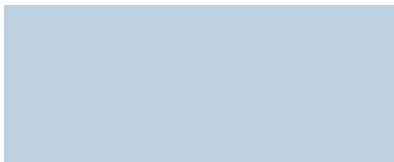


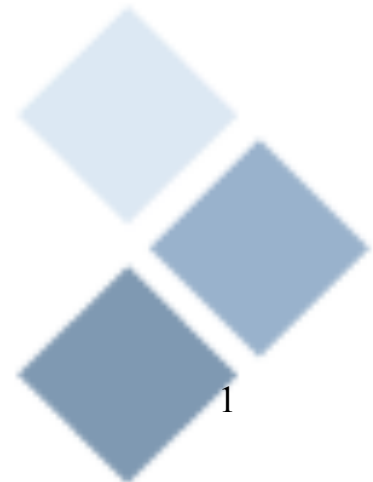


Departamento de Ingeniería Química
y Química Inorgánica
Universidad de Cantabria (SPAIN)

Bloque Temático 4: QUIMICA DE LOS COMBUSTIBLES Y DE LOS EXPLOSIVOS PARA MINERIA



Fundamentos de Química
1er Curso de los Grados en Ingeniería de los Recursos
Energéticos y de los Recursos Mineros



Contenidos

- 4.1 Fuentes de energía, revisión de tipos de combustibles
- 4.2 Química de los procesos petroquímicos
- 4.3 Producción de combustibles y otros productos químicos por Síntesis Fischer-Tropsch
- 4.4 Revisión de explosivos para minería

Casos prácticos: aula y laboratorio

✓ Aula:

Fuentes de energía alternativas, renovables

Cuestiones relativas a los cálculos de la combustión, y relaciones materias primas - productos finales-usos

✓ Laboratorio:

Práctica 7ª: combustibles: determinación de nitrógeno

Práctica 8ª: poder calorífico de un combustible

4.1 Fuentes de energía

- “La disponibilidad de energía para cubrir en un futuro las necesidades de desarrollo industrial de los países es probablemente una de las mayores preocupaciones actuales y a la vez un reto tecnológico de gran alcance, ya que debe poderse garantizar la estabilidad y la seguridad en el abastecimiento, un coste aceptable y una mínima o nula repercusión negativa en el medio ambiente

Calleja et al., Introducción a la Ingeniería Química, Ed. Síntesis.

- Energía primaria:

Forma de energía en estado natural, que no ha sido transformada o producida por el hombre. Las principales formas de energía primaria son las de origen fósil, como el petróleo, el carbón y el gas natural, la energía hidráulica, la energía nuclear, y las denominadas energías alternativas, como la solar, la eólica y la geotérmica.

- Energía no renovable:

Forma de energía primaria cuyas reservas tienen carácter limitado. Las principales son las energías fósiles, como el petróleo, el carbón y el gas natural, y también las energías de fisión nuclear y la geotérmica.

- Energía renovable:

Forma de energía primaria que por ser de fácil reposición o por su naturaleza permanente resulta prácticamente inagotable. Las principales energías renovables son la hidráulica, la solar, la eólica, la del mar; y también suele incluirse entre ellas la biomasa, por su contenido energético aprovechable.

- Energía solar:

Es la energía procedente de la radiación térmica del Sol, que se aprovecha bien por vía térmica, para producir un aumento de temperatura; o bien por vía fotovoltaica, para producir electricidad.

4.1 Fuentes de energía

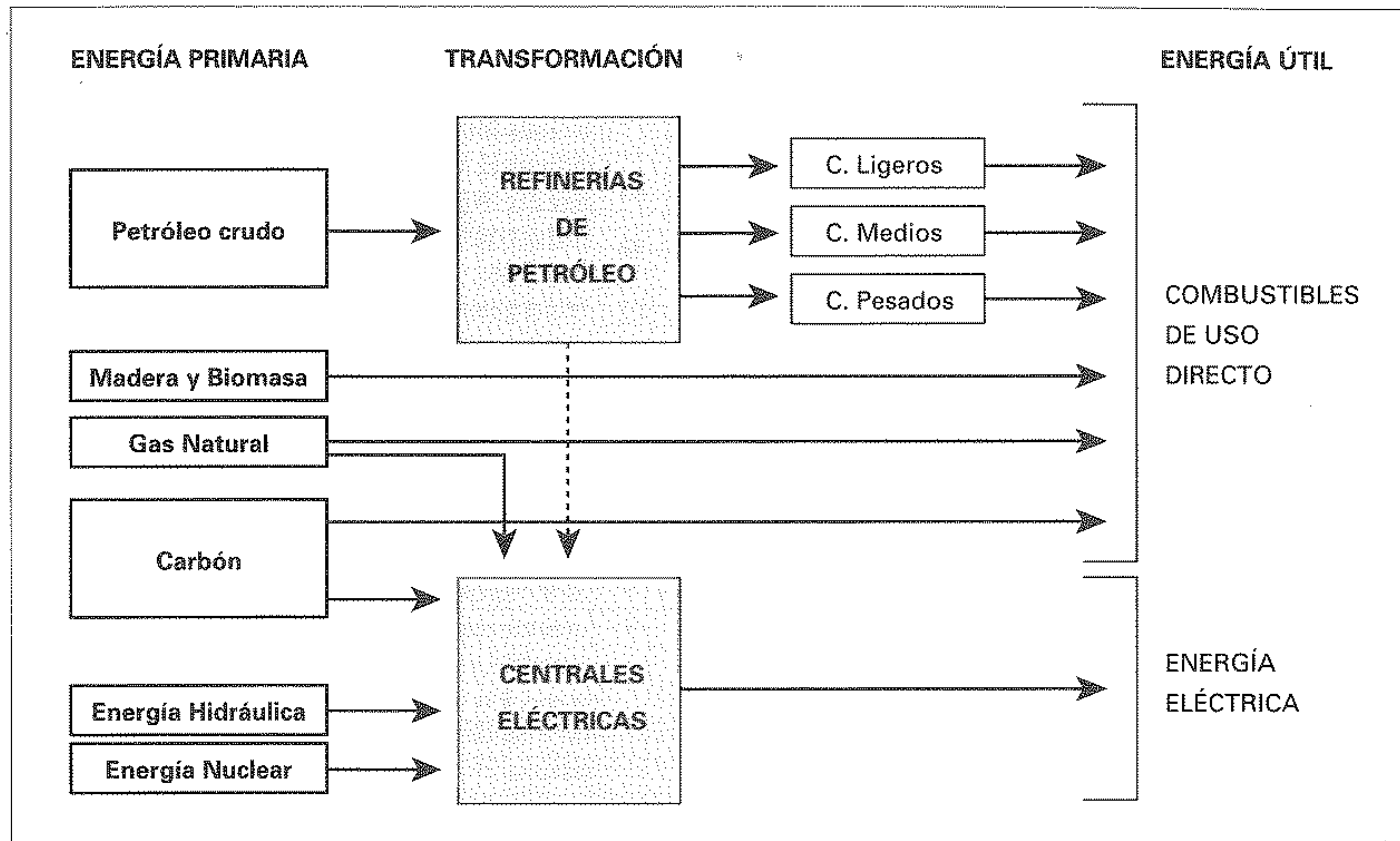
Clasificación de los recursos energéticos

<i>No renovables</i>	<i>Renovables</i>
<ul style="list-style-type: none">— Combustibles fósiles: Carbón Petróleo Gas natural	<ul style="list-style-type: none">— Energía hidráulica
<ul style="list-style-type: none">— Energía nuclear: Fisión Fusión	<ul style="list-style-type: none">— Energía solar: Térmica Fotovoltaica
<ul style="list-style-type: none">— Energía geotérmica	<ul style="list-style-type: none">— Energía eólica
	<ul style="list-style-type: none">— Energía del mar: Gradientes térmicos Mareas y oleaje
	<ul style="list-style-type: none">— Biomasa: Cultivos energéticos Residuos

Importante: Ampliaremos y trabajaremos sobre las opciones de energías renovables en las prácticas de aula

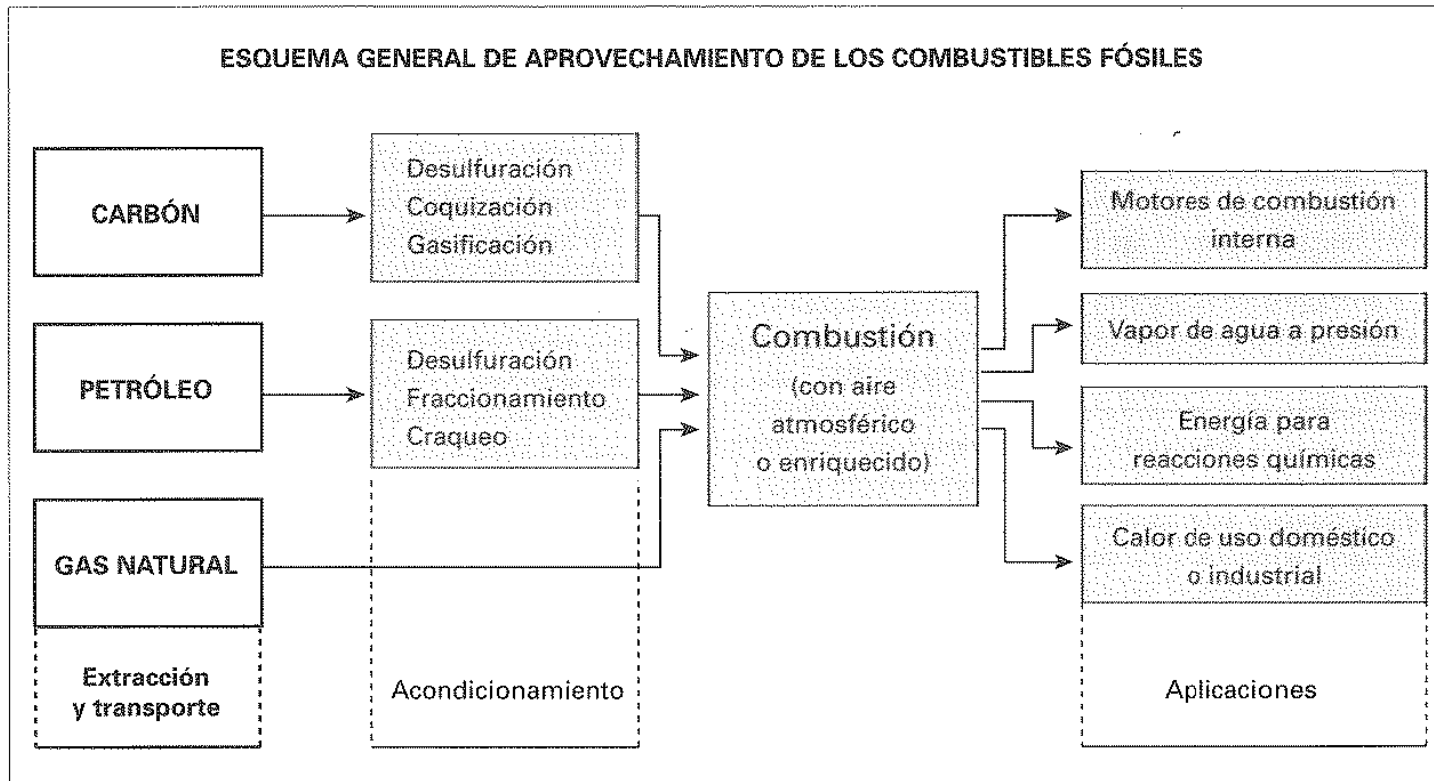
4.1 Fuentes de energía

Principales transformaciones de la energía primaria en energía útil



4.1 Fuentes de energía

Fuentes fósiles de energía



4.1

Revisión de tipos de combustibles

Fuentes fósiles de energía: CARBÓN

- El carbón, presente en la naturaleza en distintas formas según su grado de fosilización, se extrae de numerosos yacimientos bastante extendidos por todo el mundo, aunque con desigual distribución.
- Existen diversas variedades de carbón, como se muestra en la tabla. La hulla y la antracita son los carbones más antiguos, presentando elevados poderes caloríficos. Otros tipos de carbones como los lignitos y las turbas tienen menor contenido energético y un contenido en materia volátil mucho mayor.

<i>Tipo</i>	<i>Denominación genérica</i>	<i>Clasificación</i>	<i>Materia volátil (%)</i>	<i>Poder calorífico medio (kcal/kg)</i>
Carbones duros	Antracita	Antracita	< 8	5.300
	Hulla	H. semigrasas	12 - 22	} 6.100
		H. grasas	20 - 40	
H. secas		34 - 45		
Carbones blandos	Lignito	L. negros	45 - 55	3.200
		L. pardos	45 - 55	2.100
	Turba	Turba	> 55	1.600

- Importante tener en cuenta desde el punto de vista ambiental:**
la presencia de azufre, nitrógeno y pequeñas cantidades de metales pesados en el carbón, y La formación de CO₂ en la combustión

El azufre se encuentra en todos los carbones, como FeS₂ y en forma orgánica, en cantidades que oscilan entre el 0,2% y el 7% de su peso total. Este azufre se puede eliminar parcialmente en la fase de extracción y lavado en la mina, o posteriormente en la combustión mediante técnicas de retención de SO₂ (desulfuración).

4.1

Revisión de tipos de combustibles

Fuentes fósiles de energía: PETRÓLEO

- El petróleo es un recurso energético, no renovable, que abastece las necesidades de energía de extensos sectores como el transporte, la calefacción, y la producción de electricidad, a la vez que constituye la materia prima de un gran número de productos de uso diario.
- De hecho, la industria química basada en el petróleo: industria petroquímica, proporciona productos como caucho, plásticos, fibras sintéticas, detergentes, explosivos, adhesivos, productos cosméticos, alimentos, etc.
- Químicamente, el petróleo es una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, y otros compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos. Los elementos mayoritarios son: carbono (85%), hidrógeno (12%), cantidades menores de azufre, oxígeno y nitrógeno (3%), y otros elementos en muy pequeña proporción, de los cuales los más característicos son el níquel y el vanadio.

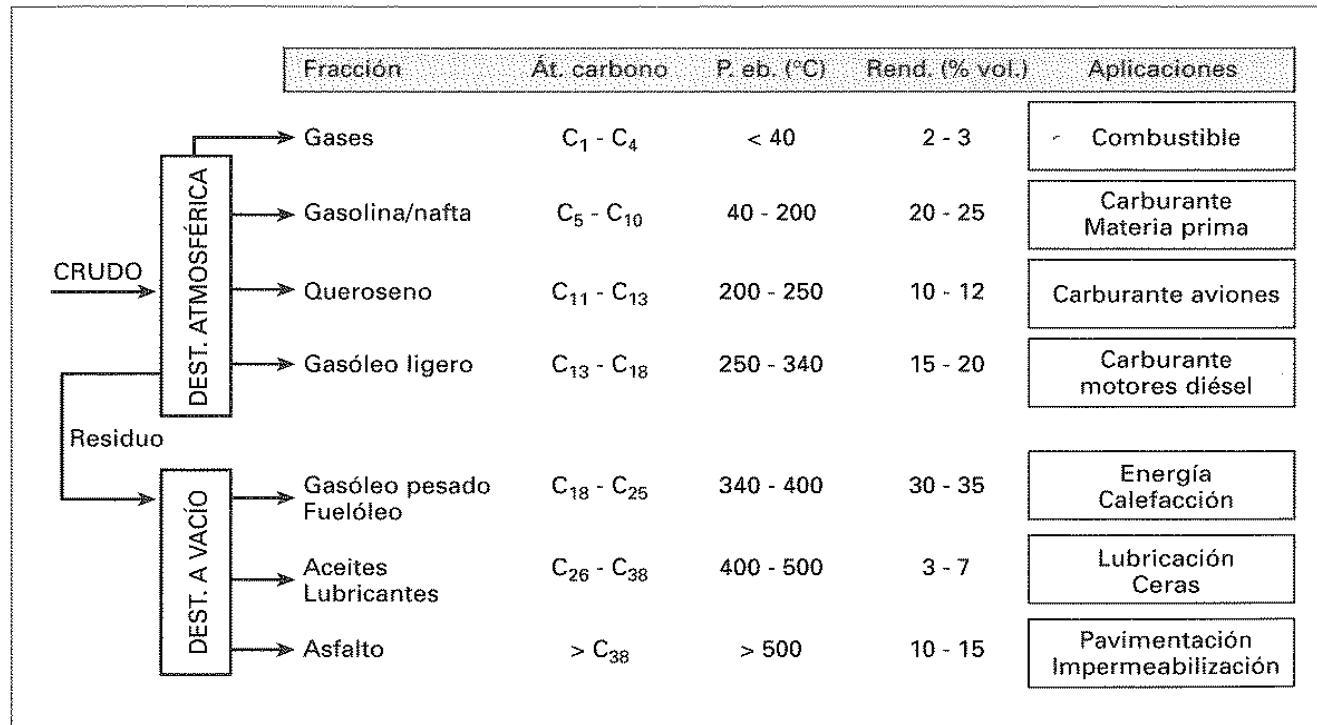
El petróleo crudo no tiene aplicaciones directas, por eso se separa en fracciones de distinta volatilidad, las cuales se aprovechan según sus características. Así, el petróleo, una vez extraído del yacimiento y estabilizado (eliminados los gases disueltos que contenía), se somete a un tratamiento de refino, que se lleva a cabo en la refinería de petróleo

El tipo de hidrocarburo predominante es muy variable, lo que da a lugar a petróleos crudos muy distintos ("ligeros", "pesados", de base parafínica, nafténica, aromática), y estas diferencias se han de tener en cuenta en las refinerías donde se fraccionan.

4.1 Revisión de tipos de combustibles

Fuentes fósiles de energía: PETRÓLEO

- Esquema de la separación del crudo en sus distintas fracciones por destilación



- Importante:** la demanda de productos petrolíferos en el mercado no coincide con la distribución de los mismos en el crudo del petróleo original, por lo que la separación de fracciones por destilación en la refinería (fraccionamiento) no es suficiente; por lo que en la refinería también se producen las transformaciones químicas necesarias para adaptar sus productos a la demanda (ampliaremos en 4.2), que son básicamente:

- Craqueo: consiste en la transformación de fracciones pesadas en otras más ligeras, para obtener mayor proporción de fracciones ligeras, por ejemplo gasolinas, que las que se obtienen directamente en la destilación.

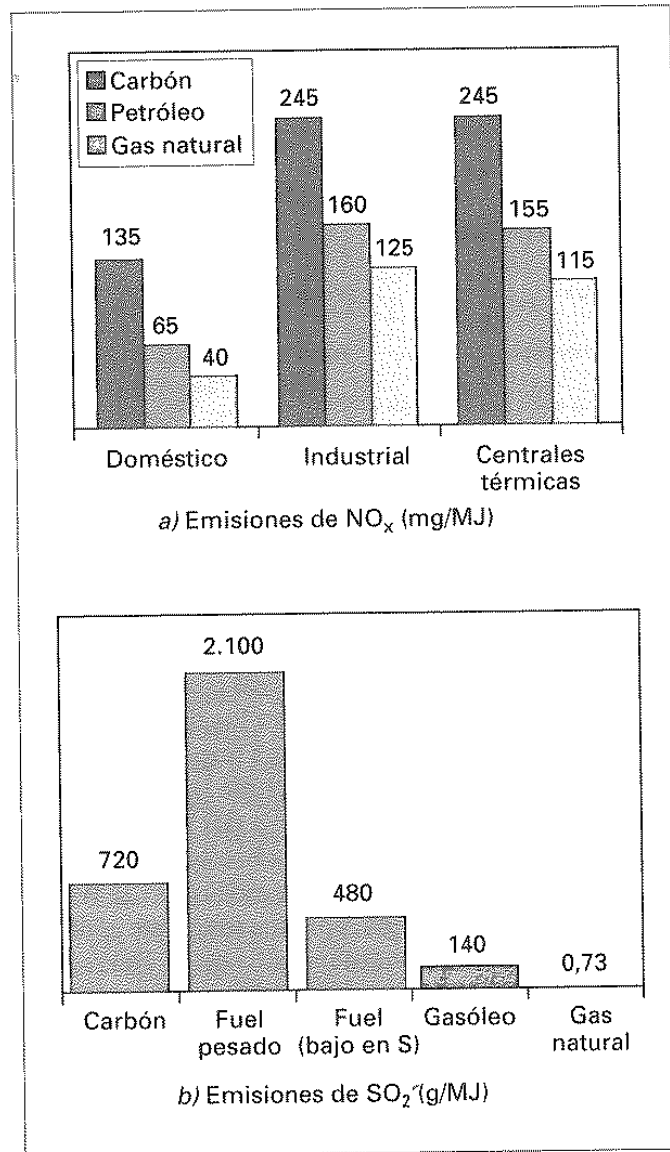
- Reformado: consiste en la modificación de las estructuras moleculares de determinadas fracciones para mejorar sus propiedades, y se aplica normalmente a las gasolinas para elevar su calidad (índice de octano).

4.1 Revisión de tipos de combustibles

Fuentes fósiles de energía: GAS NATURAL

- El gas natural se encuentra en formaciones geológicas porosas y estancas, "bolsas", y procede, como el carbón y el petróleo, de una serie de procesos biológicos y geológicos que tuvieron lugar a lo largo de millones de años.
- La composición del gas natural es muy diferente según su procedencia, siendo componentes mayoritarios los hidrocarburos parafínicos. El más abundante es el metano (90-97%), y en menores proporciones el etano (2-8%), propano (0,2-2%). También suele contener otros gases como vapor de agua, nitrógeno, anhídrido carbónico, sulfuro de hidrógeno y helio.
- Las ventajas del gas natural frente a los otros combustibles fósiles son:
 - Alto poder calorífico
 - Combustión sin residuos sólidos
 - Bajas emisiones de contaminantes en la combustión (SO₂, NO_x)
 - Comodidad de utilización en usos domésticos y comerciales
 - Mejor regulación y control del consumo
 - Versatilidad de uso, sus aplicaciones podrían sustituir hasta el 70% de los usos de todas las energías primarias
- El gas natural presenta inconvenientes:
 - Elevados costes de transporte desde el yacimiento a los puntos de consumo
 - Emisión de CO₂ a la atmósfera, como el resto de combustibles fósiles

4.1 Revisión de tipos de combustibles



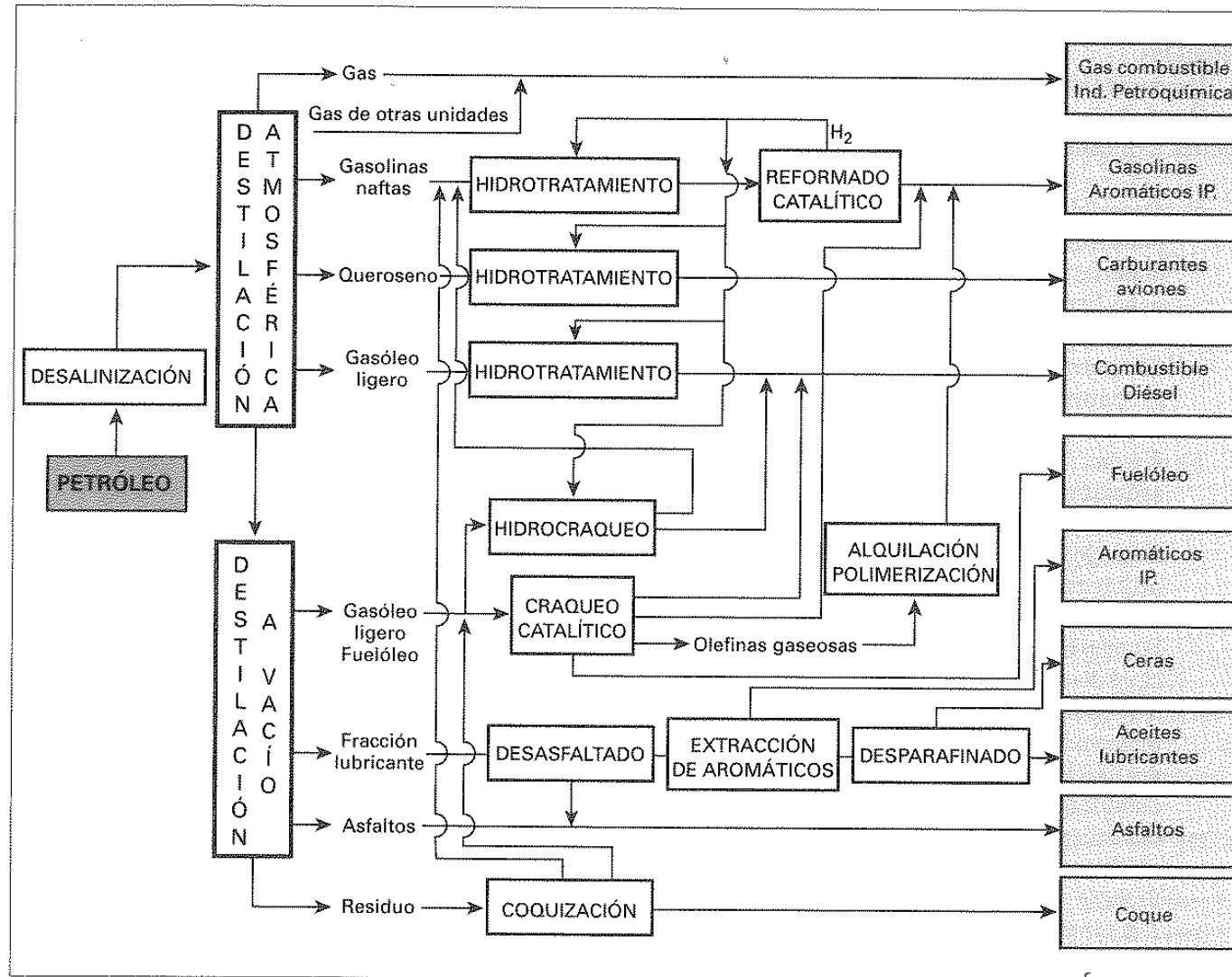
Emissiones típicas de contaminantes atmosféricos (NO_x y SO₂) producidas en la combustión del gas natural, del petróleo y del carbón

4.2 Química de los procesos petroquímicos

- *La industria del refino del petróleo se encarga sobre todo de la obtención de fracciones de interés comercial: gasolinas, gasóleo, aceites lubricantes, etc. Sin embargo, la demanda de productos petrolíferos en el mercado no coincide con la distribución de los mismos en el crudo del petróleo original, por lo que la separación de fracciones por destilación en la refinería (fraccionamiento) no es suficiente.*
- Por esta razón, en la refinería de petróleo se producen también las transformaciones químicas necesarias para adaptar sus productos a la demanda: en la figura siguiente se muestra un esquema general de las operaciones de refinería, entre las que vamos a destacar:
 - Craqueo: consiste en la transformación de fracciones pesadas en otras más ligeras, para obtener mayor proporción de fracciones ligeras, por ejemplo gasolinas, que las que se obtienen directamente en la destilación.
 - Reformado : consiste en la modificación de las estructuras moleculares de determinadas fracciones para mejorar sus propiedades, y se aplica normalmente a las gasolinas para elevar su calidad (índice de octano).
- Por otro lado, algunos de los productos o fracciones obtenidas en la refinería constituyen a su vez la materia prima de otros muchos procesos de transformación que tienen lugar en la industria petroquímica. Las operaciones de la industria petroquímica, por su complejidad y considerable volumen, se realizan en grandes instalaciones petroquímicas, normalmente integradas en las propias refinerías.

4.2 Química de los procesos petroquímicos

▪ Esquema general de las operaciones de una refinería



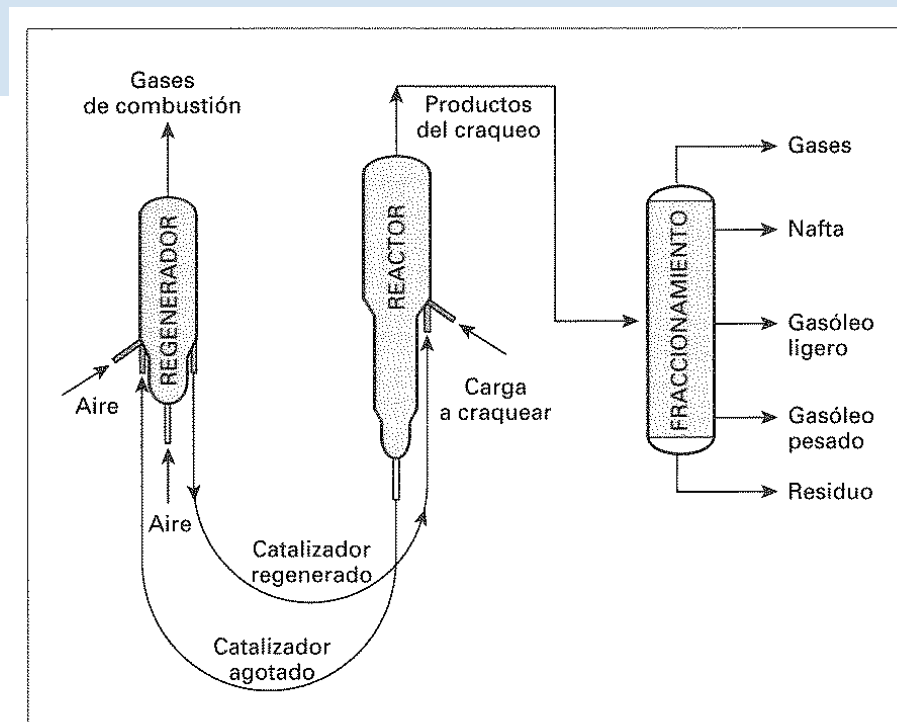
4.2 Química de los procesos petroquímicos

■ PRODUCCIÓN DE FRACCIONES LIGERAS: OPERACIONES DE CRAQUEO

Consiste en la transformación de fracciones pesadas en otras más ligeras mediante ruptura de las cadenas moleculares, que puede ser

- ruptura térmica: craqueo térmico, a 500-600°C y presiones 30-40 at, ó
- ruptura catalítica: craqueo catalítico, que permite realizar la operación de craqueo de forma mucho más rápida y a más baja temperatura, consiguiendo además, a partir de fracciones tipo gasóleo, producir gasolinas de alta calidad.

En este proceso, que se muestra su esquema en la figura, los catalizadores empleados son: formados por una mezcla de sílice (85-90%) y alúmina (10-15%); y los de tipo zeolitas.



4.2 Química de los procesos petroquímicos

■ MEJORA DE LA CALIDAD DE LAS FRACCIONES: ADICIÓN DE SUSTANCIAS, REFORMADO

El método más económico para aumentar el octanaje de una gasolina es la adición de sustancias de carácter antidetonante, siendo la de mayor uso el MTBE (metil-terbutil-éter).

Por otra parte, la nafta (punto de ebullición 40-200°C y C6-C10), obtenida en la operación de fraccionamiento y destinada a la producción de gasolinas, presenta una alta proporción de parafinas lineales, por lo que presenta un bajo índice de octano, y para corregirlo, se somete a un proceso de reformado catalítico que modifica su configuración molecular.

El catalizador más utilizado en el reformado catalítico es de platino, junto con promotores de renio o germanio sobre soportes de sílice o alúmina.

■ La calidad antidetonante de una gasolina está relacionada con la estructura química de los hidrocarburos y se especifica por el índice de octano (IO) definido como el% de isooctano en su mezcla binaria con n-heptano, que presenta la misma detonación que la gasolina sometida al mismo ensayo.

■ La calidad de un combustible diésel se especifica por el índice de cetano (IC) , que representa el % de cetano (n-hexadecano) en su mezcla con alfa-metilnaftaleno, que presenta las mismas propiedades de autoinflamación que el gasóleo a considerar.

Índice de octano (I.O.) de algunos hidrocarburos constituyentes de la gasolina

Hidrocarburo	I.O.
n-pentano	63
n-hexano	26
n-heptano	0
2-metilpentano	74
2,2,4-trimetilpentano	100
metilciclopentano	70
ciclohexano	77
1-buteno	92
2-buteno	95
benceno	97

4.2 Química de los procesos petroquímicos

▪ LA INDUSTRIA PETROQUIMICA

El gas natural y el petróleo constituyen básicamente las materias primas a partir de las cuales la industria petroquímica obtiene a gran escala un gran número de productos con un amplio campo de aplicaciones.

En el caso del petróleo, el hecho de que en su composición se encuentren presentes hidrocarburos de distinta naturaleza facilita una mayor diversidad en cuanto a posibilidades de aplicación.

Las materias primas más demandadas en la industria petroquímica son:

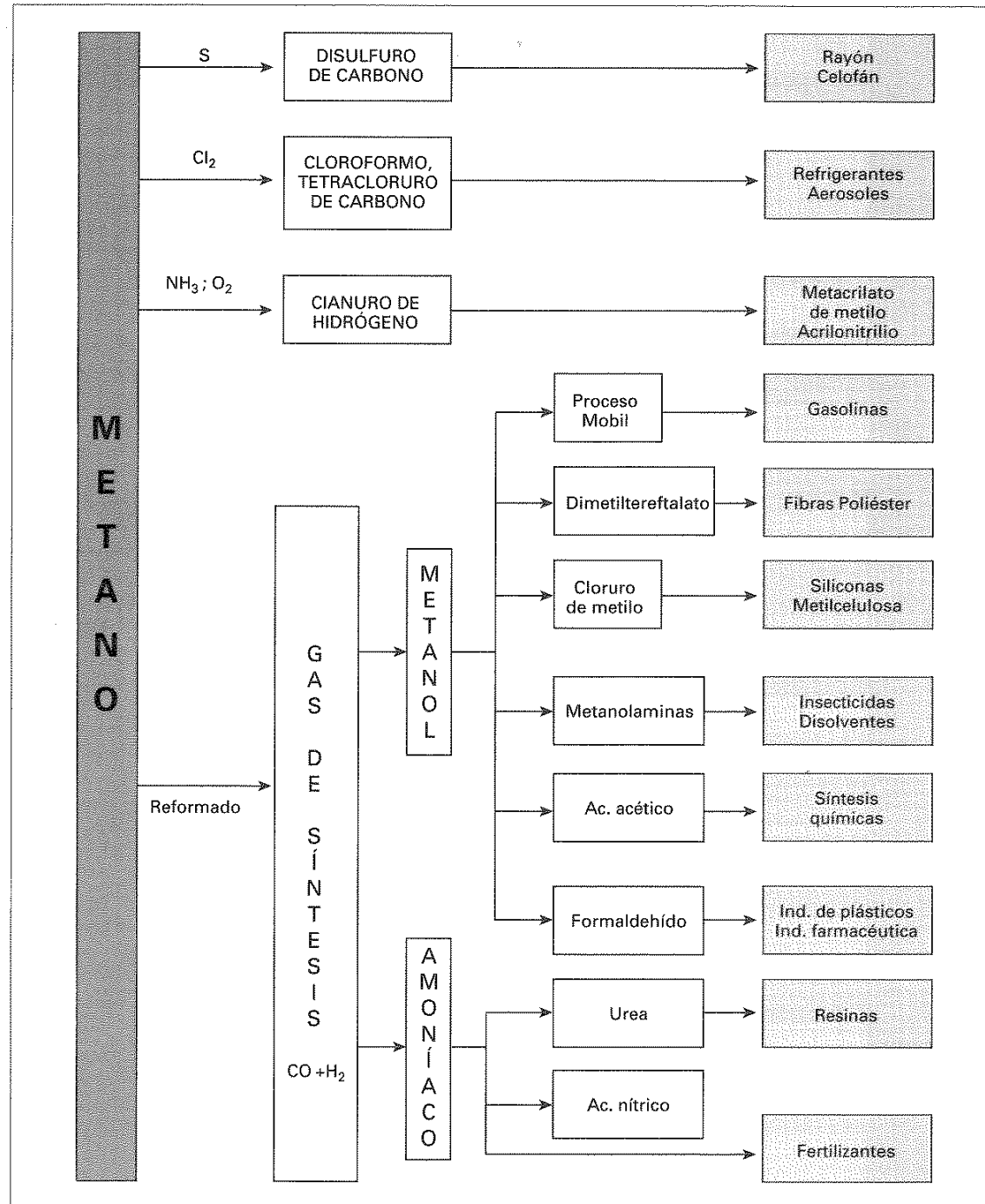
- El gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), procedente del reformado del gas natural,
- Las olefinas, procedentes principalmente del craqueo de las fracciones parafínicas gaseosas (C_2 y C_3), y
- Los hidrocarburos aromáticos, procedentes del reformado de naftas principalmente, en particular el benceno.

Estas materias primas, a partir de una serie de operaciones químicas, son transformadas en productos finales: plásticos, fibras sintéticas, disolventes, insecticidas, detergentes, etc.

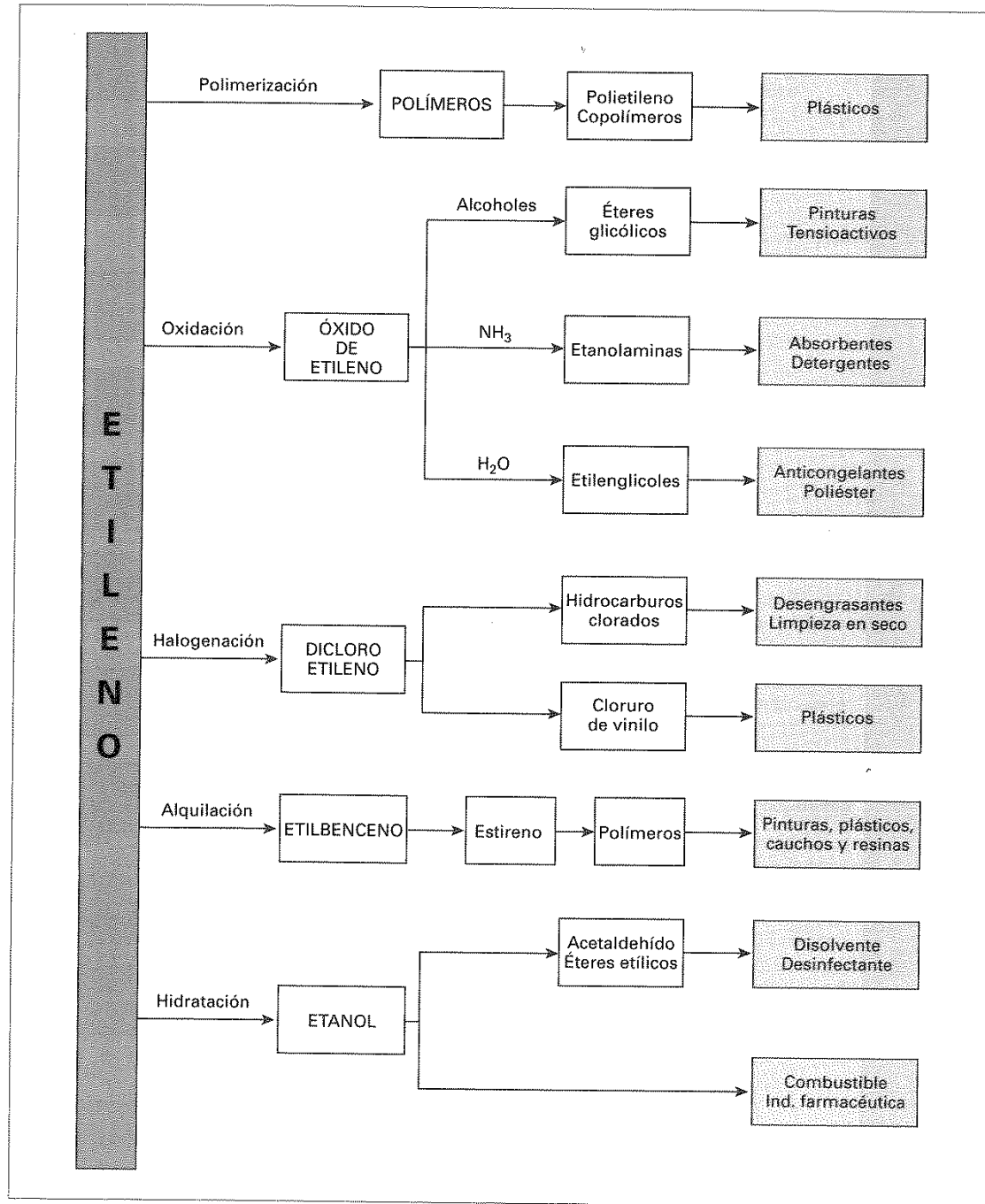
En las siguientes figuras se recogen los esquemas de aprovechamiento del metano, etileno, propileno, y benceno, considerados como los productos intermedios más importantes de la industria petroquímica.

Importante: fijarse en el gran número y diversidad de productos que se obtienen a través de estos.

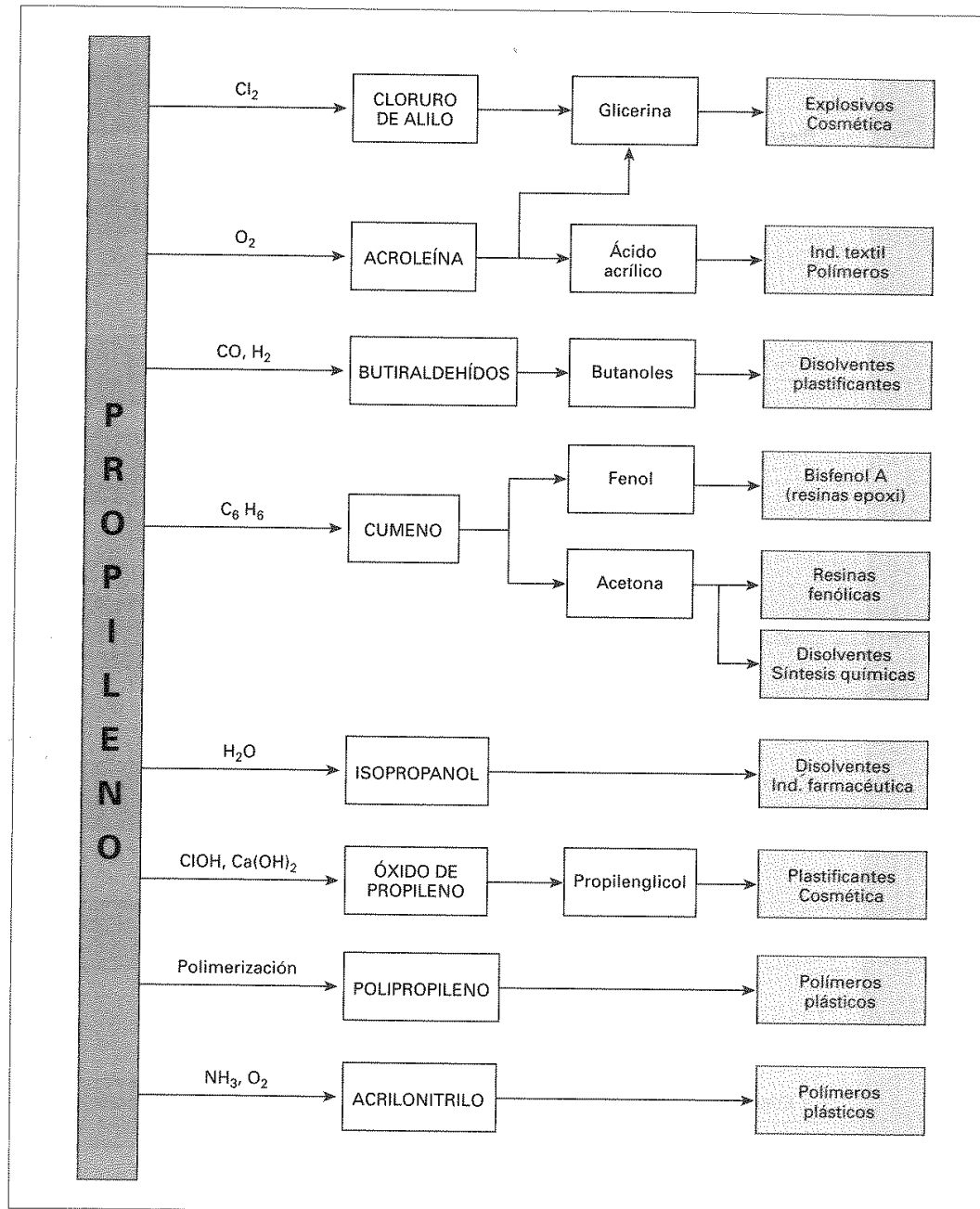
4.2 Química de los procesos petroquímicos



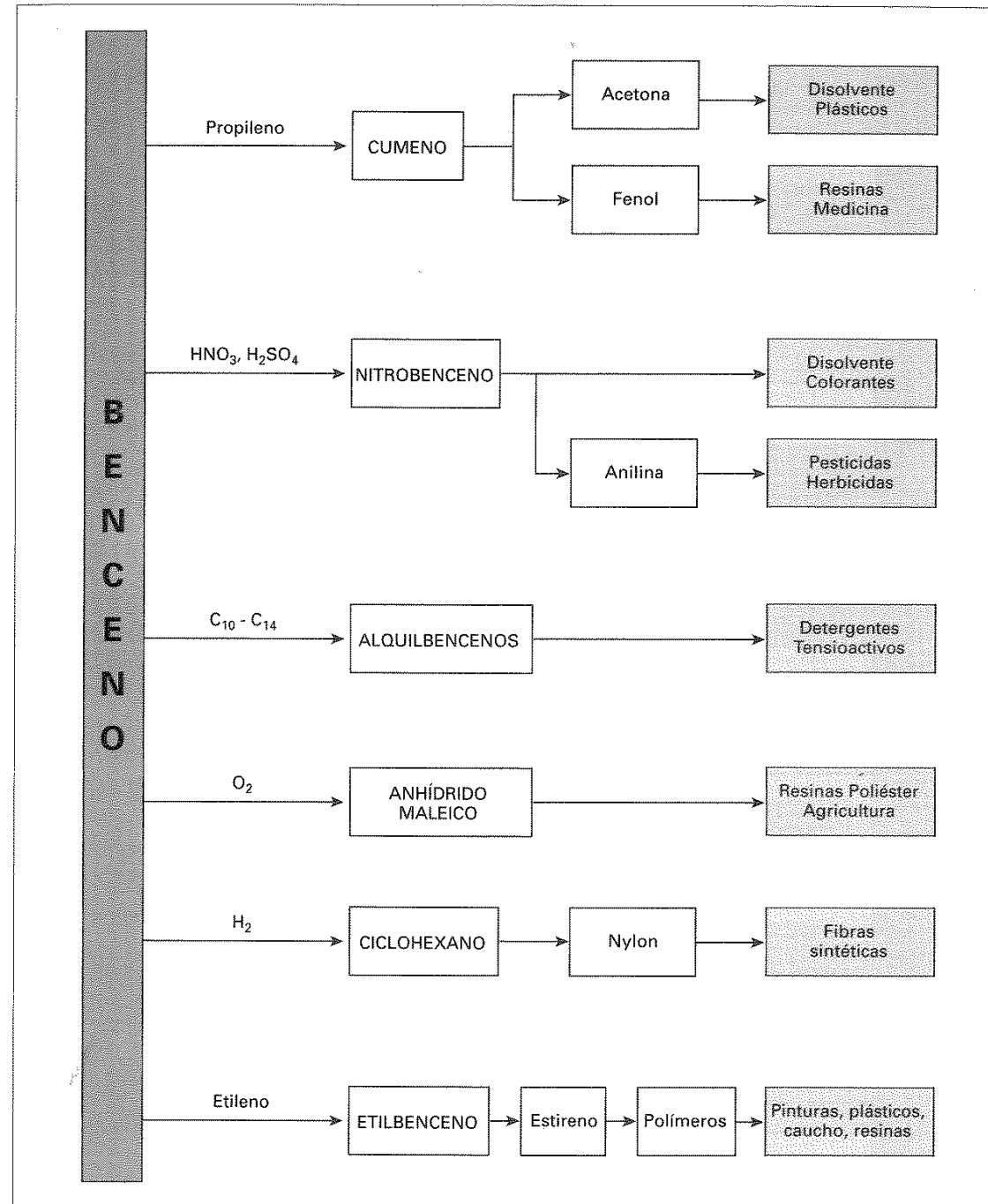
4.2 Química de los procesos petroquímicos



4.2 Química de los procesos petroquímicos



4.2 Química de los procesos petroquímicos



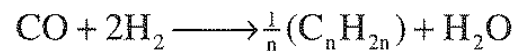
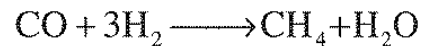
4.3 Producción de combustibles y otros productos químicos

por Síntesis Fischer-Tropsch

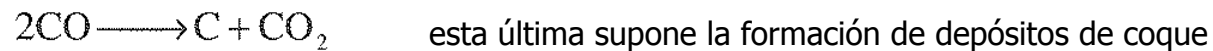
La síntesis Fisher-Tropsch es la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis (CO y H₂), procedente de carbón ó de gas natural , por lo que es una alternativa a la producción de estos hidrocarburos a partir del crudo de petróleo .

También se puede emplear la biomasa para producir el gas de síntesis en el proceso Fisher-Tropsch.

Las principales reacciones que tienen lugar son la formación de metano y de hidrocarburos de mayor peso molecular (y se controla la distribución de hidrocarburos a obtener a través de reacciones de polimerización) :

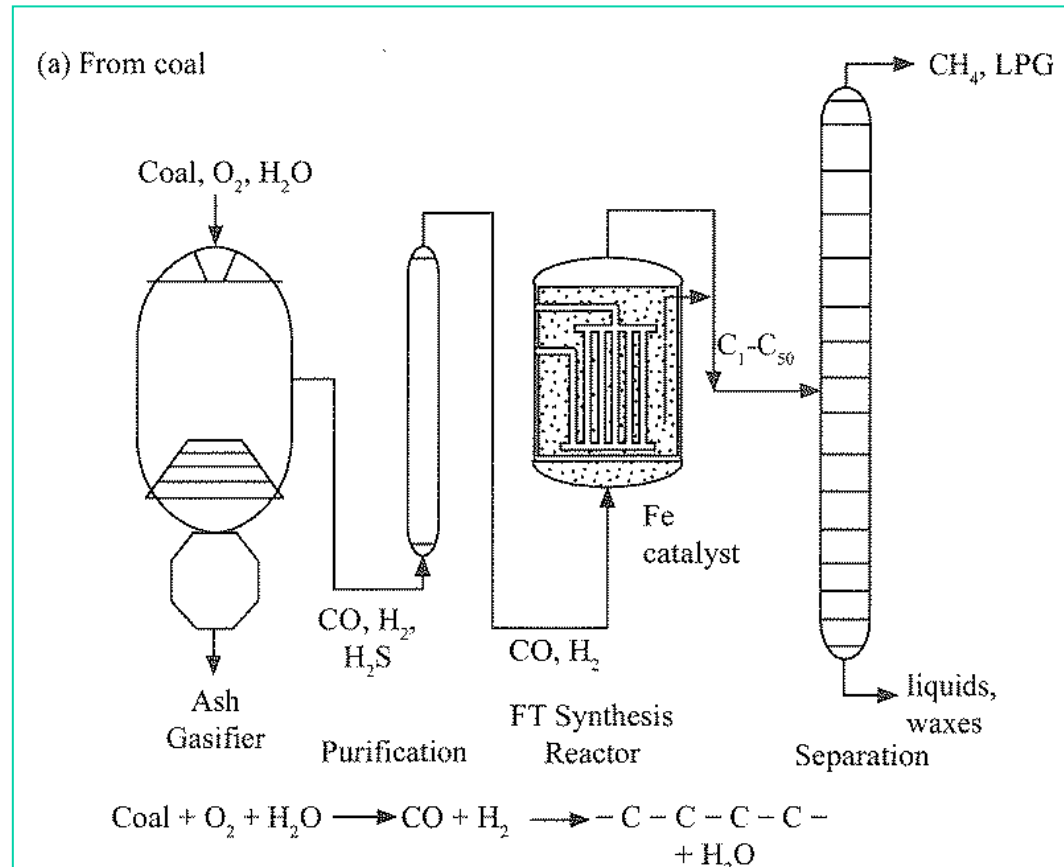


Pero , otras reacciones que tienen lugar también son:



4.3 Producción de combustibles y otros productos químicos por Síntesis Fischer-Tropsch

Esquemas de los procesos : a partir de carbón



4.3 Producción de combustibles y otros productos químicos por Síntesis Fischer-Tropsch

Esquemas de los procesos : a partir de gas natural

