#### Tema .- Combustibles industriales.

## 1.- Introducción.

Los combustibles fósiles, son sustancias ricas en energía que se han formado a partir de plantas y microorganismos enterrados durante mucho tiempo. Los combustibles fósiles, que incluyen el petróleo, el carbón y el gas natural, proporcionan la mayor parte de la energía que mueve la moderna sociedad industrial. La gasolina o el gasóleo que utilizan nuestros automóviles, el carbón que se usa en muchas plantas termoelectricas para el generación de energía eléctrica y el gas natural que se utiliza en la industría hornos ceramicos, centrales de ciclo combinado (Figura 1.1), y que calienta nuestras casas son todos combustibles fósiles.

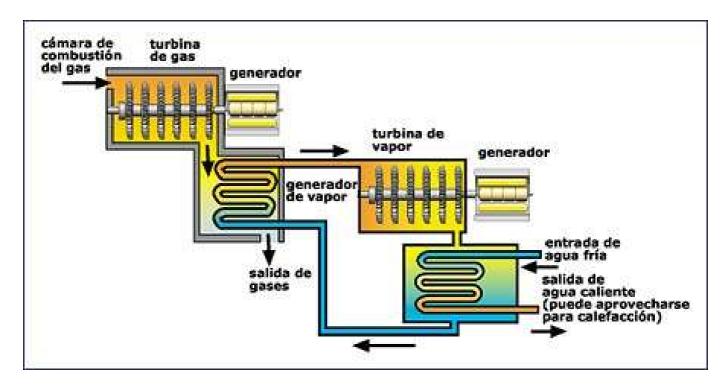


Figura 1.1.- Central de gas natural de ciclo combinado.

(El gas en combustión es el fluído que mueve directamente una turbina especial de alta velocidad, sin pasar por un circuito de vapor. Además, los gases de salida de la turbina contienen suficiente energía como para alimentar un circuito convencional de vapor, que mueve una segunda turbina).

Así pues, los combustibles son sustancias utilizadas para obtener calor. Según sea el estado físico de esas sustancias, los combustibles se clasifican en sólidos, líquidos o gaseosos.

De la definición anterior se desprende que la propiedad fundamental de las sustancias combustibles es su poder calorífico, es decir, la cantidad de calor que puede desarrollarse por la combustión de la unidad de combustible (1 kg, 1 m³, etc.). Precisamente esta propiedad permite expresar las cantidades de energía en unidades equivalentes de combustible. En <u>la tabla 1.1</u> se da una relación de distintas unidades energéticas, expresando su equivalencia en julios.

En <u>la figura 1.2</u> se da el consumo de energía primaria a nivel mundial, poniendose de manifiesto que el gas natural está a punto de convertirse en la segunda fuente en importancia. Por su parte, En <u>la figura 1.3</u> se da el consumo de energía primaria a nivel nacional, que muestra que existe una gran dependencia del petroleo, existiendo una tendencia alcista del consumo de gas natural.

Tabla 1.1.- Unidades energéticas habituales y sus equivalencias en kilojulios (kJ). Para pasar de una unidad a otra, se relacionan sus factores de conversión respectivos.

Símbolo	Unidad	Factor de conversión kJ
tep	Tonelada equivalente de petróleo	4,4.10 <sup>7</sup>
m³ petróleo	Metro cúbico de petróleo	3,7.10 <sup>7</sup>
tec	Tonelada equivalente de carbón	2,9.10 <sup>7</sup>
bbl	Barril equivalente de petróleo	5,9.10 <sup>6</sup>
tet	Tonelada equivalente de trilita	4,2.10 <sup>6</sup>
therm	100 000 BTU	1,055 . 10 <sup>5</sup>
m³ g.n.	Metro cúbico equivalente de gas natural	3,7 . 10 <sup>4</sup>
termia	1 000 kcal	4,187 . 10 <sup>3</sup>
kWh	Kilowatio-hora	3,6 . 10 <sup>3</sup>
HP-h	Caballo de vapor-hora	2,648 . 10 <sup>3</sup>
cf	Pie cúbico equivalente de gas natural	1,05 . 10 <sup>3</sup>
MJ	Megajulio	1,00 . 10 <sup>3</sup>
Kcal	Kilocaloría	4,187
BTU	British thermalunit	1,055

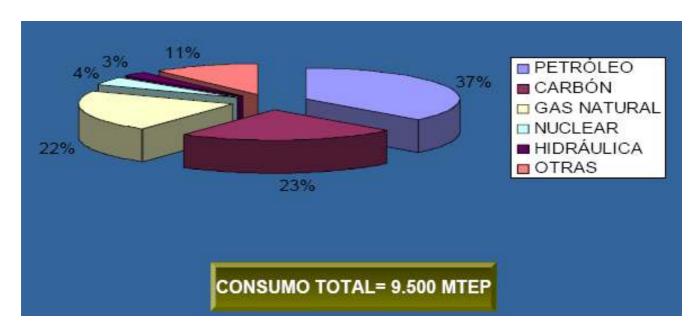


Figura 1.2.- Consumo de energía primaria a nivel mundial

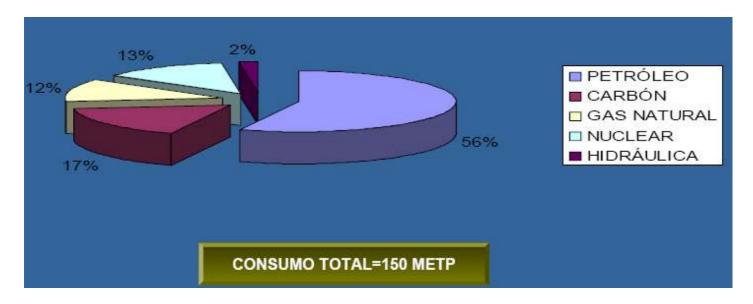


Figura 1.3.- Consumo de energía primaria a nivel nacional

### 2.- Combustibles sólidos.

El carbón, la leña (biomasa), los residuos sólidos, etc., son representantes típicos de combustibles sólidos.

El carbón se formó, principalmente, cuando los extensos bosques de helechos y equisetos gigantes (Plantas similares a los helechos) que poblaban la Tierra hace unos 300 millones de años, en el periodo Carbonífero de la era Paleozoica, morían y quedaban sepultados en los pantanos en los que vivían. Al ser el terreno una mezcla de agua y barro muy pobre en oxígeno, no se producía la putrefacción habitual y, poco a poco, se fueron acumulando grandes cantidades de plantas muertas

Con el tiempo nuevos sedimentos cubrían la capa de plantas muertas, y por la acción combinada de la presión y la temperatura, la materia orgánica se fue convirtiendo en carbón

Según las presiones y temperaturas que los hayan formado distinguimos distintos tipos de carbón: turba, lignito, hulla (carbón bituminoso) y antracita. Cuanto más alta es la presión y temperatura, se origina un carbón más compacto y rico en carbono y con mayor poder calorífico.

La turba es poco rica en carbono y mala como combustible. El lignito viene a continuación en la escala de riqueza, pero sigue siendo mal combustible, aunque se usa en algunas centrales térmicas. La hulla es mucho más rica en carbono y tiene un alto poder calorífico por lo que es muy usada, por ejemplo en las centrales termoelectricas de producción de energía.

La hulla está impregnada de sustancias bituminosas de cuya destilación se obtienen interesantes hidrocarburos aromáticos y un tipo de carbón muy usado en siderurgia llamado <u>coque</u>, pero también contiene elevadas cantidades de azufre que son una fuente muy importante de contaminación del aire. La antracita es el mejor de los carbones, menos contaminante y de alto poder calorífico.

Así pues, el carbón es un sedimento orgánico constituido por restos vegetales transformados durante la diagénesis. Existen el carbón húmico en el que el constituyente orgánico procede de restos vegetales terrestres y el carbón sapropélico donde el constituyente orgánico procede de restos vegetales subacuáticos.

Para que se forme carbón se necesita primero la formación de una turbera, para lo cual, es necesario que se den unas condiciones favorables de los parámetros: clima, ambiente tectónico-sedimentario y condiciones físico-químicas:

- 1.- Clima: el clima controla la producción de materia vegetal, que es el constituyente principal del carbón, por lo que en zonas aptas para el desarrollo de abundante flora, que son las áreas climáticas tropicales o subtropicales, habrá mayores posibilidades de formación de carbón.
- 2.- Ambiente tectónico-sedimentario: controla la subsidencia, los aportes de detríticos y la velocidad de enterramiento:
- Subsidencia: para que se pueda acumular el carbón, tenemos que tener un equilibrio entre la producción de materia orgánica y la subsidencia, puesto que si ésta es muy grande, se diluirá la materia orgánica, mientras que si es escasa o nula subsidencia, la materia orgánica estará expuesta durante mayor tiempo a las inclemencias bioclimáticas.
- Aporte detrítico: si tenemos un gran aporte de materiales detríticos, nos encontraremos con una importante dilución de la materia orgánica y además, será un carbón que tras ser sometido a combustión producirá muchas cenizas y será de mala calidad. Así pues, lo óptimo sería que no tuviéramos aportes de detríticos.
- Velocidad de enterramiento: un enterramiento rápido minimizará los efectos de la degradación bioquímica y favorecerá por tanto la preservación de la materia orgánica.
- 3.- Ambiente físico-químico: controla la humedad, la acidez y el potencial de oxido-reducción:
- Humedad: es controlada por la altura desde la superficie al nivel freático. Para la formación de carbón, la altura óptima es aquella en la que tenemos el nivel freático sobre la superficie o muy próximo a ella.
- Acidez: la acidez controla la actividad bacteriana, disponibilidad de nutrientes y descomposición química, por lo que no conviene que sean condiciones favorables para el desarrollo de vida, ni muy desfavorables como para degradar el sedimento orgánico.
- Potencial de oxido-reducción: bajo condiciones oxidantes tenemos una fuerte degradación de la materia orgánica y por ello son favorables para la formación del carbón las condiciones reductoras, que propician la conservación de la materia orgánica.

#### <u>Tipos de turberas (Figura 2.1).</u>

- 1.- Según la altura del nivel freático:
- Bajas (o reotróficas): el nivel freático está sobre la superficie de la turbera.
- De transición (o flotantes): la turbera está formada por vegetación flotante unida a la orilla del lago charca.
- Elevadas (u ombotróficas): el nivel freático está sobre la superficie de la turbera
- 2.- Según la vegetación dominante:
- Arbóreas (en pantanos)
- Herbáceas
- 3.- Según la localización geográfica:

- Parlálica: en zonas costeras, litorales.
- Límnica: en zonas lacustres.
- Telmática: en zonas terrestres.

#### 4.- Según el aporte de nutrientes:

- Eutróficas: con abundantes nutrientes.
- Mesotróficas: con nutrientes escasos.
- Oligotróficas: con nutrientes muy escasos.

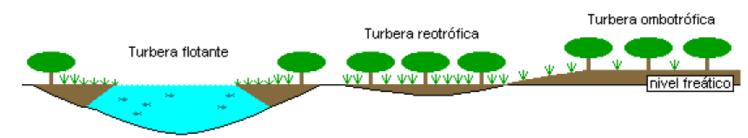


Figura 2.1.- Tipos de turberas

## Carbonificación (Figura 2.2).

La carbonificación comprende los procesos que transforman los restos vegetales en carbón, que cuanto mayor sea esta transformación, mayor será el grado de carbonificación o rango del mismo.

## - Carbonificación bioquímica:

Se comprenden aquí todas las transformaciones como consecuencia de la acción de hongos y bacterias aeróbicas en una primera etapa y en una segunda etapa, bacterias anaeróbicas. El resultado es el paso de turba a lignito.

#### - Carbonificación geoquímica:

consiste en los procesos físico-químicos de transformación sufridos durante el enterramiento de la materia orgánica, donde los principales agentes transformadores son la presión (litostática y tectónica favorecen, hidrostática desfavorece), la temperatura (a mayor temperatura más rango) y el tiempo (a igualdad de otros factores más tiempo, implica más rango).

El resultado es el aumento en el poder calorífico y concentración de C, así como la pérdida de O, H, H<sub>2</sub>O y materias volátiles, aumento de la compactación, dureza, densidad y reflectancia. El rango del carbón pasa de:

Madera  $\rightarrow$  turba  $\rightarrow$  lignito  $\rightarrow$  hulla  $\rightarrow$  antracita  $\rightarrow$  metantracita  $\rightarrow$  grafito.

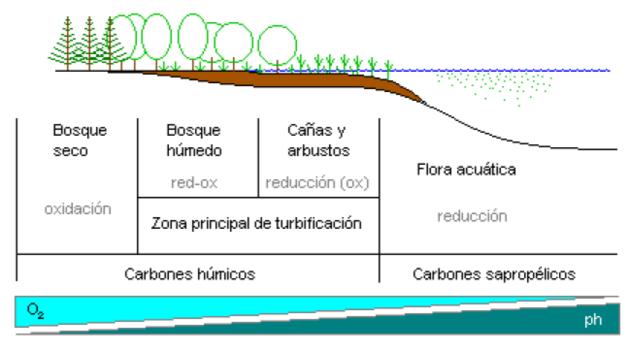


Figura 2.2.- Carbonificación

## Componentes del carbón.

Macerales: son restos vegetales macerados pero aún reconocibles, que conforman la parte orgánica del carbón.

Grupos macerales: son conjuntos de macerales con propiedades similares que se pueden diferenciar en muestra de mano (litotipos) o al microscopio (microlitotipos). Hay 3 grupos macerales:

- Huminita (o vitrinita si se trata de hullas): es el principal grupo en la mayoría de carbones y procede de tejidos leñosos de las plantas. Presenta una densidad, reflectancia y contenido en C e H intermedios entre los demás grupos macerales.
- Liptinita: aparece en menor proporción que el grupo anterior y procede de partes resinosas y céreas de las plantas. Es un grupo rico en H y materias volátiles y pobre en C. Presenta una densidad y una reflectancia muy bajas.
- Inertinita: es el componente más escaso en los carbones y es prácticamente inerte a lo largo de los procesos de carbonización. Posee un escaso contenido en H, muy rico en C y máxima reflectividad y densidad.

Por su parte las cenizas son los componentes inorgánicos no combustibles que presentan los carbones. Esta materia mineral puede ser:

- Interna (o intrínseca): procede de los tejidos vegetales.
- Externa (o extrínseca): si no formó parte de la materia vegetal de la turbera. Ésta a su vez puede ser de dos tipos: o Primaria: procedente de detritos o minerales autigénicos. o Secundaria: de transformación de los minerales primarios o de precipitación posterior a la diagénesis (a modo de relleno en cavidades).

En <u>la tabla 2.1</u> se da el análisis inmediato y poder calorífico de los distintos rangos de carbón.

Tabla 2.1 Análisis inmediato	1	1 / (* 1 1	1: 4: 4	1 1 1
Labla / L = Analigig inmediato	V noder	caloritico de lo	ne dietintae ranga	ic de carhon
1 abia 2.1 Anansis inniculato	v bouci	carorrico de re	วง นางเทเบง าสทรบ	is uc carbon
	J			

		Humedad %	% materia volátil	Potencial calorífico	% de carbón	Reflectancia de la Vitrinita
Turk	urba > 75		75 - 55 5000 - 3000 4		40 – 26	0,2
Lign pard		30	55	6000 - 4000	70	0,4
Lign neg		5	40	7000 - 6000	80	0,6
	ΑV	3	30	>7000	85	1
Hulla	MV	1	20		90	1,5
	BV	1	15		91	2
Antra	cita	2	2	8600	95	4

En <u>la figura 2.3</u> se dan valores indicativos del poder calorífico de algunos tipos de carbón.

El poder calorífico de los carbones depende de su composición. Existen reglas empíricas, como la de Mendeleyev que permiten aproximar dicho valor a partir del análisis elemental y su contenido de humedad. Así, prescindiendo de los inertes, el poder calorífico se calcula por:

$$Hi = 0.34C + 1.03H - 0.11(O - S) - 0.025W$$

obteniéndose el poder calorífico inferior en MJ/kg, conociendo los tantos por ciento de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y agua, respectivamente.

Otras fórmulas para determinar el poder calorífico son:

#### Fórmula de Dulong:

Poder Calorífico=81C(%)+290 
$$\left[ H(\%) - \frac{O(\%)}{8} \right] + 25S(\%)$$

## Fórmula de Gouthal:

El valor de α varía con el contenido de materia volátil referida al carbón seco exento de cenizas M'

$$M' = \frac{Materias \ Volátiles}{Materias \ Volátiles + Carbono \ Fijo} x 100$$

M′	α
5-15	130
15-30	100
35	95
40	80

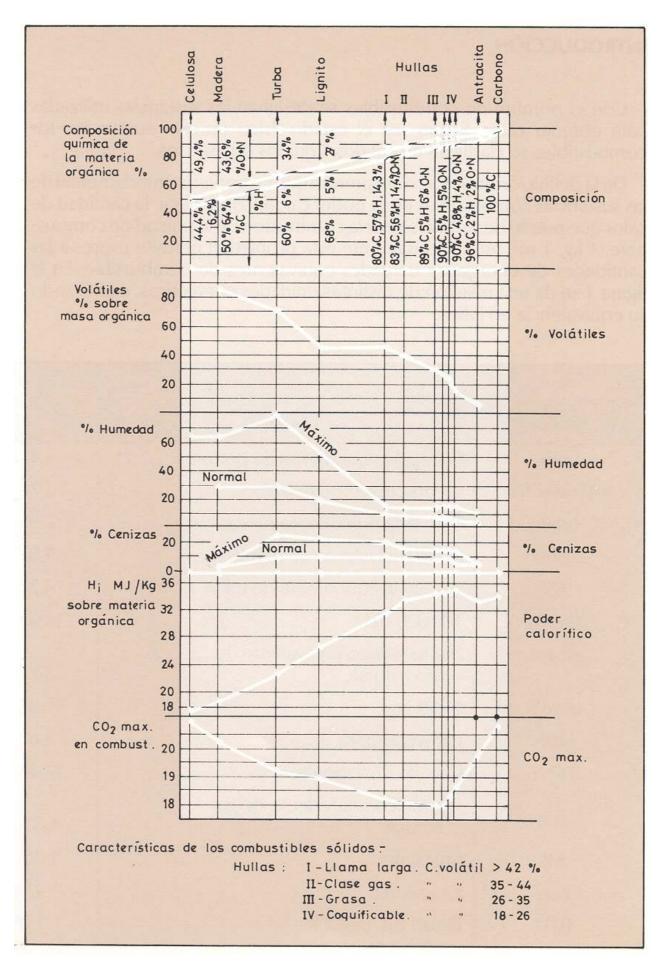


Figura 2.3.-. Características de los combustibles sólidos. Clases de hulla. I: llama larga; II: gasificable; III: grasa; IV: coquificable.

#### Reservas de carbón.

Aunque el carbón desempeñó en su día el papel primordial entre todos los combustibles, hoy en día ha sido desplazado por los combustibles líquidos y gaseosos. Sin embargo, como las reservas de carbón siguen siendo las más importantes de todos los combustibles (con excepción de los nucleares), van cobrando importancia las nuevas tecnologías de hidrogenación y gasificación, que permiten obtener combustibles líquidos y gaseosos a partir de aquella forma sólida.

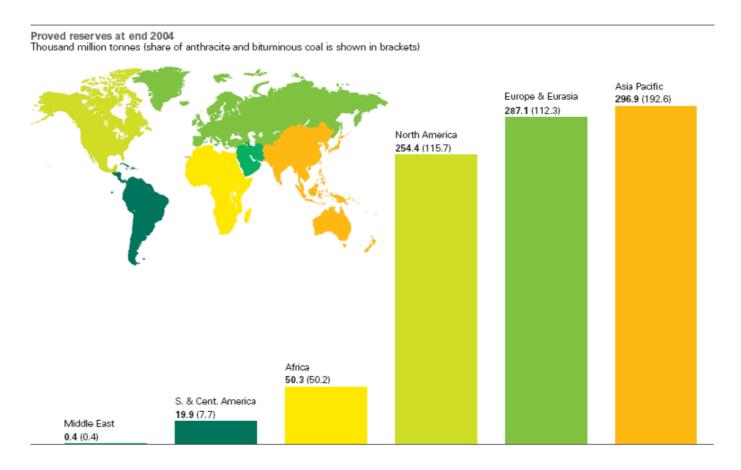


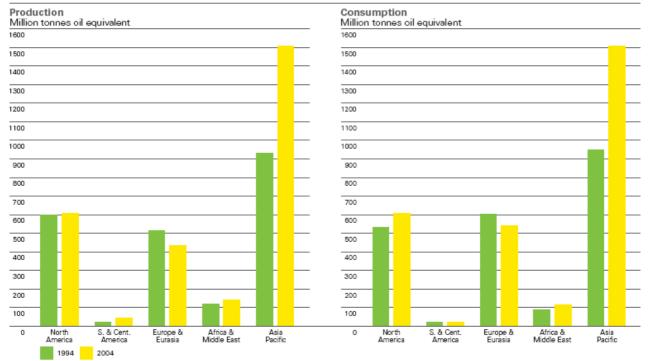
Figura 2.3.- Reservas de carbón en el mundo

El carbón es el combustible fósil más abundante en el mundo. Se encuentra sobre todo en el Hemisferio Norte, porque durante el período Carbonífero los continentes que ahora están en el Hemisferio Sur, es decir Africa, América del Sur y Australia, estaban juntos formando un gran supercontinente llamado Gondwana, que estaba situado muy cerca del polo sur, con un clima poco propicio para la formación de grandes bosques. En cambio lo que ahora son Asia, Europa y América del Norte estaban situados junto al ecuador en una zona cálida, muy adecuada para el desarrollo de las grandes masas vegetales que formaron las capas de carbón.

Los mayores depósitos de carbón están en América del Norte, Rusia y China, aunque también se encuentra en cantidades considerables en algunas islas del Artico, Europa occidental, India, Africa del Sur, Australia y la zona este de América del Sur.

En <u>la figura 2.4</u> se da la producción y el consumo de carbón en el mundo, en los años 1994 y 2004, en las distintas áreas del mundo.

Con el actual ritmo de consumo se calculan reservas de carbón para algo más de 200 años, aunque si se tienen en cuenta las que no son fáciles de explotar en el momento actual, las reservas podrían llegar para otros mil años.



Coal consumption and production experienced another robust year in 2004, although growth moderated from the very strong rates seen in 2003 as prices rose. Growth was strongest in the Asia Pacific region, with China alone accounting for nearly 75% of global consumption growth.

Production*												Change 2004 over	2004 share
Million tonnes oil equivalent	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2003	of total
USA	552.8	550.7	567.1	580.3	598.4	579.7	565.6	587.3	565.6	549.3	567.2	3.3%	20.8%
Canada	39.4	40.8	41.6	43.0	40.8	39.2	37.1	37.6	34.9	32.2	34.9	8.3%	1.3%
Mexico	4.3	4.1	4.6	4.5	4.8	4.9	5.4	5.4	5.2	4.6	4.3	-6.3%	0.2%
Total North America	596.5	595.7	613.2	627.8	644.0	623.8	608.1	630.3	605.7	586.0	606.3	3.5%	22.2%
Brazil	2.0	2.0	1.8	2.1	2.0	2.1	2.9	2.1	1.9	1.8	1.6	-6.5%	0.1%
Colombia	14.7	16.7	19.5	21.0	21.9	21.3	24.9	28.5	25.7	32.5	35.8	9.9%	1.3%
Venezuela	3.2	3.2	3.1	3.9	4.7	4.8	5.6	5.5	5.7	5.0	6.6	32.2%	0.2%
Other S. & Cent. America	1.3	1.2	1.2	1.1	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	-48.7%	•
Total S. & Cent. America	21.3	23.1	25.6	28.1	29.1	28.7	33.9	36.7	33.7	39.6	44.1	11.5%	1.6%
Bulgaria	4.8	5.2	5.2	4.9	5.0	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	0.1%	0.2%
Czech Republic	28.1	27.3	27.0	27.9	26.0	23.1	25.0	25.4	24.3	24.2	23.5	-3.1%	0.9%
France	5.7	5.3	5.2	4.3	3.6	3.3	2.3	1.5	1.1	1.3		-63.9%	*
Germany	77.8	74.6	70.0	66.9	61.3	59.4	56.5	54.1	55.0	54.1	54.7	1.1%	2.0%
Greece	7.4	7.5	7.2	7.7	8.1	8.0	8.2	8.5	9.1	9.5	9.5	-0.8%	0.3%
Hungary	2.9	2.6	3.2	3.3	3.0	3.1	2.9	2.9	2.7	2.8	2.9	4.1%	0.1%
Kazakhstan	53.5	42.6	39.3	37.3	36.0	30.0	38.5	40.7	37.8	43.3	44.4	2.5%	1.6%
Poland	89.3	91.1	94.5	92.1	79.6	77.0	71.3	71.7	71.3	71.4	69.8	-2.2%	2.6%
Romania	9.1	9.3	9.6	7.4	5.7	5.1	6.4	7.1	6.7	7.2	6.9	-4.4%	0.3%
Russian Federation	121.2	118.5	114.4	109.3	103.9	112.0	115.8	121.5	114.8	124.9	127.6	2.2%	4.7%
Spain	10.6	10.2	10.0	9.8	9.3	8.6	8.0	7.6	7.2	6.8	6.7	-2.0%	0.2%
Turkey	12.1	12.1	12.3	13.1	13.9	13.3	13.9	14.2	11.5	10.5	10.2	-3.0%	0.4%
Ukraine	48.5	44.2	39.1	39.8	39.9	41.3	42.2	43.8	43.0	41.5	41.9	1.0%	1.5%
United Kingdom	28.3	31.8	30.2	29.4	25.0	22.5	19.0	19.4	18.2	17.2	15.3	-11.2%	0.6%
				15.9	16.7	13.4	14.2	14.4	15.3	15.9	40.4	0.007	0.6%
Other Europe & Eurasia	13.8	14.0	13.4	15.9	10.7	13.4	14.2	14.4	10.0	15.8	16.4	2.8%	0.6%
Other Europe & Eurasia Total Europe & Eurasia	13.8 <b>513.3</b>	14.0 <b>496.4</b>	13.4 480.4	469.2	437.0	424.3	428.7	437.3	422.4	435.0	16.4 434.4	-0.1%	15.9%
Total Europe & Eurasia	513.3	496.4	480.4	469.2	437.0	424.3	428.7	437.3	422.4	435.0	434.4	-0.1%	15.9%
Total Middle East	513.3 0.8	496.4 0.7	480.4 0.7	469.2 0.6	437.0 0.6	424.3 0.7	428.7 0.6	437.3 0.5	422.4 0.4	435.0 0.6	434.4 0.6	-0.1% 1.0%	15.9%
Total Middle East South Africa	513.3 0.8 111.1	496.4 0.7 116.9	480.4 0.7 116.9	469.2 0.6 124.6	437.0 0.6 127.1	<b>424.3</b> <b>0.7</b> 125.6	<b>428.7</b> <b>0.6</b> 126.6	437.3 0.5 126.0	422.4 0.4 124.1	435.0 0.6 133.9	434.4 0.6 136.9	-0.1% 1.0% 2.2%	15.9% • 5.0%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe	513.3 0.8 111.1 3.5	<b>0.7</b> 116.9 3.6	0.7 116.9 3.3	0.6 124.6 3.4	0.6 127.1 3.5	<b>0.7</b> 125.6 3.2	<b>0.6</b> 126.6 2.8	437.3 0.5 126.0 2.9	0.4 124.1 2.6	0.6 133.9 2.0	434.4 0.6 136.9 2.1	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9%	15.9% • 5.0%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0	116.9 3.6 1.4 121.9	9.7 116.9 3.3 1.3 121.5	124.6 3.4 1.2 129.2	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0	125.6 3.2 1.3 130.1	0.6 126.6 2.8 1.2 130.7	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1	124.1 2.6 1.4 128.1	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3%	5.0% 0.1% 5.1%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1	124.1 2.6 1.4 128.1 184.0	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5	136.9 2.1 1.4	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2%	5.0% 0.1% 5.1% 7.3%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0	116.9 3.6 1.4 121.9	9.7 116.9 3.3 1.3 121.5	124.6 3.4 1.2 129.2	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0	125.6 3.2 1.3 130.1	0.6 126.6 2.8 1.2 130.7	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1	124.1 2.6 1.4 128.1	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3%	5.0% 0.1% 5.1%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3%	5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2	9.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3	9.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3	9.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4%	5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7	9.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3	9.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9	9.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4%	5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7 2.4	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8	124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2	124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 666.5 149.6 33.7 2.4 2.0	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4	124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3% -4.3%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2 1.5	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 666.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 1.5	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5	428.7 0.6 126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 17.3%4.3% -9.6% -3.3% 7.0%	5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0% • 0.1% 0.2%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 2.2 1.5 2.2 6.3 4.9	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.9 6.4	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 1.5 2.0	125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6 1.5 6.6 8.6	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 1.5	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3% -9.6% -3.3% 7.0% 38.6%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 6.9% 3.0% 4 0.1% 0.1% 0.2% 0.5%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam Other Asia Pacific	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4 21.6	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9 20.2	480.4 0.7 116.9 3.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2 1.5 2.2 6.3	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 666.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.9	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 2.0 6.1 6.4 15.7	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 1.9 5.7	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6 1.5 5.6	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 1.5 5.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 5.8	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3% -9.6% -3.3% 7.0% 38.6% 2.5%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0% 4 0.1% 0.1% 0.2% 0.2% 0.7%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 2.2 1.5 2.2 6.3 4.9	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.9 6.4	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 1.5 2.0 6.1 6.4	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 1.9 5.7 4.9	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6 1.5 6.6 8.6	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 1.5 5.4 10.7	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4 1.4	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3% -9.6% -3.3% 7.0% 38.6%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 6.9% 3.0% 4 0.1% 0.1% 0.2% 0.5%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam Other Asia Pacific	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4 21.6	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9 20.2	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2 1.5 2.2 6.3 4.9 17.9	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 2.0 6.1 6.4 15.7	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 1.9 5.7 4.9 18.0	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4 19.3	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2 19.7	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6 1.5 5.6 8.6 19.0	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 1.5 1.5 1.9 1.9	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 5.8 14.8 19.7	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3% -9.6% -3.3% 7.0% 38.6% 2.5%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0% 4 0.1% 0.1% 0.2% 0.2% 0.7%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam Other Asia Pacific Total Asia Pacific	513.3 0.8 111.1 3.5 1.4 116.0 123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4 21.6 930.2	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9 20.2 980.5	480.4  0.7  116.9  3.3  1.3  121.5  133.6  691.5  145.7  31.0  2.2  1.5  2.2  6.3  4.9  17.9  1040.5	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 666.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.9 6.4 17.2 1035.1	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 1.5 2.0 6.1 6.4 15.7 993.7	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 1.9 5.7 4.9 18.0 913.5	126.6 2.8 1.2 130.7 166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4 19.3 910.5	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2 19.7 992.1	422.4  0.4  124.1  2.6  1.4  128.1  184.0  713.4  168.1  63.6  0.8  2.7  1.6  1.5  5.6  8.6  19.0  1169.0	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 1.5 5.4 10.7 19.3 1350.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 5.8 14.8 19.7 1506.3	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3% -9.6% -3.3% 7.0% 38.6% 2.5% 11.5%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 3.0% 4 0.1% 0.1% 0.5% 0.7% 55.1%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam Other Asia Pacific Total Asia Pacific Total Asia Pacific	513.3  0.8  111.1 3.5 1.4 116.0  123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4 21.6 930.2	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9 20.2 980.5	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2 1.5 2.2 6.3 4.9 17.9 1040.5	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 666.5 149.6 33.7 2.4 2.0 1.4 2.0 6.4 17.2 1035.1 2290.0	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 2.0 1.5 2.0 6.1 6.4 15.7 993.7	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 1.9 5.7 4.9 18.0 913.5	428.7  0.6  126.6 2.8 1.2 130.7  166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4 19.3 910.5	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2 19.7 992.1	422.4  0.4  124.1  2.6  1.4  128.1  184.0  713.4  168.1  63.6  0.8  2.7  1.6  1.5  5.6  8.6  19.0  1169.0	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 5.4 10.7 19.3 1350.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 5.8 14.8 19.7 1506.3	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3% 7.0% 38.6% 2.5% 11.5%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 3.0% 0.1% 0.1% 0.2% 0.5% 0.7% 55.1%
Total Europe & Eurasia  Total Middle East  South Africa Zimbabwe Other Africa Total Africa  Australia China India Indonesia Japan New Zealand Pakistan South Korea Thailand Vietnam Other Asia Pacific Total Asia Pacific Total Asia Pacific Total WORLD of which: OECD	513.3  0.8  111.1 3.5 1.4 116.0  123.3 619.4 126.9 20.2 3.8 1.8 1.4 3.3 5.2 3.4 21.6 930.2	496.4 0.7 116.9 3.6 1.4 121.9 129.5 650.9 135.2 25.7 3.4 2.1 1.4 2.6 5.5 3.9 20.2 980.5	480.4 0.7 116.9 3.3 1.3 121.5 133.6 691.5 145.7 31.0 3.6 2.2 1.5 2.2 6.3 4.9 17.9 1040.5 2281.9	469.2 0.6 124.6 3.4 1.2 129.2 148.1 665.5 149.6 33.7 2.4 2.0 6.9 6.4 17.2 1035.1 2290.0	437.0 0.6 127.1 3.5 1.4 132.0 149.8 619.7 150.3 38.3 2.0 2.0 6.1 6.4 15.7 993.7 2236.5 1031.2	424.3 0.7 125.6 3.2 1.3 130.1 160.6 523.9 147.4 45.3 2.2 2.1 1.5 5.7 4.9 18.0 913.5 2121.1	428.7  0.6  126.6 2.8 1.2 130.7  166.2 501.8 157.0 47.4 1.7 2.2 1.4 1.9 5.1 6.4 19.3 910.5  2112.4	437.3 0.5 126.0 2.9 1.2 130.1 179.8 555.1 160.3 56.9 1.8 2.4 1.5 1.7 5.6 7.2 19.7 992.1 2227.0	422.4 0.4 124.1 2.6 1.4 128.1 184.0 713.4 168.1 63.6 0.8 2.7 1.6 1.5 5.6 8.0 1169.0 2359.2 998.0	435.0 0.6 133.9 2.0 1.3 137.1 189.5 873.4 175.9 69.4 0.7 3.2 1.5 5.4 10.7 19.3 1350.4	434.4 0.6 136.9 2.1 1.4 140.3 199.4 989.8 188.8 81.4 0.7 3.0 1.3 1.4 5.8 14.8 19.7 15.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10.6 10	-0.1% 1.0% 2.2% 6.9% 6.3% 2.3% 5.2% 13.3% 7.4% 17.3%4.3%4.3% 7.0% 38.6% 2.5% 11.5%	15.9% 5.0% 0.1% 5.1% 7.3% 36.2% 6.9% 0.1% 0.1% 0.2% 0.5% 0.7% 55.1% 100.0%

<sup>\*</sup>Commercial solid fuels only, i.e. bituminous coal and anthracite (hard coal), and lignite and brown (sub-bituminous) coal.
\*Less than 0.05%.

Notes: Because of rounding, some totals may not agree exactly with the sum of their component parts.

Coal production data expressed in million tonnes is available at <a href="https://www.bp.com/statisticalreview.">www.bp.com/statisticalreview.</a>

Figura 2.4.- Producción y consumo de carbón en el mundo por áreas

## 3.- Combustibles líquidos.

Dejando aparte el uso como combustible de alcoholes (metanol, etc.), los combustibles líquidos más usuales son los derivados del petróleo. Prescindiendo de los carburantes (gasolina), y los combustibles para motores (diesel y queroseno), las fracciones del petróleo usadas como combustibles propiamente dichos son el gasóleo y el fuel-oil.

El petróleo es el producto de transformación por diagénesis del kerógeno y esta constituido por hidrocarburos sólidos, líquidos y gaseosos (HCs) (<u>Figura 3.1</u>).

El kerógeno es un sedimento orgánico constituido por restos de fito- y zoo- plancton. Existen tres tipos de keroseno:

- Kerógeno I: procede de transformación de lípidos y de algas y se considera formado en ambientes lacustres. Es muy rico en H y pobre en O.
- Kerógeno II: es una mezcla entre KI y KIII, con valores intermedios entre ambos de H y O y que procede de restos de organismos vegetales y animales marinos.
- Kerógeno III: procede de transformación de restos vegetales transportados desde el continente a zonas marinas. Es rico en O y el pobre en H.

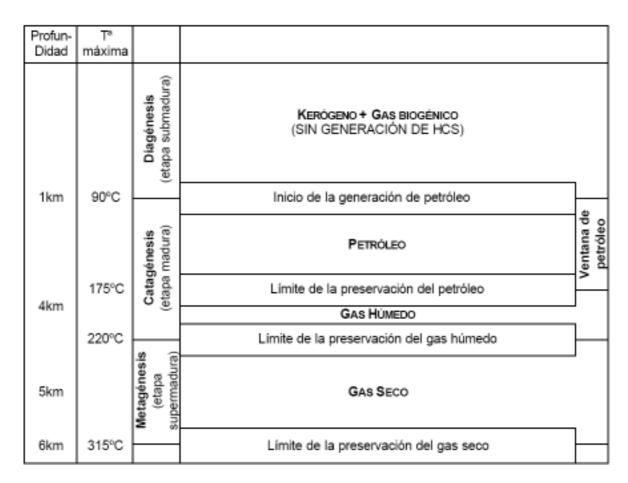


Figura 3.1.- Transformación de la materia orgánica a petroleo.

La composición y calidad del petróleo depende de las características zoológicas (vida animal y vegetal), geológicas y climátológicas de la zona en la que se ha formado, por lo que se pueden encontrar diferencias sensibles entre las composiciones de los petróleos de diferentes yacimientos.

Los compuestos del petróleo, provienen de los ácidos carboxílicos (o grasos) presentes en animales y vegetales mediante un proceso de descarboxilación (eliminación de CO<sub>2</sub>).

$$R - COOH \rightarrow R - CH_3 + CO_2$$

Generalmente, en los yacimientos de petróleo se suele encontrar, en equilibrio con la fase líquida, una fase gaseosa formada fundamentalmente por alcanos  $C_1$  a  $C_4$  (metano, etano, propano y butano), que a temperatura ambiente están en fase gaseosa, junto a alcanos más pesados en concentraciones cada vez menores. Esta fase gaseosa es la que se conoce como gas natural, y está constituída en su mayor parte por metano.

En la fase líquida, la que constituye propiamente el petróleo, predominan los alcanos  $C_5$  a  $C_{15}$  en proporciones variables en función de la procedencia del mismo. Disueltos en la anterior, encontramos alcanos sólidos (C > 16), distinguiéndose las parafinas, que presentan poco o nula ramificación, y las ceresinas, con ramificaciones y que a diferencia de las anteriores presentan una estructura cristalográfica.

Igualmente se encuentran presentes, aunque en menor medida diversos hidrocarburos aromáticos, principlamente dos cicloalcanos como el ciclopentano y el ciclohexano, por su gran estabilidad, así como algunos arenos (derivados del benceno).

Paso previo a cualquier tratamiento, se eliminarán del petróleo extraido del yacimiento tanto el gas natural como el agua y las sales minerales que contiene, obteniéndose el crudo. Por lo que respecta al gas natural, es frecuente que se queme en la chimenea, sin obtener rendimiento alguno.

El petróleo, tal como se extrae del yacimiento, no tiene aplicación práctica alguna. Por ello, se hace necesario separarlo en diferentes fracciones que sí son de utilidad. Este proceso se realiza en las refinerías. Una refinería es una instalación industrial en la que se transforma el petróleo crudo en productos útiles para las personas.

El conjunto de operaciones que se realizan en las refinerías para conseguir estos productos son denominados "procesos de refino".La industria del refino tiene como finalidad obtener del petróleo la mayor cantidad posible de productos de calidad bien determinada, que van desde los gases ligeros, como el propano y el butano, hasta las fracciones más pesadas, fuelóleo y asfaltos, pasando por otros productos intermedios como las gasolinas, el gasoil y los aceites lubricantes.

El petróleo bruto contiene todos estos productos en potencia porque está compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos, cuyos dos elementos son el carbón y el hidrógeno. Ambos elementos al combinarse entre sí pueden formar infinita variedad de moléculas y cadenas de moléculas.

Los procesos de refino dentro de una refinería se pueden clasificar, por orden de realización y de forma general, en destilación, conversión y tratamiento.

El crudo llega a las refinerías en su estado natural para su destilación, la cual se realiza mediante las llamadas, torres de fraccionamiento, obteniéndose los derivados de este en el siguiente orden (<u>Figura 3.2</u>):

- 1.- Resíduos sólidos
- 2.- Aceites y lubricantes
- 3.- Gasóleo y fuel
- 4.- Queroseno
- 5.- Naftas
- 6.- Gasolinas
- 7.- Disolventes
- 8.- GLP (Gases licuados del petróleo)

Si hay un excedente de un derivado del petróleo de alto peso molecular, pueden romperse las cadenas de hidrocarburos para obtener hidrocarburos más ligeros mediante un proceso denominado craqueo.

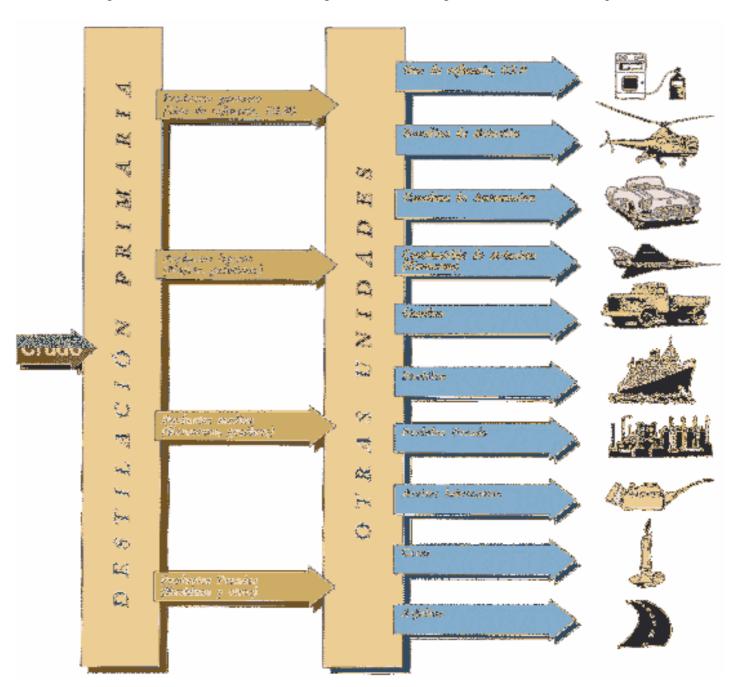


Figura 3.2.- Destilación del petroleo.

La destilación es la operación fundamental para el refino del petróleo. Su objetivo es conseguir, mediante calor, separar los diversos componentes del crudo. Cuando el crudo llega a la refinería es sometido a un proceso denominado "destilación fraccional". En ésta, el petróleo es calentado en una columna, llamada también "torre de fraccionamiento o de destilación".

El petróleo pasa primero por un calentador que alcanza una temperatura de 370 °C y posteriormente es introducido en una torre, donde comienza a circular y a evaporarse. De esta forma se separan los productos ligeros y los residuos, ya que cada sustancia dentro del petróleo destila a distinta temperatura. Entonces, a partir de una temperatura fija se obtiene una sustancia predeterminada. Por ejemplo: se calienta el crudo hasta los 100 °C de donde se obtiene nafta, luego se sigue calentando el petróleo restante para obtener otras sustancias buscadas en temperaturas más altas y así hasta llegar a los 350-400 °C, temperatura en la cual el petróleo empieza a descomponerse.

En <u>la figura 3.3</u> pueden verse los distintos derivados (los más importantes) del petróleo.

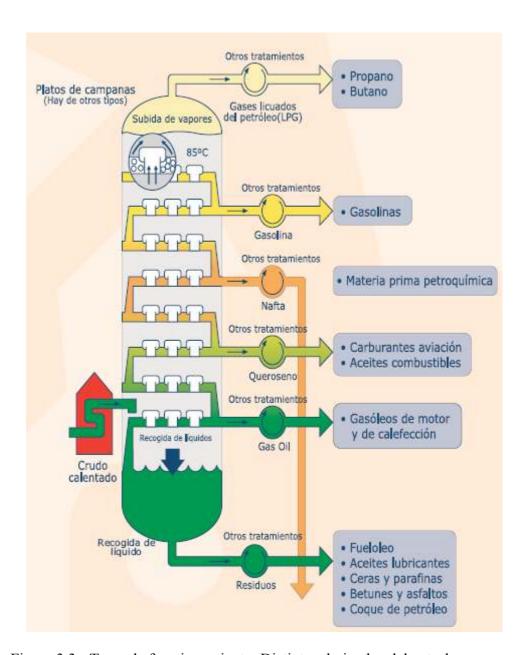


Figura 3.3.- Torre de fraccionamiento. Distintos derivados del petroleo

El petróleo crudo pasa primero por un horno, donde se calienta (hasta un máximo 400 °C), y se convierte en vapor , pasando luego hacia las altas torres. Una vez en las torres, los vapores ingresan (por debajo) y suben hasta llegar a las bandejas. Mientras los vapores van subiendo, se van enfriando, ya que pierden calor y se depositan automáticamente en sus respectivas bandejas. Luego de entrar en las bandejas, cada sustancia tiene ya su lugar determinado, mientras que el resto del petróleo que no se evaporó (crudo reducido) cae hacia la base.

Los hidrocarburos con menor masa molecular son los que se vaporizan a temperaturas más bajas y a medida que aumenta la temperatura se van evaporando las moléculas más grandes. Las fracciones más ligeras del crudo, como son los gases y la nafta, ascienden hasta la parte superior de la torre. A medida que descendemos, nos encontramos con los productos más pesados: el queroseno, gasoil ligero, gasoil pesado. En último lugar, se encuentra el residuo de fuelóleo atmosférico.

La destilación es continua: el crudo calentado entra en la torre y las fracciones separadas salen a los diferentes niveles. Esta operación, no obstante, sólo suministra productos en bruto que deberán ser mejorados (convertidos) para su comercialización, dado que los procesos de destilación no rinden productos en la cantidad ni calidad demandadas por el mercado.

En cuanto a la cantidad, las fracciones obtenidas deben estar distribuidas de forma que puedan hacer frente a las necesidades de las distintas épocas del año. En invierno, las necesidades de gasóleos y fuelóleos para calefacción serán superiores a las del verano, donde prima la producción de gasolinas. Con respecto a la calidad, las gasolinas que provienen directamente de la destilación, no responden a las exigencias de los motores, particularmente en lo que se refiere a su índice de octanos.

El porcentaje de extracción con respecto a la cantidad total del crudo, la temperatura de ebullición y los productos obtenidos a partir de la cantidad de átomos de carbono de cada componente, se pueden ver en la tabla 3.1.

	Temp. de Ebullición (°C)	Átomos de C	Productos Obtenidos
% Salida			
2	< 30	1 a 5	Hidrocarburos ligeros
15 a 20	30 – 200	5 a12	Gasolinas, naftas
5 a 20	200 – 300	12 a 15	Queroseno
10 a 40	300 – 400	15 a 25	Gas-oil
Residuo	+ de 400	+ de 25	Lubricantes, alquitrán

Tabla 3.1.- Porcentaje de extracción con respecto a la cantidad total del crudo

Para hacer más rentable el proceso de refino y adecuar la producción a la demanda, es necesario transformarlos productos, utilizando técnicas de conversión. Los principales procedimientos de conversión son el "cracking" y el "reformado". Los procedimientos de "cracking" o craqueo consisten en un ruptura molecular y se pueden realizar, en general, con dos técnicas: el craqueo térmico, que rompe las moléculas mediante calor, o el craqueo catalítico, que realiza la misma operación mediante un catalizador, que es una sustancia que causa cambios químicos sin que ella misma sufra modificaciones en el proceso.

Las técnicas de conversión también se pueden aplicar a componentes más ligeros. Este es el caso del "reformado". Gracias a este proceso, la nafta puede convertirse en presencia de platino (que actúa como catalizador), en componentes de alta calidad para las gasolinas (Figura 3.4).

En general, los productos obtenidos en los procesos anteriores no se pueden considerar productos finales. Antes de su comercialización deben ser sometidos a diferentes tratamientos para eliminar o transformar los compuestos no deseados que llevan consigo. Estos compuestos son, principalmente, derivados del azufre. Con este último proceso, las refinerías obtienen productos que cumplen con las normas y especificaciones del mercado.

El proceso de craqueo catalítico, antes mencionado, permite la producción de muchos hidrocarburos diferentes que luego pueden recombinarse mediante la alquilación, la isomeración o reformación catalítica para fabricar productos químicos y combustibles de elevado octanaje para motores especializados. La fabricación de estos productos ha dado origen a una gigantesca industria petroquímica que produce alcoholes, detergentes, caucho sintético, glicerina, fertilizantes, azufre, disolventes, materias primas para fabricar medicinas, nailon, plásticos, pinturas, poliésteres, aditivos y complementos alimenticios, explosivos, tintes y materiales aislantes, así como otros componentes para la producción de abonos. Las plantas de tratamiento más usuales son: MTBE, para mejorar la calidad de la gasolina, Alquilación, para

reducir los derivados de plomo, e isomeración, para obtener productos de alto índice de octano que son utilizados para las gasolinas.

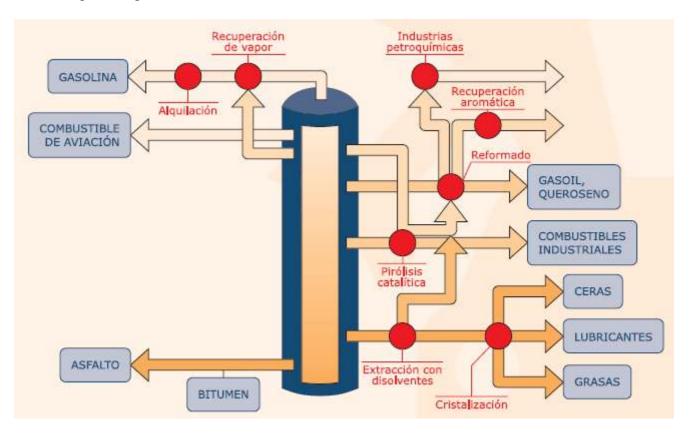


Figura 3.4.- Proceso de refino de productos derivados del petroleo.

En 1920, un barril de crudo, que contiene 159 litros, producía 41,5 litros de gasolina, 20 litros de queroseno, 77 litros de gasoli y destilados y 20 litros de destilados más pesados. Hoy un barril de crudo produce 79,5 litros de gasolina, 11,5 de combustible para reactores, 34 litros de gasoli y destilados, 15 litros de lubricantes y 11,5 litros de residuos más pesados.

Como las distintas fracciones petrolíferas contienen gran cantidad de especies químicas, resulta improcedente intentar caracterizar cada fracción por su composición. El factor de caracterización más importante para designar una fracción petrolífera es la masa volúmica o densidad. Para ello se emplean los grados API (American Petroleum Institute), definidos por:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$
  $y$   $SG = \frac{141.5}{131.5 + ^{\circ}API}$ 

siendo SG la densidad relativa de la sustancia con respecto al agua, medidas ambas a 50°F (15 °C).

Las fracciones petrolíferas son fundamentalmente mezclas de hidrocarburos, y según sea su masa volúmica o ° API, variará la relación másica de carbono-hidrógeno. También un tercer componente, el azufre, se halla en mayor proporción en las fracciones pesadas.

El American Petroleum Institute, ha propuesto una serie de fracciones petrolíferas con distintos ° API, que abarca los posibles tipos de combustibles de refinería. En <u>la tabla 3.2</u> se reproduce esa clasificación adaptada a unidades SI.

Tabla 3.2.- Clasificación de los combustibles líquidos de refinerías, según API.

° API	0	5	10	15	20	25	30	35
SG	1,076	1,037	1,000	0,966	0,934	0,904	0,876	0,850
% Azuf.	2,95	2,35	1,80	1,35	1,00	0,70	0,40	0,30
% Inertes	1,15	1,00	0,95	0,85	0,75	0,70	0,65	0,60
C/H	8,80	8,55	8,06	7,69	7,65	7,17	6,79	6,50
Hj MJ/k	41,17	41,84	42,54	43,22	43,89	44,52	45,08	45,54
Hs MJ/k	39,12	39,68	40,26	40,82	41,36	41,89	42,36	42,75

Otra propiedad importante de los combustibles líquidos es la viscosidad, ya que de ella depende la facilidad de transporte por tubería y la de pulverización necesaria para la combustión. Se distingue entre viscosidad dinámica y viscosidad cinemática, que es la anterior dividida por la masa volúmica del fluido. Es corriente el uso de unidades convencionales, como los grados Engler, o los segundos Saybolt.

El método estándar ASTM para determinar la viscosidad emplea un Viscosímetro Saybolt Universal (VSU). Se mide el tiempo t que tardan 60 ml del fluido a una temperatura determinada (70°F, 100°F, 130°F y 210°F) en escurrir por un tubo de 17.6 mm de diámetro y 12.25 mm de longitud. Aplicando la ley de Hagen-Poiseuille se halla la siguiente relación con la viscosidad cinemática, v (m²/s):

$$v = 0.22.(VSU) - \frac{180}{(VSU)}$$

Si se opera con fluidos de muy alta viscosidad se substituye el orificio calibrado por otro que tiene un diámetro diez veces mayor. En este caso el resultado se indica como Segundos Saybolt Furol (SSF).

La viscosidad Engler (Europa) indica el cociente entre el tiempo de salida de 200 cm<sup>3</sup> de fluidos y la misma cantidad de agua, por un orificio calibrado, es decir:

$${}^{\circ}E = \frac{t}{t_{agua}}$$

Las temperaturas más usuales para realizar estas mediciones de 20 °C, 50 °C y 100 °C.

A partir de los grados Engler (° E) puede determinarse la viscosidad cinemática en centistokes mediante:

$$v = 8(^{\circ}E) - \frac{8.64}{(^{\circ}E)}$$
, para  $1.35 < ^{\circ}E < 3.2$   
 $v = 7.6(^{\circ}E) - \frac{4}{(^{\circ}E)}$ , para  $^{\circ}E > 3.2$ 

La unidad de viscosidad cinemática en SI es el m²/s que equivale a 106 centistokes. La viscosidad dinámica, es el Pa . s, que equivale a 10³ centipoises. En <u>la figura 3.5</u> se recoge un gráfico que permite determinar la viscosidad de un aceite en función de la temperatura.

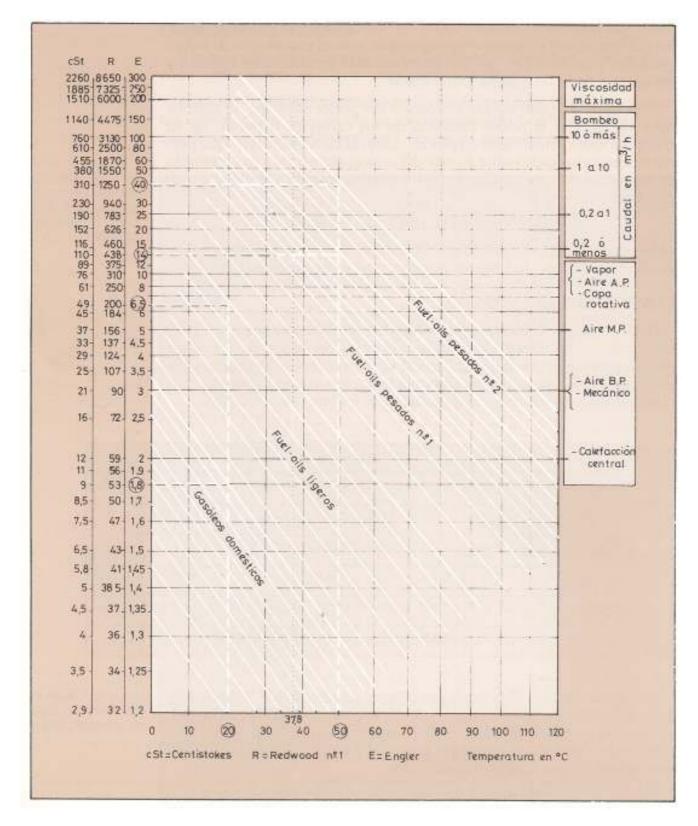


Figura 3.5.- Dependencia de la viscosidad en función de la temperatura para aceites combustibles. En el margen de la derecha figuran las indicaciones para determinar la temperatura de bombeo y pulverización.

En los distintos países, los combustibles líquidos se rigen por especificaciones de uso más o menos rigurosas. En <u>la tabla 3.3</u> se recoge la actualmente vigente en España.

Tabla 3.3.- Especificaciones de combustibles líquidos en España.

	Fuel-oil n.º 1		Fuel-o	Gasóleo r	
	_	BIA	_	BIA	c
Color	negro	negro	negro	negro	azul
H <sub>s</sub> MJ/kg≧	42,3	42,3	41,4	41,4	43,1
H <sub>i</sub> MJ/kg ≧	_	40,2	39,3	39,3	-
% Azufre≦	2,7	1,0	3,6	1,0	0,65
Viscosid.º E≦	20	20	50	50	5,05
P. inflamc. °C≦	70	70	70	70	65
P. congl. ºC≦	_	<del></del>	<del></del>		-10
Prohibiciones de uso	En zonas en quem	contam. . < 580 kW	A menos de 2 km de núcleos de 10. en zonas contami En quem.<100 N		000 h, nadas

# Reservas de petróleo.

Las reservas de petroleo probadas en el año 2004 se dan en <u>la figura 3.6,</u> donde se puede observar el peso que tiene cada una de las áreas. En <u>la figura 3.7</u> pueden verse las reservas por países (Datos de 2001).

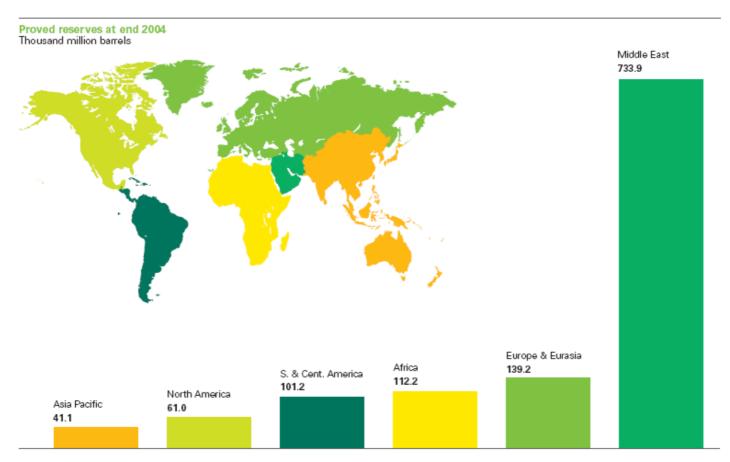


Figura 3.6.- Reservas de petróleo en el mundo

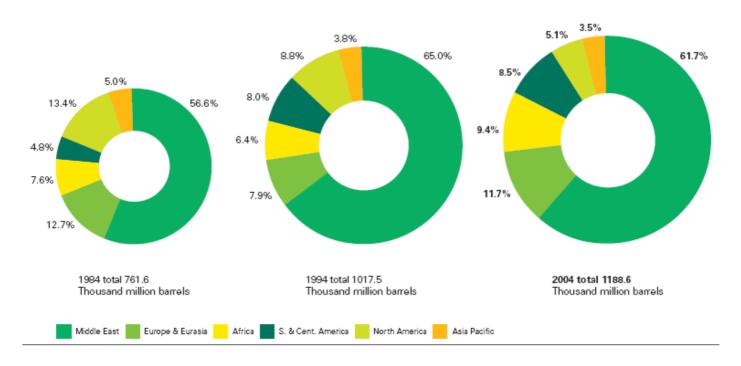


Figura 3.6.- Distribución de la reservas de petróleo en el mundo por áreas

## Por países

El 78% de esas reservas se encuentran en los 11 países pertenecientes a la Organización de Países Productores de Petróleo (OPEP) –Arabia Saudí, Argelia, Emiratos Árabes Unidos, Indonesia, Irak, Irán, Kuwait, Libia, Nigeria, Qatar y Venezuela–. El 7,8% del total mundial se encuentra en países pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), formada por 30 países entre los que se encuentran los económicamente más potentes del mundo. El resto, un 15,2%, está repartido en los demás países del mundo (entre éstos destacan, por sus reservas, Rusia y China).

Esto quiere decir que el 87,4% de las reservas actualmente existentes de petróleo en el mundo se encuentran en esos 12 países.

País	Porcentaje sobre el tota de reservas mundiales		
Arabia Saudí	24.9		
Irak	10.7		
Emiratos Årabes Unidos	9.3		
Kuwait	9.2		
Irán	8.5		
Venezuela	7.4		
Rusia	4.6		

2.9

2.8

2.6

2.3

Estados Unidos

Libia

México

Nigeria China

Países del mundo con más petróleo en su subsuelo

Figura 3.7.- Distribución de la reservas de petróleo por países.

Por su parte, en <u>las figuras 3.8 y 3.9</u> se dan la producción y el consumo por área, respectivamente.

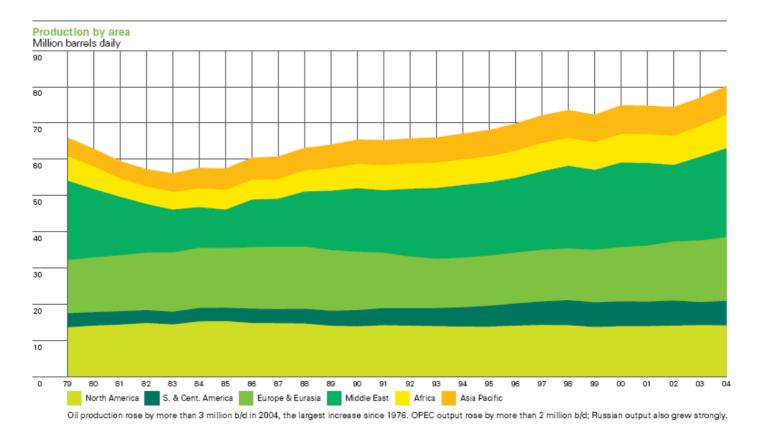


Figura 3.8.- Producción de petróleo en el mundo por áreas.

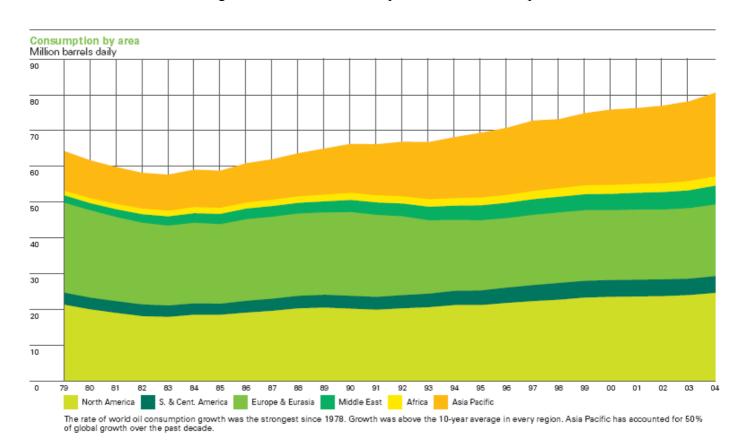


Figura 3.9.- Consumo de petróleo en el mundo por áreas.

En <u>la figura 3.10</u> se da el consumo per capita en las distintas áreas.

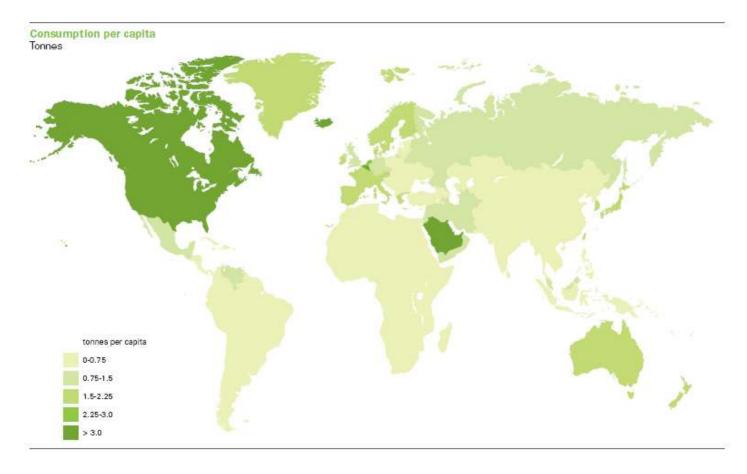


Figura 3.10.- Consumo per capita en las distintas áreas.

Se puede encontrar petróleo y gas natural en todos los continentes distribuidos de forma muy irregular. Enormes campos petrolíferos que contienen alrededor de la mitad del petróleo mundial se encuentran en el Oriente Próximo. También existen grandes cantidades de petróleo en el Golfo de México, Mar del Norte y el Artico (tanto en Alaska como en Rusia). Se piensa que debe haber notables reservas en las plataformas continentales, aunque por diversos problemas la mayoría de ellos no están todavía localizados y explotados.

Otro importante problema relacionado con el petróleo es que se consume mayoritariamente en regiones donde no se produce. Así entre Estados Unidos y Europa occidental se consume casi la mitad del petróleo mundial. Los países del Golfo Pérsico que sólo consumen el 4,5 % mundial producen, en cambio, el 26%. Esta diferencia se agravará en el futuro porque la mayor parte de las nuevas reservas se están descubriendo en los países menos consumidores. Así se calcula que Estados Unidos tiene reservas para unos 10 años u Europa para unos 13, mientras que los países del Golfo acumulan el 57 % de las reservas conocidas.

## Duración de las reservas mundiales de petróleo.

El dato sobre la producción de barriles de petróleo es de gran importancia en tanto en cuanto permite averiguar la duración de las reservas mundiales si no se efectuasen nuevos descubrimientos. De esta forma, si la producción de petróleo siguiera en el futuro al mismo ritmo que en 2001, las reservas mundiales –salvo que se encontrasen nuevos yacimientos— durarían 40,3 años. En los últimos 30 años, la capacidad máxima de reservas de petróleo se alcanzó en 1989, cuando se estimó que éstas durarían 45 años más.

## 4.- Combustibles gaseosos.

Los combustibles gaseosos se clasifican, según normas internacionales, en familias de acuerdo con la propiedad característica denominada índice de Wobbe, que se define por:

$$W_{S} = \frac{H_{S}}{\sqrt{d}}$$

siendo  $H_s$  el poder calorífico superior, y d la densidad relativa al aire. Alternativamente, puede definirse un valor de  $W_i$  tomando el poder calorífico inferior,  $H_i$ , en lugar de  $H_s$ .

La primera familia comprende los gases manufacturados y se subdivide en tres grupos; la segunda familia incluye a los gases naturales, y también se subdivide en dos subgrupos; finalmente, la tercera familia comprende a los gases licuados del petróleo (GLP), es decir, propano, butano y sus mezclas. En <u>la tabla 4.1</u> se dan los valores numéricos correspondientes.

Familia	Denominación	Valor de W
Primera	Gases manufacturados	23,8 ÷ 31,4
Grupo (a)	Gas ciudad	23,8 ÷ 28,1
Grupo (b)	Gas de coquería	25,9 ÷ 31,4
Grupo (c)	Hidrocarburos-aire	23,8 ÷ 27,2
Segunda	Gases naturales	41,2 ÷ 58,0
Grupo H	de alto índice de Wobbe	48,1 ÷ 58,0
Grupo L	de bajo índice de Wobbe	41,2 ÷ 47,3
Tercera	Gases licuados del petróleo	77,4 ÷ 92,4

Tabla 4.1.- Clasificación internacional de los combustibles gaseosos.

La determinación de las propiedades características de un gas combustible se realiza fácilmente a partir de su composición molar (o volumétrica). En las aplicaciones técnicas se obtiene suficiente precisión suponiendo que los gases se comportan como ideales. Según esto, el poder calorífico de una mezcla de gases se calcula por:

$$H_m = \sum_j x_j H_j$$

siendo  $x_j$ , la fracción molar (volumétrica) del componente j y  $H_j$ , su podercalorífico en  $MJ/m^3$ .N. Para la densidad relativa, se aplica una fórmula similar.

En algunas aplicaciones, se requiere mayor precisión, y entonces puede recurrirse a métodos como el de la norma ISO-6976-19. Para ello, el valor obtenido anteriormente se divide por el factor de compresibilidad de la mezcla,  $Z_m$ , calculado por:

$$Z_m = 1 - \left(\sum_j x_j \sqrt{b_j}\right)^2 + 0.0005 \left(2x_H - x_H^2\right)$$

En cuanto a la densidad, calculada para hipótesis ideal por:

$$d_m = \sum_j x_j d_j$$

se corrige para el caso real multiplicándola por el factor:

$$\frac{Z_{aire}}{Z_m}$$

Todos los valores anteriores, para los componentes más usuales, se pueden tomar de <u>la tabla 4.2</u> que es un extracto de la publicada en la norma mencionada.

Tabla 4.2.- Valores de la densidad relativa, poder calorífico superior e inferior, factor de compresibilidad y factor de corrección para gases usuales, como gases ideales, según la norma ISO -6976-19.

	Componente	d	H <sub>s</sub>	H <sub>i</sub>	Z	$\sqrt{b}$
Fórmula	Nombre	_	MJ/ m³ <sub>n</sub>	MJ/ m³ <sub>n</sub>	_	_
CH₄	Metano	0,5539	39,829	35,807	0,9976	0,0490
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	1,0382	69,759	63,727	0,9897	0,1015
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	1,5224	99,264	91,223	0,9766	0,1530
n-C₄H <sub>10</sub>	normal Butano	2,0067	128,629	118,577	0,9554	0,2112
i-C₄H₀	iso-Butano	2,0067	128,257	118,206	0,9583	0,2042
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	0,0696	12,789	10,779	1,0006	_
CO	Monóxido de Carbono	0,9671	12,618	12,618	0,9993	0,0265
N <sub>2</sub>	Nitrógeno	0,9672			0,9995	0,0224
$O_2$	Oxígeno	1,1048			0,9990	0,0316
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	1,5195			0,9932	0,0670
H₂O	Agua (g)	0,6220			0,9680	0,179
	Aire	1,0000			0,99941	-

Industrialmente, el gas combustible más utilizado es el suministrado por las canalizaciones. En nuestro país se trata del gas natural de la red nacional de transporte. Por ello conviene disponer de las características medias de dicho gas, para evitar esta clase de cálculos repetitivos. A este fin se recogen en la tabla 4.3 las distintas composiciones y características de los distintos gases distribuidos por dicha red.

Tabla 4.3.- Gases naturales distribuidos por la red nacional de gasoductos. Las composiciones se refieren a valores medios, ya que pueden tener variaciones.

	Tipo 1 Argelia- Libia	Tipo 2 Argelia	·Tipo 3 Serrablo	Tipo 4 Gaviota
C <sub>1</sub>	85,23	91,47	98,65	86,72
$C_2$	13,59	7,14	0,32	5,44
$C_3$	0,34	0,70	0,04	1,74
iC <sub>4</sub>	0,02	0,05	0,01	0,32
nC₄	0,02	0,06	0,01	0,35
C <sub>5</sub>	_	_	0,01	0,25
C <sub>6</sub>	_	_	0,01	0,05
$N_2$	0,80	0,58	0,11	3,93
CO <sub>2</sub>	_		0,84	1,20
H <sub>s</sub> MJ/m <sup>3</sup> (n)	43,96	42,37	39,71	41,54
H <sub>i</sub> MJ/m³ (n)	39,68	38,18	35,70	37,47
$ ho_{ m n}$ kg/m $^3$ (n)	0,81	0,78	0,73	0,83
d kg/m³ (n)	0,63	0,60	0,57	0,64
W MJ/m³ (n)	55,46	54,68	52,77	51,83

Se puede observar que el gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, con predominio del metano en proporción no inferior al 70 %. En <u>la tabla 4.4</u> se dan las composiciones permitidas en tanto por ciento molar. La principal característica del gas natural radica en que, debido a su mayoritario contenido en metano, y puesto que este compuesto presente el mayor ratio H/C de entre todos los hidrocarburos (4 frente a 3 del etano, 2.67 del propano y 2.5 del butano), produce en su combustión una menor proporción de CO y CO<sub>2</sub>.

Tabla 4.4.- Composiciones permitidas del gas natural.

COMPONENTES	RANGO DE CONCENTRACIÓN (% molar)			
COMPONENTES	MÍNIMO	MÁXIMO		
CH <sub>4</sub>	71	99.6		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	16.0		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	7.3		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	3.0		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	1.0		
CO <sub>2</sub>	0	9.6		
N2	0	6.5		

Componente	Nomenclatura	Composición(%)	Estado Natural
Metano	(CH <sub>4</sub> )	95,08	gas
Etano	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	2,14	gas
Propano	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0,29	gas licuable
Butano	(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,11	gas licuable
Pentano	(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,04	líquido

Los constituyentes distintos a los hidrocarburos, más importantes suelen ser el nitrógeno (1.94 %), el dióxido de carbono (0.39 %), el vapor de agua, el sulfuro de hidrógeno, el helio y el argón.

0,01

líquido

El desarrollo del empleo del gas natural se ha realizado con posterioridad al uso del petróleo. El gas natural, que aparecía en casi todos los yacimientos petrolíferos, se quemaba a la salida del pozo como un residuo más. Únicamente en EEUU, y siempre en lugares muy próximos a zonas petrolíferas, se utilizaba como combustible doméstico por su gran poder calorífico (37630 – 50220 kJ/m³).

En las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 se muestra la comparación del gas natural frente a otros gases.

 $(C_6H_{14})$ 

Hexano

Tabla 4.5.- Densidades de gases combustibles.

Familia de gases	Gases combustibles	Densidad kg/m³ (n)	Volumen especifico m³ (n)/kg	Densidad relativa
1ª Familia	Gas manufacturado Aire propanado, 5.200 kcal/m³ (n) Aire metanado Zaragoza Gas manufacturado Barcelona Gas manufacturado Bilbao	0,685 1,450 1,086 0,866 0,698	1,459 0,690 0,921 1,154 1,432	0,53 1,12 0,84 0,67 0,54
2ª Familia	GN Bermeo	0,833	1,200	0,644
	GN Argelia	0,7736	1,293	0,5983
	GN Libia	1,030	0,970	0,797
	GN Mar del Norte	0,755	1,324	0,584
	Aire propanado, 13.500 kcal/m³ (n)	1,681	0,595	1,300
3ª Familia	Propano comercial	2,095	0,477	1,620
	Butano comercial	2,625	0,381	2,030
	Propano metalúrgico	2,030	0,493	1,570

Tabla 4.6.- Propiedades de diversos gases

	Punto de fusión		Punto de ebullición		Calor latente de vapo- rización a la temperatura de ebullición normal	
	(K)	(°C)	(K)	(°C)	(cal/mol)	(kJ/mol)
$H_2$	14,0	-259,2	20,4	-252,8	216	0,90
CH <sub>4</sub>	90,7	-182,5	111,7	-161.5	1955	8.19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	89,9	-183,3	184,5	-88,7	3515	14,72
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	85,5	-187,7	231,1	-42,1	4487	18.79
$n-C_4H_1O$	134,8	-138.4	272,7	-0,5	5352	2241
i-C <sub>4</sub> H <sub>1</sub> O	113,6	-159.6	261,3	-11.9	5090	21,31
CO	68,1	-205.1	81,7	-191,5	1444	500 (CONT.) (CONT.) (CONT.)
CO <sub>2</sub>	*		194,7	-78.5	4100	6,05
SH <sub>2</sub>	187,6	-85.6	212,8	-60.4	4460	17,17
n <sub>2</sub>	63,3	-209,9	77,4	-195,8	1333	18,67 5,58

 <sup>\*</sup> El CO<sub>2</sub> a presión atmosférica sublima (pasa del estado sólido a gas, sin fundir) a la temperatura de 194,7 K
 (—78,5 °C); el calor latente es el de sublimación.

Tabla 4.7.- Poderes caloríficos de gases puros

	Fórmula	Poder calorífico				
Gas		En volume	n kJ/m³ (n)	En masa kJ/kg		
		Superior	Inferior	Superior	Inferior	
Metano	CH <sub>4</sub>	39.721	35.794	55.500	50.012	
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	69.597	63.705	51.876	47.484	
Propano	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99.049	91.195	50.345	46.353	
n-butano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	128.363	118.546	49.500	45.714	
isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	127.990	118.356	49.356	45,570	
n-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	157.766	145.985	49.011	45.351	
isopentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	157.409	145.628	48.900	45.240	
neopentano	C <sub>c</sub> H <sub>a</sub>	156.894	145.116	48.740	45.081	
n-hexano	C <sub>e</sub> H <sub>1</sub> ,	187,157	173.412	48.678	45.103	
2-metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	186.711	173.066	48.588	45.013	
3-metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	186.930	173.185	48.619	45.044	
2,2-dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	186.400	172.651	48.481	44.905	
2,3-dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	186.757	173.012	48.574	44.999	
n-metano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	216.542	200.833	48.437	44.923	
2-metilhexano	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub>	216.230	200.515	48.367	44.852	
3-metilhexano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	216.377	200.667	48.400	44.886	
n-octano	C <sub>e</sub> H <sub>te</sub>	245.911	228.237	48.251	44.783	
2,2,4-trimetilpentano	C <sub>B</sub> H <sub>1B</sub>	245.233	227.559	48.118	44.650	
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	176.364	164.581	46.969	43.831	
Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	205.206	191.463	46.856	43.718	
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	147.301	141.408	42.266	40.575	
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	176.140	168.284	42.847	40.936	
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	12.748	10.785	141.800	119.967	
Monóxido de carbono	CO	12.626	12.626	10.103	10.103	
Ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	25.097	23.134	16.508	15.217	

El gas natural se puede encontrar como "gas natural asociado" cuando esta acompañando de petróleo, o bien como "gas natural no asociado" cuando son yacimientos exclusivos de gas natural. Se encuentra en la naturaleza bajo tierra en los denominados reservorios de gas (<u>Figura 4.1</u>). Su formación es similar al de la formación de petróleo.

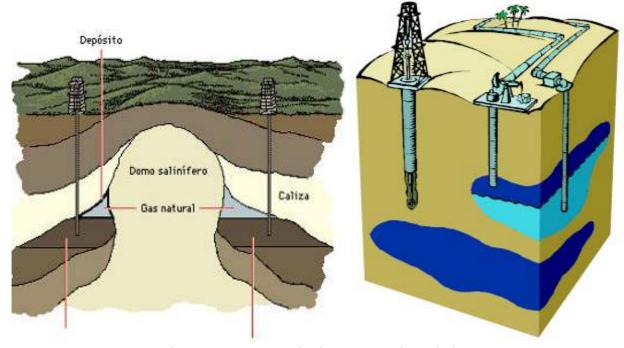


Figura 4.1.- Reservorio de gas natural asociado.

El gas natural una vez extraído de los reservorios se somete a un proceso de separación (<u>Figura 4.2</u>). Mediante este proceso se obtiene:

- 1.- Gas natural seco (metano y etano) que se transporta por gasoductos a los centros de consumo.
- 2.- Líquidos de gas natural (propano, butano, pentano y mas pesados) que se transporta por poliductos hasta una planta de fraccionamiento.
- 3.- Otros componentes: Agua, azufre y otras impurezas que no tiene valor comercial.

El secado se realiza para evitar la formación de hielo y prevenir una posible corrosión.

El proceso de fraccionamiento (<u>Figura 4.2</u>) es un proceso que consiste en separar los líquidos del gas natural (LGN) en gas licuado de petróleo (GLP) y gasolina natural.

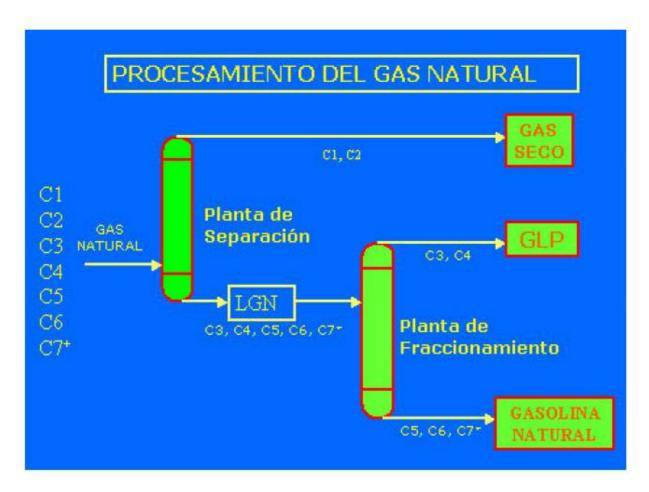


Figura 4.2.- Proceso de separación y de fraccionamiento.

El gas natural se transporta principalmente a través de gasoductos (<u>Figura 4.3</u>) y como gas natural licuado (GNL) en los llamados buques metaneros (transporte marítimo) (<u>Figura 4.3</u>) y camiones criogénicos, asimismo se puede transportar en cilindros de alta presión (como gas natural comprimido-GNC). El gas natural licuado see trata de gas natural (principalmente metano) reducido o licuado mediante un proceso criogénico donde se disminuye su temperatura a – 160°C, reduciendo su volumen unas seiscientas veces y de esta forma facilitando su almacenamiento y el transporte a través de buques metaneros hasta las plantas de regasificación.

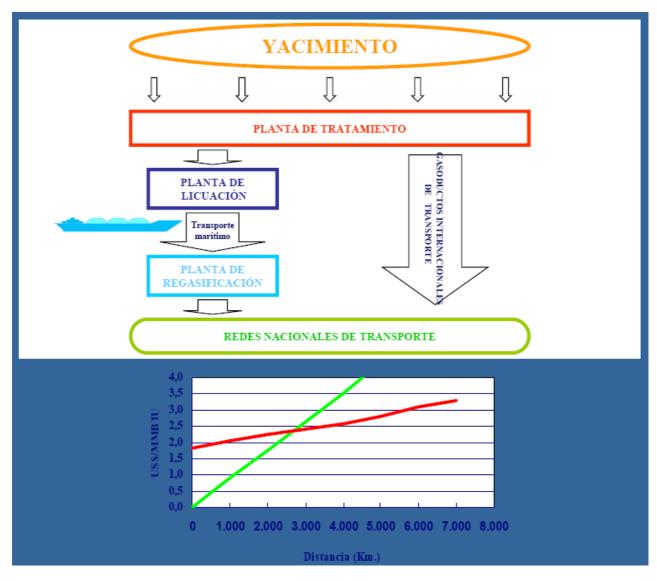




Figura 4.3.- Transporte del gas natural

Las características principales del transporte por gasoducto se dan en <u>la figura 4.4</u> y las del gas licuado (fase líquida, GNL) en <u>la figura 4.5</u>.



Figura 4.4.- Características principales de transporte del gas natural por gasoducto.

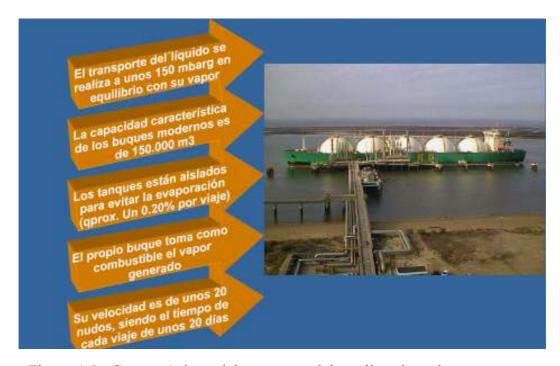
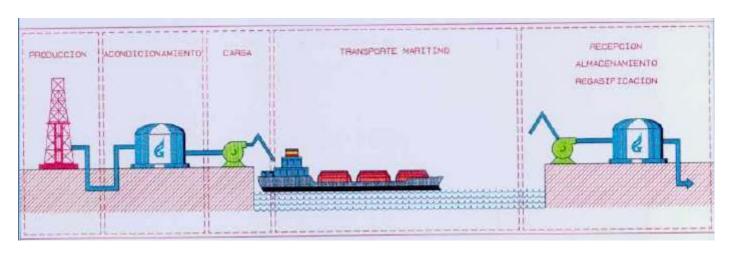


Figura 4.5.- Características del transporte del gas licuado en buques metaneros.

Los tres pasos de la cadena del GNL son (<u>Figura 4.6</u>):

- 1.- Licuación del gas extraído en plantas relativamente cercanas al yacimiento de origen. Se consigue mediante un enfriamiento en cascada y consume el 12 % de la energía total vehiculada. Existen 15 plantas de licuación en todo el mundo y es el eslabón mas costoso de la cadena.
- 2.- Transporte en buques metaneros.
- 3.- Almacenamiento y regasificación en las plantas de destino (Costeras) para su posterior inyección a la red.



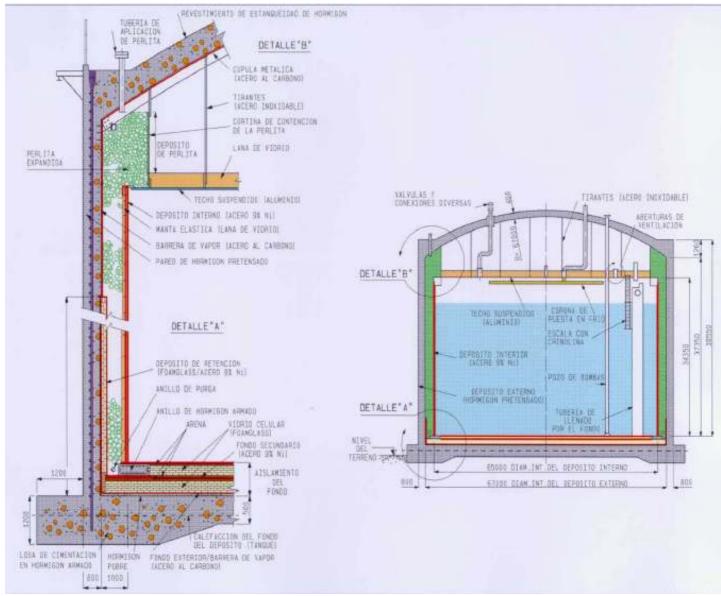


Figura 4.6.- Pasos de la cadena del GNL. Planta de almacenamiento.

La red de gasoductos de España se muestra en <u>la figura 4.7</u>.



Figura 4.7.- Red de gasoductos de España.

En <u>la figura 4.8</u> puede verse la estructuración de la red española.



Figura 4.8.- Estructuración de la red.

En cuanto a los GLP, en <u>la tabla 4.4</u> se acompaña las especificaciones de dichos combustibles en España.

Tabla 4.4.-Especificaciones de los GLP comerciales en España

Características	Propano comercial	Butano comercial
p <sub>L</sub> kg/m³	502 ÷ 535	≥560
p <sub>1</sub> a 37,8 °C, bar(e)	9,8	_
a 50° bar(e)		7,36
H <sub>s</sub> MJ/kg	≥49,8	≧49,4
H <sub>i</sub> MJ/kg	≥45,2	≥44,8
% C <sub>3</sub> (volum)	≥80	≦20
% C′ <sub>4s</sub> (volum)	≦20	≥80
% olefinas	<b>≦</b> 35	<b>≤</b> 20
Diolefinas y acetileno ppm	<b>≤</b> 1.500	<b>≦</b> 1.000

## Reservas de gas natural.

Las reservas de gas natural probadas en el año 2004 se dan en <u>la figura 4.9</u>, donde se puede observar el peso que tiene cada una de las áreas y en <u>la figura 4.10</u> la producción.

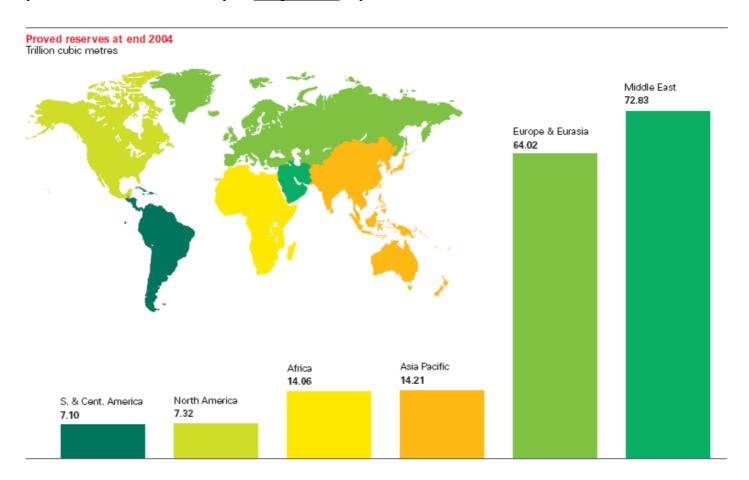
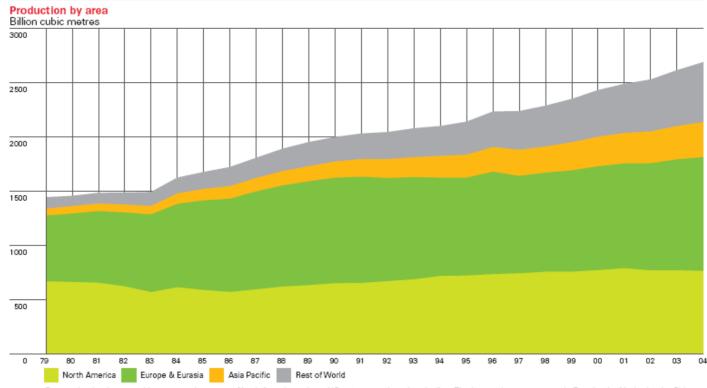


Figura 4.9.- Reservas de gas natural probadas en el año 2004.



Gas production increased in every region except North America, where US output continued to decline. The largest increases were in Russia, the Netherlands, China and the Middle East. European output rose despite the continued decline in the UK.

Figura 4.10.- Producción de gas natural en el año 2004.

En <u>la figura 4.11</u> se da el aprovisionamientos de gas natural a nivel nacional . Se observa la ausencia casi total de yacimientos en territorio nacional y que Argelia constituye el mayor abastecedor.

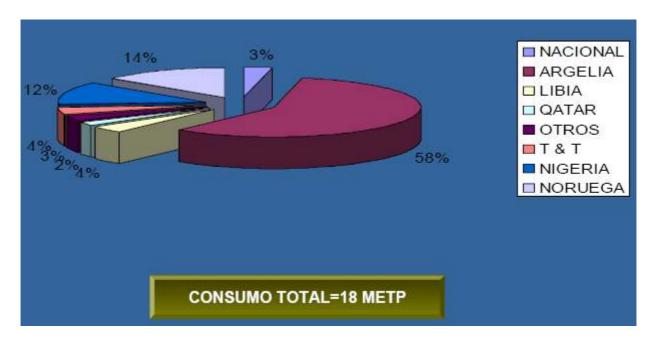


Figura 4.11.- Aprovisionamientos de gas natural a nivel nacional