oxígeno es más reactivo, necesita menor energía de disociación del enlace (495 kJ/mol).

Las radiaciones electromagnéticas pueden concebirse como rayos de fotones, donde la energía de cada fotón está dada por:

$$E = h \cdot \nu \text{ Donde:}$$

$$h = \text{Const. De Plank} =$$

$$= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J seg.}$$

$$\nu = \text{Frecuencia de la radiación}$$

$$= [\text{Hz} = \text{ciclos/seg.}]$$

Las radiaciones de alta frecuencia, cortas longitudes de onda, ultravioleta y superiores, tienen suficiente energía para provocar reacciones químicas. En la alta atmósfera, a pesar de la baja densidad de gases, se producen cambios químicos que resultan indispensables para la calidad de vida en la tierra, dada la necesidad de establecer una barrera a las radiaciones de alta energía.

El oxígeno juega un papel fundamental en la formación de la barrera de contención, considerando que por ser más liviano la concentración relativa con respecto al nitrógeno ha aumentado, se produce:



La energía necesaria para esta disociación la pueden aportar todos los fotones con una longitud de onda más corta que 242 nm (UV). Por este efecto, el oxígeno absorbe la mayor parte de las radiaciones de corta longitud de onda y alta energía, minimizando su pase a la atmósfera inferior. A alturas tales como 400 Km la disociación del oxígeno es prácticamente del 100 %, disminuyendo al descender hasta un 50% en los 110 Km, por debajo de 90 Km

la mayor parte de la radiación ionizante ha sido absorbida. En lo que respecta al nitrógeno, este se disocia muy poco por la alta energía que necesita, encontrándose mínimas cantidades de nitrógeno atómico en la alta atmósfera. La absorción de energía produce por arriba de la termosfera una zona rica en iones y electrones provenientes de la fotoionización, denominada ionosfera.

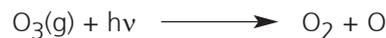
Por debajo de 90 Km la concentración de iones disminuye, tanto como la radiación de alta energía que queda reducida a la que pasó la barrera del oxígeno, pero un cambio fundamental es que ahora la concentración de  $O_2$  es alta con respecto al oxígeno atómico. Por esta razón cuando se produce oxígeno atómico en la mesosfera o la estratosfera, se transforma rápidamente en ozono,  $O_3$ , por choques con oxígeno:



Esta reacción es reversible, el ozono queda cargado con un exceso de 105 kJ/mol (por eso el asterisco), estableciéndose un equilibrio formación - descomposición a medida que disminuye la altura por aumentar la concentración de oxígeno. A los 50 Km este equilibrio llega a la máxima concentración de ozono, formando la conocida *capa de ozono*.

El oxígeno por arriba de los 100 Km eliminó la radiación con menor longitud de onda que 240 nm, sin embargo la energía entre este valor y unos 1140nm sigue siendo perjudicial para la vida en la tierra, continuando su camino por no afectar a los gases biatómicos.

La capa de ozono capta la radiación entre 240 y 1140 nm, ya que solo necesita 105 kJ/mol para disociarse, consumiendo la energía según:



Estas reacciones representan un ciclo que mantiene la capa de ozono con la concentración del mismo necesaria para frenar la radiación nociva, entre la cual la más perjudicial se encuentra entre los 200 y los 310 nm. Otro efecto de estos ciclos, es que parte de la energía del sol se transforma en calor, resultando los ciclos de temperatura de la atmósfera de acuerdo a la altura aproximada de las distintas reacciones.

La troposfera se encuentra, como resultado de lo visto, con una concentración de aproximadamente 78% de  $N_2$  y 21% de  $O_2$ , barrida por radiaciones de longitud de onda mayores de 300, cuya energía no afecta a la gran mayoría de los compuestos químicos presentes. Los componentes menores *normales*, por ejemplo anhídrido carbónico, y el vapor de agua, colaboran a mantener la temperatura en la atmósfera superficial. El equilibrio entre la energía incidente del sol y la que la tierra elimina hacia el espacio exterior mantiene la temperatura en los límites necesarios para la vida.

Los cuerpos de alta temperatura, el sol, emiten radiaciones en un ancho espectro, que incluye los rayos ultravioleta y menores longitudes de onda, como las ondas largas infrarrojas. La tierra, un cuerpo relativamente frío, emite radiación de onda larga, de la zona del infra rojo del espectro. Mientras la atmósfera es permeable a la zona de luz visible del espectro y ya ha filtrado la longitud de onda corta incidente, la humedad y el anhídrido carbónico absorben la radiación infra roja, tanto incidente como emitida. Como resultado de este equilibrio, la tierra se enfría, especialmente de noche, y la atmósfera superficial se calienta, estableciendo los climas de cada región. Si tomáramos como ejemplo aclaratorio el desierto, de día la temperatura de la tierra toma valores altos, porque no hay humedad y no se filtran los infra rojos incidentes, mientras que de noche las temperaturas descienden rápidamente, debido a que la radiaciones infra rojas emitidas por la tierra se pierden al espacio por falta de humedad que las retenga.

Como puede observarse la atmósfera es un sistema muy complejo, que la naturaleza tardó millones de años en configurar para que se pueda dar la vida. Los delicados equilibrios parecen no soportar la incidencia de las tecnologías con que el hombre interfiere en los distintos ciclos, apareciendo resultados negativos, generalmente previsibles.

### 7.5.1 EL EFECTO INVERNADERO, EL MONOXIDO DE CARBONO

Las emisiones de anhídrido carbónico al ambiente, producto de las combustiones tanto en motores como en hogares abiertos, aumenta la concentración de este en la atmósfera. Se mencionó que el CO<sub>2</sub> y el agua son los encargados de regular y mantener la temperatura en la atmósfera baja. El agua tiende a quedar en la superficie del planeta, si bien varía mucho la presión parcial en los distintos lugares, colaborando a los distintos climas. A pesar que la diferencia no es drástica, el CO<sub>2</sub> absorbe infrarrojos de más energía, ondas más cortas, que el agua, aumentando a igual número de moles, más la temperatura del ambiente.

Como la tendencia de CO<sub>2</sub> es a distribuirse uniformemente en la troposfera, difundiendo lentamente a la estratosfera por la baja temperatura en la zona de la tropopausa y su alto peso molecular relativo, el aumento de temperatura tiende a ser uniforme hasta es altura. La concentración de agua se regula por la presión y la temperatura en el conocido *ciclo del agua*, la concentración de anhídrido carbónico debiera ser regulada por el ciclo vital de las plantas, coincidiendo a los efectos negativos tres causas; el uso creciente de combustibles de carbono, la tala indiscriminada de bosques y las crecientes superficies de cemento.

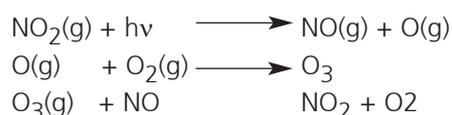
El nombre de *efecto invernadero* del fenómeno mencionado lo relaciona al abrigo artificial que se coloca en ciertos cultivos de plantas, para crear climas más aptos.

Como producto del quemado incompleto del carbono se emite a la atmósfera monóxido de carbono, CO, cuyo principal efecto contaminante está relacionado con la formación de carboxihemoglobina con la hemoglobina de la sangre. Este efecto inhibe la función de la hemoglobina que es transportar el oxígeno en la sangre.

Las fuentes de emisiones de CO<sub>2</sub> Y CO están relacionadas directamente al uso de productos de petróleo y otros carbones fósiles, en el aporte de energía tanto para la industria como para el transporte. Las grandes usinas termoeléctricas y los crecientes parques automotores aparecen como principales responsables.

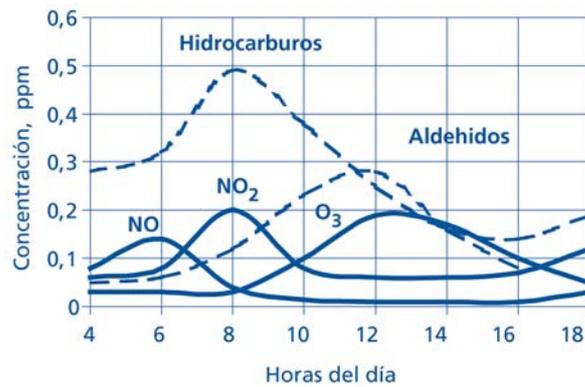
### 7.5.2. "SMOG" FOTOQUIMICO

El denominado "smog" fotoquímico está relacionado con la química del nitrógeno en la atmósfera. Como ya se mencionó el N<sub>2</sub> es estable a la radiación y en especial al nivel de superficie donde solo llegan radiaciones de relativa alta longitud de onda, no obstante los motores de combustión interna producen la oxidación del nitrógeno tanto a NO, como NO<sub>2</sub> por la alta temperatura (1200°C). Genéricamente se designa a los óxidos de nitrógeno como NO<sub>x</sub>, que significa una mezcla de ellos. El peróxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub> se disocia en NO (óxido nítrico) y O (oxígeno) con 304 kJ/mol, o sea que la radiación incidente al nivel de tierra es suficiente (un fotón de 393 nm).



Este ciclo de reacciones ocurre en las grandes ciudades acorde con el tránsito, en la Fig. 86 (9.49) se muestra que en la primeras horas de la mañana, con poca circulación de automotores, en la atmósfera hay poco NO<sub>x</sub>. Posteriormente comienza a aumentar con la entrada de automotores a las zonas céntricas, sin que aumente el ozono por la reacción de oxidación a NO<sub>2</sub>. En el tiempo donde se supone el movimiento disminuye, entre las 10 y las 16 hs, disminuyen los NO<sub>x</sub> y aumenta el ozono que no se destruye en la formación de NO<sub>2</sub>.

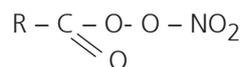
Fig. 86- Concentración de los componentes del "Smog"



La mala combustión en los motores puede emitir hidrocarburos sin quemar, el ozono y el oxígeno atómico atacan a los hidrocarburos oxidándolos a aldehídos, que como se observa en la Fig. 86 aumentan al disminuir los hidrocarburos. La compleja serie de reacciones del ozono y el oxígeno atómico con moléculas orgánicas de hidrocarburos saturados y no saturados, produce radicales libres, fragmentos moleculares activados con electrones libres.

Cuando las condiciones climáticas en los ambientes urbanos producen masas de aire con poco movimiento, la humedad se aglomera con la moléculas activadas de ozono, oxígeno atómico, radicales libres, formando compuestos de coordinación, que incluyen los hidrocarburos sin quemar, el hollín propio de ese medio y los NO<sub>x</sub>. Este "smog" fotoquímico es el responsable del ocultamiento del cielo con nieblas tendientes a negras, al observar hacia arriba, incluso en días con buen sol.

Los componentes del "smog" son irritantes del sistema respiratorio y la vista, como por ejemplo los aldehídos, el ozono (que solo es bueno en las alturas), el oxígeno atómico, el NO<sub>x</sub> y un compuesto que se forma por reacción química en la misma masa del "smog", el *peroxiacilnitrato* (PAN), de fórmula general:



Los peroxiacilnitratos, causan severos trastornos respiratorios, sumados a los desagradables efectos irritantes. Debemos considerar que entre los óxidos de nitrógeno se encuentra el N<sub>2</sub>O, o protóxido, componente principal del conocido gas hilarante, si bien se forma en menor proporción por necesitar mayor energía relativa.

### 7.3.3. LA LLUVIA ACIDA

Uno de los contaminantes más perjudiciales para la calidad de vida es el azufre. Si bien aparece naturalmente en la atmósfera por el metabolismo bacteriano y otras causas, como los volcanes, concentraciones del orden de 0,01 ppm no representan contaminación. A mayor concentración sumará su presencia nociva en el "smog", de haberlo, o se manifestará igualmente perjudicial en atmósferas aparentemente limpias.

Atmósferas altamente contaminadas con compuestos de azufre pueden aparecer en zonas urbanas o industriales, ya que las fuentes de provisión más importantes la constituyen los combustibles del petróleo, quemados para proveer la energía necesaria en los grandes conglomerados humanos. Una industria muy contaminante desde este punto de vista e independiente del petróleo, es la fundición de minerales, que produce atmósferas contaminadas localizadas lo que permite su estudio. Los estudios han indicado que las personas que conviven con atmósferas con compuestos de azufre tienen mayor incidencia de enfermedades respiratorias y una menor esperanza de vida.

A la incidencia del azufre en la salud humana se suma el daño que causa a los bienes, por la conocida *lluvia ácida* que produce. La combustión de azufre da  $\text{SO}_2$ , el cual se oxida en parte a  $\text{SO}_3$ , formando, al disolverse en el agua de la humedad ambiente que se deposita como rocío o en las lluvias, soluciones de bajos pH que atacan metales, pinturas y materiales de construcción, causando pérdidas millonarias. Los óxidos de nitrógeno, capaces de dar ácidos con el agua, contribuyen a la lluvia ácida, si bien en menor proporción que los compuestos de azufre en los ambientes de humos industriales.

#### 7.5.4. EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE

El control de los hogares o *combustión externa* de los hidrocarburos y otros carbonos fósiles, está vinculado al diseño en lo que hace a la mezcla de aires primario y secundario durante el proceso. Corresponde al usuario establecer los regímenes apropiados de temperatura y exceso de aire para la combustión completa(9.39). Las emisiones de  $\text{CO}_2$  son proporcionales a la cantidad quemada, sin posibilidades de reducirlas, salvo la intensificación del uso de energías alternativas, tema fuera de este trabajo. La correcta operación de los hornos minimiza la producción de CO, principal contaminante vinculado a la operación y la emisión de hidrocarburos sin quemar, incluido el hollín. En las condiciones de la mayoría de los hornos, llama anaranjada con tonalidades claras a opacas(unos  $1000^\circ\text{C}$ ), y presión atmosférica, el nitrógeno prácticamente no es oxidado. El efecto del azufre, la producción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , no está relacionado al diseño sino a la calidad del combustible.

La Ley 24051 establece los estándares de emisiones gaseosas para producción desde el suelo o de chimeneas a 30m, algunos de los cuales son:

Benceno	De superficie	6,40 E01	$\text{mg}/\text{Nm}^3$
	De 30 m	2,20 E04	"
$\text{NO}_x$	De superficie	4,40 E02	"
	De 30 m	1,20 E05	"

La AA establece que los parámetros son válidos si la temperatura de los gases emitidos es de  $130^\circ\text{C}$ , con un caudal de  $144 \text{ m}^3/\text{seg}$  y en un entorno de llanura uniforme. En caso de modificaciones a los requerimientos que validan los estándares, se solicitará aprobación de la AA. La instalación de chimeneas requiere *auditorias de impacto ambiental*, las cuales constarán, según la Ley de Radicación de Industrias de la Pcia de Buenos Aires(11459/93), tomada como ejemplo, entre otros requisitos:

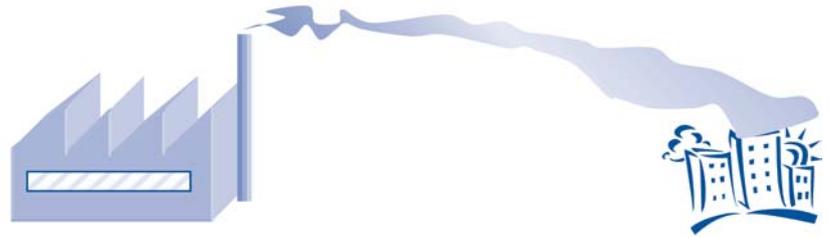
Medio Ambiente Físico  
 Caracterización climática  
 Geología y Geomorfología

Atmósfera  
 Variables atmosféricas  
 Estudio local de calidad de aire  
 Medio biológico

Medio ambiente socio económico  
 Caracterización poblacional  
 Usos y ocupaciones del suelo

La altura de la chimenea es una función del clima(vientos predominantes) y de la ocupación del suelo en las proximidades del emplazamiento(Fig. 87)

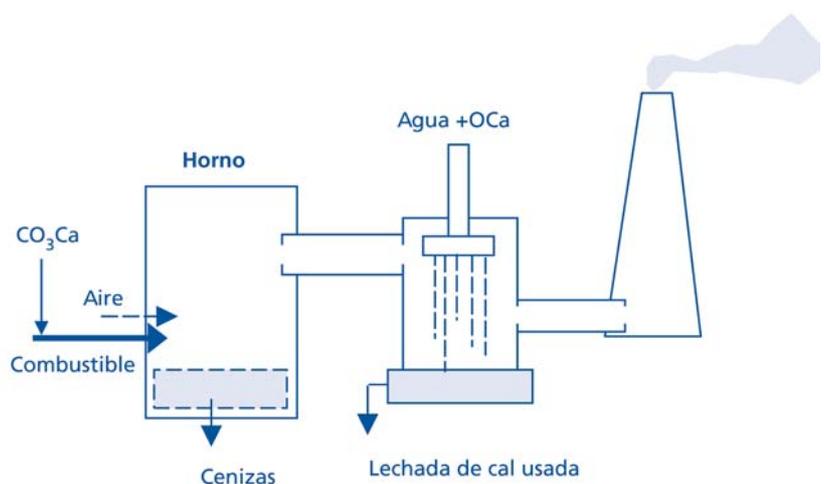
**Fig. 87-** Incidencia de los humos de chimeneas sobre los alrededores de la fábrica



Los combustibles para maquinas térmicas a fuego directo, o combustión externa, son generalmente los fuel oil, cuya especificación limita el contenido de azufre a un máximo de 0,3%. Dado su carácter de producto no destilado, otras características que afecten la calidad del ambiente no son controladas, si bien la mayor parte de los contaminantes propios de los no destilados, quedan en los hogares como cenizas. La emisión de hidrocarburos sin quemar tiende a aumentar a medida que aumenta la densidad del fuel oil, al aumentar el requerimiento de oxígeno, sin embargo la especificación de viscosidad (SSF/50°C máx. 220), en los productos normales de mercado, pone un límite razonable.

Cuando un combustible líquido pesado, o hulla, con alto contenido de azufre, debe ser usado por alguna circunstancia económica o geográfica, se pueden quemar mezclados con piedra caliza,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . El carbonato de calcio se descompone en  $\text{OCa}$ , que reacciona con el  $\text{SO}_2$  generado para dar  $\text{SO}_3\text{Na}$  sólido. El tratamiento se completa con un lavado de los humos con lechada de cal, con lo cual las emisiones se minimizan en lo que hace a los compuestos de azufre. En estos casos se debe considerar en el balance económico la eliminación de dos contaminantes o residuos peligrosos productos del propio método; la lechada de cal usada y las cenizas del horno ricas en sólidos con calizas y azufre (Fig. 88).

**Fig. 88-** Tratamiento interno de compuestos de azufre para combustibles con alto contenido



Una fuente importante de agentes contaminantes o polutantes de la atmósfera lo constituyen los parques automotores, la polución, o sea la acumulación de tóxicos ajenos a su naturaleza en el aire, tiene en el motor y su combustible uno de los aliados más contributivos.

Los automóviles contaminan por su planta motriz a hidrocarburos, por tres fuentes principales:

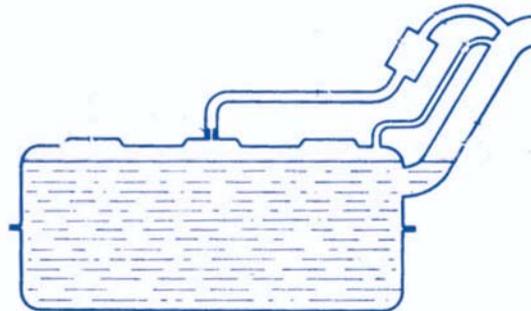
- Gases del carter.
- Vapores de gasolina del sistema de alimentación.
- Gases de escape o exhaustos.

El pasaje de gases de combustión e hidrocarburos sin quemar de la cámara de combustión al *carter* es un efecto no querido pero insalvable. Entre los gases de combustión está el agua, que condensa, yendo al fondo del receptáculo de aceite. Los conductos de ventilación del carter llevan a la atmósfera a los gases, que serán;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , hidrocarburos sin quemar y  $\text{NO}_x$ . Estos hidrocarburos pueden ser más pesados, cancerígenos, por arrastre de moléculas degradadas de aceite. El agua depositada será arrastrada en primer lugar, en la puesta en marcha, a los conductos de lubricación, acelerando el deterioro de todo el sistema. Este tipo de contaminación se controla, desde el diseño del motor, con un sistema de ventilación forzada que introduce los gases nuevamente al cilindro para su quema. Desde el punto de vista del combustible, tanto en nafteros como en Diesel, la especificación que mantiene en límites razonables la dilución del aceite del carter, corresponde a las temperaturas superiores de la curva de destilación ASTM.

Los vapores de la nafta, tanto de los tanques de nafta de los automóviles como de los tanques y surtidores de estaciones de servicio, contaminan el ambiente con hidrocarburos. La especificación del combustible que minimiza esta polución, es la *Tensión de Vapor Reid*. En los tanques de las refinerías el control se realiza por techos flotantes, con válvulas de presión y alivio, que mantienen sin cámara de gases la parte superior del tanque.

Los tanques de nafta de los modernos automóviles se fabrican sin aireación al exterior, con un volumen libre para la expansión del producto por calentamiento, por ejemplo cuando está lleno y al sol. La tapa del tanque dispone de válvulas de presión y vacío para permitir entrar aire durante la disminución de volumen e impedir que salgan los vapores durante el aumento. Un sistema de control de nivel impide que el tanque se llene hasta la tapa, logrando alivio por recirculación entre la parte superior del tanque y el conducto ensanchado de carga de combustible (Fig 89).

**Fig. 89-** Tanque de nafta sin aireación al exterior

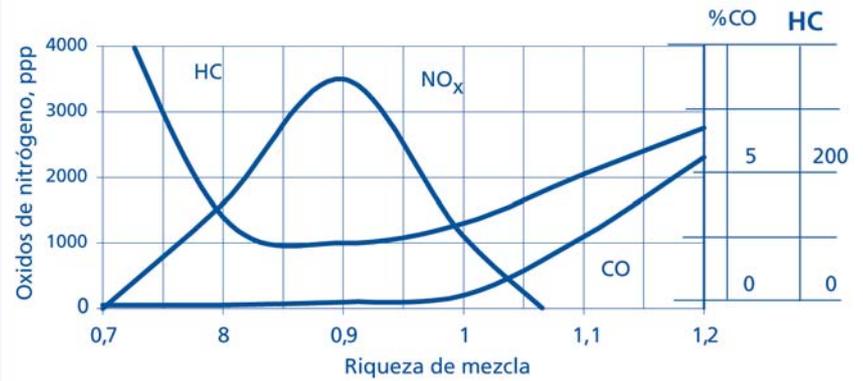


El sistema de la Fig. 89 no es el único, existiendo varios diseños para el mismo objetivo. En todos los casos se busca evitar la ventilación al exterior.

Las emisiones por los gases de escape o exhaustos, representan la fuente principal de polución de los motores a combustión interna. La Ley que controla las emisiones es la 24449, Artículo 33, por la cual la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano debe fijar los estándares admisibles de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

Las emisiones de contaminantes varían con la riqueza de la mezcla, según se observa en la Fig. 90. La concentración se hace mínima para todos en las cercanías de la mezcla teórica, *valor 1* en la gráfica.

**Fig. 90-** Concentración de contaminantes en función de la riqueza de la mezcla



La composición y propiedades físicas de las motonaftas influyen sobre la contaminación, de las cuales se pueden mencionar:

Volatilidad, influye en el llenado de cada cilindro.

Análisis PONA, influye en la calidad de los hidrocarburos sin quemar emitidos.

Aditivos mejoradores de número de octano.

Aditivos para evitar ensuciamiento del sistema de combustible.

El llenado de los cilindros afecta la riqueza de la mezcla en cada uno de ellos y, según la Fig. 90, las emisiones están relacionadas con dicha riqueza.

De acuerdo a estudios realizados los parafínicos influyen sobre la producción de olefinas livianas sin quemar, por ser productos del craqueo de los mismos. Las olefinas pesadas son proporcionales a las mismas categorías en la nafta admitida. Los aromáticos en el escape aumentan con su concentración en la nafta, como son considerados los más dañinos por su carácter de cancerígenos, las especificaciones oficiales los limitan en las motonaftas.

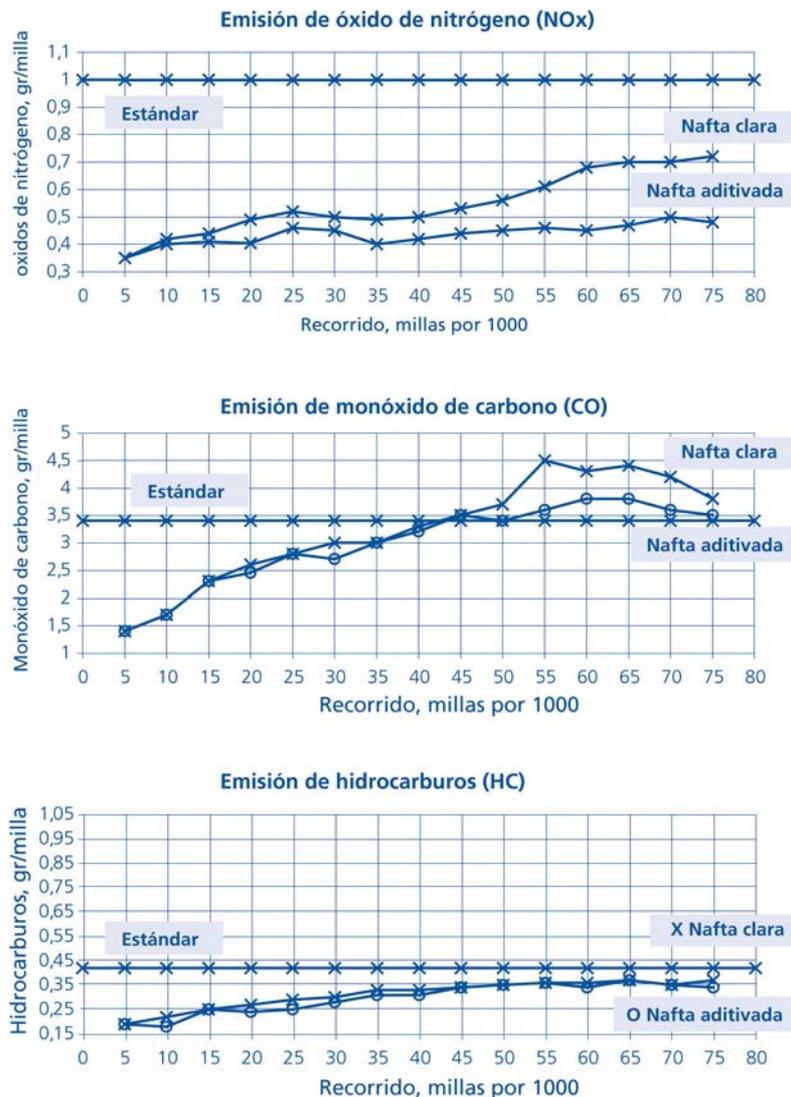
Los aditivos para evitar el ensuciamiento provocan que los compuestos que se depositarían, pasen a la cámara de combustión, donde pueden ser parcialmente quemados, aumentando la emisión de partículas extrañas.

Uno de los aditivos para mejorar el número de octano es el TEL, que a sus características de productor de emisiones de compuestos de plomo, suma el de ser veneno de los catalizadores de los convertidores catalíticos que se verán a continuación.

Actualmente se encuentra en uso otro aditivo para mejorar el NO, a partir de *metilciclopentadienil manganeso tricarbonil*, que según informan sus fabricantes(9.42), tiene propiedades mejoradoras de las emisiones. Las emisiones de CO, hidrocarburos sin quemar y NO<sub>x</sub> fueron medidas en ensayos en ruta con combustible aditivado y sin aditivar. Los resultados se informan en la Fig. 91, donde la concentración de polutantes se mide en gramos por cada milla recorrida.

Resulta de los ensayos que el CO es el único que se sale de estándar, a las 45000 millas, equivalentes a unos 70000 km. El aditivo no tubo efecto sobre la emisión de hidrocarburos, notándose en cambio una clara reducción de la emisión de NO<sub>x</sub>.

**Fig. 91-** Resultados de ensayos en carretera sobre 48 automóviles



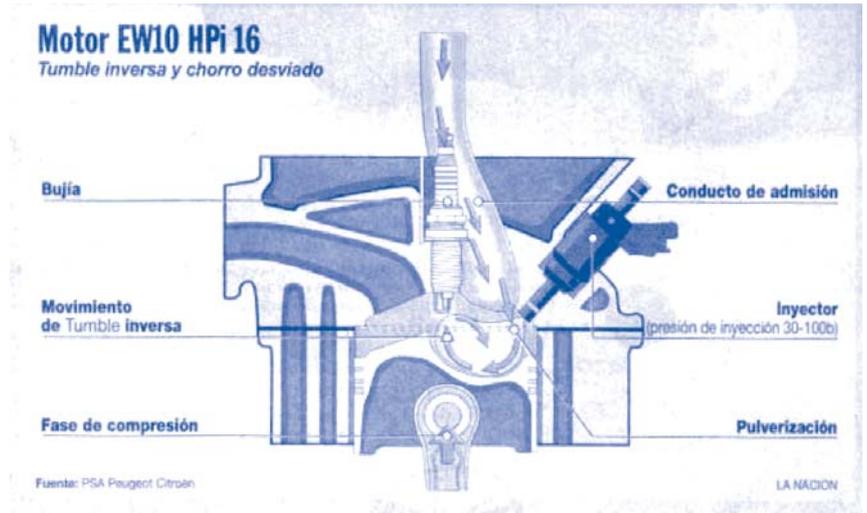
Estándar, 1977 Clean Air Act, EEUU.

Todos los contaminantes sufren un aumento en los aproximadamente 80000 Km, lo que parece indicar que se produce algún desgaste en el motor que incrementa las emisiones.

La concentración de Mn utilizada para aditar las motonaftas fue de 8,3 mg/l de Mn.

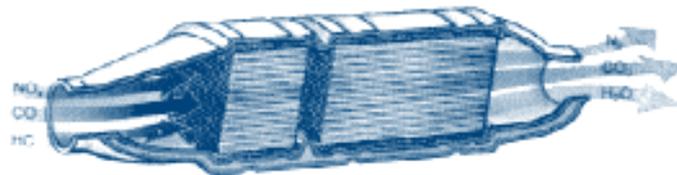
En lo que respecta a algunos aditivos se puede agregar que reducen las emisiones por vía indirecta, ya que al evitar desgaste y corrosión, contribuyen a retardar el efecto 80000 Km de la Fig. 91.

Las medidas tomadas en los diseños de los automotores han resultado las más efectivas en la reducción de emisiones. Los sistemas de inyección, en especial los de alta presión, los encendidos electrónicos, los cambios automáticos, el control de la combustión por *sonda lambda* ubicada en el caño de escape, resultan los más destacables.



Manteniendo los gases de escape en las concentraciones de la combustión en las proximidades de la mezcla estequiométrica (Fig. 90), se dan las condiciones para instalar los *convertidores catalíticos*. El sistema catalítico denominado Fase II, fue expuesto por la SAE, en 1978, en la serie de Informes Técnicos N° 780205.

El convertidor catalítico Fase II de tres vías, recibe los gases exhaustos oxidando los hidrocarburos, y el CO y, reduciendo los NO<sub>x</sub>. El equipo consta de una cámara de expansión con un revestimiento interno cerámico impregnado con el catalizador, generalmente platino, rodio o paladio, o una mezcla de ellos. Los canales microscópicos del relleno impregnado permiten un íntimo contacto de los gases con el catalizador. Diseños avanzados inyectan oxígeno en una segunda etapa, para oxidar HC y CO, permitiendo primero la reducción de los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>, en defecto de oxígeno, como resulta de la Fig 92.



El normal funcionamiento del convertidor requiere motonaftas exentas de plomo, ya que este produce un envenenamiento que inutiliza los catalizadores. Los motores no preparados para funcionar sin plomo en la nafta, requieren un mínimo de 0,15 gr/l de plomo, suficiente para manifestar su efecto nocivo sobre el catalizador. Tanto en los manuales como en consultas con los fabricantes, se puede saber si un vehículo está preparado para naftas limpias, como ejemplo se da un pequeño resumen de los más antiguos en condiciones:

Renault	Fuego GTX	1982
Fiat	128 Europa	1980
Peugeot	504 SRX	1986
Ford	Taurus GT	1974

La recirculación de los gases de escape al cilindro representa otro de los caminos de lucha contra la polución, específicamente para disminuir la formación de óxidos de nitrógeno. Un pequeño retorno de gases empobrece la mezcla y disminuye la temperatura y presión de la cámara. A los efectos de no penalizar el funcionamiento del motor, tanto en relantí, en frío,

o a plena carga, el sistema impide el reciclo, haciéndolo solo en marchas medias o cargas parciales que son las más frecuentes.

No vinculados al combustible o al diseño del motor, existen otras formas de contaminación referida a los automotores tales como:

- Amianto en las cintas de freno y discos de embrague.
- CFC como espuma en asientos.
- Gas freón en el equipo de aire acondicionado.
- Restos de pinturas y solventes en fábrica.
- Metales, plásticos, vidrios, maderas, gomas, pueden transformarse en residuos.

El amianto se reemplaza por productos semimetálicos incluso de mejor resultado.

Tanto los CFC, como el gas Freón, pertenecen a la familia de los Flúor Cloro Carbonos, donde el gas en forma directa y las espumas al quemarse, tienen efecto adverso sobre la capa de ozono. Como moléculas muy estables, una vez que entran en la atmósfera difunden a la estratosfera, donde ondas de energía entre 190 - 225 nm, producen la fotólisis:



El cloro atómico formado ataca posteriormente al ozono:

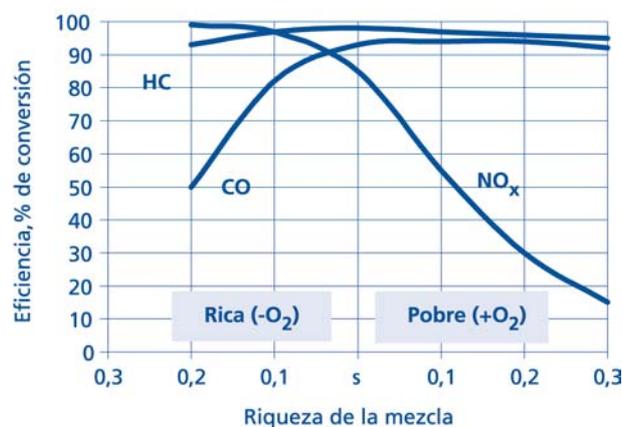


La concentración de CFC en la estratosfera esta regulada por la velocidad de difusión a través de la tropopausa, por la baja temperatura, por lo que los efectos de suprimir estos materiales no se ven en forma inmediata.

Los residuos peligrosos generados en las fábricas de automóviles entran en los tratamientos generales para residuos ya vistos.

Porcentualmente las automóviles tienen 65 de metales, 15 de plásticos, 5 de gomas y el resto cristal, madera, papel, tejidos. De estos materiales se recicla o puede reciclarse un 85%, una vez desguasado el vehículo. La solución a la disposición y reciclado pasa por marcar las piezas para su identificación, clasificación y reciclado.

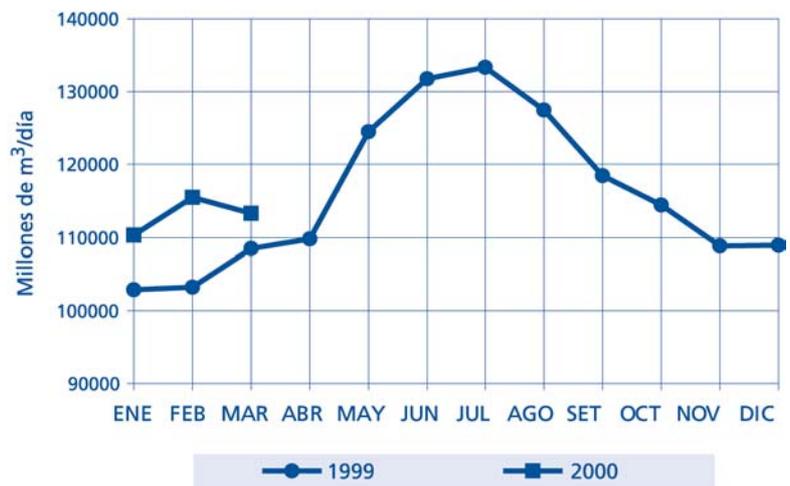
**Fig. 92- Conversión en convertidor catalítico**



Pileta de tierra con hidrocarburos de la fotografía de la pag. 108, luego de ser sometida a biorremediación "in situ", método de la Fig. 75, página 116.



**Fig 8.1.1** Producción mensual de Gas Natural



## 8. ADJUNTOS

### 8.1. ESTADÍSTICAS

**MARZO 2000, Venta principales productos por las principales Empresas, m³/mes**

Producto	EG3 S. A.	ESSO	SHELL	REPSOL-YPF
Aeronaftas	-	-	314	895
Nafta Común	14012	15643	18151	46857
Nafta Super	32561	47402	68666	126235
Kerosene	1147	750	127	4687
JP	-	34750	35438	79337
Gas Oil	114268	166000	177854	474712
Diesel oil	-	-	54	-
Fuel Oil	5099	2155	34055	3142
Gas Natural	Fig. 8.1.1 Producción mensual en Mm³/día año 1999 y 2000			

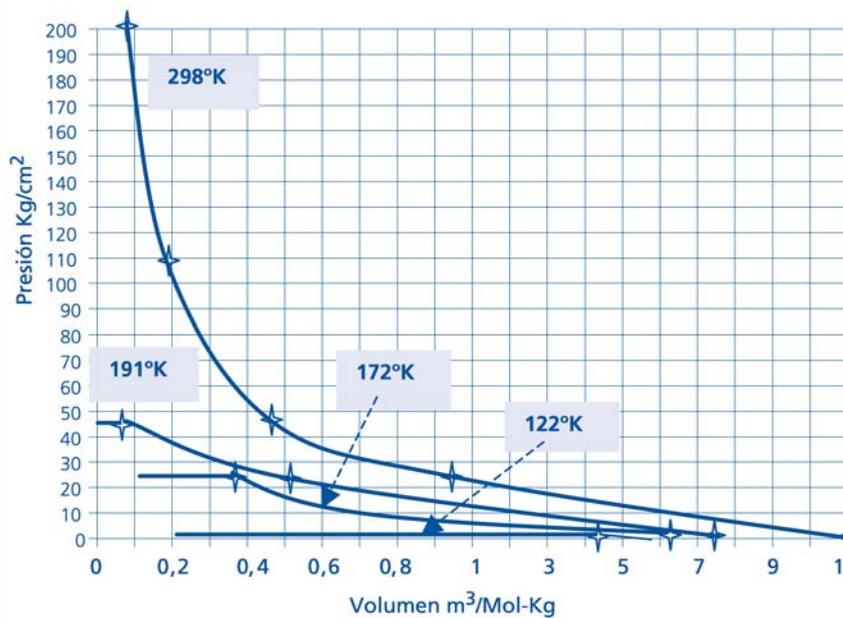
Fuente - Suplemento Estadístico, Petrotecnía – IAPG – Año XLI N° 3 – Junio 2000

### 8.2. ISOTERMAS PRESION – VOLUMEN DEL METANO

P1	Presiones Kg/cm2		Temperaturas °K			Z Fig. 3*
	Pc	Pr = P1/Pc	T1	Tc	Tr = T1/Tc	
2,28	47,3	0,048	122	191	0,64	0,95
25,6	47,3	0,54	172	191	0,90	0,63
47,3	47,3	1,00	191	191	1,00	0,20
100	47,3	2,11	298	191	1,56	0,88
200	47,3	4,23	298	191	1,56	0,80

\*Dado que la Fig. 3 es una aproximación los valores fueron tomados en los gráficos originales.

**Fig 8.21** Isotermas Presión – Volumen del metano calculadas con:  
 $PV = ZnRT$



La fracción del diagrama correspondiente a los volúmenes de 0 a 0,1 Fig. 8.2.3, se construyó utilizando la Fig. 8.2.2 (9.36/37), con la cual se puede calcular el *Factor de dilatación* de los hidrocarburos *w*. Conocida la densidad a una temperatura y el factor de dilatación, se estima se cumple la relación:

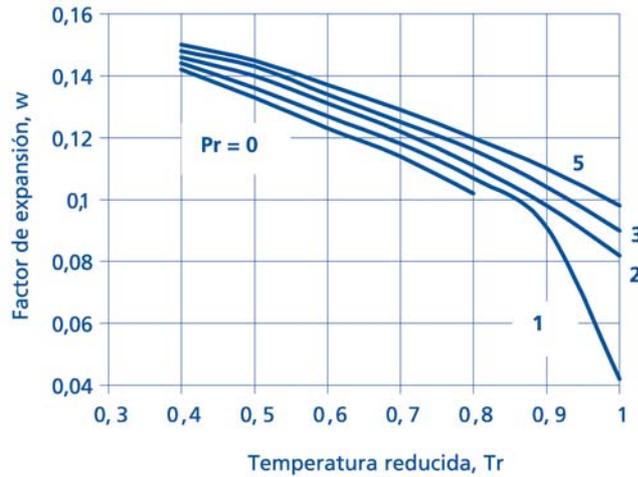
$$\begin{aligned} \rho / w &= \rho_1 / w_1 \\ \rho &= (\rho_1 / w_1) w \end{aligned}$$

T°K	Tr	Pr	w
122	0,64	0,048	0,122
172	0,9	0,54	0,090

Para el cálculo de  $\rho_1 / w_1$  se necesita la densidad del liquido a una temperatura, a 164°C(109°K),  $\rho_1 = 0,415(9.35)$ . Luego de la Fig. 8.2.2. se estima  $w_1$ , que resulta, 0,124.

$$\rho_1 / w_1 = 0,415 / 0,124 = 3,34$$

**Fig 822** Factor de expansión para hidrocarburos a bajas temperaturas y altas presiones. (9.38) (8.4)



El volumen molar en Kg en las condiciones de  $\rho_1 / w_1$  , será;

$$V_{\text{mol-Kg}}^{-164^\circ\text{C}} = \text{Peso molecular} / \text{Densidad} = 16,04 / 0,415 = 38,650 \text{ Kg/litro}$$

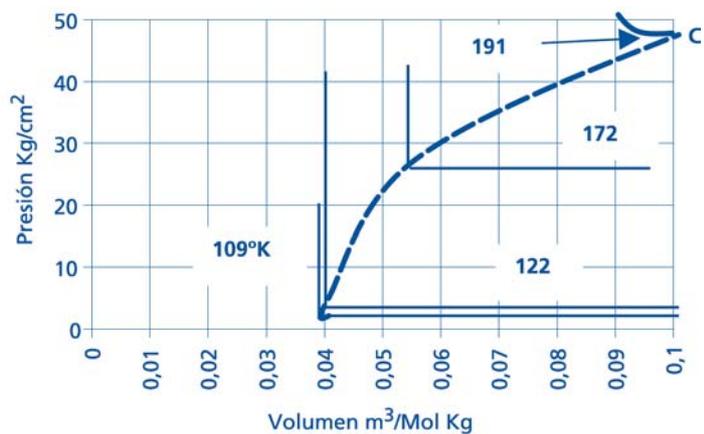
$$V_{\text{mol-Kg}}^{-164^\circ\text{C}} = 0,0386 \text{ Kg/m}^3$$

A la temperatura crítica el volumen resulta el  $V_c$ , tomado de la Fig 8.1.1.,  $0,099 \text{ m}^3$  por Mol-Kg, con los valores mencionados y los calculados resulta:

T°K	P Kg/cm <sup>2</sup> a	$\rho_1 / w_1$	w	$\rho$	V m <sup>3</sup> /Mol-Kg
109	1,00				0,0386
122	2,28	3,34	0,122	0,407	0,0394
172	25,6	3,34	0,090	0,300	0,0534
191	47,3				0,0990

Valores con los que se construyó la Fig. 8.2.3., *isotermas de presión - volumen del metano* a bajos volúmenes.

**Fig 823** Isotermas Presión – Volumen del metano Sector de bajos volúmenes



### 8.3 OXIDACION DE LOS HIDROCARBUROS

Los *hidrocarburos oxigenados* resultan de reemplazar hidrógenos en la molécula por funciones que contienen oxígeno. Si la función es HO-, oxidrilo, se tendrán los **alcoholes**, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios:

$\text{CH}_3\text{OH}$	Alcohol metílico, primario
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	" etílico, primario
$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$	" propílico, secundario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-COH-CH}_3 \end{array}$	" terbutílico, terciario

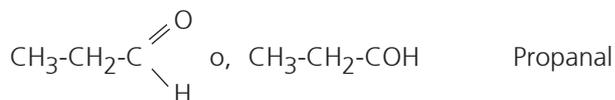
En caso de entrar en la molécula más de un grupo oxidrilo, se tendrán los *dioles*, *trioles* etc.

$\text{OH-CH}_2\text{-H}_2\text{C-OH}$	Etano diol o, etilénlicol
$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$	Propano triol o, glicerol

Reemplazando el hidrógeno del grupo hidroxilo de los alcoholes por una cadena carbonada R, se obtienen los **éteres**:

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Metano oxi propano o metil propil éter
---	--

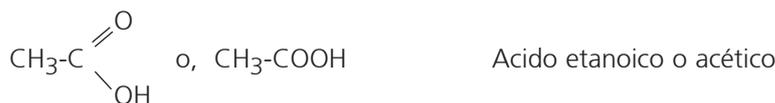
Sustituyendo hidrógenos de un carbono primario por oxígeno, se obtiene un **aldehído**:



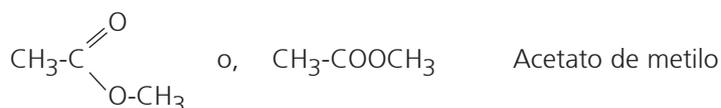
Si el oxígeno sustituye hidrógenos de un carbono secundario, se obtiene una **cetona**:



Cuando se reemplaza el hidrógeno de la función aldehído por oxidrilo, resulta un **ácido carboxílico**:



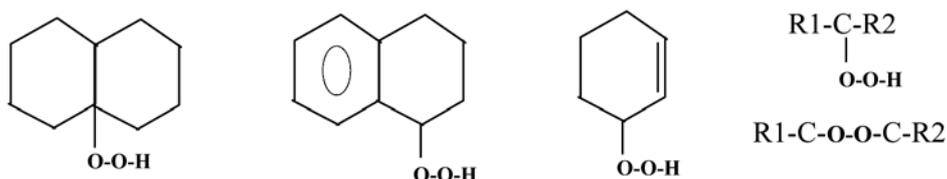
La función **éster** resulta de sustituir el hidrógeno de la función ácido carboxílico por un radical hidrocarbonado, R:



Las reacciones de los hidrocarburos con el oxígeno puede ser de *auto oxidación*, *destructivas* o *selectivas*. Se denomina *auto oxidación* al proceso lento a baja temperatura, menores de 100°C, que se realiza en forma natural al exponer los hidrocarburos líquidos al

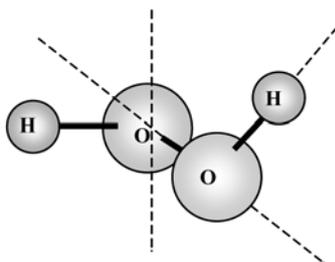
aire. Las *destructivas* están vinculadas a la combustión, reacciones de desintegración, con ruptura de los enlaces C-C, que una vez iniciadas son fuertemente exotérmicas. El tercer tipo considerado, *selectivas*, engloba los procesos que la tecnología utiliza para obtener productos específicos, distintos de CO<sub>2</sub>, CO, y agua. Estos últimos son generalmente del tipo catalítico, con temperaturas que varían ampliamente según los productos y procesos (50 – 600°C), como por ejemplo la obtención del MTBE, página 71.

La formación de *gomas* (5.1.2.7), como el *período de inducción*, están vinculados a las reacciones de *auto oxidación*, las cuales están explicadas por las teorías del radical libre. El ataque del oxígeno a los hidrocarburos se supone con formación de los alquil hidro peróxidos, de la forma:



La oxidación de los hidrocarburos es muy compleja, aumentando la complejidad a medida que aumenta la temperatura y la cantidad de componentes, especialmente cuando se trata de un sistema multicomponente como el petróleo.

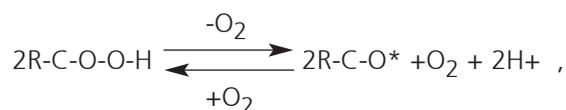
El enlace peróxido, -O-O-, es sumamente reactivo, estando presente en el más conocido de los peróxidos, el de hidrógeno o agua oxigenada, que tiene la estructura:



La reactividad de los peróxidos puede llevar, a altas concentraciones, a reacciones violentas, como en el caso del peróxido de hidrógeno que puede explotar. La descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se acelera en presencia de un catalizador, siendo muy exotérmica:



En el caso de la lenta reacción de auto oxidación de cortes del tipo naftas a baja temperatura, la formación del hidroperóxido tiene relativamente alta constante de velocidad, pero su descomposición a *radical peroxi*, eslabón importante de la cadena, según:

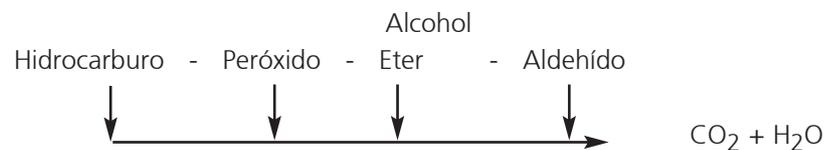


es relativamente más lenta dentro de la cadena y, además, es inhibida por la presencia de alta concentración de oxígeno en el ambiente de la reacción. Es de destacar que en el ensayo ASTM D 525, de *período de inducción*, no se produce la caída de presión hasta que la concentración de oxígeno no baja de un determinado valor.



hasta los valores máximos termodinámicamente posibles. Las mezclas pueden variar entre un límite inferior de concentración de combustible y uno superior, entre ambos extremos se encuentra la zona de inflamación. Tanto en defecto de combustible como en defecto de aire, la temperatura puede descender hasta valores que no mantengan la propagación de la llama.

Las reacciones de oxidación en el caso de combustión o sea a altas temperaturas, son muy rápidas, a 500°C, sin inhibidores, la descomposición de los peróxidos no es limitante. De todas formas se ha demostrado experimentalmente que en las zonas sin quemar aparecen aldehídos, demostrando que parte de la cadena se cumple. Cuanto más alta es la temperatura la cadena de reacciones es más corta y por ende mayor la velocidad de las reacciones de formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Mientras que la cadena de reacciones en el caso de la auto oxidación llevaba a la obtención de un polímero y las reacciones de terminación estaban asociadas a reacciones que anulen mutuamente radicales libres, en la combustión el producto y el final coinciden, anhídrido carbónico y agua.



#### 8.4. ULTIMAS NOVEDADES SOBRE EL MTBE

De acuerdo a una publicación reciente(9.50), se han encontrado trazas de MTBE en el 21% de los pozos de agua ensayados por la U.S. Geological Survey, en áreas donde es usado como aditivo de las naftas. El MTBE ha sido catalogado tentativamente como cancerígeno(junio 1999), por el gobierno federal. Se informa que las personas sensibles pueden detectar por el olor y el sabor desagradables unas 2 partes por billón(mil millones) del producto.

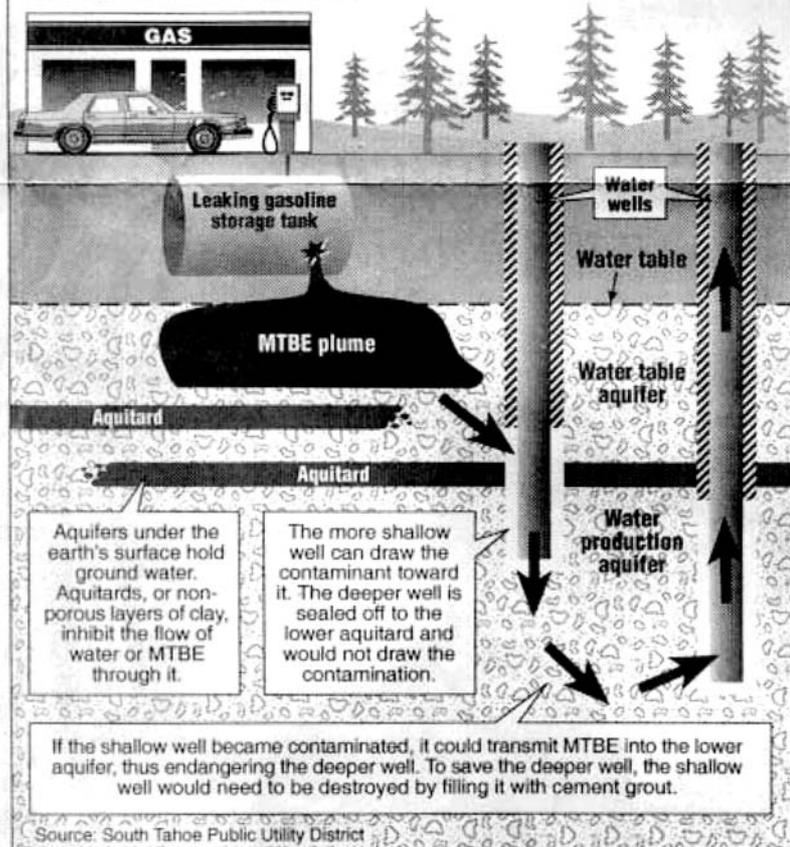
El MTBE se informa como un problema en el agua subterránea porque, a diferencia del alcohol etílico, se degrada biológicamente en forma lenta, migrando a los acuíferos y de allí a los pozos de agua, contaminándolos uno tras otro.

La principal fuente de contaminación resultan los tanques de naftas subterráneos de las estaciones de servicios, que pueden presentar pérdidas. En menor medida están los derrames circunstanciales, ya sea por accidentes o por descuido durante la carga o descarga de combustibles.

En varios estados de Norte América, encabezados por California, se estudian reglamentaciones sobre los aditivos, las cuales estarían terminadas para el año 2003. Sumado a esto se encuentran en marcha investigaciones en Universidades e Institutos privados y gubernamentales, por lo que es de esperar importantes novedades sobre el uso del MTBE. No sería de descartar que de esta circunstancias resulten revalorizados los alcoholes como oxigenados de las naftas.

### How MTBE gets into the water supply

MTBE (methyl tertiary butyl ether) is added to gasoline to help cut down on smog. MTBE plumes can be caused by spills of gasoline or by leaks from underground storage tanks.



Robert Dibrell / Chronicle





## 9. BIBLIOGRAFIA

1. Edmister – "Petroleum Refiner" - Gulf Publishing Co, 1949
2. Maxwell - "Data book on hydrocarbons" - Editorial D.Van Nostrand CO, 1950
3. Martinez de Vedia R. - "Motores Térmicos" - Editorial Reverte, 1957
4. Nelson W.L. –"Refinación de Petróleos" - Editorial Reverte, 1958
5. Hengstebeck R.J. – "Petroleum Processing" -Editorial McGraw-Hill, 1959
6. Schmidt Fritz A.F. - "Máquinas de combustión" (Motores y turbinas de gas) -Editorial Labor, 1960
7. I.P.Londres - "Moderna Tecnología del Petróleo" - Editorial Reverte, 1963
8. Bland F.W., Davidson R.L. – "Petroleum Processing Handbook" - Editorial McGraw Hill, 1967
9. Petreco Division, Petrolite Corporation – "Impurities in Petroleum", 1968
10. Martinez de Vedia R. – "Teoría de los Motores Térmicos, Conversión de la Energía" – Editorial Alsina, 1979
11. International Petroleum Encyclopedia - Penn Well Publishing Company, 1982
12. Martinez de Vedia R. - "Teoría de los Motores Térmicos, Turbinas de Gas" - Editorial Alsina, 1983
13. Drabkin A.E., Proskuriakov V.A. - "Química del Petróleo y del gas" - Editorial MIR, 1984
14. Giacosa Dante -"Motores Endotérmicos" -Editorial Omega, 1988
15. Erij V., Rásina M., Rudin M. - "Química y tecnología del Petróleo y del Gas" - Editorial MIR, 1988
16. Delgado Puche J., Lopez de Miguel F. - "Los Productos Petrolíferos. Su Tecnología" – Editorial G.T.S. Madrid, 1988
17. Martinez de Vedia R.- "Teoría de los Motores Térmicos, Dinámica de Gases" - Editorial Alsina, 1989
18. De Castro M. - "El motor Diesel en el Automóvil" - Editorial CEAC, 1992
19. De Castro M. - "Manual del Turbo" - Editorial CEAC, 1993
20. Gualtieri P.J.- "Turbo Compresores" - Editorial Cosmopolita, 1995
21. Alonso J.M. - "Tecnologías Avanzadas del Automotor" – Editorial Paraninfo, 1995
22. Peters Max S., Timmerhaus Klaus D. – "Plant desing and Economics for Chemical Engineers" – McGraw – Hill Kogakusha, Ltda. 1968
23. Krenkel, Naon, Sierra – "Evaluación de Proyectos de Plantas Químicas" – Asociación Química Argentina. 1969
24. Matar Sami, Hatch Lewis S. – "Chemistry of Petrochemical Processes" – Gulf Publishing Co. 1994
25. Germain J. E: - "Conversión Catalítica de Hidrocarburos" – Editorial Trillas 1980
26. Adams Orville – "Motores Diesel" – Editorial Gustavo Gili, S.A., 1980
27. Gould Edwin S. – "Mecanismos y Estructuras en Química Orgánica" – Editorial Kapelusz 1967
28. American Society for Testing Materials "Annual Book of ASTM Standards" 1999
29. Gary James H, Handwerk E., "Petroleum Refining" – Marcel Dekker, Inc. 1994
30. Rikles Bernardo – "Tablas de Conversión" .- Yacimientos Petrolíferos Fiscales, 1980
31. A.P.I. –"Technical Data Book", 1963
- 32.- Garcia E Y, Löffler D G – "El Gas Natural" – Edigem S. A. 1984
- 33.- Hougen y Watson – "Chemical process Principles, Vol I" – John Wiley & Son, 1943
- 34.- Perry John H.- "Manual del Ingeniero Químico" – UTEHA, 1958
- 35.- Hodgman Charles D. – "Handbook of Chemistry and Physics".- Chemical Rubber Publishing Co, 1947
- 36.- Watson y Gamson – "Thermodynamics of the Liquid State" – Ind. End. Chem., 1943
- 37.- Watson y Gamson – "Vapor Presures and Critical Propertie" – Nat. Pet. News, Tech.

- Sect., May 3, 1944
- 38.- Hougen y Watson – “Chemical Process Principles” - John Wiley & Sons, 1945
  - 39.- Villanueva M. R. – “Calderas Marinas” – Escuela Naval Militar, 1950
  - 40.- Alonso J. M. – “Sistemas Auxiliares del Motor” – Editorial Paraninfo, 1995
  - 41.- Cerutti A. A., Gogni R, Alonso R, Merli O, “Control de Calidad” - C.A.C.Y.P.F.,  
Cámara Argentina de Agentes y Consignatarios de YPF, N° 29 Setiembre 1974.
  - 42.- Hitec 3000 Performance Additive, Ethyl Petroleum Additive, 1996
  - 43.- “Diesel Engine Fuel Specification”, copiled by Ethyl Corporation, Detroit, Michigan,  
August 1967
  - 44.- Adams Orville, “Motores diesel” – Gustavo Gili S.A. Barcelona 1980.
  - 45.- Cerutti A. A., Jarosz R, “En sociedad por un crecimiento sustentable”, Énfasis,  
año 5/N°8/Diciembre 1998
  - 46.- Bustamante Alsina J.- “Derecho ambiental” – Abeledo Perrot, 1995
  - 47.- Cerutti A.A., “Procedimientos Para los Residuos Industriales – Apuntes Curso de  
Capacitación Instituto Argentino del Petróleo y el Gas, 1999
  - 48.- Metcalf Eddi, “Tratamiento y Depuración de las Aguas Residuales” – Labor 1977
  - 49.- Leighton P.A., “Photochemistry of Air Pollution” – ed. Eric Hutchinson and P Van  
Rysselbergue, Vol. XI, New York: Academic Press, 1961.
  - 50.- Ivanovich David, “Fuel additive uproar could hurt Gulf Coast” – Houston Chronicle,  
EEUU. Sunday,june 13 1999.