



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**METODOLOGIA PARA ESTIMAR LA GENERACION DE
OXIDOS DE NITROGENO Y APLICACION DE TECNICAS
PARA REDUCIR SUS EMISIONES, EN CALENTADORES
A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS**



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
CLAUDIA RIVERA VILLA

MEXICO, D. F.

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Jurado Asignado

Presidente: Prof. Alejandro Anaya Durand.
Vocal: Prof. Jose Agustín Texta Mena.
Secretario: Prof. Rodolfo Torres Barrera.
1er. Suplente: Prof. Humberto Rangel Dávalos.
2do. Suplente: Prof. Mariano Pérez Camacho.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto Mexicano del Petróleo.

Departamento de Diseño Térmico de Equipo de Combustión.

Asesor del tema: M. en I. Alejandro Anaya Durand.

Supervisor técnico: Ing. Carlos A. Escárcega Pliego.

Sustentante: Claudia Rivera Villa

**Corramos con paciencia la carrera que tenemos por delante,
puestos los ojos en Jesús.
Hebreos 12: 1-2.**

Doy gracias a mi Dios por permitirme llegar a esta meta.

A mis padres:

María y Roberto.

**Porque llegar a concluir mis estudios
profesionales es fruto de su esfuerzo,
ejemplo y amor.**

A mis hermanas:

Georgina y Sofía

**A quienes agradezco la confianza y
paciencia que siempre me han tenido.**

Los quiero mucho.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Mi casa, por el privilegio de ser universitaria .

A mis maestros:

Por sus enseñanzas, especialmente al M. en I. Alejandro Anaya Durand, a quien agradezco su confianza y apoyo durante estos años.

Al Instituto Mexicano del Petróleo:

Por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Al Ing. Carlos Arturo Escárcega Pliego:

De quien nació la idea de este proyecto, por su valiosa dirección.

A mis amigas:

Alejandra, Verónica, Nuri y Gabriela

Por los momentos que compartimos.

A mis compañeros de trabajo:

Por brindarme su amistad.

A los grandes idealistas.

INDICE

INTRODUCCION.	i
CAPITULO 1	
GENERALIDADES SOBRE CONTAMINACION ATMOSFERICA.	1
1.1 Principales contaminantes atmosféricos y su clasificación.	1
1.2 Fuentes de generación de contaminantes atmosféricos.	5
1.3 Efectos de la contaminación atmosférica sobre el ecosistema y la salud humana.	6
1.4 Contaminantes atmosféricos generados por la combustión.	7
1.5 Perspectivas relativas a la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía a nivel mundial.	13
CAPITULO 2	
LOS OXIDOS DE NITROGENO COMO CONTAMINANTES PRIMARIOS Y COMO PRECURSORES DE CONTAMINANTES SECUNDARIOS.	16
2.1 Fuentes de NOx.	17
2.2 Fundamentos de la química atmosférica de los NOx.	19
2.3 Importancia de los NOx como contaminantes.	24
2.4 Historia y perspectivas de la normatividad sobre la emisión de NOx a nivel mundial.	28
CAPITULO 3	
FUNDAMENTOS DE LA CINETICA DE FORMACION DE LOS NOx	39
3.1 Termodinámica y cinética.	39
3.2 NO térmico.	42
3.3 NO "prompt".	49
3.4 NO del combustible.	51
3.5 Relación NO térmico, NO del combustible.	65

CAPITULO 4**TECNICAS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO_x EN
CALENTADORES A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS.****67**

4.1	Modificaciones a la combustión para reducir la formación de NO_x.	67
4.1.1	Técnicas de modificación a las condiciones de operación.	70
4.1.1.1	Combustión con bajo exceso de aire.	70
4.1.1.2	Reducción de la carga.	72
4.1.1.3	Reducción de la temperatura del aire de combustión.	73
4.1.2	Técnicas de modificación al diseño del sistema de combustión.	73
4.1.2.1	Optimización del tamaño y configuración de la cámara de combustión.	73
4.1.2.2	Recirculación de gases.	75
4.1.2.3	Inyección de agua o vapor.	77
4.1.2.4	Combustión en etapas.	78
4.1.2.5	Requemado (Reburning).	83
4.1.2.6	Quemadores de Bajo NO _x .	85
4.1.3	Modificación a la calidad del combustible.	89
4.2	Desnitrificación de los gases de combustión.	90
4.2.1	Procesos en fase seca para la desnitrificación de gases de combustión.	91
4.2.1.1	Reducción de NO con NH ₃ en fase homogénea (De-NO _x).	93
4.2.1.2	Reducción catalítica selectiva (RCS).	95
4.2.1	Procesos en fase húmeda para la desnitrificación de gases de combustión.	100
4.2.2.1	Procesos de lavado "Oxidación-absorción-reducción".	102
4.2.2.2	Procesos de lavado "Absorción-reducción".	103
4.3	Aplicación de las técnicas para el control de NO_x en Calentadores a Fuego Directo y Calderas.	106
4.3.1	Calderas.	106
4.3.2	Calentadores a Fuego Directo.	117
4.4	Guía para la Selección de Estrategias de Control.	125

CAPITULO 5**METODOLOGIA PARA ESTIMAR LA GENERACION DE NO_x EN
CALENTADORES A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS. 127**5.1 Desarrollo del modelo para estimar la generación de NO_x térmico. 1305.2 Desarrollo del modelo para estimar la generación de NO_x del
combustible. 151**CAPITULO 6****ESTIMACION DE LA REDUCCION DE LAS EMISIONES DE NO_x
AL APLICAR TECNICAS DE MODIFICACION A LA COMBUSTION. 176**6.1 Reducción en la Temperatura del Aire, Inyección de Vapor,
Recirculación de gases. 176

6.2 Control del Exceso de aire. 182

6.3 Uso de Quemadores de Bajo NO_x. 184**CONCLUSIONES 186****ANEXO 1 191****REFERENCIAS 209**

INTRODUCCION

Uno de los principales contaminantes generados por la combustión de combustibles fósiles son los óxidos de nitrógeno (NOx). El impacto ambiental de los NOx se debe en gran parte a su participación en reacciones fotoquímicas atmosféricas que dan origen a contaminantes secundarios como el ozono. Es por ello que dentro de las medidas adoptadas para el control de la contaminación atmosférica se han establecido a nivel mundial límites en la emisión de óxidos de nitrógeno desde sus fuentes, representadas por vehículos automotores y equipos estacionarios de combustión.

En nuestro país el control de las emisiones de NOx ha alcanzado niveles prioritarios, debido al grave problema de contaminación atmosférica, de tipo fotoquímico, que sufre la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Es así, como el sector industrial y de prestación de servicios se enfrenta con el hecho de que equipos como calderas y calentadores a fuego directo están sujetos a controles nuevos o más estrictos en cuanto a emisión de óxidos de nitrógeno, por lo que es necesario encontrar los medios que conduzcan a un control eficiente de las emisiones de NOx en estos equipos. Por otra parte, el primer paso en la selección de una estrategia de control es saber qué concentración de NOx esperamos tener en gases de combustión .

El objetivo principal de este trabajo es establecer una metodología que permita estimar las emisiones de NOx en calentadores a fuego directo y calderas, operando en condiciones normales de combustión y aplicando algunas técnicas de modificación a la combustión para el control de los NOx.

Actualmente es difícil predecir las emisiones de NOx en equipos de combustión. Esta dificultad surge debido a que la generación de NOx depende de muchos factores interrelacionados y no existe la información suficiente para modelar todos estos parámetros. A pesar de ello, se han desarrollado una serie de métodos predictivos que van desde la obtención de correlaciones empíricas a partir de datos experimentales obtenidos a nivel laboratorio y planta piloto, que pueden ser de poco valor para evaluar una nueva situación en un equipo de tamaño convencional, hasta complejos modelos matemáticos que sólo han tenido un éxito limitado en la predicción de las emisiones de NOx en equipos a pequeña escala.

En el presente trabajo se plantea un procedimiento sistemático para estimar los niveles de emisión de NOx. Este procedimiento consiste básicamente en el desarrollo de correlaciones semiempíricas, es decir, correlaciones basadas en conceptos teóricos de la formación de NOx en el proceso de combustión, que incluyen constantes empíricas evaluadas a partir de datos experimentales obtenidos en equipos convencionales; y la aplicación de estas correlaciones para estimar, tanto las emisiones de NOx en equipos operando en condiciones normales de combustión, como los niveles de reducción de NOx obtenidos al aplicar algunas técnicas de modificación a la combustión en estos equipos.

En el capítulo 1 se aborda el problema de la contaminación atmosférica, identificando los principales contaminantes atmosféricos, sus fuentes y efectos sobre la salud y el ecosistema. Asimismo, en este capítulo se establece la relación que existe entre el consumo de energía, la combustión de combustibles fósiles y la contaminación atmosférica.

En este contexto, en el capítulo 2 se presenta una evaluación del problema de la contaminación atmosférica debida a los óxidos de nitrógeno, identificando sus fuentes, los procesos de transformación física y química a los que están sujetos al ser emitidos en la atmósfera y estableciendo su impacto ambiental como contaminantes primarios o como precursores de contaminantes secundarios, como son el ácido nítrico (HNO_3) y el ozono (O_3). Con esta evaluación también se presenta una revisión histórica de la normatividad sobre las emisiones de NO_x en fuentes fijas a nivel mundial.

Es un hecho que para estimar y controlar las emisiones de NO_x es necesario comprender su proceso de formación en los sistemas de combustión; en el capítulo 3 se presentan los fundamentos termodinámicos y cinéticos que nos permiten comprender este proceso, al identificar los mecanismos que conducen a la formación de NO_x y las variables que los controlan. Con esta información, en el capítulo 4 se plantean las posibles alternativas para el control de emisiones de NO_x , haciendo una revisión al estado del arte de la tecnología de control. Asimismo, se hace referencia a la experiencia operativa de las técnicas de reducción de emisiones de NO_x en calentadores a fuego directo y calderas, para con ello establecer algunas reglas heurísticas en la selección de estrategias de control.

En el capítulo 5 se presenta el desarrollo de la metodología para estimar las emisiones de NO_x, es decir, la obtención de los modelos que interrelacionan a los parámetros que afectan la formación de NO_x térmico y NO_x del combustible, en base a los principios de la química de formación de los NO_x establecidos en el capítulo 3; seguida por la evaluación de las constantes de estos modelos, a partir de datos de monitoreo de emisiones en calentadores a fuego directo y calderas, recopilados de la literatura; así como, la validación de las correlaciones obtenidas para la estimación de emisiones. Finalmente en el capítulo 6 se presentan ejemplos de la aplicación de estas correlaciones para evaluar los niveles de reducción obtenidos al aplicar algunas técnicas de modificación a la combustión para el control de NO_x, estudiadas en el capítulo 4.

CAPITULO 1

GENERALIDADES SOBRE CONTAMINACION ATMOSFERICA.

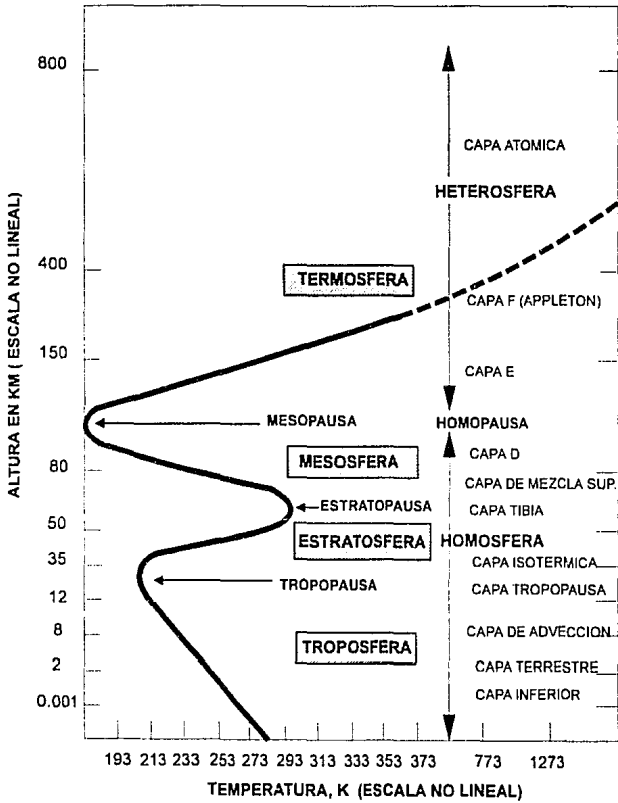
Se puede definir la contaminación atmosférica como la presencia en la atmósfera de uno o más contaminantes, o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración que puedan afectar negativamente la existencia, transformación y desarrollo del hombre y demás seres vivos.[7,37,76]

Para definir un contaminante atmosférico es conveniente establecer la composición del aire normal o limpio. El término aire se emplea para describir la mezcla de gases que existe en una capa relativamente delgada que rodea a la Tierra, en la Fig 1.1 se muestran las regiones en las que se divide la atmósfera hasta una altitud de 80 km a partir de la superficie terrestre. En esta capa está comprendida más del 99.999% de la masa total de la atmósfera que es aproximadamente $5.60 \cdot 10^{18}$ kg. Los cuatro principales componentes de la atmósfera son N_2 , O_2 , Ar y CO_2 , y representan el 99.99% de la mezcla total en volumen en base seca. La concentración de H_2O varía en el aire limpio, entre un 0.01 a 5% dependiendo de la temperatura y del índice de evaporación de las fuentes acuosas disponibles. En la Tabla 1.1 se presenta la composición del aire limpio.[7]

1.1 Principales contaminantes atmosféricos y su clasificación.

La adición de cualquier sustancia a la atmósfera altera de algún modo las propiedades físicas y químicas del aire. A esta sustancia se le considera contaminante si su concentración en la atmósfera ocasiona efectos adversos sobre los humanos, animales, vegetación o materiales.

FIG. 1.1 CAPAS ATMOSFERICAS



En base a lo anterior, casi cualquier sustancia natural o sintética que pueda ser aereotransportada, puede considerarse como contaminante atmosférico.

TABLA 1.1 COMPOSICION DEL AIRE LIMPIO [7]

COMPONENTE	FORMULA	FRACC. VOL	MASA TOTAL
			$1 \cdot 10^9$ kg(Tg)
Nitrógeno	N ₂	0.7809	3.850.000.000
Oxígeno	O ₂	0.2094	1.180.000.000
Argón	Ar	0.0093	65.000.000
Dióxido de carbono	CO ₂	0.0032	2.500.000
Neón	Ne	1.8 ppm	64.000
Helio	He	5.2 ppm	3.700
Metano	CH ₄	1.3 ppm	3.700
Kriptón	Kr	1 ppm	15.000
Hidrógeno	H ₂	0.5 ppm	180
Oxido Nitroso	N ₂ O	0.26 ppm	1.900
Monóxido de carbono	CO	0.1 ppm	500
Ozono	O ₃	0.02 ppm	200
Dióxido de azufre	SO ₂	0.001 ppm	11
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	0.001 ppm	8

Los contaminantes atmosféricos pueden clasificarse según su origen, estado físico y composición química:

A. Origen. Según su origen pueden clasificarse como:

- Primarios.- Son los que se generan y son emitidos directamente desde una fuente.
- Secundarios.- Son los que se generan mediante reacciones químicas en la atmósfera entre contaminantes primarios y los componentes del aire.

B. Estado físico. Según su estado físico se clasifican en: gases y partículas. Las partículas se definen como dispersiones de sólidos o líquidos en el aire.

C. Composición Química.- Según su composición química pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos.

En la Tabla 1.2 se presenta una clasificación general de contaminantes atmosféricos de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas.

TABLA 1.2 CLASIFICACION DE CONTAMINANTES

CLASE	SUBCLASE	EJEMPLOS
Gases Orgánicos	Hidrocarburos	Hexano, Benceno, Etileno, Metano
	Aldehídos, cetonas	Formaldehído, Acetona
	Otros	Hidrocarburos Clorados, Alcoholes.
Gases inorgánicos	Oxidos de Nitrógeno	NO NO ₂
	Oxidos de Azufre	SO ₂ SO ₃
	Oxidos de Carbono	CO ₂ CO
Partículas	Otros	H ₂ S NH ₃
	Partículas sólidas	Polvo Humo
	Partículas líquidas	Niebla Rocío

Los principales contaminantes primarios emitidos a la atmósfera de acuerdo a sus niveles de emisión y grado de toxicidad son:

- Monóxido de Carbono
- Oxidos de Nitrógeno
- Hidrocarburos
- Oxidos de azufre
- Partículas

Estos, una vez en la atmósfera están sujetos a transformaciones físicas y químicas provocadas por las condiciones meteorológicas dando lugar a importantes contaminantes secundarios.

1.2 Fuentes de generación de contaminantes atmosféricos.

Los contaminantes atmosféricos se introducen en la atmósfera a partir de fuentes naturales y fuentes antropogénicas.

Las fuentes naturales son las que generan contaminantes como resultado de procesos naturales, por ejemplo las tormentas eléctricas o las erupciones volcánicas. Mientras que las fuentes antropogénicas son aquellas que generan contaminantes como resultado de asentamientos humanos y de las actividades económicas, sociales y de transporte que desempeña el hombre. Las fuentes antropogénicas se clasifican a su vez en :

- Fuentes fijas.- Son las que no se desplazan como algunos equipos de plantas de proceso e industrias prestadoras de servicios (hornos, calderas, incineradores, calcinadores, trenes de secado de pinturas entre otros).
- Fuentes móviles.- Incluyen a los vehículos automotores terrestres, como automóviles, camiones, y aeronaves.

Para muchos contaminantes las fuentes naturales constituyen su fuente principal de emisión global, sin embargo las emisiones contaminantes provenientes de fuentes naturales se distribuyen por el mundo a diferencia de las antropogénicas. Estas se concentran en zonas industriales y urbanas causando los más severos efectos de la contaminación atmosférica.

1.3 Efectos de la contaminación atmosférica sobre el ecosistema y la salud humana.

El aire es vital en procesos biológicos como la respiración y la fotosíntesis, por lo tanto su contaminación puede causar graves daños ecológicos.

En el humano la presencia de contaminantes en la atmósfera afecta principalmente el sistema respiratorio. En episodios graves de contaminación atmosférica se ha comprobado el aumento de enfermedades respiratorias y de las tasas de mortalidad. La exposición prolongada, a concentraciones relativamente moderadas, a contaminantes atmosféricos también causa efectos adversos sobre la salud. Los efectos de la contaminación atmosférica sobre el sistema respiratorio son debidos a la inhalación simultánea de una mezcla de contaminantes, y no a contaminantes aislados, los cuales pueden combinar sus efectos causando daños más severos o diferentes a los causados individualmente. [66]

Las plantas son indicadoras de la presencia de contaminantes, y son a menudo la primera evidencia de un problema de contaminación atmosférica. Los contaminantes gaseosos afectan a la vegetación debido a que pueden entrar a través de las hojas durante el proceso normal de intercambio gaseoso, dependiendo de la toxicidad del contaminante éste puede matar células, tejidos o interferir en el proceso normal de crecimiento de las plantas.

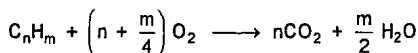
Por otra parte, los contaminantes atmosféricos pueden acelerar el deterioro de materiales y construcciones. La contaminación atmosférica, además, puede causar otros efectos desfavorables sobre regiones, incluyendo la reducción de visibilidad y el incremento de temperatura, y aún causar efectos globales que

afectan a todo el planeta, como el incremento en la temperatura de la superficie terrestre, efecto invernadero, o bien, la destrucción de la capa de ozono en la estratósfera.

En la Tabla 1.3 se resumen algunos aspectos importantes de los principales contaminantes atmosféricos incluyendo su impacto ambiental.

1.4 Contaminantes atmosféricos generados por la combustión.

La oxidación completa de hidrocarburos genera dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).



Aún en este caso ideal de combustión completa la composición de los productos es mucho más compleja que una mezcla gaseosa de CO₂ y H₂O. Puesto que para la oxidación de combustibles se emplea aire y no oxígeno puro, el nitrógeno del aire puede participar en el proceso de combustión generando óxidos de nitrógeno al reaccionar con el oxígeno no consumido en la oxidación del combustible y que se introduce con el aire en exceso para que exista una combustión completa. Además, muchos combustibles contienen elementos diferentes al carbono, y estos elementos pueden reaccionar y transformarse durante la combustión. Finalmente, la combustión no siempre es completa, y los gases de combustión contienen productos no quemados o parcialmente quemados. Por lo tanto los gases de combustión contendrán una amplia variedad de subproductos, muchos de ellos contaminantes atmosféricos.

TABLA 1.3 PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

NOMBRE	PROPIEDADES	FUENTES	EFECTOS
<p>Monóxido de Carbono CO</p>	<p>Gas incoloro, inodoro e insípido, menos denso que el aire</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Escapes de automóviles y otros motores de combustión interna. Combustión incompleta de combustibles fósiles</p>	<p><i>Salud:</i> Combinación reversible con la hemoglobina de la sangre. Esta combinación afecta el proceso de oxigenación provocando cambios funcionales cardíacos y pulmonares, dolores de cabeza, fatiga, somnolencia, fallas respiratorias y muerte.</p>
<p>Dióxido de Nitrógeno NO₂</p>	<p>Gas café-rojizo de olor picante característico. Absorbe amplios intervalos de longitud de onda del espectro visible</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Combustión.</p> <p><i>Fuentes Naturales:</i> Tormentas Eléctricas.</p>	<p><i>Salud:</i> Fuerte irritante del sistema respiratorio. Agrava enfermedades respiratorias y cardiovasculares.</p> <p><i>Vegetación:</i> Interfiere en el proceso de crecimiento de las plantas.</p> <p><i>Materiales:</i> Desteñimiento de pinturas.</p> <p><i>Otros:</i> Precursor contaminantes secundarios (O₃, HNO₃)</p>
<p>Oxido Nítrico NO</p>	<p>Gas incoloro, inodoro, ligeramente soluble en agua</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Combustión.</p> <p><i>Fuentes naturales:</i> Acción bacteriana. Procesos naturales de combustión. Tormentas eléctricas.</p>	<p><i>Salud:</i> Se cree que no tiene efectos adversos directos sobre la salud a concentraciones atmosféricas.</p> <p><i>Otros:</i> Precursor de contaminantes secundarios (O₃, HNO₃)</p>

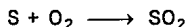
TABLA 1.3 (cont.) PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

NOMBRE	PROPIEDADES	FUENTES	EFECTOS
<p>Hydrocarburos HC</p>	<p>Gases o líquidos volátiles</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Combustión incompleta Industria Petrolera Evap. combustibles</p> <p><i>Fuentes naturales:</i> Vegetación</p>	<p><i>Salud:</i> Transtornos en el sistema respiratorio. Algunos carcinógenos.</p> <p><i>Otros:</i> Precursor de contaminantes secundarios (O₃)</p>
<p>Ozono O₃</p>	<p>Gas incoloro ligeramente soluble en agua</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Contaminante secundario generado en reacciones fotoquímicas de la atmósfera.</p> <p><i>Fuentes Naturales:</i> Reacciones químicas de la tropósfera.</p>	<p><i>Salud:</i> Agrava enfermedades respiratorias y cardiovasculares.</p> <p><i>Vegetación:</i> interfiere en el proceso de crecimiento de las plantas. Lesiones en las hojas.</p> <p><i>Otros:</i> Deteriora el hule</p>
<p>Dióxido de Azufre SO₂</p>	<p>Gas incoloro ligeramente soluble en agua</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Combustión en fuentes fijas. Procesos Industriales</p> <p><i>Fuentes naturales:</i> Oxidación atmosférica de H₂S.</p>	<p><i>Salud:</i> irritación de los ojos y vías respiratorias. Agrava enfermedades respiratorias</p> <p><i>Vegetación:</i> Lesiones en las hojas. Interfiere en la fotosíntesis.</p> <p><i>Otros:</i> Corrosión de materiales. Formación de lluvia ácida.</p>
<p>Partículas</p>	<p>Dispersiones de sólidos o líquidos en el aire (0.01- 500 µm)</p>	<p><i>Fuentes antropogénicas:</i> Combustión en fuentes estacionarias. Procesos Industriales.</p> <p><i>Fuentes naturales:</i> Incendios forestales, erupciones volcánicas, tolvaneras.</p> <p>De origen orgánico: polen, esporas, bacterias, microbios.</p>	<p><i>Salud:</i> interfieren en el funcionamiento del sistema respiratorio. Tóxicos por sus propiedades o por la absorción de sustancias tóxicas.</p> <p><i>Vegetación:</i> Interfieren en la fotosíntesis.</p> <p><i>Otros:</i> Corrosión, erosión, ensuciamiento de materiales. Reducción visibilidad.</p>

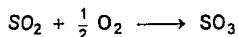
Los principales contaminantes generados por la combustión de combustibles fósiles y las causas por las que se generan son: [70,71] (Fig 1.2).

Oxidos de azufre SO_x.

El SO₂ (dióxido de azufre) se forma por oxidación de compuestos de azufre contenidos en los combustibles, principalmente en los combustibles líquidos.



El SO₃ (trióxido de azufre) se forma por oxidación de SO₂

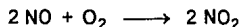


Esta última reacción ocurre en proporción baja y es catalizada por compuestos metálicos contenidos en combustibles líquidos. La formación de este contaminante se favorece a porcentajes de exceso de aire altos.

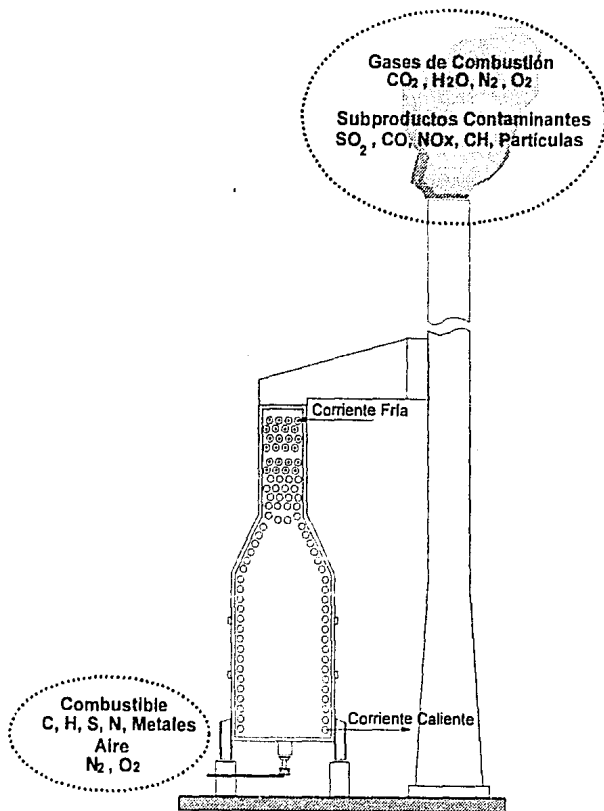
El azufre contenido en el combustible es convertido en SO₂ y SO₃ en una proporción aproximada de 95-97% SO₂ y 3-5% SO₃, el total de óxidos de azufre se conoce como SO_x.

Oxidos de nitrógeno NO_x.

El NO (óxido nítrico) es un subproducto principal del proceso de combustión, proviene de la reacción a altas temperaturas entre el O₂ y N₂ del aire de combustión, y de la oxidación del nitrógeno combinado químicamente en el combustible. El NO₂ (dióxido de nitrógeno) se genera por oxidación del NO con oxígeno



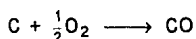
**Fig. 1.2 PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFERICOS
GENERADOS EN LA COMBUSTION**



Al NO y NO₂ se les conoce como NO_x, y se emiten en una proporción aproximada de 95-98% NO y 2-5% de NO₂.

Monóxido de Carbono CO.

Este contaminante se genera por la combustión incompleta de los combustibles



En la práctica se requiere un exceso de aire sobre el estequiométrico para tener una combustión completa. Sin embargo, en los gases de combustión siempre estará presente cierta cantidad de CO, que será dependiente del exceso de aire. La formación de CO se favorece por el mezclado ineficiente entre el aire y el combustible.

Hidrocarburos

Son indicadores de una combustión incompleta, su origen y comportamiento con respecto al exceso de aire es similar al de CO.

Partículas

Es la fracción no gaseosa suspendida en los gases de combustión. Estas partículas pueden tener un intervalo de tamaño de submicras a mayores de 1 mm de diámetro. La composición de las partículas es muy variada incluyendo combustible no quemado, compuestos de azufre y constituyentes de cenizas en el combustible. La cantidad y composición de las partículas generadas dependerá de factores como tipo de combustible y características de la combustión.

De acuerdo a lo anterior, en los procesos de combustión se generan los principales contaminantes atmosféricos primarios, siendo ésta en general, su principal fuente antropogénica de emisión. Es así como existe una relación directa entre combustión y contaminación atmosférica, pudiendo aseverar que la causa principal de la contaminación atmosférica es la combustión.

1.5 Perspectivas relativas a la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía a nivel mundial

Es a través del proceso de combustión como se obtiene la mayor parte de la energía utilizada a nivel mundial. Los hidrocarburos proporcionan más de las dos terceras partes de la energía que se consume en el mundo [2]. En México más del 90% de la energía consumida se relaciona con la combustión de hidrocarburos. [68]

La creciente demanda energética a nivel mundial ha generado dos graves problemas, ampliamente relacionados.

- El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles.
- La contaminación atmosférica debida a los contaminantes generados en el proceso de combustión.

En la Tabla 1.4 se presentan relaciones de reservas probadas a producción anual de combustibles fósiles para México y el mundo. Estas relaciones indican los años que restan para acabar con las reservas de combustibles, hasta ahora descubiertas, si se mantiene el mismo nivel de producción.

TABLA 1.4 RESERVAS DE COMBUSTIBLES FOSILES.[68]

	Mundial			México		
	Petróleo	Gas Natural	Carbón	Petróleo	Gas Natural	Carbón
Reservas probadas	999.1 billones barriles	113 trillones m ³	1075.5 billones toneladas	52 billones barriles	2037 billones m ³	1.8 billones toneladas
Producción Anual	22.1 billones barriles	2.14 trillones m ³	3.28 billones toneladas	0.96 billones barriles	36.6 billones m ³	11.46 millones toneladas
Reservas/ Producción años	45	53	328	54	56	157

La anterior información sugiere que las reservas de hidrocarburos pueden cubrir las demandas energéticas mundiales solo por algunas décadas más. Por otra parte, existe una relación estrecha entre consumo de energía y contaminación atmosférica, en términos de los combustibles fósiles que se queman. Sobre ésta base, la política energética mundial, encabezada por los países desarrollados, tiende a diversificar las fuentes de energía primaria, desarrollando e introduciendo fuentes alternas de energía (energía nuclear, energía solar, etc.). Así como a promover la conservación y uso eficiente de la energía.

Aún no se ha encontrado el relevo energético que pueda sustituir en un futuro próximo a los combustibles fósiles como principal fuente de energía primaria, sin embargo se espera que con las medidas adoptadas su consumo decline gradualmente.[2]

Actualmente la solución para mejorar la calidad del aire que respiramos es la aplicación de medidas para el control de la emisión de los contaminantes generados en la combustión, que van desde la optimización de los procesos de combustión , hasta la instalación de equipos de tratamiento de los gases efluentes para disminuir en forma individual o combinada la emisión de dichos contaminantes.

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son contaminantes atmosféricos ampliamente relacionados con los procesos de combustión, el presente trabajo se dedica al estudio de la formación y control de estos contaminantes. El siguiente capítulo está dedicado a establecer la importancia de los óxidos de nitrógeno como contaminantes atmosféricos.

CAPITULO 2

LOS OXIDOS DE NITROGENO COMO CONTAMINANTES PRIMARIOS Y COMO PRECURSORES DE CONTAMINANTES SECUNDARIOS.

Los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera en cantidades considerables son:

- N_2O óxido nitroso
- NO óxido nítrico
- NO_2 dióxido de nitrógeno

En la Tabla 2.1 se presentan algunas características de estos óxidos de nitrógeno.

TABLA 2.1 OXIDOS DE NITROGENO.

Compuesto	Propiedades Físicas	Nivel de concentración atmosférico
Oxido Nitroso N_2O	Gas incoloro, olor dulzón, no tóxico	300 ppm
Oxido Nítrico NO	Gas incoloro, inodoro ligeramente soluble en agua. Tóxico	10-100 ppt Conc. Urbana 500 ppb
Dióxido de Nitrógeno NO_2	Gas café- rojizo, olor picante característico. Poco soluble en agua. Tóxico, altamente corrosivo	10-500 ppt Conc. Urbana >500 ppb

De estos compuestos se consideran principalmente como contaminantes atmosféricos al óxido nítrico (NO) y al dióxido de nitrógeno (NO_2). A ambos se les designa frecuentemente con el término NO_x y sus emisiones se reportan como si el compuesto emitido fuera NO_2 .

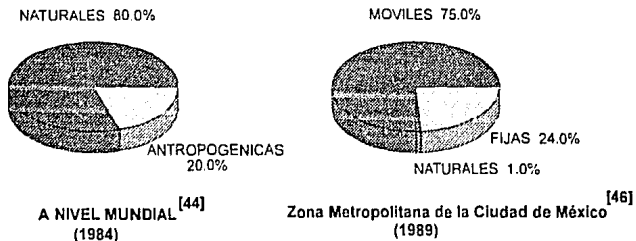
Los NOx han sido implicados en una serie de efectos ambientales adversos, ya sea por su presencia directa en la atmósfera, o bien, por su participación en la formación de contaminantes secundarios como el ozono y el ácido nítrico.

Por otra parte, el N₂O es el óxido de nitrógeno más abundante en la atmósfera. Su principal fuente de emisión es la desnitrificación de los suelos, aproximadamente el 50% de sus emisiones totales a la atmósfera, aunque también es emitido por fuentes antropogénicas que contribuyen en un 30% al total de emisiones [67]. El N₂O tiene un ciclo ambiental independiente al de los NOx, es muy estable en la atmósfera y no se considera tóxico a concentraciones ambientales [59]. Recientemente se ha involucrado al N₂O en fenómenos globales de contaminación atmosférica como son el efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono [67,57]. Los efectos de estos cambios globales sobre el planeta son aún especulaciones científicas, sin embargo en el futuro deberán considerarse para evaluar la contaminación atmosférica debida a los óxidos de nitrógeno.

2.1 Fuentes de NOx.

Los NOx son emitidos a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes antropogénicas contribuyen posiblemente en un 20% a las emisiones totales de NOx a la atmósfera [44]. Sin embargo, las emisiones provenientes de fuentes naturales se distribuyen globalmente por el planeta, y como consecuencia, la contribución de estas fuentes a los niveles de concentración de NOx en áreas muy contaminadas es mínima. En la Fig. 2.1 se presenta la distribución de emisiones de NOx de acuerdo al tipo de fuente a nivel global.

FIG. 2.1 DISTRIBUCION DE EMISIONES NOx DE ACUERDO AL TIPO DE FUENTE



Las principales fuentes naturales de NOx son los suelos, enriquecidos o no, con fertilizantes sintéticos, así como los océanos; ya que son centros de reacciones químicas correspondientes al ciclo natural del nitrógeno. Otras fuentes naturales incluyen tormentas eléctricas, incendios forestales, erupciones volcánicas y reacciones químicas en la estratósfera.

La principal fuente antropogénica de NOx es el proceso de combustión, más del 90% del total [7]. Las máquinas de combustión interna y los equipos de combustión son las dos principales fuentes antropogénicas de NOx. Otras fuentes industriales de este contaminante son las plantas productoras de ácido nítrico y los procesos que utilizan a éste como oxidante, se estima que contribuyen entre un 1-6% a las emisiones antropogénicas totales [10]. En la Fig. 2.1 se presenta la distribución de emisiones de NOx de acuerdo al tipo de fuente en la Zona

Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) [46]. Estos datos confirman que en zonas urbanas los niveles de emisión de NO_x estarán determinados por las fuentes antropogénicas, procesos de combustión, existentes en el área.

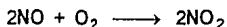
2.2 Fundamentos de la química atmosférica de los NO_x.

La atmósfera es un gigantesco reactor químico, en el cual reaccionan las distintas especies químicas presentes en ella. Estas reacciones pueden conducir a la formación de contaminantes secundarios, tal es el caso de las reacciones atmosféricas de los NO_x.

Los NO_x se introducen en la atmósfera principalmente como NO. En los procesos de combustión aproximadamente un 95% de las emisiones totales de NO_x corresponden a NO, y el resto a NO₂.

A los niveles de concentración del NO₂ en los gases de combustión no es apreciable el color café rojizo característico de este compuesto.

Al dispersarse los gases de combustión en la atmósfera el NO se oxida gradualmente a NO₂ mediante la reacción:



Esta reacción se efectúa hasta una conversión de aproximadamente un 25% de NO a NO₂ [44]. Esto se debe a que la reacción se favorece a concentraciones altas de NO, y al dispersarse éste en la atmósfera disminuye notablemente su concentración.

Una vez en la atmósfera los NO_x participan en dos tipos de reacciones que dan origen a contaminantes secundarios.

- Reacciones Fotoquímicas
- Formación de Acido Nítrico

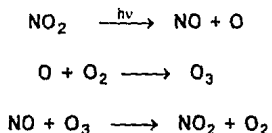
Fotoquímica Atmosférica.

Las reacciones fotoquímicas de la atmósfera, activadas por radiación solar, son sumamente complejas ya que involucran cientos de especies y de reacciones químicas. Estas reacciones dan origen a contaminantes secundarios, entre los cuales el más significativo es el ozono.

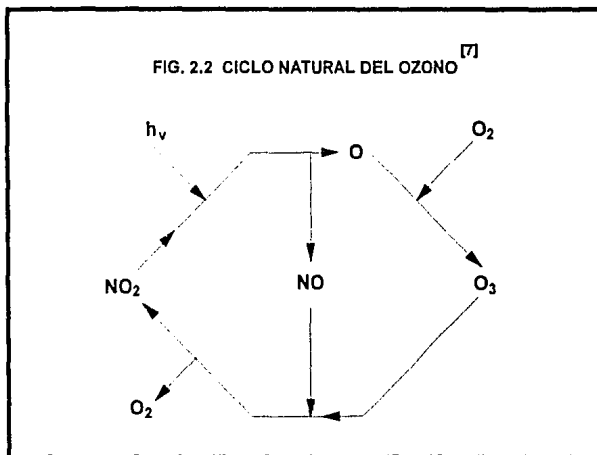
Aunque la fotoquímica atmosférica no ha sido aún completamente comprendida, el proceso global que da origen a la contaminación fotoquímica puede representarse mediante el esquema que se plantea a continuación.^[75]

El ozono se forma y destruye naturalmente en la atmósfera mediante un mecanismo de interconversión entre los NO_x y el oxígeno del aire. Este proceso se conoce como ciclo del ozono o ciclo de los NO_x, y mantiene una concentración baja y constante del O₃ en la tropósfera.

Las reacciones que representan el equilibrio que se establece espontáneamente entre el O₃ y los NO_x son las siguientes:



En la Fig 2.2 se esquematiza el ciclo natural del ozono.

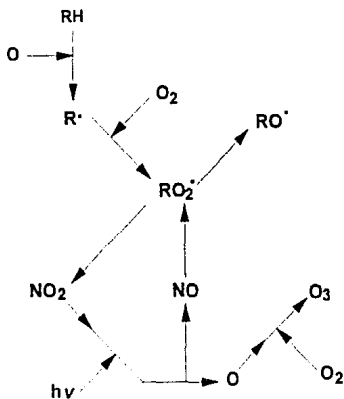


Ahora bien, la reacción de oxidación de NO con O₃ es una reacción lenta comparada con las reacciones de NO con radicales libres [75]. Esto indica que cualquier otro compuesto que reaccione con el NO competirá con el O₃, alterando el ciclo.

Cuando en la atmósfera están presentes hidrocarburos, estos se oxidan fotoquímicamente generando radicales libres que reaccionan con el NO para transformarlo a NO₂ sin consumir O₃, provocando la acumulación del mismo.

Se han propuesto muchos mecanismos, que explican los procesos de oxidación por radicales libres en las reacciones fotoquímicas, uno de ellos se presenta en la Fig.2.3 [7]. Esta figura también explica cualitativamente la interacción de hidrocarburos en el ciclo natural de formación de ozono.

FIG. 2.3 INTERACCIÓN DE HIDROCARBUROS EN EL CICLO NATURAL DEL OZONO [7]



Los principales productos de estos complejos procesos de oxidación son oxidantes como el ozono y el nitrato de peroxiacetilo (PAN), así como partículas de sulfatos y nitratos, que en su conjunto constituyen lo que conocemos como "smog" fotoquímico o contaminación fotoquímica.

Es conveniente resaltar las condiciones que determinan este tipo de contaminación en una zona, estas son:

1. Altos niveles de emisión de NOx e Hidrocarburos
2. Mala dispersión de contaminantes, determinada por las condiciones meteorológicas y topográficas de la zona.

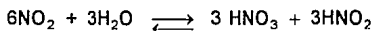
3. Alta radiación solar, que determina en gran parte la eficiencia de las reacciones fotoquímicas.

Tales condiciones se presentan actualmente en muchas de las zonas urbanas del mundo, entre las que destaca la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) por la severidad de sus problemas de contaminación atmosférica.

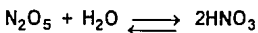
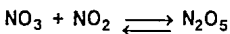
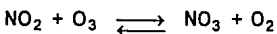
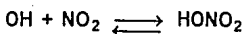
Formación de Acido Nítrico.

El NO_2 reacciona en la atmósfera generando nitratos y nitritos. El mecanismo de formación de estos compuestos, en especial el ácido nítrico, no ha sido completamente determinado. El ácido nítrico se produce probablemente mediante reacciones heterogéneas que dan lugar a la formación de partículas. [59]

El NO_2 se disocia en agua para generar ácido nítrico mediante las siguientes reacciones.



En zonas urbanas, después de que la concentración de NO_2 alcanza su máximo en las reacciones fotoquímicas, el ácido nítrico puede también formarse mediante reacciones con el radical hidroxilo y el ozono, como lo indica el siguiente mecanismo.



Las partículas de ácido nítrico se remueven de la atmósfera al depositarse directamente sobre las superficies, así como al ser arrastradas por el agua de lluvia, siendo este último el principal mecanismo. Como ácido fuerte el ácido nítrico es una importante fuente de protones al agua de lluvia.

2.3 Importancia de los NOx como contaminantes.

Como se mencionó en la parte introductoria los efectos ambientales de los NOx pueden dividirse en: directos, por su presencia directa en la atmósfera e indirectos, como precursores de contaminantes secundarios.

Efectos Directos.

Datos experimentales indican que a niveles elevados de exposición el NO₂ es 3 a 5 veces más tóxico que el NO, pero no se ha comprobado ningún efecto adverso sobre la salud a concentraciones ambientales. El riesgo ambiental del NO₂ está asociado principalmente con el daño en los pulmones. Se ha encontrado que a niveles de exposición de 2800 µg/m³ (1.5 ppm), por más de 15 min., aparecen alteraciones fisiológicas. Este límite está alejado de los niveles usuales de NO₂ en la atmósfera (0.25 ppm promedio en zonas urbanas). Además, no existe evidencia científica de efectos adversos derivados de una exposición prolongada a este contaminante.[52]

Por otra parte, los óxidos de nitrógeno pueden dañar o beneficiar a las plantas. Exposiciones crónicas o intermitentes, a concentraciones relativamente bajas de NO y NO₂, pueden servir como fuente de nitrógeno indispensable en el crecimiento de las plantas, si es que la absorción de estos no excede su rapidez de metabolización. Los efectos adversos de los NOx sobre zonas agrícolas no son significativos ya que las concentraciones atmosféricas generalmente están por debajo de los límites fito-tóxicos. Los NOx tienen un efecto sinérgico con el SO₂, reduciendo la actividad de ciertas enzimas del proceso de fotosíntesis e interfiriendo en el crecimiento y rendimiento de las cosechas. [44]

Efectos Indirectos.

En la actualidad, el impacto ambiental de los NOx se debe en gran parte a su participación en las reacciones fotoquímicas atmosféricas que dan origen a la contaminación fotoquímica.

Diferentes efectos en el hombre y su ambiente, atribuidos a este tipo de contaminación, se han presentado en muchas partes del mundo. La variación de estos efectos de una región a otra son debidos a factores como tipo de contaminantes presentes, sus concentraciones, su frecuencia de ocurrencia y su interacción. Existe un consenso entre la comunidad médica mundial de que los contaminantes fotoquímicos, a ciertos niveles, causan efectos severos sobre la salud. Se ha determinado que los efectos toxicológicos primarios de los oxidantes fotoquímicos son:[52]

- Incremento en la susceptibilidad a padecimientos pulmonares.
- Irritación severa de los ojos y vías respiratorias.
- Náusea y dolores de cabeza.
- Cambios estructurales de los tejidos pulmonares.
- Alteración cromosómica de los glóbulos blancos.

Algunos de estos efectos se atribuyen directamente al ozono, que es el contaminante más significativo generado en las reacciones fotoquímicas; mientras que otros, como la irritación de los ojos se deben a otros oxidantes como el nitrato de peroxiacetilo (PAN).

Muchos de los estudios dirigidos a evaluar los efectos de la contaminación fotoquímica, se han basado en exposiciones controladas a contaminantes individuales, principalmente ozono (O_3). Sin embargo en la realidad lo que se presenta es una mezcla compleja de contaminantes, los cuales pueden combinar o potenciar sus efectos. Actualmente es difícil establecer un diagnóstico acerca de los efectos sobre la salud causados por una exposición prolongada a niveles relativamente moderados de contaminantes fotoquímicos, situación que es frecuente en zonas urbanas. [66]

Los principales efectos visibles de la contaminación fotoquímica sobre la vegetación, son la necrosis y el plateado o bronceado de las hojas. Estos contaminantes también interfieren en el proceso normal de crecimiento de las plantas y en el rendimiento de las cosechas.

Aparte de los daños sobre la salud y la vegetación, el ozono tiene efectos adversos sobre materiales como el hule, acelerando su proceso de deterioro. La reducción de visibilidad es otro importante efecto de la contaminación fotoquímica. Las reacciones fotoquímicas conducen a la formación de partículas de nitratos y sulfatos que reducen la visibilidad al absorber y dispersar la luz.

Además del problema, principalmente local, que representa la contaminación fotoquímica, los NOx participan en otro problema de contaminación atmosférica, como lo es el fenómeno de la lluvia ácida. Los efectos de la lluvia ácida se distribuyen a lo largo de áreas más extensas que los causados por la contaminación fotoquímica. Se ha encontrado que tanto el NO₂ como las partículas de nitratos pueden transportarse a lo largo de grandes distancias, esto significa que las emisiones de una localidad pueden interferir en las características de la lluvia en regiones distantes.

Los principales efectos atribuidos a la lluvia ácida son: (57.44)

- Acidificación de las fuentes naturales de agua.
- Lixiviación de los nutrientes catiónicos del suelo, que conduce a una reducción en el rendimiento de las cosechas y daños a los bosques.
- Daños directos a la vegetación.
- Corrosión de materiales.

La evaluación de la contaminación atmosférica debida a los óxidos de nitrógeno, nos lleva a concluir que los efectos de estos contaminantes son variados, serios y de amplio alcance.

El gran impacto ambiental de los NOx ha llevado al establecimiento de mecanismos normativos y regulatorios a nivel mundial, cada vez más estrictos, para el control de sus emisiones.

2.4 Historia y perspectivas de la normatividad sobre la emisión de óxidos de nitrógeno a nivel mundial.^[74]

La legislación para el control de los NOx ha tomado la forma de controles sobre la calidad del aire y sobre las emisiones antropogénicas provenientes tanto de fuentes móviles como fijas.

Este trabajo está dirigido al estudio de la formación y control de NOx en equipos de combustión estacionarios. Es por ello que la siguiente discusión se basará en la regulación para el control de emisiones provenientes de fuentes estacionarias. Sin embargo, cualquier estrategia para el control de los NOx deberá considerar las emisiones de fuentes móviles, que actualmente en muchas zonas urbanas constituyen la fuente principal de emisiones antropogénicas.

La normatividad internacional para el control de emisiones de NOx provenientes de fuentes estacionarias ha tenido un rápido desarrollo en los últimos años. Tres países, Alemania, Japón y Estados Unidos, han tenido una importante influencia en el desarrollo de la normatividad sobre NOx siendo las primeras naciones en establecer un control sobre las emisiones de este contaminante.

Japón

El rápido crecimiento de Japón y la localización de la industria en zonas altamente pobladas trajo como consecuencia graves problemas de contaminación. La necesidad de proteger la salud, dio como resultado que en 1967 se promulgara la "*Ley Básica para el Control de la Contaminación*", proporcionando las bases para posteriores legislaciones. En 1968 se integra a la legislación ambiental la "*Ley para el Control de la Contaminación Atmosférica*", que incluía normas para los NOx. El interés por el papel de los NOx como

contaminantes atmosféricos fue en incremento y en 1973 se establece una norma de calidad del aire para NO₂ muy estricta, 38 µg/m³ (0.02 ppm) sobre un promedio diario. El cumplimiento de esta norma no fue posible, y fue necesario relajarla a un valor de 75- 113 µg/m³ (0.04-0.06 ppm). Sin embargo se fijaron normas de emisión más estrictas tanto en fuentes fijas como estacionarias, para lograr los niveles de concentración requeridos en la atmósfera.

En Japón los acuerdos sobre el control de la contaminación se administran a nivel local, por lo que no es raro encontrar regulaciones locales más estrictas que las regulaciones nacionales. En la Tabla 2.2 se presentan algunos detalles de las normas de emisión para NO_x en Japón.

Alemania

En Alemania se establece el "*Primer Programa Federal para la Protección Ambiental*" en 1971, sin embargo la contaminación atmosférica no era objetivo prioritario en este programa. Más tarde, en 1974 se decreta la "*Primera Ley Federal para el Control de Inmisiones (Bundes-Immissionsschutzgesetz)*". Esta ley aprobaba procedimientos, condiciones y normas; mientras que otro documento "*Instrucciones Técnicas para Mantener la Calidad del Aire (TA Luft 1974)*" proporcionaba los detalles de estas normas, así como del estado del arte de las técnicas para el control de emisiones.

La norma de emisión de NO_x sólo establecía que las emisiones deberían reducirse al máximo mediante el uso de técnicas de control de la combustión. Esto aplicaba a equipo de capacidades mayores de 11MW (38 MMBTU/h) que quemaran carbón y combustibles líquidos, y a los de capacidad mayor de 550 MW (1877 MMBTU/h) que quemaran gas.

TABLA 2.2 NORMAS DE EMISION PARA NOX EN JAPON.[74]

Tipo y capacidad del equipo	Combustóleo		Gas	
	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)
Límites de emisión antes 1983				
Calderas instaladas antes de junio de 1977				
Capacidad 1*10 ³ Nm ³ /h vap. (MW)				
10-40 (9-34)	308/472 (3)	135/208	267	117
40-100 (34- 86)				
>100 (86)				
40-500 (35-430)	308	135		
100-500 (86-430)			205	90
>500 (430)	308/370	135/163	205/267	90/117
Calderas instaladas después de junio 1977				
10-40 (9-34) 1	308	135		
40-100 (34- 86)			205	90
>100 (86)				
40-500 (34-430)	308	135		
100-500 (86-430)			205	90
>500 (430)	267	117	205 (4)	90
Límites de emisión después 1983				
Calderas instaladas después de marzo de 1987				
<10 (9)	370	163	308	135
10-40 (9-34)			267	117
<40 (34)				
10-500 (9-430)	308	135		
40-500 (34-430)			205	90
>500 (430)	267	117	123	54

Notas:

- (1) Concentraciones en las unidades reportadas por la Ref. 74, referidas a 273K (0 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 3%O₂ en volumen base seca.
- (2) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.
- (3) Dependiendo de la capacidad del equipo.
- (4) 123 mg/Nm³ (54 ppm) después de agosto de 1979.

En 1978 se reduce la norma de calidad del aire para NOx de 100 a 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 a 0.04 ppm), pero no se presentan cambios sobre las normas de emisión.

El principal daño de la contaminación atmosférica en Alemania ha sido sobre sus bosques, y es atribuido a el transporte de contaminantes a lo largo de grandes distancias, como respuesta a este hecho se han establecido a partir de 1983 regulaciones más estrictas en cuanto a emisión de contaminantes. En la Tabla 2.3 se presentan detalles sobre las normas de emisión de NOx en fuentes estacionarias en Alemania.

Estados Unidos

En 1955 se promulga la primera "*Ley Federal para el Control de la Contaminación del Aire*". El período de 1955-1970 representa una etapa de desarrollo en la legislación sobre contaminación atmosférica. La creación de la "*Agencia de Protección Ambiental EPA (Environmental Protection Agency)*" en 1970 y las enmiendas a la "*Ley del Aire Limpio (Clean Air Act)*" en el mismo año marcan un punto clave en la legislación ambiental.

Las principales disposiciones de la legislación de 1970 eran las siguientes:

- Se establecen normas nacionales para la calidad del aire.
- Cada estado debería tener planes de ejecución para el cumplimiento de las normas nacionales.
- Se requeriría del establecimiento de normas de emisión o funcionamiento para fuentes estacionarias de nueva instalación (NSPS New Source Performance Standards), que incluyen normas para los NOx.

TABLA 2.3 NORMAS DE EMISION PARA NO_x EN ALEMANIA [74]

Tipo y capacidad del equipo	Combustible		Gas	
	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)
Límites de emisión 1983				
Equipos de nueva instalación				
>50 MW	450	198		
>100 MW			350	154
Equipos Existentes				
>50 MW	700	308		
>100 MW			500	220
Límites de emisión 1984				
Equipos de Nueva instalación				
1-50 MW	450	198		
50-300 MW	300	132		
100-300 MW			200	88
>300 MW	150	66	100	44
Equipos existentes				
Tiempo de vida 30.000 h				
>50 MW	450	198		
>100 MW			350	154
Tiempo de vida 30.000 h				
50-300 MW	450	198		
100-300 MW			350	154
>300 MW	150	66	100	44

Notas:

- (1) Concentraciones en las unidades reportadas por la Ref. 74, referidas a 273K (0 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 3%O₂ en volumen base seca.
- (2) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.

En 1977 se reducen los límites de emisión de NOx establecidos en las enmiendas de 1970, y no es hasta 1990 cuando la regulación sobre NOx sufre un cambio significativo al establecerse un límite de emisiones de 2 millones ton/año para el año 2000. Lo que representa un 10% del monto actual estimado que es de 19.6 millones de ton/año. Esta meta se pretende lograr mediante el establecimiento de normas de emisión para fuentes existentes, campo hasta ahora ignorado, y la revisión de las NSPS.

Desde sus inicios esta legislación ha tenido un marcado carácter estatal, permitiendo la integración de normas estatales más rígidas. Por ejemplo en California se ha establecido una norma de emisión (septiembre 1991) de 40 ppm 3% O₂ (82 mg/m³) de NOx para equipos de capacidad menor de 11.75 MW (40 MMBTU/h).

En este país, la regulación sobre contaminación atmosférica fue resultado de problemas de contaminación de carácter local. Sin embargo su desarrollo también ha sido motivado por problemas causados por el transporte de contaminantes como lo es el fenómeno de la lluvia ácida. En la Tabla 2.3 se presentan las NSPS para NOx.

TABLA 2.3 NORMAS DE EMISION DE NOx EN ESTADOS UNIDOS.^[74]

Tipo y capacidad del equipo	Combustóleo		Gas	
	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)	mg/Nm ³ (1)	ppm (2)
Unidades >73 MW	460	202	318	140

Notas:

(1) Concentraciones en las unidades reportadas por la Ref.20, referidas a 273K (0 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 3%O₂ en volumen base seca.

(2) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.

Japón, Alemania y Estados Unidos como países líderes en el control de emisiones de NOx han influido en tres sentidos sobre la normatividad de otros países.

1. Por ejemplo directo a sus vecinos.
2. Por su participación en la elaboración de regulaciones de aplicación supranacional. Por ejemplo, Alemania ha participado en la elaboración de las normas de emisión para la Comunidad Económica Europea. La mayor importancia de estas regulaciones radica en su campo de acción, ya que abarca países que anteriormente no contaban con una normatividad para emisiones de NOx.
3. Presentando los avances tecnológicos para el control de emisiones. En este caso podemos hablar casi exclusivamente de Japón. La disponibilidad de mejores tecnologías para el control de emisiones , tiene como resultado el establecimiento de normas de emisión más estrictas.

México

Como respuesta al interés mundial por aspectos ecológicos, la primera legislación ambiental aparece en 1970, basada en la legislación de Estados Unidos. El 23 de Marzo de 1971 se publica en el Diario Oficial la "*Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental*". Junto con esta legislación se crea la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente, su propósito era el prevenir la contaminación del ambiente indicando reglamentos. El 17 de Septiembre de 1971 se publica el "*Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica originada por Humos y Polvos.*", además, aparecen a partir de este

año Normas Oficiales Mexicanas para el Control de la Contaminación que solamente establecen metodologías para la medición y análisis de emisiones contaminantes.

En 1982 se crea la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, y se publica la "*Ley Federal de Protección al Ambiente*". Pero no es hasta 1988 que la regulación sobre el control de la contaminación atmosférica sufre importantes cambios. El 28 de enero de 1988 se publica la "*Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*", y el 25 de noviembre del mismo año se expide el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica que establece que es competencia de la SEDUE "expedir normas técnicas ecológicas para la certificación de la autoridad competente, de los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera provenientes de fuentes determinadas".

Hasta 1990 la SEDUE (a partir de mayo de 1992 SEDESOL) había promulgado ocho normas técnicas ecológicas (NTE) con relación a la emisión de fuentes estacionarias, tres de carácter general y con referencia al empleo de combustibles, estas fijaban los límites máximos permisibles de emisión de NO_x. [46]

Con el fin de controlar más eficientemente las emisiones provenientes de fuentes estacionarias, la SEDESOL promulgó el 7 de abril de 1993 una Norma Oficial Mexicana, con carácter de emergente, NOM-PA-CCAT-019/93(NE), que aplica a todos los procesos de combustión a escala industrial, comercial y de servicios estableciendo límites de emisión más estrictos para NO_x que los establecidos por las NTE anteriores. En la Tabla 2.4 se presentan los límites máximos permisibles para NO_x establecidos en la NOM- CCAT- 019- ECOL/1993, en su segunda expedición publicada en el Diario Oficial el 18 de noviembre de 1993.

TABLA 2.4 LIMITES DE EMISION NOx. NOM- CCAT- 019- ECOL/1993 [77]

Capacidad MJ/h (MW)	Tipo de combustible	Límites de emisión ppm ⁽¹⁾		
		Zonas críticas		RP
		ZMCM	Otras	
Equipo existente				
De 5,251 a 43,000 MJ/h (1.5 a 12 MW)	Líquidos	150	200	270
	Gaseosos	130	150	180
De 43,001 a 110,000 MJ/h (12 a 30 MW)	Líquidos	140	180	250
	Gaseosos	120	140	160
Mayor de 110,000 MJ/h (30 MW)	Líquidos	130	150	230
	Gaseosos	100	130	150
Equipo de nueva instalación				
Hasta 43,000 MJ/h (12 MW)	Deben cumplir con los límites indicados para equipos existentes para la ZMCM y contar con tecnología de baja emisión de NOx.			
Mayores de 43,000 MJ/h (12 MW)	Líquidos	100	140	200
	Gaseosos	75	100	130
Reparación mayor o reconversión de equipo existente	Deberán cumplir con los límites indicados para equipos existentes para la ZMCM e introducir tecnología de baja emisión de NOx.			

Notas:

(1) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.

Significado de las siglas: ZMCM Zona Metropolitana de la Ciudad de México.
RP Resto del País

Debido a las opiniones de los sectores involucrados en el cumplimiento de esta norma, se determinó modificar los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de contaminantes generados por los procesos de combustión, estableciéndose nuevos límites en las emisiones de NOx, y fechas para su cumplimiento. En las Tablas 2.5 y 2.6 se presentan los límites máximos permisibles para NOx establecidos en el Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM- 085- ECOL/1994, publicada en el Diario Oficial el 1 de agosto de 1994.

TABLA 2.5 LIMITES DE EMISION NOx. NOM- 085- ECOL/1994 [78]

1994 AL 31 DE DICIEMBRE DE 1997

Capacidad MJ/h (MW)	Tipo de combustible empleado	Límites de emisión ppm (kg/10 ⁶ kcal) ^{(1) (2)}		
		ZMCM	ZM (3)	RP
De 5,250 a 43,000 MJ/h (1.5 a 12 MW)	Líquidos	220 (0.588)	300 (0.801)	400 (1.064)
	Gaseosos	220 (0.563)	300 (0.767)	400 (1.023)
De 43,001 a 110,000 MJ/h (12 a 30 MW)	Líquidos	180 (0.481)	300 (0.801)	400 (1.069)
	Gaseosos	180 (0.460)	300 (0.767)	400 (1.023)
Mayor de 110,000 MJ/h (30 MW)	Líquidos	160 (0.427)	280 (0.748)	400 (1.069)
	Gaseosos	160 (0.409)	280 (0.716)	400 (1.023)

Notas:

- (1) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.
- (2) Los valores de emisión para equipos de capacidad superior a 43,000 MJ/h, podrán ser determinados con promedios ponderados, de acuerdo al procedimiento descrito en la norma.
- (3) Se refiere unicamente a las Zonas Metropolitanas de Monterrey y Guadalajara y a las Ciudades de Tijuana, Baja California y Cd. Juárez, Chihuahua en la frontera norte.

Significado de las siglas: ZMCM Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

ZM Zonas Metropolitanas de las ciudades de Monterrey y Guadalajara.

RP Resto del País

El principal motivo para el desarrollo de la normatividad sobre contaminación atmosférica en nuestro país, ha sido el acelerado crecimiento del problema de contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

En los últimos años el desarrollo de la normatividad para el control de las emisiones para NOx ha sido acelerado. Esto refleja el creciente interés sobre los NOx como contaminantes atmosféricos. En general, se pronostica un período de consolidación necesario después de los acelerados cambios, durante el cual el efecto de las normas establecidas deberá ser estudiado.[74]

TABLA 2.6 LIMITES DE EMISION NOx. NOM- 085- ECOL/1994 [78]

1° ENERO DE 1988 EN ADELANTE

Capacidad MJ/h (MW)	Tipo de combustible empleado	Límites de emisión ppm (kg/10 ⁶ kcal)(1)		
		ZMCM	ZM (3)	RP(2)
De 5,250 a 43,000 MJ/h (1.5 a 12 MW)	Líquidos	190 (0.507)	190 (0.507)	375 (1.0)
	Gaseosos	190 (0.486)	190 (0.486)	375 (0.959)
De 43,001 a 110,000 MJ/h (12 a 30 MW)	Líquidos	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)
	Gaseosos	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)
Mayor de 110,000 MJ/h (30 MW)	Líquidos	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)
	Gaseosos	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)

Notas:

- (1) Concentraciones referidas a 298 K(25 °C), 101.35 kPa (760 mmHg), 5% de oxígeno en volumen en base seca.
- (2) Los valores de emisión para equipos de capacidad superior a 43,000 MJ/h, podrán ser determinados con promedios ponderados, de acuerdo al procedimiento descrito en la norma.
- (3) Se refiere unicamente a las Zonas Metropolitanas de Monterrey y Guadalajara y a las Ciudades de Tijuana, Baja California y Cd. Juárez, Chihuahua en la frontera norte.

Significado de las siglas: ZMCM Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

ZM Zonas Metropolitanas de las ciudades de Monterrey y Guadalajara.

RP Resto del País

CAPITULO 3

FUNDAMENTOS DE LA CINETICA DE FORMACION DE LOS NOx.

3.1 Termodinámica y cinética.

La termodinámica y la cinética química son importantes herramientas para el estudio de la formación de contaminantes en el proceso de combustión. La comprensión de la química del proceso de combustión es esencial en el desarrollo de modelos analíticos para la generación de contaminantes, así como nos es útil para comprender de una forma cualitativa los factores que controlan la formación de éstos.[1,7,14,73]

El equilibrio químico provee una primera aproximación para determinar la composición de los productos de combustión a altas temperaturas, puesto que el estado de equilibrio es aquel que se alcanzaría si al sistema se le diera un tiempo suficientemente largo para reaccionar. Sin embargo las reacciones proceden a velocidades finitas, y una mejor comprensión del proceso que da origen a la formación de contaminantes, requiere que se examine la velocidad a la cual el sistema se aproxima a su condición de equilibrio, correspondiendo a la cinética química el estudio de estas velocidades de reacción.[1,73]

Los NO_x son contaminantes atmosféricos que se generan en todos los procesos de combustión que emplean aire. En los gases efluentes de equipos de combustión se presentan concentraciones relativas de NO_x correspondientes a un 95-98% de NO, y el resto de NO₂.

La química de los NO_x en el proceso de combustión está fundamentalmente definida por la formación de NO, a partir de:

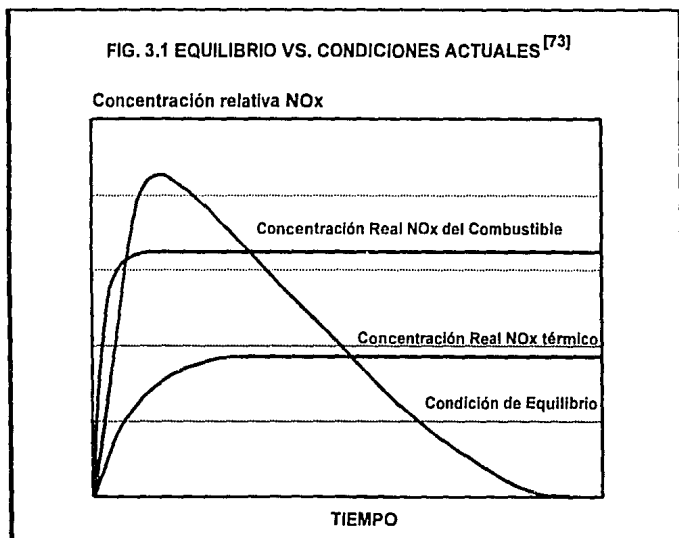
1. La oxidación del N₂ del aire, utilizado como comburente.
2. La oxidación del nitrógeno químicamente combinado en el combustible

El análisis termodinámico de estas reacciones, a través del establecimiento de la condición de equilibrio, no explica completamente la generación de NO_x en los equipos de combustión. Debido a que los tiempos de residencia en estos equipos son demasiado cortos, y esto hace que la química de formación de los NO_x no alcance las condiciones de equilibrio.[1,7,14,56,73]

En la Fig 3.1 se ilustra la relación cualitativa entre las composiciones predichas por el equilibrio y las composiciones reales del NO en un equipo convencional de combustión en función del tiempo.[73]

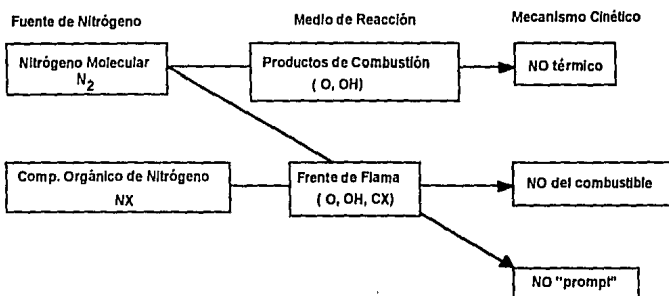
En la zona de flama y su vecindad, que en la Fig. 3.1 correspondería a los primeros instantes de tiempo, se generan cantidades considerables de NO, a partir del nitrógeno del aire y del nitrógeno del combustible, sin embargo estas cantidades son menores a las predichas por el equilibrio. La temperatura de los gases decrece a su paso por el equipo, al intercambiar calor, y la termodinámica prevee la oxidación de NO a NO₂ al estar presente en los gases un exceso de aire, o bien su reducción a N₂, por lo que en la Fig 3.1 la curva que corresponde a las condiciones de equilibrio muestra un decremento. Pero en la realidad los niveles de NO no decrecen, debido a que las velocidades de reacción del NO a NO₂ o N₂ son muy pequeñas a bajas temperaturas. Por lo tanto el NO formado en

la zona de flama es "congelado" y las emisiones del equipo son mayores a las predichas por el equilibrio a la temperatura de los gases de chimenea.



Es por esto que una mejor comprensión del proceso de formación de NOx en sistemas de combustión requiere además de establecer la condición de equilibrio, estudiar la cinética de su formación. Actualmente se cuenta con un avanzado entendimiento de las complejas trayectorias de reacción que conducen a la formación de NO en el proceso de combustión^[15], que puede resumirse como se indica en la Fig. 3.2 y a cuya explicación se dedicará el resto de este capítulo.

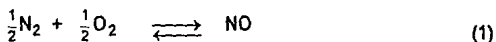
FIG. 3.2 FORMACION DE NOx. MECANISMOS DE REACCION.[47].



3.2 NO térmico.

La combustión involucra la oxidación de materiales combustibles con oxígeno, generalmente proveniente del aire. La composición del aire, en forma simplificada, es de aproximadamente 79% de N_2 y 21% de O_2 ; ambas moléculas son muy estables en la atmósfera, sin embargo, a altas temperaturas las moléculas de O_2 y N_2 pueden absorber la energía térmica necesaria para reaccionar, conduciendo a la formación de "NO térmico".

La formación de NO térmico puede expresarse mediante la reacción global.



La reacción (1) es altamente endotérmica. Como resultado, las concentraciones al equilibrio de NO son altas a elevadas temperaturas.

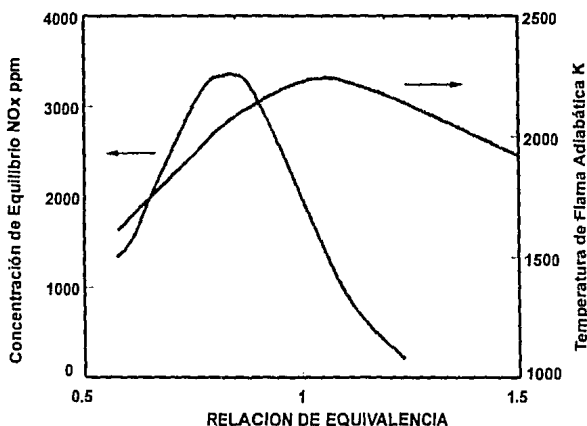
Como se muestra en la Fig 3.3[7], a pesar de que la relación estequiométrica entre el aire y combustible conduce a la máxima temperatura de flama la concentración máxima al equilibrio de NO ocurre a relaciones de equivalencia¹ ligeramente inferiores a 1, esto es, bajo condiciones de cierto exceso de aire. Esto se debe a que, aunque la constante de equilibrio es menor debido a una temperatura menor, un aumento en la concentración de oxígeno lleva a un aumento en la concentración de NO.

Para condiciones ricas en combustible ($\phi > 1$) la concentración de NO al equilibrio decrece debido al efecto combinado del decremento en la temperatura, provocado por una combustión incompleta, y la baja concentración de O₂.

¹ La relación de equivalencia se define como la relación másica combustible/aire, normalizada con respecto a la relación combustible aire estequiométrica.

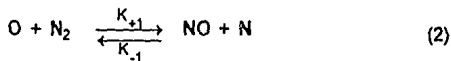
$$\phi = \frac{\text{flujo másico combustible} / \text{flujo actual de aire}}{\text{flujo másico combustible} / \text{flujo estequiométrico de aire}}$$

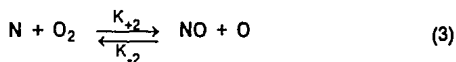
FIG. 3.3 CONCENTRACION DE NO_x AL EQUILIBRIO COMO FUNCION DE LA RELACION DE EQUIVALENCIA [7]



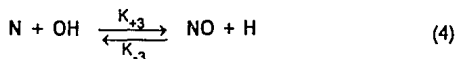
VALORES OBTENIDOS PARA LA COMBUSTION DE METANO EN AIRE

Aunque se puede expresar la reacción global de oxidación de N₂ mediante la reacción (1), la reacción directa del nitrógeno con el oxígeno es demasiado lenta para explicar la formación de NO [1.7]. El mecanismo de formación de NO térmico ha sido estudiado en forma extensa, generalmente se acepta que en la combustión de mezclas pobres en combustible y en condiciones cercanas a las estequiométricas, las principales reacciones que controlan la formación de NO son las propuestas por Zeldovich.





Para condiciones ricas en combustible, la concentración de O_2 es baja, y los átomos de N generados se consumen principalmente cuando reaccionan con radicales hidroxilo.



Las constantes de reacción para el mecanismo propuesto se presentan en la Tabla 3.1.[1']

Cabe señalar que la alta energía de activación de la reacción entre el N_2 y los átomos de oxígeno, necesaria para romper el fuerte enlace de la molécula de nitrógeno, hace de esta reacción el paso determinante en el mecanismo de formación del NO térmico.[1.7.56]

TABLA 3.1 CONSTANTES DE REACCION DEL MECANISMO EXTENDIDO DE ZELDOVICH PARA LA FORMACION DE NO TERMICO.[1']

Reacción	Constante de velocidad ($\text{m}^3/\text{mol s}$)
$\text{O} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{K}+1} \text{NO} + \text{N}$	$1.8 \cdot 10^8 \exp(-38,370/T)$
$\text{N} + \text{NO} \xrightarrow{\text{K}-1} \text{N}_2 + \text{O}$	$3.8 \cdot 10^7 \exp(-425/T)$
$\text{N} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{K}+2} \text{NO} + \text{O}$	$1.8 \cdot 10^4 T \exp(-4680/T)$
$\text{O} + \text{NO} \xrightarrow{\text{K}-2} \text{O}_2 + \text{N}$	$3.8 \cdot 10^3 T \exp(-20,820/T)$
$\text{N} + \text{OH} \xrightarrow{\text{K}+3} \text{NO} + \text{H}$	$7.1 \cdot 10^7 \exp(-450/T)$
$\text{H} + \text{NO} \xrightarrow{\text{K}-3} \text{OH} + \text{N}$	$1.7 \cdot 10^8 \exp(-24,560/T)$

En base al mecanismo propuesto, podemos expresar una ecuación de velocidad para la formación de NO.

$$d[\text{NO}]/dt = k_{+1}[\text{N}_2][\text{O}] - k_{-1}[\text{N}][\text{NO}] + k_{+2}[\text{N}][\text{O}_2] - k_{-2}[\text{NO}][\text{O}] + k_{+3}[\text{N}][\text{OH}] - k_{-3}[\text{NO}][\text{H}] \quad (5)$$

Conociendo los valores de las constantes de reacción, el cálculo de la velocidad de formación de NO requiere los valores de temperatura y concentraciones de las especies involucradas en la Ec.(5). Algunas de estas especies (O, OH) también juegan un importante papel en el proceso de oxidación del combustible, por lo que es necesario acoplar el mecanismo de NO térmico a las reacciones primarias de combustión.

La alta energía de activación necesaria para romper el triple enlace de la molécula nitrógeno, hace que la velocidad de formación del NO térmico sea más lenta que las velocidades de las reacciones de oxidación del combustible. Es decir, la mayoría del NO se forma después de que las reacciones primarias de combustión se han completado y antes de que se transfiera una cantidad significativa de calor de la flama. A partir de este hecho podemos hacer una importante simplificación, siguiendo la sugerencia de Zeldovich, podemos separar el mecanismo de formación del NO térmico del proceso de oxidación del combustible. En este caso la velocidad de formación del NO puede calcularse considerando condiciones de equilibrio para la temperatura y concentraciones de las especies O_2 , N_2 , O, H, OH. La concentración del átomo de nitrógeno puede aproximarse a su estado estacionario, ya que en el sistema se consume tan rápido como se genera^[1,7,14,15]; es decir $d\text{N}/dt=0$. Aplicando ésta última consideración al mecanismo propuesto tenemos que:

$$d[N]/dt = k_{+1}[N_2] [O] - k_{-1}[N] [NO] - k_{+2}[N] [O_2] + k_{-2}[NO][O] - k_{+3}[N] [OH] + k_{-3}[NO] [H] \quad (6)$$

$$[N] = \frac{k_{+1} [N_2] [O] + k_{-2} [NO] [O] + k_{-3} [NO] [H]}{k_{-1} [NO] + k_{-2} [O_2] + k_{+3} [OH]} \quad (7)$$

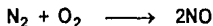
Sustituyendo la Ec.(7) en la Ec.(5), seguida de una manipulación y cancelación de términos, tenemos²

$$d[NO]/dt = 2k_{+1}[O]_e [N_2]_e \cdot \frac{1 - [NO]/(k_{pNO} [O_2]_e [N_2]_e)}{1 + k_{-1} [NO]/(k_{+2} [O_2]_e + k_{+3} [OH]_e)} \quad (8)$$

Donde:

$$k_{pNO} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \cdot \frac{k_{+2}}{k_{-2}} \quad (9)$$

Que corresponde a la constante de equilibrio para la reacción global



$$k_{pNO} = \frac{[NO]^2}{[O_2] [N_2]} \quad (10)$$

² La notación (x)_e indica la concentración de la especie x al equilibrio.

Agrupando términos, la Ec.(8) puede simplificarse a

$$d[\text{NO}]/dt = 2R_1 \frac{1-\alpha^2}{1-\alpha} \quad (11)$$

Donde

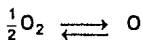
$$R_1 = K_{+1}[\text{O}]_e[\text{N}_2]_e$$

$$\alpha = \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}]_e} \quad \sigma = \frac{K_{+1}[\text{NO}]_e}{K_{+2}[\text{O}]_e + K_{+3}[\text{OH}]_e}$$

Cuando la concentración de NO está alejada de su concentración de equilibrio, α tiende a cero y por lo tanto, la Ec.(8) puede reducirse a

$$d[\text{NO}]/dt = 2R_1 = 2k_{+1}[\text{O}]_e[\text{N}_2]_e \quad (12)$$

Para el cálculo de la concentración del átomo de oxígeno podemos hacer uso de la reacción



$$[\text{O}]_e = \frac{K_{p_0}}{RT^{1/2}} [\text{O}_2]_e^{1/2} \quad (13)$$

$$K_{p_0} = 9.65 \cdot 10^5 \exp(-30790/T) = (\text{Pa}^{1/2})$$

Finalmente, sustituyendo la Ec.(13) en la Ec.(12) tenemos

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1.2 \cdot 10^{14} T^{-1/2} \exp\left(\frac{-69160}{T}\right) [\text{O}_2]_e^{1/2} [\text{N}_2]_e = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (14)$$

La Ec.(14) demuestra la marcada dependencia de la velocidad de formación de NO con la temperatura, exponencial. Elevadas temperaturas y altas concentraciones de oxígeno en la zona de postcombustión de las flamas tienen como resultado altas velocidades de formación de NO.

El análisis termodinámico y cinético de la química de formación del NO_x térmico, nos lleva a concluir su marcada dependencia con la temperatura y el tiempo de residencia en la zona de alta temperatura. A bajas temperaturas ($T < 1800$ K) las concentraciones al equilibrio de NO son bajas y su formación se lleva a cabo lentamente. Lo suficientemente lento para que el tiempo que requiere la mezcla de reacción para alcanzar el equilibrio, es mucho mayor a su tiempo de residencia en la zona caliente del equipo. A elevadas temperaturas la velocidad de reacción es mucho más rápida y además la concentración al equilibrio de NO es considerablemente mayor. La alta velocidad de reacción, en este caso, permite una mayor aproximación del sistema a su condición de equilibrio, en el tiempo que permanece en la zona de alta temperatura.

Un tercer parámetro que afecta a la formación de NO térmico es la relación combustible aire, o contenido de O₂, que en gran parte determina la temperatura pico.[7,73]

3.3 NO "prompt".

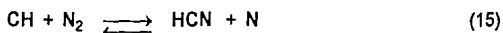
Se ha observado que en la zona de flama las velocidades de formación del NO exceden a aquellas predichas para la oxidación del N₂ proveniente del aire, bajo el mecanismo anteriormente propuesto y las consideraciones de equilibrio establecidas, principalmente en condiciones ricas en combustible. A este NO formado rápidamente Fenimore le denomina "NO prompt", debido a que su

formación ocurre en la zona de flama. Parte del "NO Prompt" se forma debido a concentraciones de superequilibrio de radicales O y OH, que aceleran las velocidades de reacción del mecanismo de Zeldovich.[1,14,15,19,48,73]

Sin embargo, una observación generalizada es que la concentración de superequilibrio de radicales en las flamas no puede ser una fuente importante de NO prompt, debido a las bajas temperaturas a las que se lleva a cabo su formación.[14]

Numerosos estudios han demostrado que el "NO Prompt" se forma principalmente como resultado de un mecanismo que se inicia mediante reacciones rápidas entre los radicales de hidrocarburos y el N₂. [1,15]

Los radicales de hidrocarburos que principalmente contribuyen a la formación de NO son el CH y CH₂[15]. El ataque de estos radicales libres sobre el N₂ se lleva a cabo, en la zona de reacción de la flama principalmente mediante la reacción. [1,14,15,18,73]



seguida por la oxidación de HCN a NO mediante el mecanismo propuesto en la Fig. 3.5.

De acuerdo a este mecanismo la formación de NO a partir de N₂ no puede separarse del proceso de oxidación del combustible. Sin embargo, aunque las velocidades de formación del NO en la zona de combustión de la flama son grandes, la cantidad de NO formado en esta zona es pequeña comparada con la cantidad de NO formada en la zona de postcombustión para la mayoría de las condiciones de combustión. Así el acoplamiento entre la cinética de formación de

NO proveniente del nitrógeno del aire y el proceso de oxidación del combustible pueden despreciarse bajo una primera aproximación^[1]. Es decir, para efectos prácticos, podemos despreciar la contribución del NO prompt a las emisiones totales de NOx.

Es conveniente tener en cuenta que al reducirse la formación de NO a niveles bajos, la importancia relativa del NO prompt puede incrementarse, posiblemente limitando la efectividad de las estrategias aplicadas para el control de los NOx. La formación de NO prompt se favorece a bajas temperaturas, condiciones ricas en combustible y tiempos de residencia cortos.^[1]

3.4 NO del combustible.

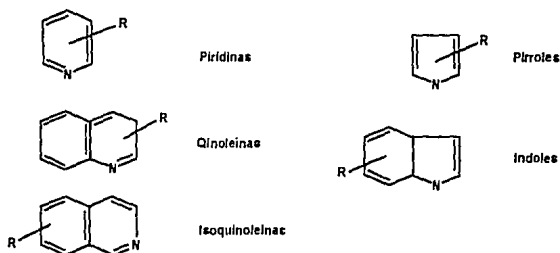
Muchos de los combustibles fósiles presentan en su composición química compuestos orgánicos de nitrógeno, los cuales pueden ser oxidados a NO durante la combustión. El contenido de nitrógeno en los combustibles fósiles varía en un amplio intervalo como lo indican los valores de la Tabla 3.2^[14]. Durante el fraccionamiento del petróleo el nitrógeno se concentra en las fracciones pesadas, y es para estos combustibles donde la contribución del NO del combustible a las emisiones totales de NOx es más importante^{1,14]}.

TABLA 3.2 CONTENIDO DE NITROGENO EN FRACCIONES DEL PETROLEO^[14]

Fracción	Contenido promedio de Nitrógeno (% peso)	Intervalo (% peso)
Crudo	0.65	-
Asfaltenos	2.30	2.15- 2.50
Fracciones pesadas (# 4, 5,6)	1.4	0.60- 2.15
Fracciones ligeras (# 1,2,3)	0.07	0- 0.60

El nitrógeno en estos combustibles está presente en forma de aminas y compuestos orgánicos heterocíclicos de nitrógeno (Fig 3.4)[1,14,53]

FIG. 3.4 COMPUESTOS ORGANICOS DE NITROGENO CONTENIDOS EN COMBUSTIBLES FOSILES.[53]



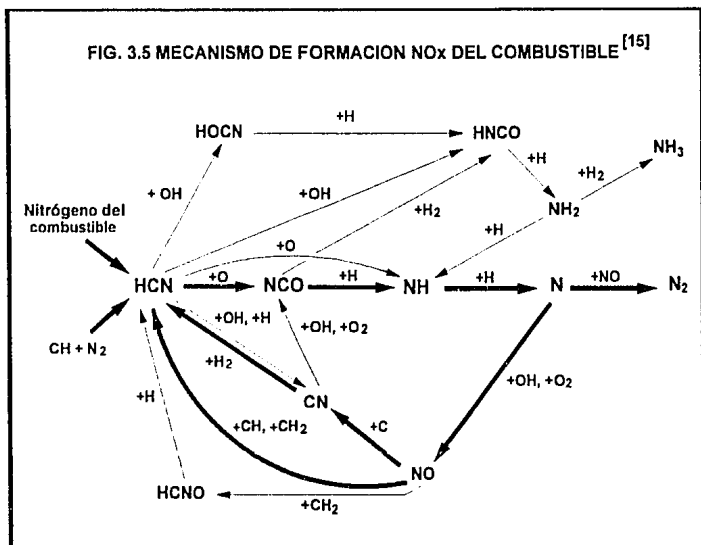
El grado de conversión del nitrógeno del combustible a NO puede considerarse independiente del tipo de compuestos de nitrógeno presentes[1,40,53,56]. Sin embargo tiene una marcada dependencia con las condiciones locales de combustión, principalmente con la estequiometría; así como de la concentración de nitrógeno en el combustible.

La reacción del nitrógeno del combustible en fase gaseosa³ se inicia con una rápida conversión del nitrógeno presente en los compuestos orgánicos del combustible a HCN y NH₃, o bien, radicales NH₂ y CN[1,14,15,33,40]. Al parecer el HCN es el producto principal cuando el nitrógeno del combustible está presente en anillos aromáticos, y el NH₃ cuando el nitrógeno del combustible está en forma

³ Algunos compuestos heterocíclicos presentan tendencia a formar residuos carbonosos,conteniendo estos cierta cantidad de nitrógeno que puede ser oxidado a NO mediante reacciones en fase heterogénea. Sin embargo su contribución a la formación de NO puede despreciarse.

de aminas^[15]. Por lo tanto, el mecanismo de reacción para la formación del NO del combustible involucra reacciones importantes en la oxidación de HCN y NH₃ en el proceso de combustión.

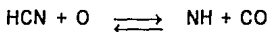
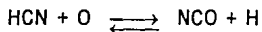
En la Fig. 3.5 se presenta el mecanismo de reacción propuesto por Bowman y Miller^[15] para la formación del NO del combustible. Las líneas gruesas representan las principales trayectorias de reacción.



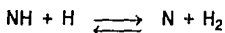
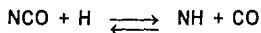
Podemos identificar tres aspectos importantes en el mecanismo de reacción del nitrógeno del combustible.

a. Oxidación del HCN.

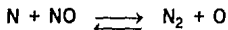
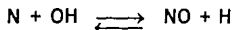
Un aspecto importante común en la formación del NO_x del combustible y del "NO prompt" es la conversión de HCN a NO. Varios investigadores coinciden en afirmar que la principal trayectoria que conduce a la formación de NO es la oxidación del HCN^[1,15,53,73]. Este mecanismo inicia con el ataque del átomo de O a la molécula de HCN, aún en flamas ricas en combustible.



Las reacciones subsecuentes de NCO y NH con átomos de H, son relativamente rápidas y conducen a la formación de átomos de nitrógeno.



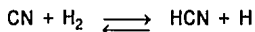
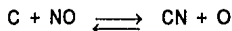
Los átomos de nitrógeno pueden oxidarse formando NO o reducirse formando N₂ mediante las reacciones.



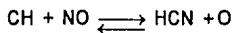
b. Remoción de NO. La trayectoria NO - HCN - N₂

En condiciones ricas en combustible es posible que ocurra una reacción entre el NO y los radicales libres de hidrocarburos, que conduce a la formación de HCN y eventualmente de N₂. Sobre esta base se ha propuesto que los procesos en los cuales las reacciones del tipo CHi + NO son significativas, estas pueden utilizarse y de hecho, así lo son, como una estrategia para el control de los NOx.

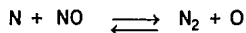
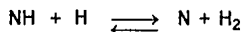
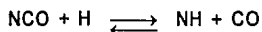
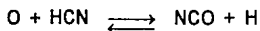
El mecanismo mediante el cual la conversión NO - HCN - N₂ se lleva a cabo en la combustión puede resumirse como sigue. El CN se produce y descompone en la región de flama mediante las reacciones



Además de la secuencia que involucra a los átomos de carbón, el HCN se produce directamente mediante la reacción.



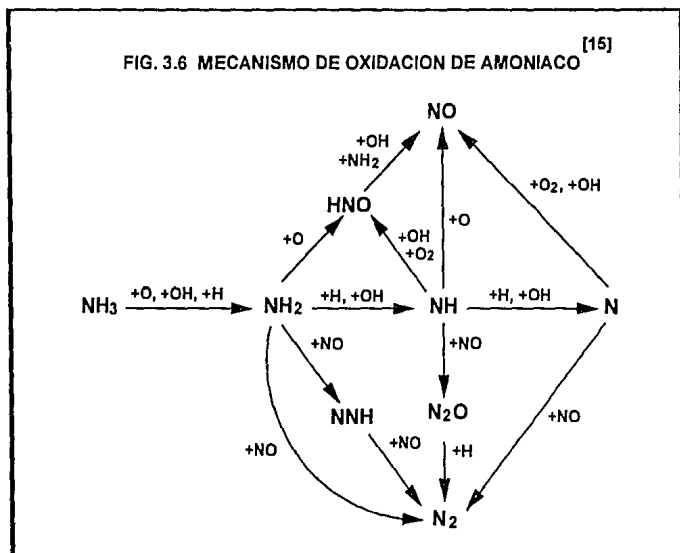
El HCN se convierte parcialmente a N₂ en la flama mediante el mecanismo siguiente:



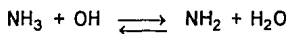
c. Oxidación de NH_3 . Reacciones de las especies NH_i

Otro aspecto importante en la química del nitrógeno del combustible es la oxidación de NH_3 , y en general de las especies N y NH_i ($i=1,2,3$), a NO .

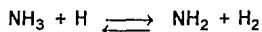
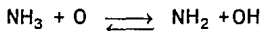
En la Fig. 3.6^[15] se presenta la trayectoria de reacción mediante la cual el NH_3 es oxidado a NO en el proceso de combustión.



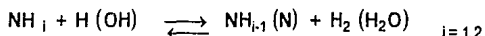
El mecanismo anterior puede resumirse como sigue: Para de la mayoría de las condiciones de combustión el NH_3 se oxida a NH_2 principalmente mediante la reacción



Sin embargo para condiciones ricas en combustible la reacción con los átomos de hidrógeno y en condiciones pobres la reacción con oxígeno también contribuyen a la formación de NH_2 .

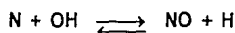
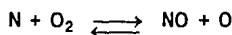
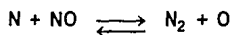


Sucesivamente se forman radicales amino más pequeños, con menor número de hidrógenos, por reacción con átomos H y en un menor grado con radicales OH.



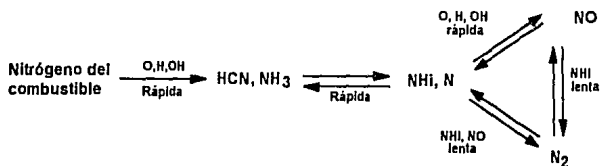
Cabe señalar que las especies NH_i son también importantes intermediarios en la oxidación de HCN. Los radicales N y NH_i ($i=1,2$) pueden a su vez oxidarse conduciendo a la formación de NO o reaccionar con éste para formar N_2 . Bajo la mayoría de las condiciones de combustión las tres especies NH_i juegan un papel importante en este tipo de reacciones, aunque aun en flamas moderadamente ricas el átomo de nitrógeno (N) es la especie más importante.[15]

La formación y reducción de NO mediante los átomos de nitrógeno ocurre mediante las siguientes reacciones.



A partir de la discusión anterior, la química del nitrógeno del combustible en el proceso de combustión puede resumirse como sigue (Fig. 3.7).

Fig. 3.7 QUIMICA DEL NITROGENO DEL COMBUSTIBLE DURANTE LA COMBUSTION (RESUMEN).[1]



El nitrógeno del combustible se convierte rápidamente a la fase gaseosa en forma de HCN y NH₃. Estas moléculas reaccionan con radicales libres O, H y OH generando especies del tipo NH_i y N; las cuales pueden reaccionar vía dos trayectorias de reacción en competencia:

1. Oxidación formando NO
2. Reacción con el NO para formar N₂

La velocidad relativa de las reacciones de formación de NO y N₂, o bien, la relación NO/N₂ como productos, depende principalmente de la relación de equivalencia. Para condiciones ricas en combustible ($\phi > 1$) se espera que los radicales NH_i formen N₂, mientras que en condiciones pobres en combustible, la conversión a NO se favorece sobre la formación de N₂.

Este modelo simplificado, que resume la química del nitrógeno del combustible, ha servido como base para desarrollar varios modelos semicuantitativos para la formación del NO del combustible^[14], uno de ellos es el propuesto por Flagan y Seinfeld^[1] que se puede resumir como sigue.

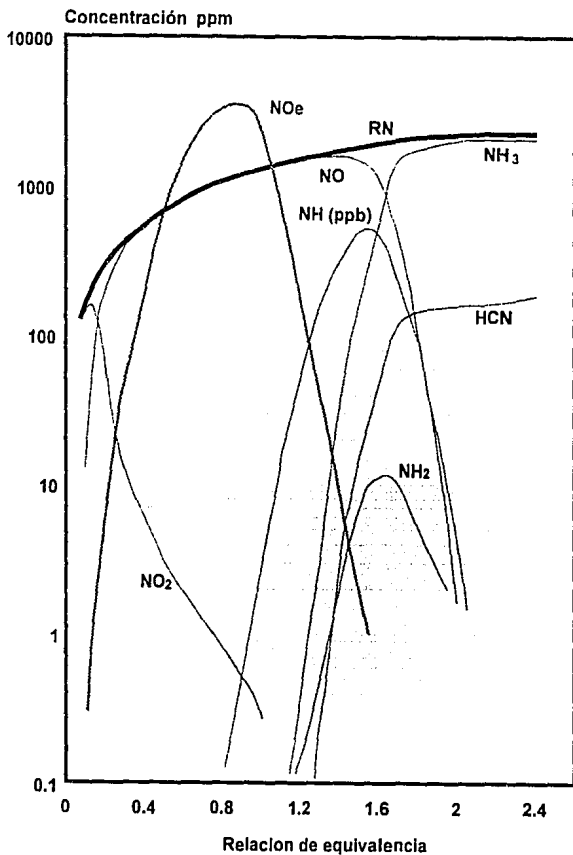
Basándose en las observaciones experimentales, éste modelo considera que la velocidad de formación del NO es comparable a las velocidades de las reacciones de combustión. De tal manera que las reacciones que se presentan en la Fig. 3.7 se equilibran rápidamente en la zona de flama, exceptuando a aquellas que conducen a la formación de N₂.

Es decir, en una primera etapa el nitrógeno del combustible se distribuye entre todas las especies fijas de nitrógeno⁴ de acuerdo a las condiciones de equilibrio.

En la Fig. 3.8 se presentan los perfiles de concentración al equilibrio de las especies fijas de nitrógeno para la combustión adiabática de un combustible líquido con un contenido de nitrógeno del 1%, como función de la relación de equivalencia.^[1]

⁴ Nitrógeno en cualquier forma diferente a nitrógeno molecular (N₂)

FIG. 3.8 CONCENTRACION AL EQUILIBRIO
PARA LAS ESPECIES FIJAS DE NITROGENO [1]



En esta figura la cantidad total del nitrógeno del combustible se representa por RN ($RN = NO + N + NH + NH_2 + NH_3 + CN + HCN + NO_2$). La distribución de las especies fijas de nitrógeno en el equilibrio está estrechamente relacionada con la relación de equivalencia. A relaciones de equivalencia desde 0.1 hasta 1.6 la especie mayoritaria de nitrógeno es NO. A relaciones de equivalencia mayores las especies que predominan son NH_3 y HCN, mientras que los átomos de nitrógeno (N) y las otras especies fijas sólo están presentes en bajas concentraciones.

Para calcular el rendimiento final de NO, es decir la fracción del nitrógeno del combustible que se convierte a NO, se traslada la condición de equilibrio parcial establecida a un esquema cinético que explique la subsecuente reducción de NO^5 , y esto a través de las reacciones de formación de N_2 . Podemos escribir una ecuación de velocidad que describa la velocidad de cambio en la cantidad total de especies fijas de nitrógeno mediante las reacciones del tipo (Tabla 3.3).

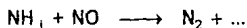


TABLA 3.3 CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LAS REACCIONES



Reacción	Constante de velocidad ($m^3/mol \cdot s$)
$N + NO \longrightarrow N_2 + O$	$3.8 \cdot 10^7 \exp(-425/T)$
$NH + NO \longrightarrow N_2O + H$	$1.1 \cdot 10^6 T \exp(-230/T)$
$NH_2 + NO \longrightarrow N_2O, N_2$	$1.2 \cdot 10^{14} T^{2.46} \exp(-938/T)$

⁵ Se ha observado experimentalmente que la concentración de NO, y la cantidad total de especies fijas de nitrógeno, se incrementa al comienzo de la flama hasta alcanzar un máximo y después decrece y se estabiliza en un cierto nivel. Lo anterior se explica por las reacciones del tipo $NO + NH_1 \rightleftharpoons N_2$

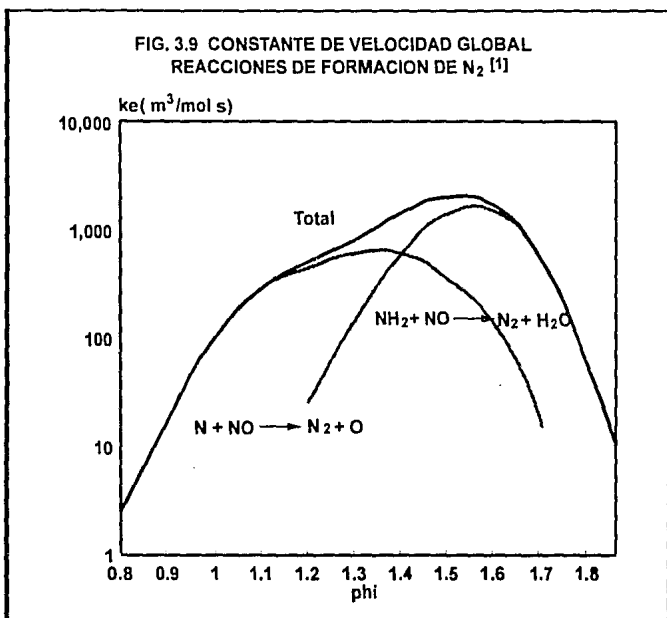
Definiendo además α_i como la relación entre la concentración al equilibrio de i con respecto a la cantidad total de especies fijas de nitrógeno al equilibrio, podemos escribir

$$d[\text{RN}]/dt = -2(k_{+1} \alpha_N \alpha_{\text{NO}} + k_{+2} \alpha_{\text{NO}} \alpha_{\text{NH}} + k_{+3} \alpha_{\text{NO}} \alpha_{\text{NH}_2}) [\text{RN}]^2$$

Flagan propone expresar una sola constante de reacción que represente a este conjunto de reacciones que conducen a la formación del fuerte enlace N-N. Es decir

$$k_e(\phi, T) = k_{+1} \alpha_N \alpha_{\text{NO}} + k_{+2} \alpha_{\text{NO}} \alpha_{\text{NH}} + k_{+3} \alpha_{\text{NO}} \alpha_{\text{NH}_2}$$

En la Fig. 3.9 se muestra la marcada dependencia de ésta constante con la relación de equivalencia.



Finalmente podemos expresar la ecuación de velocidad para RN como

$$d[\text{RN}]/dt = -k_e(\phi, T) [\text{RN}]^2$$

Para un sistema isotérmico la ecuación integrada queda

$$\frac{[\text{RN}]}{[\text{RN}]_0} = \frac{1}{(1 + t/\gamma_{\text{RN}})}$$

Donde

$$\gamma_{\text{RN}} = \frac{1}{(2k_e(\phi)[\text{RN}]_0)}$$

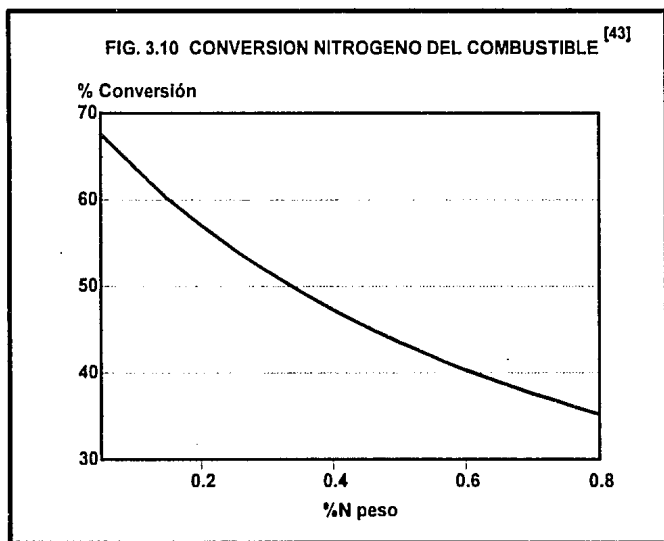
Puesto que la especie mayoritaria de nitrógeno en un amplio intervalo de relaciones de equivalencia es NO, la relación $[\text{RN}]/[\text{RN}]_0$ es aproximadamente igual a la fracción del nitrógeno del combustible que se convierte en NO.

Flagan reporta que este modelo se ajusta bien a condiciones de combustión ricas en combustible y altas temperaturas. Sin embargo para las relaciones de equivalencia que se presentan comunmente en los sistemas convencionales de combustión, generalmente menores a 1, la cantidad de NO del combustible generada es menor a la esperada por el mecanismo propuesto. Esto se atribuye a la influencia del mezclado entre aire/combustible, en la formación del NO del combustible.

Un mezclado ineficiente permite que la mezcla reaccionante permanezca en condiciones ricas en combustible, aun cuando la relación de equivalencia global en el sistema sea menor que uno. El tiempo que los gases de la combustión permanezcan en condiciones ricas en combustible determina la cantidad de NO del combustible, y de las otras especies fijas de nitrógeno, que se generan.^[1]

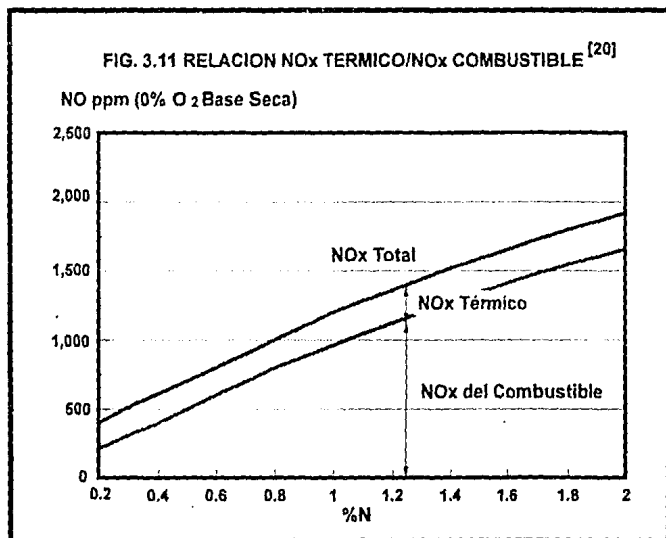
En este caso el estudio de la química del nitrógeno del combustible nos indica que la estequiometría, es decir la concentración local de oxígeno; así como el tiempo que los gases permanezcan en condiciones ricas en combustible, determina la generación de NO del combustible.

La influencia de la cantidad de nitrógeno contenido en el combustible en la formación de NO_x, es también de gran interés práctico. A mayor contenido de nitrógeno se genera una cantidad absoluta mayor de NO_x, sin embargo éste incremento no es proporcional. Es decir, el porcentaje de nitrógeno en el combustible convertido a NO decrece conforme el contenido de nitrógeno se incrementa^[1,30,43,48] (Fig. 3.10).



3.5 Relación NO térmico, NO del combustible

El estudio anterior de los procesos de formación de NO térmico y NO del combustible nos permiten observar que estos procesos difieren entre sí y que las variables que los controlan también son diferentes. Es por esto que la estimación y control de las emisiones de NOx requiere distinguir la contribución de estos dos mecanismos a las emisiones totales de NOx. Existen datos que demuestran que los procesos de formación de NO del combustible y NO térmico son independientes, es decir, la cantidad total de emisiones de NO es igual a la suma de estas dos fuentes.[30]



El diseño y operación de los equipos de combustión influye en la contribución relativa de NO térmico a NO del combustible^[28], sin embargo, la principal variable que determina esta relación es el contenido de nitrógeno en el combustible. En el caso de combustibles que no contienen nitrógeno en su composición química, como el gas natural, prácticamente el total de las emisiones corresponde a NO térmico. En contraste en el caso de combustibles con alto contenido de nitrógeno como combustóleos (0.3-0.8% N) el NO del combustible puede exceder la formación de NO térmico (30-35%)^[47] (Fig 3.11). Otra variable importante en la contribución relativa NO térmico/ NO combustible es la temperatura a la que se introduce el aire de combustión.

CAPITULO 4

TECNICAS PARA REDUCIR LAS EMISIONES DE NO_x EN CALENTADORES A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS.

El problema del control de emisiones de NO_x provenientes de equipos estacionarios de combustión puede visualizarse de manera más sencilla si lo englobamos en un sistema abierto que va desde el combustible a límites de batería o en el lugar de su producción, hasta el punto en que se ponen en contacto los efluentes generados en la combustión con la atmósfera^[69]. El fraccionamiento de este sistema en subsistemas puede facilitar la búsqueda de la o las soluciones al problema, de tal manera que actualmente las estrategias para el control de los NO_x se centran en dos subsistemas del sistema principal (Fig 4.1):

1. El combustor y la cámara de combustión. Es decir, la modificación al proceso de combustión para prevenir la formación de NO_x.
2. Los gases de combustión. O bien, la remoción física o química de los NO_x en los efluentes generados por la combustión.

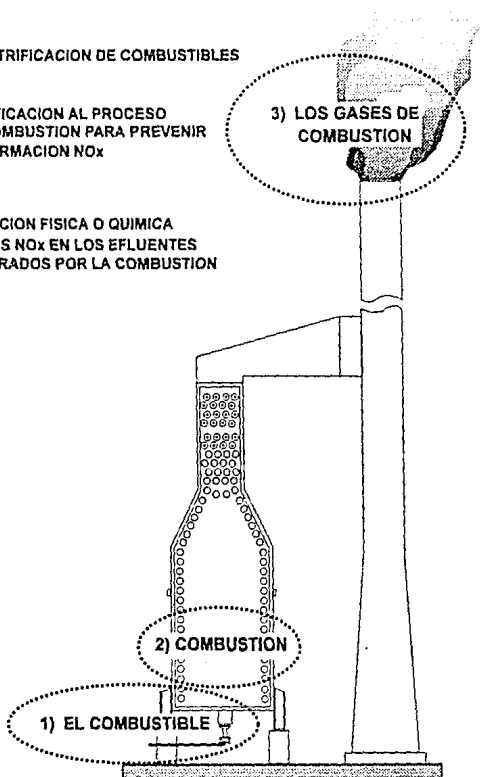
Otro punto de ataque podría ser el combustible en el lugar de su producción, sin embargo la mayoría de los expertos coinciden en que es impráctico remover los compuestos de nitrógeno presentes en el combustible.^[11,40]

4.1 Modificaciones a la combustión para reducir la formación de NO_x.

En el capítulo anterior se establecieron las variables fundamentales que determinan la formación de NO_x en el proceso de combustión, de tal manera que las estrategias para el control in-situ de NO_x se basan en el manejo de estas variables.

**FIG. 4.1 ALTERNATIVAS DE SOLUCION Y
FRENTE DE ATAQUE**

- 1) DESNITRIFICACION DE COMBUSTIBLES
- 2) MODIFICACION AL PROCESO DE COMBUSTION PARA PREVENIR LA FORMACION NO_x
- 3) REMOCION FISICA O QUIMICA DE LOS NO_x EN LOS EFLUENTES GENERADOS POR LA COMBUSTION



Las variables fundamentales dependen a su vez de parámetros relacionados con la operación y diseño del equipo, así como de las características del combustible; factores sobre los cuales el operador o diseñador tienen algún control^[40]. (Tabla 4.1)

TABLA 4.1 EFECTO DE LOS PRINCIPALES PARAMETROS SOBRE LA FORMACION DE NO_x[47].

NO Térmico		NO del combustible	
- Acción sobre la temperatura (++)		- Acción directa sobre las emisiones (++)	
PCI del combustible	(↑)	Contenido nitrógeno del combustible	(↑)
Precaletamiento de aire	(↑)		
Exceso de aire	(↑)	-Acción sobre la conc. local O ₂ (++)	
Tasa de remoción de calor	(↓)	Eficiencia mezclado aire/combustible	(↑)
Recirculación de gases	(↓)	Exceso de aire en el combustor	(↑)
		Atomización combustible	(*)
- Acción sobre la conc. O ₂			
Exceso de aire	(↑)	- Acción sobre los tiempos de residencia en las zonas ricas en combustible	
Recirculación de gases	(↓)		
- Acción sobre tiempo de residencia en la cámara		Recirculación interna	(↑)
Relación vol cámara/ gasto de gases de combustión	(↑)		
		- Acción sobre la temperatura (-)	
Recirculación de gases	(↓)	Parámetro no significativo en la	
Exceso de aire	(↓)	formación de NO del combustible	

Notas:

(++) Parámetro más importante.

(-) Parámetro menos importante.

(↑) Al aumentar el parámetro aumenta la formación de NO.

(↓) Al aumentar el parámetro disminuye la formación de NO.

(*) Al mejorarse la atomización de combustible las emisiones de NO aumentan.

Las emisiones globales de NO_x son el resultado de la combinación de efectos de todos los parámetros que se presentan en la tabla.

El llegar a una generalización de las variables a este nivel macro que controlan la formación de NO_x es difícil debido a que son muy numerosas e interdependientes, de tal manera que también es complicado establecer completamente la relación causal de cada una de ellas con las variables básicas. De cualquier forma, la tecnología para el control de NO_x a través de la modificación al proceso de combustión se basa en el manejo de estos parámetros de operación y diseño del equipo. Las técnicas de modificación a la combustión para el control de NO_x se pueden clasificar como:

1. Técnicas de modificación a las condiciones de operación.
2. Técnicas de modificación al diseño del sistema de combustión.
3. Técnicas de modificación a la calidad del combustible.

4.1.1 Técnicas de modificación a las condiciones de operación.

4.1.1.1 Combustión con bajo exceso de aire^[31,34,36,39,45,73]

En la combustión con bajo exceso de aire, el aire de combustión se alimenta en cantidades lo más cercanas a los requerimientos estequiométricos de la reacción con el combustible. El valor mínimo al cual se puede reducir el exceso de aire está determinado por los niveles de emisión permisibles de las especies que se generan en una combustión incompleta: CO, hidrocarburos no quemados y partículas.

El control del exceso de aire afecta la temperatura de flama y además la disponibilidad de oxígeno en la zona de reacción, por lo tanto puede prevenir la formación del NO tanto térmico como del combustible. Al aumentar el exceso de aire en el combustor se incrementa la disponibilidad de oxígeno en la zona de

flama y se disminuye la temperatura. Como consecuencia de estos dos efectos opuestos la formación de NO térmico pasa por un máximo al aumentar el exceso de aire, la localización de este máximo depende a su vez de los patrones de mezclado en la zona de reacción. La mayoría de los equipos de combustión operan en un intervalo en el que la formación de NO térmico decrece al disminuir el exceso de aire [34]. Por otra parte la formación del NO del combustible, al ser prácticamente independiente de la temperatura, se incrementa al aumentar el exceso de aire.

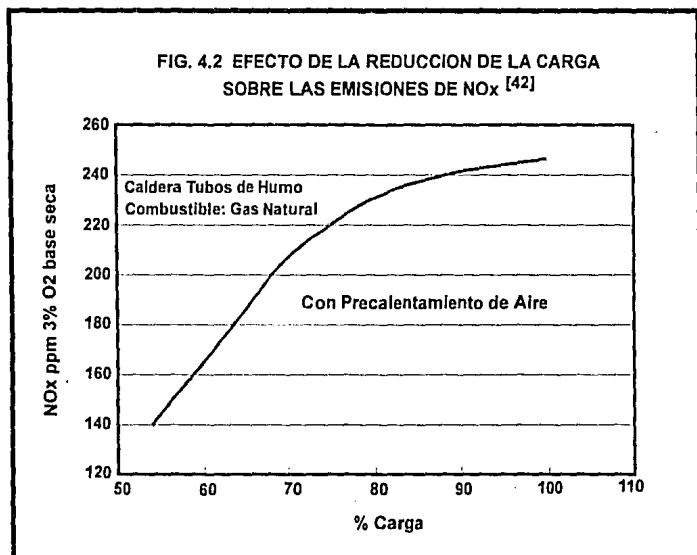
La combustión con bajo exceso de aire se ha practicado desde los años 50s, en un principio para el control de SO₃, sin embargo su aceptación ha sido gradual debido a los problemas operativos que implica como son:

- Altas emisiones de CO, partículas e hidrocarburos no quemados.
- Inestabilidad de las flamas.
- Existencia de atmósferas reductoras que pueden acelerar la corrosión del equipo, o bien, significar un riesgo de explosión.

La combustión con bajo exceso de aire requiere de un mejor sistema de instrumentación para un control más estricto de la relación aire-combustible de acuerdo a las variaciones en la carga del equipo y así evitar los problemas operativos expuestos anteriormente. Por otra parte, con esta técnica se aumenta la eficiencia térmica del equipo al disminuir el consumo de combustible, además no se requiere de ninguna alteración o rediseño al equipo.

4.1.1.2 Reducción de la carga^[17,34,36,39,40,73]

Al reducirse la carga de operación de un equipo disminuye la liberación de calor por unidad de volumen y por unidad de área en el equipo, disminuyendo la temperatura de flama y por consiguiente la generación de NO térmico. Las velocidades de mezclado entre el aire y el combustible también se reducen y por tanto la formación de NO del combustible disminuye^[73]. Sin embargo, el mayor efecto de esta técnica es sobre la formación de NO térmico (Fig. 4.2).



La reducción de la carga puede restringirse por el intervalo de operación estable del quemador o la inestabilidad de la flama. Cuando este problema se soluciona incrementando el exceso de aire, la reducción en la formación de NO es menor [73]. La aplicación de esta técnica lleva asociado un costo al no usarse en forma óptima la capacidad del equipo.

4.1.1.3 Reducción de la temperatura del aire de combustión.[34]

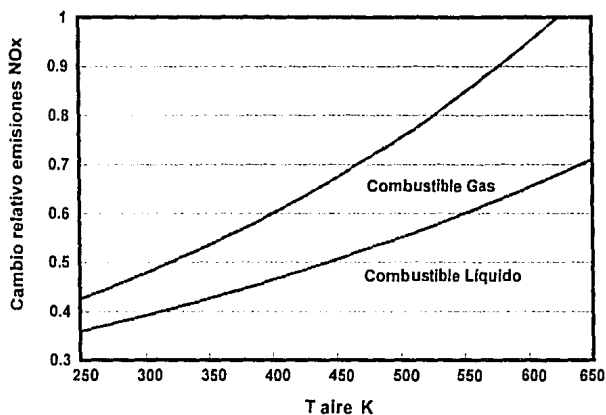
El precalentamiento de aire se utiliza en los equipos de combustión para recuperar parte del calor que se escapa con los gases efluentes, reintroduciéndolo al sistema con el aire de combustión. Un incremento en la temperatura del aire de combustión lleva a un incremento en la temperatura de flama y el correspondiente aumento en la formación de NO térmico Fig.(4.3). Aunque una reducción en la temperatura del aire precalentado disminuye la generación de NO térmico, ésta se acompaña con una disminución en la eficiencia térmica del equipo.

4.1.2 Técnicas de modificación al diseño del sistema de combustión.

4.1.2.1 Optimización del tamaño y configuración de la cámara de combustión [16,34,36,69]

El tamaño de la cámara de combustión puede asociarse fácilmente con la temperatura, al aumentar la tasa de liberación de calor por unidad de volumen de la cámara de combustión más alta será la temperatura de flama y por lo tanto la formación de NO térmico. Sin embargo esta relación puede ser afectada por otros factores. A medida que se incrementa el tamaño de la cámara de combustión también se incrementan los tiempos de residencia efectivos de los productos de la combustión en las zonas de alta temperatura, y además las flamas radían menos eficientemente a las paredes [34].

FIG. 4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL AIRE SOBRE LAS EMISIONES DE NO_x [43]



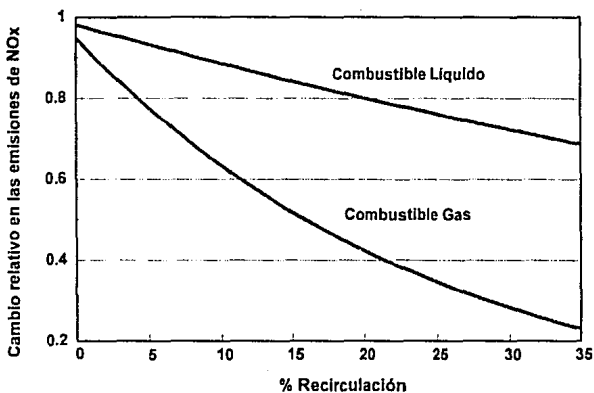
La configuración de la cámara de combustión es también una importante variable en el control de NO_x. En equipos existentes se tiene poca flexibilidad para cambiar los patrones de quemado, sin embargo en los nuevos diseños puede optimizarse la localización y el número de quemadores. Altas tasas de liberación de calor son comunes en sistemas con pocos quemadores de gran capacidad, en estos casos es más probable una mala distribución de calor en el equipo, estas condiciones provocan puntos calientes que son una fuente importante de NO térmico.

Un ejemplo importante del efecto del patrón de quemado en el control de NO_x es el quemado tangencial utilizado en calderas. Si se colocan los quemadores en las esquinas del equipo, quemando en dirección tangente a un círculo imaginario colocado al centro del mismo, las flamas individuales de cada quemador tendrán poca oportunidad de interactuar entre ellas, radían en forma más eficiente hacia las superficies de transferencia de calor y además se origina un efecto de succión de los gases de combustión hacia la zona de reacción; ambos efectos conducen a menores temperaturas de flama, con la consecuente reducción en la generación de NO térmico.

4.1.2.2 Recirculación de gases[28,34,36,39,43,45]

En la recirculación de gases una fracción de los gases de combustión se regresa al combustor actuando como diluyente del aire de combustión. Al regresar a la zona primaria de combustión los gases de combustión absorben parte de la energía liberada por el combustible de tal manera que la temperatura de flama disminuye. Al mismo tiempo se diluye ligeramente la concentración de oxígeno en la zona de reacción. Estas condiciones afectan principalmente al mecanismo de formación de NO térmico y sólo tienen una pobre influencia sobre el NO del combustible, de tal manera que la aplicación de esta técnica se restringe a equipos que operan con combustibles con bajo contenido de nitrógeno.(Fig. 4.4)

FIG. 4.4 EFECTO DE LA RECIRCULACION DE GASES
SOBRE LAS EMISIONES DE NO_x [17]



Un incremento en la proporción de gases de combustión recirculados corresponde a un decremento mayor en la formación de NO térmico, sin embargo el porcentaje de recirculación de gases¹ al que puede operar un equipo está limitado por los problemas de inestabilidad de la flama, este límite depende del tipo de equipo de combustión al que se aplica. El decremento en la temperatura de flama obtenido con esta técnica puede alterar la distribución de la transferencia de calor en el equipo, disminuyendo la transferencia por radiación y aumentándola por convección.

$$^1 \text{ \% Recirculación de gases} = \frac{\text{Masa de Gases Recirculados}}{(\text{Masa Combustible} + \text{Masa de aire})}$$

Es más fácil incorporar esta técnica al diseño de nuevos equipos que adaptarla a un equipo existente, ya que la implementación de la recirculación de gases en un equipo requiere de amplias modificaciones al mismo, incluyendo un sistema de ductos, mampáras, controles, ventiladores y en algunos casos de quemadores nuevos; además de requerirse de mayores espacios.

4.1.2.3 Inyección de agua o vapor^[34,36,39,40,45]

Al inyectar agua o vapor al sistema de combustión se requiere que parte de la energía liberada por el combustible sea utilizada en llevar el agua o vapor a las condiciones de temperatura de los gases de combustión. Debido a la alta capacidad calorífica del agua (comparada con la de los gases de combustión o cualquier otro diluyente inerte) así como de su calor de vaporización (en el caso de agua en estado líquido) se obtienen reducciones significativas en la temperatura de flama y por lo tanto en la formación de NO térmico. Sin embargo, debido a que la fracción de calor utilizada en elevar la temperatura del agua no está disponible para ser transferida en el equipo la eficiencia térmica de éste disminuye.

Existen tres métodos de inyección para el agua o vapor ^[39]:

1. Inyección en el aire de combustión.
2. Inyección en la cámara de combustión, incluyendo un incremento en el vapor de atomización del quemador, o bien mediante la localización de puertos de vapor en la cámara de combustión.
3. Inyección en el combustible formando emulsiones. La inyección de agua en el combustible (aproximadamente 3% peso) mejora las características de la combustión, de esta manera se reduce el exceso de aire y el consumo de

combustible. Por lo tanto en este caso el impacto sobre la eficiencia térmica en el equipo se reduce.

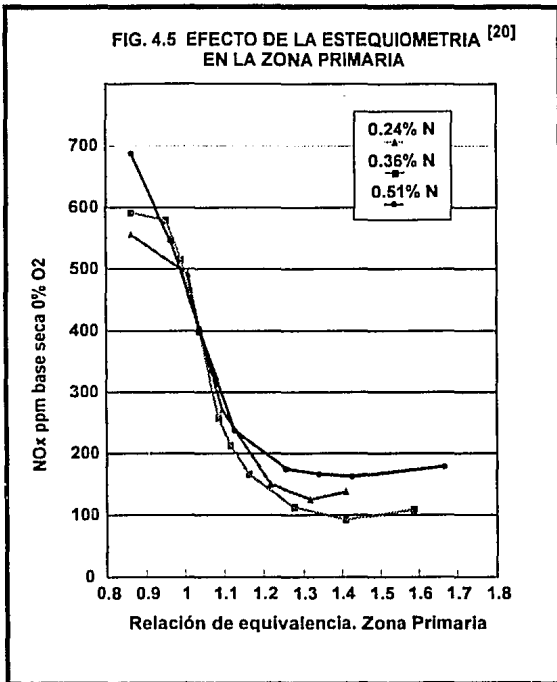
4.1.2.4 Combustión en etapas^[28,31,34,35,36,39,43,45,73]

La combustión en etapas involucra la reacción del combustible con cantidades subestequiométricas de aire en una primera etapa, y una segunda etapa en la que se adiciona el aire restante para completar la combustión de los hidrocarburos, monóxido de carbono e hidrógeno provenientes de la primera etapa.

Lo que se requiere para minimizar la cantidad de NO del combustible que se genera durante el proceso de combustión es que el sistema reaccionante se mantenga en condiciones ricas en combustible el tiempo suficiente para que las reacciones de formación de N_2 se lleven a cabo, sin embargo, el proceso global de combustión requiere cierta cantidad de aire en exceso para asegurar una adecuada eficiencia de combustión. De tal forma que para controlar la generación de NO del combustible se requiere generalmente dividir el proceso de combustión en una etapa rica en combustible y otra pobre en combustible.

La relación de equivalencia a la que se opera la primera etapa tiene una marcada influencia sobre la efectividad de esta técnica en el control del NO del combustible. De acuerdo a resultados experimentales la formación de NO del combustible pasa por un mínimo a relaciones de equivalencia entre 1.3-1.4 ² (Fig.4.5).

²Estas investigaciones sugieren que la localización de este mínimo es prácticamente independiente al tipo de combustible y al tiempo de residencia durante el cual el sistema reaccionante permanece en estas condiciones.



La anterior observación sugiere que no necesariamente condiciones estequiométricas más ricas en combustible, en la primera etapa, conducen a una reducción en la generación de NO del combustible. Este comportamiento se explica a través del siguiente hecho: cuando las condiciones estequiométricas son demasiado ricas se presenta un cambio en la distribución de las especies fijas de nitrógeno, el NO ya no es la especie mayoritaria, incrementándose principalmente las concentraciones de HCN y NH₃ en el sistema, estas especies

se oxidan finalmente a NO al adicionarse el aire en la segunda etapa. Por lo tanto el principal objetivo de la combustión en etapas en el control del NO del combustible es operar en una primera etapa rica en combustible lo más cercana a la relación de equivalencia a la que se presenta el mínimo en la concentración de las especies fijas de nitrógeno, maximizando la formación de N_2 .

Otros factores importantes en la combustión en etapas son la temperatura y el tiempo de residencia en la primera etapa. Al aumentar la temperatura la concentración mínima de las especies fijas de nitrógeno disminuye, además, la relación de equivalencia a la cual se localiza este mínimo se presenta a condiciones más ricas en combustible^[35]. Entre mayor tiempo se dé a las reacciones de formación de N_2 para aproximarse a la condición de equilibrio menores serán las emisiones de NO. El tiempo de residencia en la primera etapa, condiciones ricas en combustible, aumenta al mejorarse la eficiencia de mezclado entre el aire y el combustible.

En lo que se refiere al control de NO térmico en la combustión en etapas es necesario que la temperatura a la cual se adiciona el aire en la segunda etapa se mantenga a niveles bajos.

Existen algunas variaciones en la aplicación del concepto de combustión en etapas en los sistemas prácticos de combustión, estas pueden dividirse en dos aplicaciones principales:^[73]

1. La combustión en etapas aerodinámica. A través del diseño o aerodinámica del quemador.
2. La combustión en etapas externa. Retardando físicamente la adición del aire en la segunda etapa.

En este punto nos referiremos solamente a la combustión en etapas externa dejando la discusión de la combustión en etapas aerodinámica a la parte correspondiente a Quemadores de Bajo NOx.

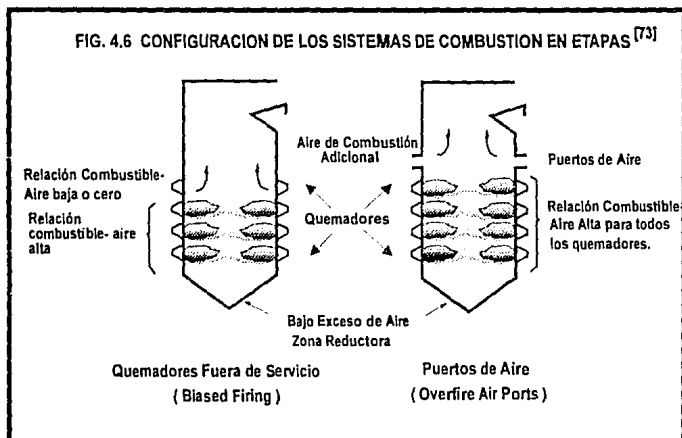
En un sistema convencional de combustión la combustión en etapas externa puede aplicarse a través de las siguientes alternativas.(Fig.4.6)

1. En un sistema de quemadores múltiples se puede elegir un arreglo en el cual algunos de los quemadores trabajen en condiciones ricas en combustible, mientras que los restantes en condiciones pobres en combustible, esta técnica se conoce como combustión no estequiométrica (Off stoichiometric, bias firing).
2. Alternativamente todo el combustible puede ser inyectado en los primeros quemadores con una cantidad subestequiométrica de aire , mientras que el aire necesario para completar la combustión se introduce en los quemadores restantes (quemadores fuera de servicio, BOOS), o bien, mediante puertos de aire localizados arriba de los quemadores en la cámara de combustión.

El ambiente óptimo al que debe operar una combustión en etapas para minimizar la generación de NO es difícil de alcanzar en sistemas convencionales de combustión debido a que surgen ciertos problemas operativos:

- Operando el equipo a las condiciones estequiométricas requeridas en la primera etapa pueden incrementarse notablemente las emisiones de humo y partículas. Además la existencia de atmósferas reductoras incrementa los problemas de corrosión en el equipo.
- La temperatura del aire que se adiciona en la segunda etapa generalmente se controla por un mezclado lento entre el aire y combustible, que permite cierta

transferencia de calor a los alrededores. Lo que origina flamas más altas comparadas con las generadas en una combustión normal, las cuales si no se controlan pueden causar choques térmicos y problemas de corrosión en el equipo.

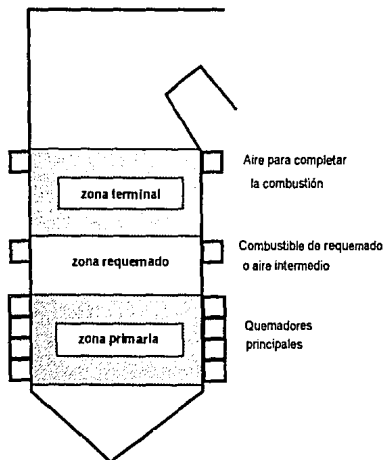


Cabe señalar que a pesar de los problemas operativos que esta técnica implica, su aplicación ha resultado exitosa en el control de ambos mecanismos de formación de NO_x. La aplicación de esta técnica a equipos existentes está limitada por el número de quemadores, la disponibilidad de espacio para adaptar puertos de aire, la flexibilidad en la alimentación del combustible, la disponibilidad de espacio para las flamas, así como por el intervalo de operación estable de los quemadores.

4.1.2.5 Requemado (Reburning) [54,60,73]

El concepto de requemado denota un proceso en el cual una fracción del combustible se desvía de la zona principal de combustión y se inyecta corriente arriba volviendo a quemar los productos de combustión generados en la primera etapa^[54]. La técnica de requemado es una técnica de modificación a la combustión que reduce el NO formado en la zona primaria de combustión, aplicando el principio de que es posible reducir el NO al hacerlo reaccionar con radicales de hidrocarburos (C, CH) en una atmósfera rica en combustible, como se estableció en el Capítulo 3. El proceso global de requemado puede dividirse en tres etapas o zonas (Fig. 4.7):

FIG 4.7 SISTEMA DE REQUEMADO



1. Zona primaria .- Aproximadamente del 80-85% del calor se libera en esta zona bajo condiciones pobres en combustible generándose NO junto con los productos de la combustión, lo que constituye la corriente de entrada a la zona de requemado.
2. Zona de requemado.- El combustible de requemado, normalmente 10-20% del combustible total de entrada al sistema, se inyecta corriente arriba de la zona primaria de combustión creando una zona rica en combustible. Al oxidarse el combustible de requemado se genera una gran cantidad de radicales libres (C, CH, H, OH) que reaccionan rápidamente con el NO presente en el sistema reaccionante para generar HCN que finalmente se reduce a N_2 ³. Si el combustible de requemado contiene nitrógeno, éste se libera en la fase gaseosa incrementando finalmente la cantidad de especies fijas de nitrógeno en esta etapa (NO,HCN,NH₃), por lo que la eficiencia de reducción de NO en la técnica de requemado depende en alto grado del contenido de nitrógeno del combustible inyectado en esta etapa.
3. Zona terminal.- En la tercera y última etapa se adiciona aire generando una zona pobre en combustible con el fin de oxidar todos los residuos de combustible no quemado y CO provenientes de la zona de requemado. Las

³ Las especies fijas de nitrógeno se reducen más rápidamente en el proceso de requemado que en el caso de la zona rica en combustible en una combustión en etapas. Esto se debe principalmente a que los radicales libres generados en la oxidación del combustible, que juegan un papel muy importante en las reacciones de destrucción de NO, alcanzan rápidamente concentraciones de equilibrio muy bajas. En el caso de la combustión en etapas esto ocurre antes de que la concentración de especies fijas de nitrógeno en el sistema reaccionante sea significativa.

especies fijas de nitrógeno que se generan en la zona de quemado se oxidan a NO o dependiendo de la temperatura pueden sufrir una reducción adicional.⁴

El grado de desarrollo de la técnica de quemado actualmente se encuentra en una interfase entre su aplicación exitosa a nivel planta piloto y su implementación a nivel comercial. La técnica de quemado ha sido aplicada en calderas de tipo comercial en Japón y actualmente es objeto de una amplia investigación en Estados Unidos.

La ventaja operativa de la técnica de quemado sobre la combustión en etapas, recae en el hecho de que la zona de quemado aunque rica en combustible es de menor duración y además está diluida por los gases de combustión provenientes de la primera etapa. Esto disminuye los problemas de corrosión y de estabilidad de flama que se presentan en una combustión en etapas.

4.1.2.6 Quemadores de Bajo NO_x [9,28,31,34,54,73]

La función de un quemador es acondicionar tanto el combustible como el aire y mezclarlos de manera que la combustión sea óptima y completa. La generación de NO puede controlarse optimizando el diseño del quemador, esto se logra a través del control de los patrones de mezclado entre el aire y combustible que mantienen bajas temperaturas, una rápida disipación de calor y bajas concentraciones de oxígeno en la zona de reacción. Existen dos tipos principales en el diseño de quemadores para reducir la generación de NO_x, estos son: Quemadores de aire en etapas y Quemadores de combustible en etapas.

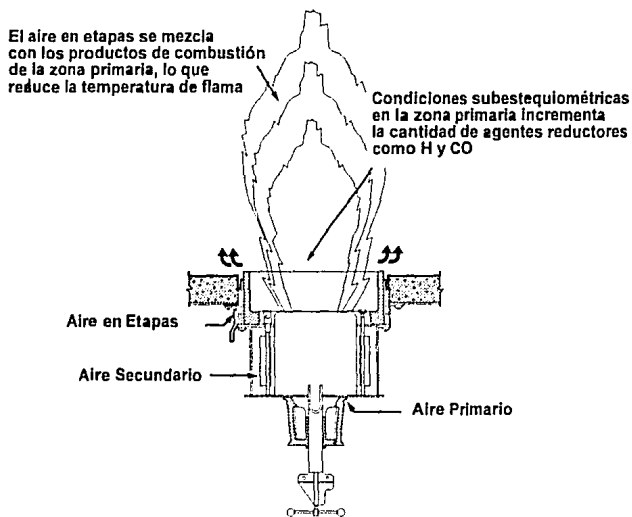
⁴ Esto se explica debido a que a bajas temperaturas se favorece la formación de radicales libres que pueden reducir al NO.

Quemadores de aire en etapas^[9,20,28,29,34,35,39,43,73]

Los quemadores de aire en etapas se han empleado desde el inicio de la década de los 70s y fueron el primer tipo de quemador diseñado especialmente para reducir las emisiones de NO_x ^[49]. Su operación involucra la alimentación del aire de combustión en por lo menos dos corrientes (Fig.4.8). La corriente primaria de aire, en cantidades subestequiométricas con el combustible, se alimenta en forma turbulenta para estabilizar la zona rica en combustible cerca de la salida del quemador. En esta zona rica en combustible se pretende maximizar la conversión del nitrógeno del combustible a N_2 , controlando la generación del NO del combustible. Antes de introducir el aire restante para completar la combustión se permite cierto grado de enfriamiento de los productos de combustión de la primera etapa, obteniéndose una temperatura última de flama menor que la temperatura de flama de un quemador convencional reduciéndose la formación de NO térmico. En algunos casos este control se auxilia de alguna forma de recirculación de gases interna en el quemador.

El control en la distribución de aire al quemador es complicado, físicamente los quemadores de aire en etapas tienen múltiples canales de aire con aditamentos para controlar el mezclado aire-combustible y la longitud de la flama (swirl vanes). La distribución del aire de combustión entre los diferentes canales se logra a través de la selección cuidadosa de la geometría del quemador, la flexibilidad en esta operación se incrementa en algunos casos a través de compuertas que controlan el flujo de aire.^[9]

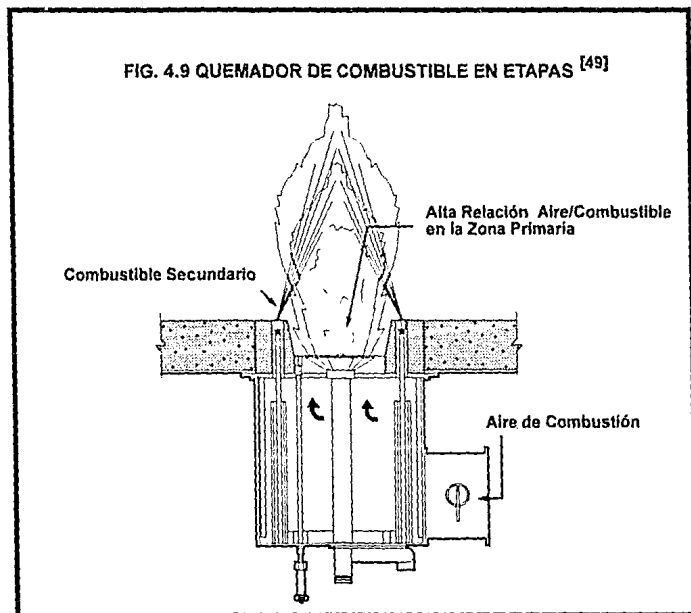
FIG. 4.8 QUEMADOR DE AIRE EN ETAPAS [49]



La principal desventaja de los quemadores de aire en etapas es la generación de flamas más largas y anchas que los quemadores convencionales; estas flamas, si llegan a chocar con las superficies de transferencia, pueden causar esfuerzos térmicos y fatiga en los metales, especialmente en equipos modificados^[28]. La mayor ventaja de los quemadores de aire en etapas sobre la combustión en etapas externa, es que las paredes de la cámara de combustión están protegidas de las condiciones desfavorables producidas por una atmósfera rica en combustible.

Quemadores de combustible en etapas^[43,49]

Un concepto que ha probado ser más efectivo en la modificación al diseño del quemador para el control de NO_x es introducir el combustible en etapas. El quemador de combustible en etapas es una aplicación práctica del concepto de requemado (Fig. 4.9). En el diseño del quemador de combustible en etapas una parte del combustible y la mayoría del aire de combustión se mezclan, en una atmósfera pobre en combustible. Al incrementarse la cantidad de aire de combustión en la zona primaria se reduce la temperatura de flama y por lo tanto la formación de NO térmico.



Después de cierta transferencia de calor a los alrededores se inyecta el combustible restante que se mezcla con los productos de la combustión generados en la primera etapa. Al inyectar el combustible secundario se genera una gran cantidad de radicales libres que reducen al NO, proveniente de la primera etapa, a N_2 , en la tercera etapa se adiciona el aire restante para completar la combustión.

En la práctica es más fácil controlar la distribución del combustible que la del aire en un quemador, el combustible en la segunda etapa se inyecta en la zona de combustión a través de una serie de boquillas localizadas alrededor del perímetro del quemador. El combustible secundario se inyecta a alta presión promoviendo un mezclado rápido con los productos de combustión de la primera etapa estimulando la recirculación interna de los gases.

Los quemadores de combustible en etapas actualmente tienen su mayor aplicación en el quemado de combustible gaseoso. Este tipo de quemador puede operar con una flama más pequeña que en el caso de un quemador de aire en etapas.

4.1.3 Modificación a la calidad del combustible^[17,34,36,40,65]

Podemos decir que en el control de NO_x en sistemas convencionales de combustión la variable individual con mayor peso es el tipo de combustible. Es decir, a través de la modificación a la calidad del combustible (contenido de nitrógeno) pueden controlarse eficientemente las emisiones de NO_x. De tal manera que la combustión de gas natural es una atractiva estrategia en el control de NO_x.

El gas natural genera cantidades menores de NO, en comparación a un combustóleo, debido a su menor temperatura de flama y a que no contiene nitrógeno en su composición química. Además presenta una gran flexibilidad para aplicar las técnicas de modificación a la combustión. Sin embargo, a pesar del alto beneficio de la combustión de gas natural para el control de NOx la disponibilidad y costo de este combustible son limitantes importantes para la consideración de esta estrategia.

Otra opción en la modificación de la calidad del combustible para el control de NOx es el uso de combustibles alternativos, como los combustibles sintéticos provenientes de la gasificación del carbón. De estos gases los de alto poder calorífico se espera presenten un comportamiento similar al del gas natural en la formación de NO térmico. Mientras que los de bajo poder calorífico, al tener una temperatura de flama menor, generarán cantidades menores de NO térmico. Con respecto al NO del combustible, el contenido de nitrógeno podría aumentar en estos combustibles si en el proceso de gasificación se liberan algunos compuestos de nitrógeno.

4.2 Desnitrificación de los gases de combustión

El tratamiento de los gases de combustión no puede competir económicamente con las técnicas de modificación a la combustión en el control de NOx [45]. Sin embargo, nos proporciona una alternativa para un control más estricto en sus emisiones, necesario cuando al aplicar las técnicas de modificación a la combustión los niveles de reducción obtenidos no sean suficientes para cumplir con las normas de emisión o de la calidad del aire. Adicionalmente, cuando es

necesario tratar los gases de combustión para remover a los NO_x esta opción puede combinarse con las técnicas de modificación a la combustión.

El tratamiento de los gases de combustión para la remoción de NO_x es una empresa difícil, principalmente por la poca reactividad e insolubilidad del NO. Además de las bajas concentraciones de NO en el volumen total de gases y la presencia de otras especies contaminantes, especialmente compuestos de azufre y partículas.

Una gran variedad de procesos para la remoción de NO_x de los gases de combustión han sido desarrollados principalmente en Japón (Fig. 4.10). Una de las principales clasificaciones entre estos procesos es la remoción individual de NO_x y la remoción simultánea NO_x/SO_x. Aunque ambas alternativas pueden llevarse a cabo en fase seca y en fase húmeda, la tecnología de punta involucra la remoción en seco de NO_x y los procesos húmedos de remoción simultánea NO_x/SO_x.^[32]

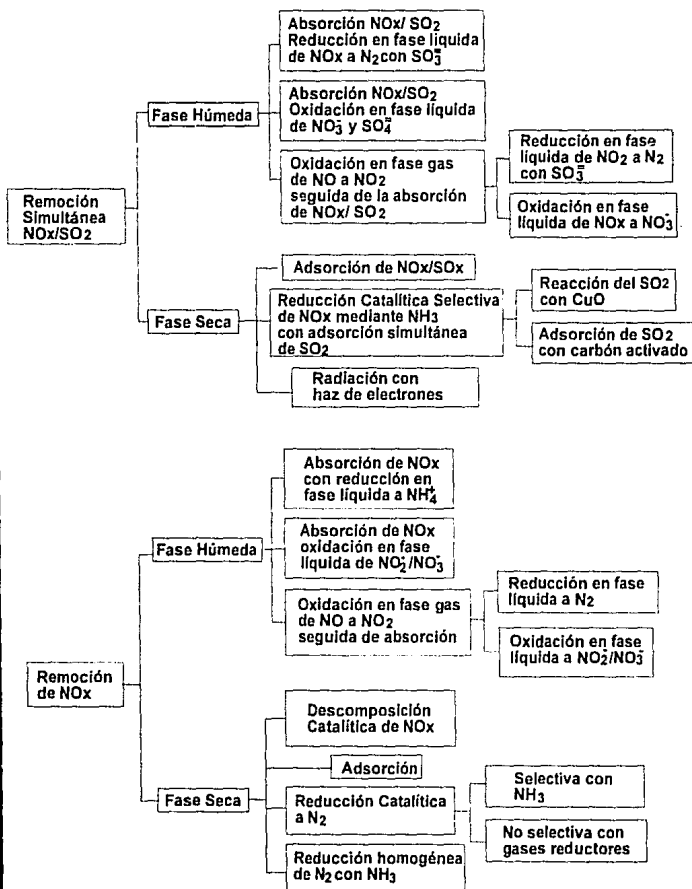
4.2.1 Procesos en fase seca para la desnitrificación de gases de combustión.

Los principales procesos en fase seca para la remoción de NO_x incluyen:

- Reducción homogénea no catalítica.
- Reducción catalítica.
- Adsorción física o química.
- Descomposición Catalítica.

Cabe señalar que los mayores esfuerzos para el desarrollo de estos procesos se han concentrado en la reducción selectiva con amoníaco (NH₃) con o sin catalizador, por lo cual centraremos nuestra discusión en estas dos tecnologías.

FIG. 4.10 CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE REMOCION DE NOx EN GASES DE COMBUSTION [32]

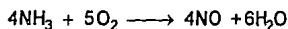
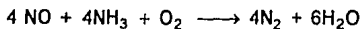


4.2.1.1 Reducción de NO con NH₃ en fase homogénea (De-NO_x)^[21,25,28,32,36, 49, 73]

Una opción para remover los NO_x presentes en los gases de combustión es inyectar un agente reductor en la fase gaseosa y reducir al NO a N₂. La cantidad de agente reductor que se adiciona al sistema no debe ser indebidamente excesiva, si el agente reductor es selectivo para las reacciones con el NO_x, debido a que la cantidad de NO presente en los gases es relativamente baja. Muchos de los gases oxidables como el CH₄, CO y NH₃ reducirán al NO, pero algunos de ellos también reaccionan con el oxígeno presente en los gases de combustión. El amoníaco es un agente reductor adecuado para el NO, y si se eligen las condiciones apropiadas de temperatura éste es relativamente resistente a la oxidación con oxígeno.

La reducción selectiva de NO con amoníaco, o proceso De-NO_x, es un proceso basado en las reacciones homogéneas en fase gaseosa entre el NO y NH₃ que dan como productos N₂ y H₂O. El amoníaco se inyecta por arriba de la zona primaria de combustión, en la zona del equipo térmicamente favorable para reaccionar con el NO de los gases de combustión.

Se ha establecido que las siguientes reacciones globales controlan el proceso De-NO_x



La primera reacción predomina en un intervalo de temperaturas de 1070-1270 K (1466-1826 °F) ; por arriba de 1370 K (2006° F) la segunda reacción comienza a ser significativa, conduciendo a la formación indeseable de NO. Al disminuir la temperatura por debajo de 1070 K (1466 °F), disminuye la velocidad de reacción de NH₃ con NO, aumentando con esto la cantidad de amoníaco que queda sin reaccionar.

Los principales parámetros de proceso que controlan la efectividad de la reducción de NO con amoníaco en fase homogénea son los siguientes:[25,32]

Temperatura de Inyección de amoníaco.

Este proceso es muy sensible a cambios de temperatura. Se han propuesto sistemas de inyección múltiple para sobrellevar cambios en los perfiles de temperatura del equipo causados por cambios en las condiciones de operación. También se han utilizado aditivos como hidrocarburos oxigenados, etilenglicol, metano e H₂ que expanden o desplazan el intervalo de temperaturas.

Alimentación de NH₃.

La eficiencia de remoción de NO_x se incrementa al aumentar la cantidad de NH₃ alimentado. Sin embargo el amoníaco que queda sin reaccionar puede emitirse a la atmósfera , o bien, combinarse con SO₃ para formar bisulfato de amonio (NH₄HSO₄ liq) que causa serios problemas de ensuciamiento y corrosión en los equipos. El límite recomendado es de 20% de exceso de amoníaco sobre los requerimientos estequiométricos.

Mezclado NH_3 - Gases de Combustión

Un mezclado eficiente del NH_3 con los gases de combustión conduce a mayores eficiencias de remoción de NO_x . El amoníaco se inyecta en fase gas en una corriente de transporte que puede ser aire comprimido o vapor. El uso de inyectores localizados en las paredes conduce a un buen mezclado, sin embargo debe tenerse cuidado de no esprear líquidos en las paredes.

Originalmente se consideraba que este proceso solamente podía alcanzar niveles de reducción de NO_x moderados 50-60%, sin embargo estudios recientes han demostrado reducciones de hasta un 80%. Esta técnica ha sido aplicada comercialmente en Alemania, Japón y Estados Unidos.

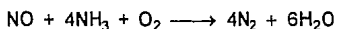
4.2.1.2 Reducción Catalítica Selectiva (RCS). [25,28,32,36]

La reducción de NO con NH_3 requiere de temperaturas muy altas para tener una alta velocidad de reacción, la alternativa lógica para acelerar esta reacción es utilizar un catalizador. Mediante el uso de un catalizador la temperatura de reacción del NO con NH_3 disminuye a un intervalo de 588-670 K (600-750 °F). Adicionalmente la reducción catalítica de NO con amoníaco es mucho menos sensible a los cambios de temperatura y los niveles de reducción de NO son más altos que en el caso de la reacción en fase homogénea.

El proceso de Reducción Catalítica Selectiva (RCS) utiliza como reactivo NH_3 en fase gaseosa que se diluye con aire comprimido o vapor a una concentración de 5% en volumen. Esta mezcla se inyecta en la corriente de gases de combustión a través de una rejilla de inyectores localizada en la trayectoria de los gases antes de entrar al reactor. En el reactor el NO y NH_3 reaccionan catalíticamente

formando un intermediario, una sal de amonio, que después se descompone generando N_2 y H_2O .

La reacción química global que representa al proceso de reducción catalítica selectiva es la misma que en el caso de la reducción en fase homogénea.



La presencia de partículas y compuestos de azufre en la corriente de gases de combustión afecta marcadamente la efectividad del proceso RCS en la remoción de NO , ya que estas especies reducen la actividad del catalizador. De hecho, esto ha llevado a clasificar la aplicación de RCS en Japón en tres categorías: [32,36].

Gases limpios.- Mucho del trabajo de desarrollo y las primeras aplicaciones del proceso RCS se hicieron sobre el tratamiento de gases "limpios", libres de partículas y compuestos de azufre. Una forma de manejar gases limpios en el proceso RCS, es mediante el pretratamiento de los mismos para remover los compuestos de azufre y partículas; sin embargo este sistema es muy costoso.

Gases semilimpios.- Cuando se queman combustibles líquidos con un bajo contenido de azufre, las cantidades de SO_3 y partículas que se generan durante la combustión son pequeñas pero aún lo suficientemente altas para afectar demasiado rápido la actividad del catalizador. Para superar este problema se han desarrollado sistemas en los cuales el catalizador puede ser removido de la corriente de gases para su limpieza y reactivación. Esta remoción puede ser continua, a través de una cama móvil, o bien periódica.

Gases sucios.- Para el carbón y las fracciones pesadas de petróleo, la alta cantidad de partículas generadas en la combustión elimina la posibilidad de utilizar un reactor de cama fija o móvil. Las partículas pueden removerse antes de entrar al reactor mediante un precipitador que opere a altas temperaturas, pero esto hace de la remoción de partículas un proceso excesivamente caro.

Para solucionar el problema de obstrucción de la superficie activa del catalizador por partículas se ha propuesto un arreglo de catalizador en flujo paralelo. En este arreglo el catalizador se ensambla de tal manera que quedan espacios abiertos a través de los cuales el gas puede fluir con una resistencia pequeña, evitándose la obstrucción de los centros activos por acumulación de partículas. El efecto catalítico se logra cuando los NO_x y el NH₃ se difunden a la superficie del catalizador, las partículas tienden a ser acarreadas por la corriente de gas con una adherencia mínima a la superficie. Tal arreglo no es tan eficiente como un lecho empacado y es más difícil de fabricar, sin embargo, estos problemas parecen ser relativamente menores comparados con las ventajas de operar un sistema con una remoción previa de partículas.

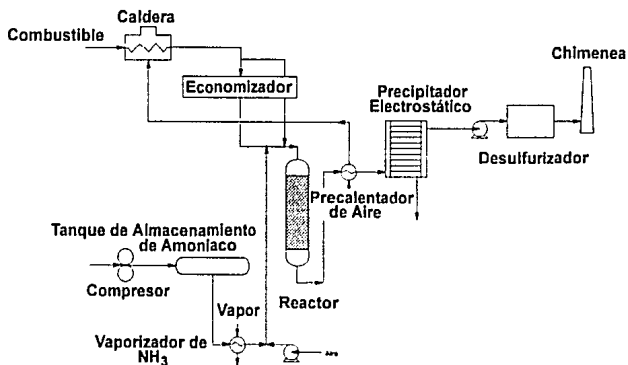
Mientras que un arreglo de catalizador en flujo paralelo puede resolver el problema de partículas, éste no resuelve el problema de envenenamiento por compuestos de azufre, este aspecto ha sido atacado variando la composición del catalizador.

Los principales parámetros de proceso a considerar en la aplicación de la reducción catalítica selectiva para el tratamiento de gases de combustión se resumen en la Tabla 4.2.[32,55]

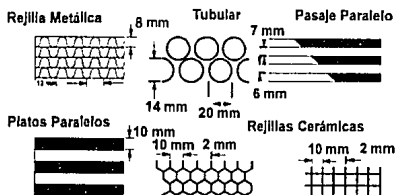
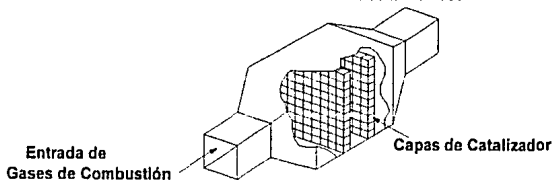
TABLA 4.2 EFECTO DE LOS PRINCIPALES PARAMETROS DE PROCESO EN LA REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (RCS).

Parámetro		Efecto
CATALIZADOR	Composición	Los catalizadores actualmente más utilizados son los de V, Pt y Ti impregnados en una base cerámica. Actualmente se utilizan óxidos de titanio y silicio como soporte, resistentes al envenenamiento por compuestos de azufre.
	Arreglo	El arreglo actualmente más utilizado es el de flujo paralelo, incluyendo tubos, platos y rejillas. (Fig. 4.11).
	Actividad	La actividad de los catalizadores disminuye debido a la obstrucción por partículas de los centros activos, el envenenamiento por compuestos alcalinos y de azufre, y la erosión por partículas. El fabricante especifica la vida útil del catalizador entre 1 y 2 años.
REACTOR	Temperatura de operación	El intervalo de temperatura para el proceso RCS es de 588-672 K (600-750 °F). Este proceso no es tan sensible a los cambios de temperatura como de la reducción en fase homogénea.
	Relación $\text{NH}_3:\text{NO}_x$	Esta variable depende de la concentración de NO_x a la entrada del reactor, el nivel de reducción requerido, la velocidad de remoción y de los niveles máximos permitidos de NH_3 a la salida del reactor. Los sistemas comerciales operan generalmente con relaciones $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ de 1.05:1.0 a 1.1:1.0.
	Velocidad Espacial <small>$SV = \frac{\text{Flujo Volumétrico de Gases}}{\text{Volumen de Catalizador}}$</small>	Esta variable determina el tamaño del reactor y depende a su vez de otras variables como: Nivel de reducción requerido, concentración inicial de NO_x y concentración permisible de NH_3 a la salida del reactor. Para cumplir con los niveles de concentración de NH_3 requeridos a la salida es necesario que las velocidades espaciales sean bajas, 0.5-0.7 1/s (2000-2500 1/h).
	Concentración de NH_3 a la salida del reactor.	Esta variable es muy importante en el proceso RCS. El exceso de amoníaco puede combinarse con el SO_3 para formar bisulfato de amonio (NH_4HSO_4 liq) que causa serios problemas de ensuciamiento y corrosión en los equipos. Para minimizar estos problemas se requiere de concentraciones de 3 a 5 ppm de NH_3 en la corriente de salida.

FIG. 4.11 REDUCCION CATALITICA SELECTIVA [36]



ARREGLOS DE CATALIZADOR



La Reducción Catalítica Selectiva ha sido aplicada para el control de NOx en gases de combustión desde 1977 en Japón, actualmente es la tecnología a nivel comercial que ofrece el mayor potencial de reducción de NOx, más del 90%, es por ello que su experiencia operativa a nivel mundial está creciendo rápidamente.

4.2.2 Procesos en fase húmeda para la desnitrificación de gases de combustión

La absorción es una operación unitaria básica que se conoce en el campo del control de la contaminación atmosférica como "lavado". En este proceso se ponen en contacto los gases de combustión con un líquido absorbente de tal manera que una o más de las especies presentes en la corriente gaseosa se transfieren por difusión a la fase líquida.

La rapidez de absorción de una especie contaminante en el líquido absorbente dependerá de la distribución entre las fases que esta especie alcanzaría al equilibrio (solubilidad) ⁵ y de la desviación de las condiciones de equilibrio del sistema. El principal problema en los procesos de lavado para el control de NOx es la baja solubilidad del NO, es decir, es muy difícil establecer una adecuada rapidez de transferencia de masa en el proceso. Para solucionar este problema se han planteado dos alternativas:

- A. Oxidar el NO en fase gaseosa para formar especies más solubles como el NO₂

⁵ Si para una T, P y concentración del líquido dada la presión parcial al equilibrio de la especie contaminante en el gas es alta se dice que el gas es relativamente insoluble en el líquido, por el contrario si es baja se dice que su solubilidad es elevada.

B. Adicionar un compuesto en el líquido absorbente capaz de reaccionar con el NO. La reacción entre el NO absorbido y un reactivo produce dos efectos favorables a la rapidez de absorción:[6]

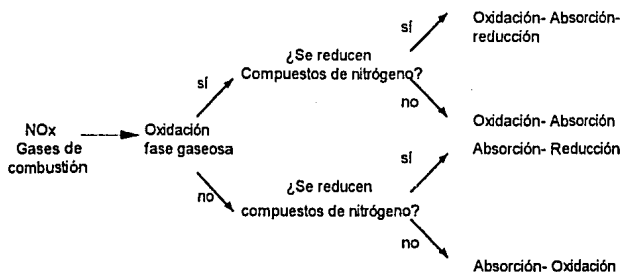
- La destrucción del NO absorbido al formar un compuesto reduce la presión parcial de NO en el equilibrio, haciéndolo más soluble.
- El coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida aumenta en magnitud.

En base a estos principios podemos clasificar a los procesos en fase húmeda para la remoción de NO_x en dos grandes grupos:

- Procesos de Oxidación - Absorción.
- Procesos de Absorción.

De acuerdo a la transformación final que sufre el NO, o la especie de nitrógeno absorbida, en la fase líquida estos procesos pueden a su vez subdividirse como se muestra en la Fig. 4.12.

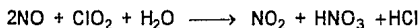
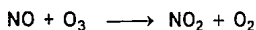
FIG. 4.12 CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE LAVADO PARA LA REMOCION DE NO_x DE GASES DE COMBUSTION [36]



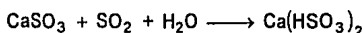
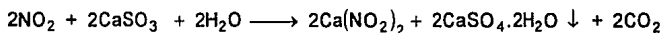
Por otra parte los procesos de lavado de NO_x generalmente involucran la remoción simultánea de NO_x/SO_x de los gases de combustión, debido a que es difícil evitar la absorción de SO₂ cuando está presente en los gases. Desde 1973 se han desarrollado numerosos procesos húmedos de oxidación-absorción-reducción y absorción-reducción en los cuales se absorben simultáneamente NO_x/SO_x, y en ellos centraremos nuestra discusión.

4.2.2.1 Procesos de lavado "Oxidación-absorción-reducción" para la remoción simultánea NO_x/SO_x.

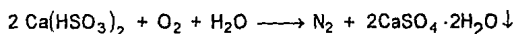
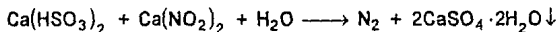
Estos procesos son esencialmente modificaciones a las tecnologías de desulfuración de gases de combustión por lavado, para sobrellevar los actuales requerimientos de remoción simultánea NO_x/SO_x. En estos procesos un agente oxidante en fase gaseosa, normalmente O₃ o ClO₂, se inyecta en los gases de combustión corriente arriba del lavador para oxidar el NO a NO₂ mediante las siguientes reacciones:



El NO₂ y SO₂ se absorben en una solución acuosa que contiene sulfitos y nitratos, llevándose a cabo las siguientes reacciones en fase líquida.



Los radicales bisulfito (HSO_3^-) se oxidan parcialmente a sulfatos utilizando al NO_2 y oxígeno del aire como agentes reductores.



De esta manera los SO_x se remueven (95%) de los gases de combustión como CaSO_4 y los NO_x como N_2 y sales de nitratos que probablemente se forman en etapas intermedias por oxidación con O_3 o ClO_2 .

Como en el caso de los procesos húmedos de desulfuración de gases el tratamiento de los residuos generados constituye el mayor problema de estos procesos. Otras desventajas son la complicada química del sistema y la gran cantidad de equipo requerido. Un diagrama de bloques del proceso de Oxidación-Absorción-Reducción desarrollado por Mitsubishi Heavy Industries se presenta en la Fig.4.13.

4.2.2.2 Procesos de lavado "Absorción-reducción" para la remoción simultánea NO_x/SO_x .

Este tipo de procesos fue desarrollado para evitar los elevados costos que representa la oxidación de NO en fase gaseosa. Adicionando un quelato ferroso ($\text{Fe}\cdot\text{EDTA}$) a la solución absorbente se mejora notablemente la rapidez de absorción de NO , el NO se absorbe y forma un complejo mediante la siguiente reacción.

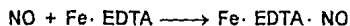
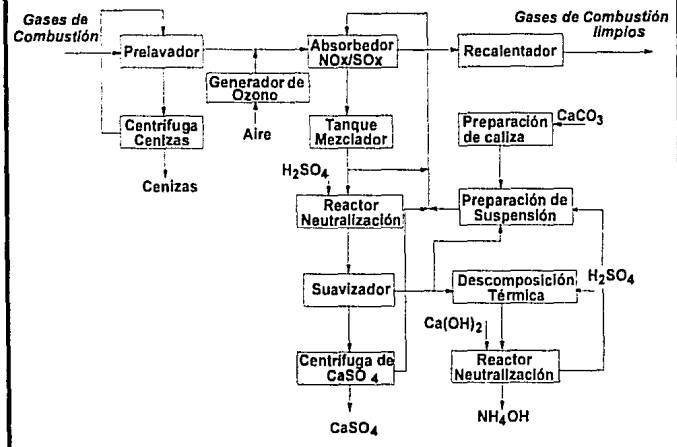
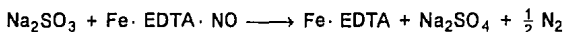
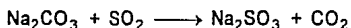


FIG. 4.13 PROCESO OXIDACION- ABSORCION- REDUCCION
PARA LA REMOCION SIMULTANEA NO_x/SO_x [36]

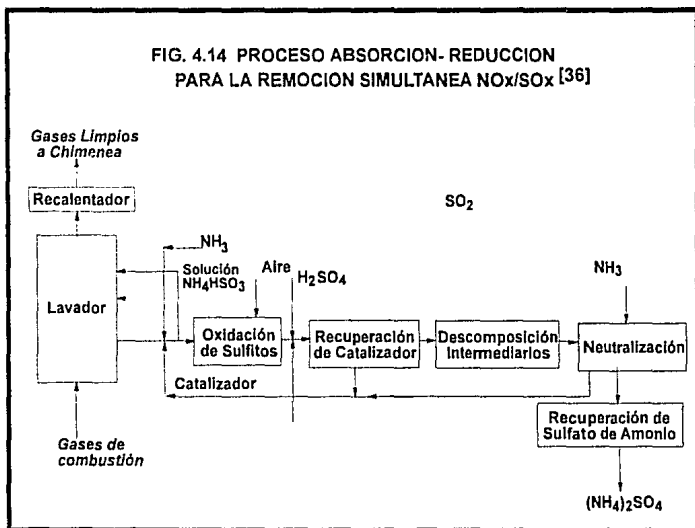


El SO_x se absorbe simultáneamente como sulfito de sodio y reacciona con el complejo de NO para después de una serie de etapas intermedias producir finalmente N₂ y el quelato regenerado



En estos procesos aunque se aumenta la solubilidad de NO, ésta aún es incompleta y es muy sensible a los cambios de concentración de SO_x y O₂ en la corriente de gases. Para obtener la mayor eficiencia de remoción se requiere de una relación SO₂/NO_x de 2.5 y debe minimizarse la presión parcial de O₂ [73]

Los niveles de remoción obtenidos con estos procesos corresponden aproximadamente a 90% tanto para el NOx como para SOx. Como en el caso anterior estos procesos involucran una gran cantidad de equipos y el sistema reaccionante es de alta complejidad. (Fig 4.14).



Las tecnologías de lavado para la remoción simultánea de NOx/SOx aún están en su etapa de desarrollo y su experiencia operativa a nivel comercial es limitada.

4.3 Aplicación de las técnicas para el control de NOx en Calentadores a Fuego Directo y Calderas.

La discusión anterior sobre las técnicas de modificación a la combustión sólo nos sugieren lineamientos a seguir en el control de NOx en equipos de combustión. Sin embargo, el qué tan difícil resulte este control dependerá del nivel de reducción requerido, la naturaleza del combustible y del diseño y condiciones de operación del equipo.

El reto no es solamente reducir las emisiones de NOx, sino también mantener una correcta operación, estabilidad y frecuencia de mantenimiento del equipo^[13,25]. Es decir, existe un compromiso entre la aplicación de las técnicas para reducir las emisiones de NOx y las condiciones de operación indeseables que resulten de ella, especialmente cuando se trata de su implementación a equipos existentes.

En esta sección se discutirá la experiencia operativa de las técnicas de control en calderas y calentadores a fuego directo.

4.3.1 Calderas.

Las calderas son equipos de transferencia de calor que aprovechando la energía térmica liberada por un combustible generan vapor o agua caliente^[8]. Una caldera está constituida esencialmente por un sistema de quemadores, con los suministros de aire y combustible, una cámara de combustión u hogar y una serie de dispositivos para la recuperación de calor de los gases de combustión como son el precalentador de aire, economizador y sobrecalentador de vapor; además de accesorios como sopladores de hollín y sistemas de control.

Las calderas pueden clasificarse de acuerdo a su uso y tamaño en calderas industriales y calderas para generación de energía eléctrica.

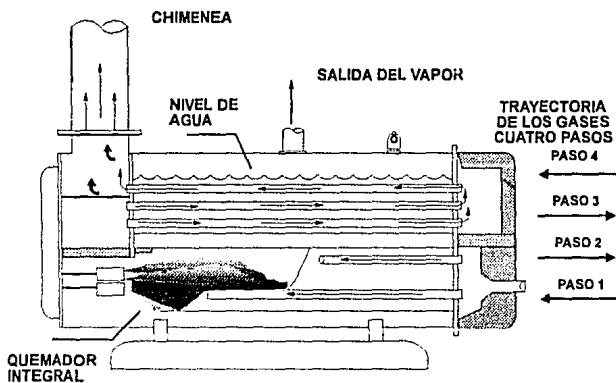
Las calderas industriales, cuya función principal es generar vapor de proceso, se clasifican a su vez en:

- Calderas de tubos de humo.
- Calderas de tubos de agua.

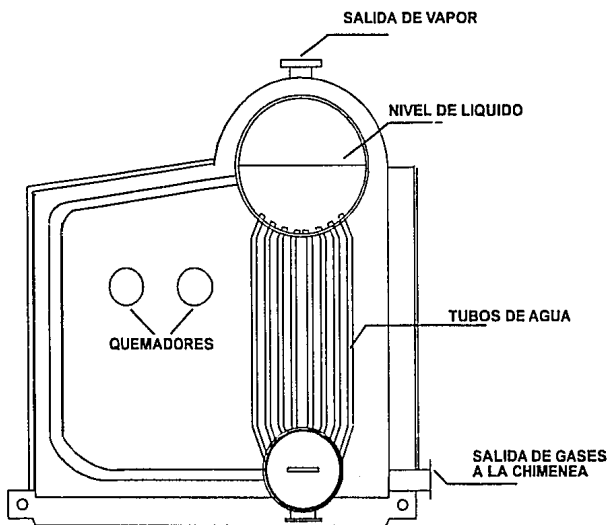
Las calderas de tubos de humo son calderas de tubos rectos, rodeados de agua contenida en un recipiente y a través de cuyo interior pasan los gases de combustión (Fig 4.15). Con objeto de mejorar la transferencia de calor los gases pueden tener una trayectoria de varios pasos a través del equipo. Las calderas de tubos de humo tienen limitaciones en cuanto a su tamaño y en la adaptabilidad de su diseño. El límite práctico en la capacidad de estos equipos es de 5 Kg/s (40,000 lb/h) de vapor saturado a 1724 kPa (250 psig). Este tipo de calderas se diseñan normalmente para quemar combustibles líquidos y gases, y se encuentran disponibles en unidades ensambladas en taller (calderas paquete).

Las calderas de tubos de agua (Fig 4.16) son calderas dotadas de tubos rectos o curvos en cuyo interior circula agua y por el exterior los gases de combustión. Calderas paquete de tubos de agua se construyen para capacidades hasta de 75.6 kg/s (600,000 lb/h) de vapor, estas calderas paquete se diseñan para presiones desde 862 hasta 6895 kPa (125-1000 psig), con temperaturas de vapor de aproximadamente 783 K (950 °F), quemando combustibles líquidos y gases. Para capacidades mayores las unidades se construyen en campo y sus diseños han sido adaptados de los diseños de calderas para generación de energía eléctrica.

FIG. 4.15 CORTE ESQUEMATICO
DE UNA CALDERA DE TUBOS DE HUMO



**FIG. 4.16 CORTE ESQUEMATICO DE
UNA CALDERA DE TUBOS DE AGUA**



Las calderas de mayor tamaño son utilizadas en las grandes centrales termoeléctricas. El diseño, capacidad, presión y temperatura de vapor de la caldera varían ampliamente con el tipo de combustible y el servicio del equipo. Las capacidades de estos equipos corresponden a cientos de MW, son universalmente de tubos de agua y queman todo tipo de combustibles (sólido, líquido y gas). Estas calderas se caracterizan por el tipo o patrón de quemado: de pared, tangencial, ciclónico o turbo.

Las calderas para generación de energía eléctrica han representado el cuello de botella en el problema de las emisiones de NOx provenientes de fuentes fijas tanto en Estados Unidos como en Japón esto explica el que en estos equipos se desarrollara inicialmente la tecnología para el control de los NOx.[34]

Las emisiones de NOx en las calderas para generación de energía eléctrica varían ampliamente de acuerdo al tipo de combustible, el patrón de quemado, la capacidad y las condiciones de operación del equipo. En la Tabla 4.3 se presentan algunos factores de emisión de NOx reportados para estos equipos.

Las técnicas de reducción de emisiones de NOx de mayor aplicación en calderas para generación de energía eléctrica se resumen en la Tabla 4.4.

Como se observa en esta Tabla 4.4, los logros más significativos en la aplicación de las técnicas de modificación a la combustión para el control de NOx se obtienen en unidades que queman gas debido a que sus emisiones se deben solamente a la formación de NOx térmico.

TABLA 4.3 FACTORES DE EMISIÓN PARA CALDERAS Y CALENTADORES A FUEGO DIRECTO.

Equipo	Capacidad	Tipo combustible	Información Adicional	Emisiones de NO _x ⁽⁵⁾	ppmv (mg/m ³) ⁽⁴⁾	lb/106 BTU (g/GJ) ⁽³⁾	Notas
Calderas de Potencia	> 29 MW >100 MMBTU/h	Gas natural		8800 kg/10 ⁶ m ³	383 (721)	0.551 (237)	(1)
		Gas natural	Quemado Tangencial	4400 kg/10 ⁶ m ³	191 (359)	0.276 (118)	(1)
		Combustóleo		12.6 kg/m ³	538 (1012)	0.708 (304)	(1)
		Combustóleo	Quemado Tangencial	5 kg/m ³	212 (399)	0.281 (120)	(1)
Calderas Industriales	3-29 MW 10-100 MMBTU/h	Gas natural		2240 kg/10 ⁶ m ³	97 (182)	0.140 (60)	(1)
		Combustóleo		6.6 kg/m ³	281 (529)	0.371 (159)	(1)
		Combustóleo	0.5 %N	15 kg/m ³	587 (1316)	0.842 (362)	(1)
Calentadores de Proceso		Gas	Tiro natural	67 gNO ₂ /GJ	108 (203)	0.156 (67)	(2)
		Gas	Tiro mecánico	123 gNO ₂ /GJ	199 (374)	0.286 (123)	(2)
		Combustóleo	Tiro natural	198 gNO ₂ /GJ	350 (659)	0.460 (198)	(2)
		Combustóleo	Tiro mecánico	254 gNO ₂ /GJ	450 (847)	0.591 (254)	(2)

NOTAS:

- (1) AP-42. Condiciones de operación: plena carga.
- (2) Factores de emisión reportados por API. REF.44
- (3) Para Gas natural se utiliza PCI= 52 MJ/kg en el caso de combustóleo PCI=42 MJ/kg.
- (4) Concentraciones referidas a 298 K, 760 mmHg, 5% O₂ en volumen y base seca.
- (5) Emisiones en las unidades reportadas por las referencias.

TABLA 4.4 TECNICAS DE MODIFICACION A LA COMBUSTION APLICABLES A CALDERAS PARA GENERAR ENERGIA ELECTRICA.

Técnica	Efecto principal sobre la formación de NOx	Controla		Principales problemas operativos	Experiencia operativa	Niveles de Reducción %			
		NO term	NO comb			Gas	Liq.	Sol.	
Combustión con bajo exceso de aire	Reduce disponibilidad de O ₂ . Reduce temperatura de flama	✓	✓	Aumento en emisiones de CO, partículas y HC. Inestabilidad en la flama. Aumento en la corrosión del equipo	Técnica operativa común Se implementa sin serios problemas de estabilidad de la flama. Aumenta la eficiencia del equipo.	15-25	10-30	15-30	[1]
Combustión en etapas.	Crea una zona rica en combustible. Reduce la temperatura de flama.	✓	✓	Aumento en las emisiones de humo y partículas. Aumento en los problemas de corrosión. Inestabilidad de la flama.	Es la técnica de modificación a la combustión más efectiva en el control de NOx en calderas de gran tamaño.	40-55	30-35	40	[1]
Recirculación de gases.	Reduce la temperatura de flama	✓	x	Inestabilidad en la flama	El costo de implantación a equipo existente es alto.	60	10-30		[1]
Quemadores de bajo NOx	Aplicación de la combustión en etapas o quemado mediante la aerodinámica del quemador.	✓	✓	Flamas largas Mayor costo de mantenimiento.	Su aplicación ha sido ampliamente probada en estos equipos.	30-40 (aire en etapas.) 45-60 (combustión en etapas).			[2]
Quemado Tangencial	Reducción en la temperatura de flama. Combustión control..	✓	✓		Patrón de quemado que genera menores emisiones				
Combinación técnicas modif . combustión.						50-60	40-45		[2]
Reducción Catalítica Selectiva (SCR)	Reducción química de los NOx presentes en la corriente de gases de combustión.	✓	✓	Altos costos de Inversión y operación. Generación de subproductos, requerimientos de espacio	Altos niveles de reducción	70-95%			[3]

NOTAS:

[1] Porcentajes reportadas por un estudio de campo hecho a calderas para generación de energía eléctrica de quemado frontal, tangencial y horizontal, operando a diferentes cargas. Ref. 34

[2] Niveles de reducción reportados por la Ref. 25

[3] Niveles de reducción reportados por la Ref.73

En el caso de los equipos que queman combustibles líquidos o carbón, la estrategia de control debe de considerar ambos mecanismos de formación de NOx. En este caso técnicas como la recirculación de gases, que sólo tiene efecto sobre la formación de NOx térmico, no son tan eficientes para el control de emisiones. Siendo necesario recurrir a otras técnicas como la reducción en el exceso de aire, quemadores de bajo NOx y la combustión en etapas, que controlan tanto al NOx térmico como del combustible.

Por otra parte, se ha encontrado que una combinación de técnicas de modificación a la combustión reduce en un nivel mayor las emisiones de NO, sin embargo, es conveniente hacer notar que esta reducción es complementaria pero no aditiva.

La pérdida de eficiencia que en realidad es una pérdida económica hacen que la reducción en la temperatura del aire de precalentamiento, inyección de agua o vapor y reducción en la carga no sean técnicas atractivas para el control de NOx en calderas para generación de energía eléctrica.

De acuerdo a los problemas operativos que pueden implicar las técnicas de modificación a la combustión en las calderas, un límite práctico para la aplicación de estas técnicas se basa en tres criterios.

- La concentración de especies producto de una combustión incompleta: CO, hidrocarburos no quemados y partículas.
- Apariencia de la Flama
- Estabilidad de la flama

Cuando se presentan problemas operativos, la implementación se detiene y se reevalúa la situación.

Aunque las técnicas de modificación a la combustión son las más atractivas para el control de NO_x, existen en algunos casos limitaciones para alcanzar el nivel de reducción de emisiones requerido, y es necesario recurrir como alternativa a las técnicas de tratamiento de los gases de combustión; de entre las cuales la más utilizada es la Reducción Catalítica Selectiva (RCS).

La experiencia derivada de la aplicación de las técnicas de modificación a la combustión en calderas para generación de energía eléctrica ha sido utilizada para aplicar estas técnicas en calderas industriales. Sin embargo, existen diferencias en el diseño y operación de las calderas industriales con respecto a las calderas para generación de energía eléctrica que hacen que los resultados obtenidos con la aplicación de las técnicas de modificación a la combustión sean diferentes en ambos casos. La principal diferencia es el tamaño del equipo, las cámaras de combustión de las calderas industriales son pequeñas y cualquier modificación a la combustión que incremente la longitud de la flama está restringida por los problemas de choques de flama, además de que existen limitaciones de espacio para adaptar algunas modificaciones. Adicionalmente se tiene poca flexibilidad de operación en las calderas industriales.

Se ha determinado, a través de estudios en campo^[41], que los principales parámetros de operación y diseño que determinan la formación de NO_x en calderas industriales son: carga del equipo, flux volumétrico de calor, liberación de calor de los quemadores, exceso de aire, temperatura del aire y tipo de combustible, siendo el más importante éste último. En las unidades que queman gas la temperatura del aire de combustión afecta marcadamente las emisiones de NO_x, mientras que en unidades que operan con combustibles líquidos el contenido de nitrógeno en el combustible es el parámetro más importante. Por

otra parte parece no haber una diferencia significativa entre las emisiones de NOx provenientes de calderas de tubos de humo y calderas de tubos de agua de la misma capacidad.[41]

Es importante notar, Tabla 4.3, que las emisiones de NOx provenientes de calderas industriales son significativamente menores a las correspondientes a calderas para generación de energía eléctrica en unidades que queman gas, sin embargo en el caso de unidades que queman líquidos los niveles de emisión son comparables.

Las técnicas de modificación a la combustión que se han aplicado a calderas industriales y los niveles de reducción obtenidos con estas técnicas en unidades que operan con combustibles gases o líquidos se resumen en la Tabla 4.5. Los niveles de reducción más altos se observan en unidades que queman gas. La dificultad en el control de las unidades que queman combustibles líquidos se debe en parte al contenido de nitrógeno en los combustibles, así como a la dificultad de controlar los complicados procesos que definen la atomización y la combustión de combustibles líquidos.

Por otra parte, los esquemas de remoción de NOx de gases de combustión, como los procesos De-NOx y RCS, son frecuentemente innecesarios y sí altamente costosos en calderas industriales.

TABLA 4.5 TECNICAS DE MODIFICACION A LA COMBUSTION APLICABLES A CALDERAS INDUSTRIALES.

Técnica	Efecto principal sobre la formación de NOx	Controla		Principales problemas operativos	Experiencia operativa	Niveles de Reducción %		
		NO term	NO comb			Gas	Líquido	
Combustión con bajo exceso de aire	Reduce disponibilidad de O ₂ . Reduce temperatura de flama	✓	✓	Aumento en emisiones de CO, partículas y HC. Inestabilidad en la flama. Aumento en la corrosión del equipo	La reducción en el exceso de aire a los niveles utilizados en las calderas para generación de energía eléctrica generalmente no es posible.	10-15	15-20	[1]
Combustión en etapas.	Crea una zona rica en combustible. Reduce la temperatura de flama.	✓	✓	Aumento en las emisiones de humo y partículas. Aumento en los problemas de corrosión. Inestabilidad de la flama.	Su aplicación está restringida por el número de quemadores y las limitaciones de espacio para adaptar puertos de aire.	30-40	25-40	[1]
Recirculación de gases.	Reduce la temperatura de flama	✓	x	Inestabilidad en la flama	El costo de implantación a equipo existente es alto.	60-70	10	[1]
Quemadores de bajo NOx	Aplicación de la combustión en etapas o quemado mediante la aerodinámica del quemador.	✓	✓	Flamas más largas que las de quemadores convencionales.	Probablemente la técnica más utilizada para el control de NOx en estos equipos.	45-55	30-40	[1] [2]
Inyección de agua o vapor.	Reducción en la temperatura de flama.	✓	x	Reduce la eficiencia térmica. Problemas de corrosión.	Las pérdidas de eficiencia (1-2%) pueden ser tolerables.	70		[1]

NOTAS:

[1] Los niveles de reducción son aproximados y se tomaron del reporte técnico de COEN. Ref.43

[2] Datos para un quemador de combustible en etapas.

4.3.2 Calentadores a Fuego Directo.

Los calentadores a fuego directo son equipos de transferencia de calor comúnmente usados en las refinerías de petróleo y plantas petroquímicas. Los calentadores a fuego directo sirven generalmente para dos funciones principales:

- Calentar un fluido de proceso.- *Calentadores convencionales.*
- Proporcionar el calor necesario para que se lleve a cabo una reacción química dentro de los tubos del calentador, *Reactores.*

En ambos casos el calor liberado por la combustión del combustible se transfiere al fluido de proceso, que pasa a través del calentador por medio de un serpentín de tubos. Los calentadores a fuego directo, también conocidos como hornos, calentadores de proceso o calentadores a fuego directo de proceso, se requieren cuando el fluido debe calentarse a temperaturas más altas que aquellas que se pueden alcanzar con otro medio de calentamiento.

Servicios comunes de los calentadores convencionales incluyen: precalentadores de carga, rehervidores de columnas de fraccionamiento y calentadores de carga a reactores, incluyendo reformadores catalíticos. Los hornos reactores más comunes son los calentadores de pirólisis y los reformadores. Debido a las altas temperaturas de los hornos reactores, así como a la necesidad de controlar y distribuir el calor en el equipo más cuidadosamente, estos calentadores requieren de diseños muy especializados.

La transferencia de calor al fluido de proceso generalmente se lleva a cabo en dos secciones distintas del calentador: sección de radiación y sección de convección. Estas secciones reciben su nombre de acuerdo al mecanismo predominante mediante el cual se transfiere el calor de las flamas y los gases a alta temperatura a la corriente del fluido de proceso.

Los calentadores a fuego directo se clasifican de acuerdo al arreglo de la sección de radiación como:

- Cilíndricos o Rectangulares.
- Tubos Verticales u Horizontales

La sección de convección consiste generalmente en bancos horizontales de tubos con superficie extendida con el flujo de los gases perpendicular a éstos.

En las Fig.4.17 y 4.18 se presentan los principales tipos de calentadores a fuego directo. Probablemente los calentadores más comunes sean los cilíndricos verticales. En este arreglo los tubos están colocados en un círculo alrededor de los quemadores montados en el piso, de tal manera que la flama es paralela a los tubos de radiación.

Las capacidades de los calentadores cilíndricos llegan hasta 44 MW (150 MMBTU/h)^[13]. Los calentadores rectangulares o tipo caja son también de uso común, principalmente para cargas térmicas altas. Los tubos pueden orientarse horizontal o verticalmente en las paredes o en un plano en el centro de la cámara. Esta última configuración permite una distribución más uniforme del calor y es comúnmente utilizada en hornos reactores.

FIG. 4.17 CALENTADOR A FUEGO DIRECTO CILINDRICO
VISTA DE ELEVACION

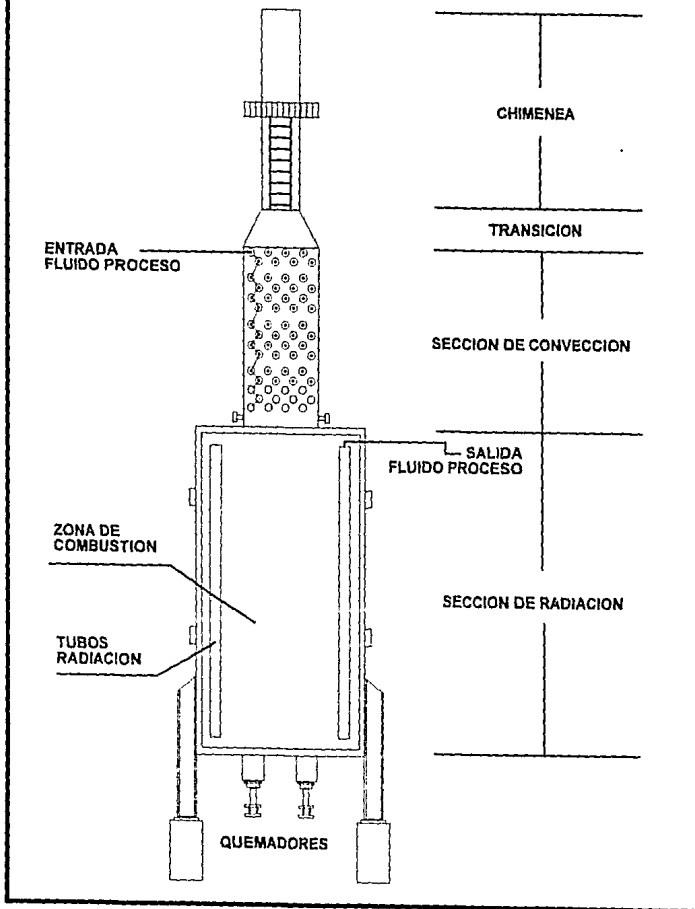
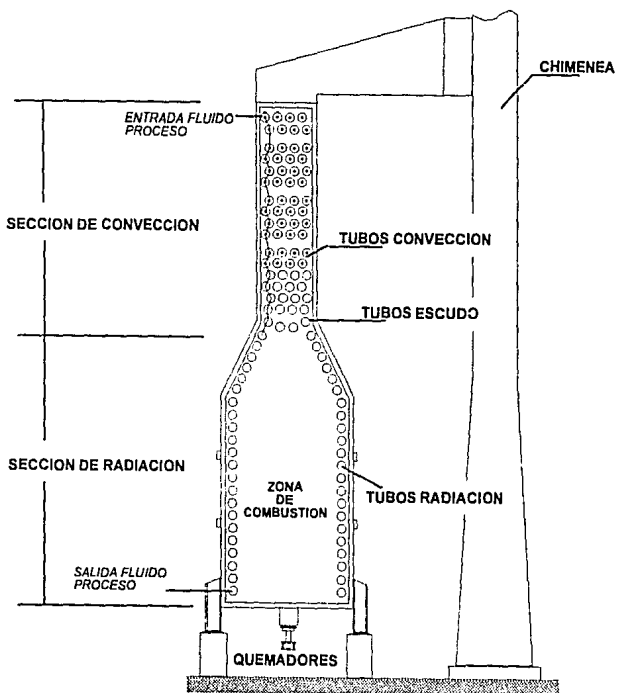


FIG. 4.18 CALENTADOR A FUEGO DIRECTO RECTANGULAR
VISTA DE ELEVACION



Los calentadores de proceso operan con combustibles líquidos o gases. En los calentadores que se localizan en las refinerías de petróleo el combustible que se consume con mayor frecuencia es el gas de refinería, que varía ampliamente en su composición incluyendo metano y otros hidrocarburos ligeros. En la mayoría de los calentadores de proceso los quemadores operan con tiro natural, es decir, la chimenea proporciona el tiro necesario para dirigir el aire a través del quemador.

En el funcionamiento global de un calentador de proceso entran en juego varias variables, incluyendo la transferencia de calor, la coquización del fluido de proceso, la eficiencia, el control, el mantenimiento, las emisiones de contaminantes y los combustibles. Para un funcionamiento satisfactorio del calentador debe existir un compromiso entre todas estas variables, además este objetivo debe cumplirse en un amplio intervalo de condiciones de operación.

La variación en las condiciones de operación de los calentadores de proceso trae como resultado que un amplio intervalo de emisiones de NO_x sean observadas en estos equipos (Tabla 4.3). Varios parámetros de diseño y operación en los calentadores de proceso tienen un impacto importante sobre la formación de NO_x durante la combustión. Estos parámetros incluyen: composición del combustible, temperatura del aire de combustión, exceso de aire y temperatura en la cámara de combustión. Todos estos factores deberán considerarse para alcanzar los niveles de emisión de NO_x deseados y seleccionar la mejor alternativa de control.^[49]

La experiencia obtenida en el control de NOx en calderas para generación de energía eléctrica ha dado la pauta para aplicar las técnicas de modificación a la combustión en calentadores de proceso. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas para el control de NOx en calentadores a fuego directo es más difícil que en el caso de las calderas^[50]. Una de las mayores limitaciones en el control de la combustión en calentadores a fuego directo recae en la operación con tiro natural. Las caídas de presión a través del equipo y los quemadores son muy pequeñas y cualquier ajuste que cree una presión positiva en la cámara puede acarrear graves problemas operativos. Al aplicar la combustión en etapas externa a un calentador de proceso se ha encontrado que las velocidades bajas del aire en la cámara de combustión, debidas a la operación con tiro natural, inhiben el mezclado entre el aire y el combustible lo que produce flamas muy largas y una mala distribución de calor, la coquización del fluido de proceso hace intolerables estas condiciones de operación.^[50]

Pueden lograrse a pesar de estos problemas en el control in-situ de NOx en calentadores a fuego directo, reducciones significativas en las emisiones de NOx con otras modificaciones a la combustión (Tabla 4.6).

Existen numerosas ventajas en el uso de quemadores de bajo NOx en calentadores de proceso entre ellas su simplicidad y bajo costo. La principal desventaja en estos quemadores es que se generan flamas más largas que las de los quemadores convencionales que deben ser controladas para evitar problemas operativos como el choque de las flamas con los tubos, con los daños a la metalurgia y formación de coque que esto conlleva.

TABLA 4.6 TECNICAS DE MODIFICACION A LA COMBUSTION APLICABLES A CALENTADORES A FUEGO DIRECTO.

Técnica	Efecto principal sobre la formación de NOx	Controla		Principales problemas operativos	Experiencia operativa	Niveles de Reducción %		
		NO term	NO comb			Gas	Líquido	
Combustión con bajo exceso de aire	Reduce disponibilidad de O ₂ . Reduce temperatura de flama	✓	✓	Aumento en emisiones de CO, partículas y HC. Inestabilidad en la flama. Aumento en la corrosión del equipo	Se requiere de sistemas de control que aseguren un correcto suministro	10-15		[1]
Recirculación de gases.	Reduce la temperatura de flama	✓	x	Inestabilidad en la flama	Los porcentajes de recirculación prácticos corresponden a 15-25%	50		[1]
Quemadores de bajo NOx	Aplicación de la combustión en etapas o requemado mediante la aerodinámica del quemador.	✓	✓	Flamas mas largas que las de quemadores convencionales.	Probablemente la técnica más utilizada para el control de NOx en estos equipos.	Quemadores de aire en etapas. (20-35%). Quemadores de Comb. etapas. (59-60%)		[1]

NOTAS:

[1] Los niveles de reducción son aproximados y se tomaron de la Ref. 21

Para hacer una correcta selección de quemadores de bajo NOx en diseños nuevos o la sustitución de quemadores en unidades existentes es esencial que el diseñador y el operador(en caso de una unidad existente) trabajen conjuntamente con los fabricantes de quemadores para elegir la opción más eficiente y económica. Las dimensiones de la cámara de combustión, la liberación y la localización de los quemadores, las características de la flama, los patrones de recirculación, las temperaturas en la cámara de combustión, los espaciamientos entre tubos, los requerimientos máximos y mínimos en el flux térmico, el exceso de aire, el tipo de combustible y el uso de precalentamiento de aire son factores que deben considerarse en la selección de quemadores de bajo NOx^[29].

El comentario sobre los procesos de remoción de NOx de los gases de combustión para el control de NOx en calentadores de proceso es similar al hecho sobre las calderas industriales, es decir, frecuentemente es posible alcanzar los niveles de reducción requeridos con los quemadores de NOx, o con otras técnicas de modificación a la combustión, sin tener que recurrir al tratamiento de gases que representa altos costos de inversión.

4.4 Guía para la Selección de Estrategias de Control.

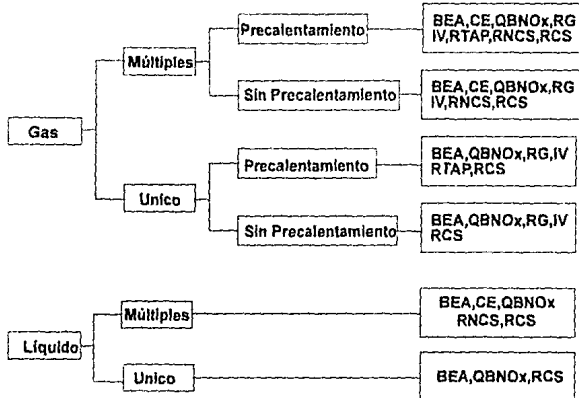
A partir del análisis anterior sobre el estado del arte y aplicación de las técnicas de reducción de emisiones de NO_x, podemos establecer algunas reglas heurísticas para la selección de estrategias de control.

1. Caracterizar las emisiones del equipo y establecer el nivel de reducción requerido.
2. Identificar las alternativas potenciales para el control de NO_x (Fig 4.19) de acuerdo al tipo de equipo, tipo de combustible y condiciones de operación.
3. Seleccionar las alternativas, o combinación de ellas, tomando en cuenta el nivel de reducción e impactos sobre la operación y mantenimiento del equipo. (Tablas 4.4 a 4.6)⁶
4. Realizar un estudio económico comparativo de las alternativas elegidas.
5. Seleccionar una alternativa en base al estudio técnico económico.
6. Implementar la estrategia y evaluar resultados.

⁶Estas Tablas deben de usarse como una guía general. Los niveles de reducción reportados en ellas son datos típicos, sin embargo, el potencial de reducción puede variar de acuerdo a las características particulares de cada equipo.

FIG. 4.19 TECNOLOGIAS PARA EL CONTROL DE NO_x [38]

COMBUSTIBLE	QUEMADORES	TEMPERATURA AIRE DE COMBUSTION	TECNOLOGIAS DE CONTROL APLICABLES
-------------	------------	--------------------------------	-----------------------------------



* NOMENCLATURA:

CE .- Combustión en Etapas

RG .- Recirculación de Gases

IV .- Inyección de Agua o Vapor

BEA .- Combustión con Bajo Exceso de Aire

QBNO_x .- Quemadores de Bajo NO_x

RTAP.- Reducción en la Temperatura del Aire Pre calentado

RNCS.- Reducción No Catalítica Selectiva

RCS.- Reducción Catalítica Selectiva

CAPITULO 5

METODOLOGIA PARA ESTIMAR LA GENERACION DE NOx EN CALENTADORES A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS.

Como se estableció en el capítulo 4 una regla importante para seleccionar una adecuada estrategia en el control de los NOx es saber qué concentración de este contaminante esperamos tener en gases de combustión, antes de intentar diseñar o modificar un equipo para cumplir con los niveles de emisión permisibles establecidos por alguna regulación ambiental.[17,27]

En el caso del diseño de un equipo es necesario contar con algún medio que nos permita estimar las emisiones de NOx tomando en cuenta los distintos casos de operación considerados en el diseño. En el caso de un equipo existente, el primer paso para establecer una estrategia de control es caracterizar el comportamiento del equipo, es decir, cuantificar la generación de NOx bajo distintas condiciones de operación. Las mediciones directas de la concentración de NOx en gases de combustión constituyen el método más seguro para determinar el comportamiento de un equipo, sin embargo las técnicas de monitoreo más confiables en la determinación de sus emisiones, técnicas extractivas como la luminiscencia química, son muy costosas siendo necesario en algunos casos recurrir a algún método predictivo para caracterizar el equipo^[17], o bien, utilizar el método como una base racional para evaluar los datos obtenidos en las mediciones.

Para estimar las emisiones de NOx en equipos de combustión existentes y en diseños nuevos frecuentemente se utilizan factores de emisión, expresados como lbNOx/MMBTU (kgNOx/MW), o bien, lbNOx/MMSCF (kgNOx/m³) de combustible quemado. Sin embargo, el objetivo inicial en el desarrollo de estos factores es

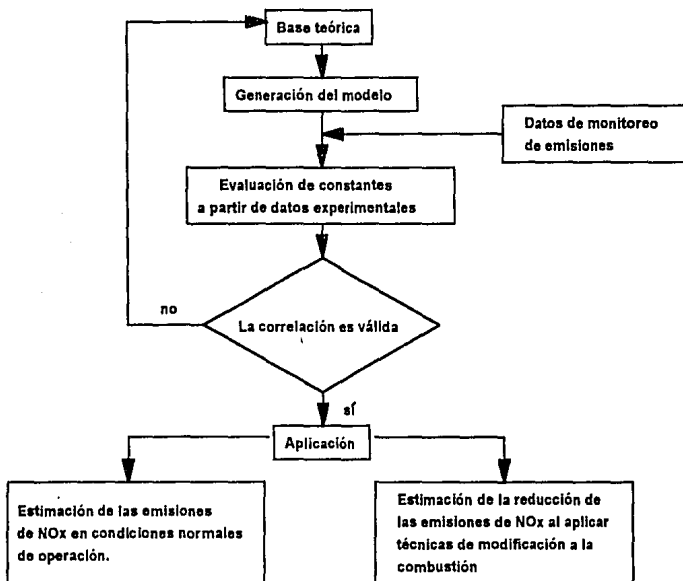
pasado por alto, es decir, estos factores son apropiados para estimar las emisiones globales de NOx provenientes de un conjunto de equipos, a partir de información de consumos de combustibles; pero no pueden utilizarse para estimar las emisiones de un equipo individual^[58]. Por otra parte no existen métodos universalmente aceptados para tomar en cuenta, en estos factores de emisión, el efecto de las técnicas de modificación a la combustión sobre las emisiones de NOx.

Actualmente es difícil predecir las emisiones de NOx en equipos de combustión. Esta dificultad surge debido a que la generación de NOx depende de muchos factores interrelacionados, como se ha establecido en capítulos anteriores, y no existe la información suficiente para modelar todos estos parámetros. A pesar de ello, se han desarrollado una serie de métodos predictivos que van desde la obtención de correlaciones empíricas a partir de datos experimentales obtenidos a nivel laboratorio y planta piloto, que pueden ser de poco valor para evaluar una nueva situación en un equipo de tamaño convencional, hasta complejos modelos matemáticos que sólo han tenido un éxito limitado en la predicción de las emisiones de NOx en equipos a pequeña escala.^[64]

En este capítulo se plantea un procedimiento sistemático para estimar los niveles de emisión de NOx. Este procedimiento consiste básicamente en el desarrollo de correlaciones semiempíricas, es decir, correlaciones basadas en conceptos teóricos de la formación de NOx en el proceso de combustión, que incluyen constantes empíricas evaluadas a partir de datos experimentales obtenidos en equipos convencionales; y la aplicación de estas correlaciones para estimar, tanto las emisiones de NOx en equipos operando en condiciones normales de combustión, como los niveles de reducción de NOx obtenidos al aplicar algunas

técnicas de modificación a la combustión en estos equipos. En la Fig. 5.1 se presenta la estrategia a seguir .

FIG. 5.1 METODOLOGIA PARA ESTIMAR LA GENERACION DE NOx.



Como se puede observar en el diagrama de flujo de la Fig. 5.1 esta metodología constituye una actividad continua, es decir, las correlaciones obtenidas y la validez de su aplicación para estimar la generación de NOx deberán verificarse cuando se disponga de más datos sobre las emisiones de este contaminante.

En el capítulo 3 se desarrollaron modelos cinéticos que nos permitieron en un primer término, comprender de una forma cualitativa las variables fundamentales que controlan la formación de NO_x en el proceso de combustión. Esta base teórica nos servirá ahora para desarrollar las correlaciones que nos permitan estimar las emisiones de NO_x. En el capítulo 3 también se concluyó que los procesos de formación de NO térmico y NO del combustible difieren entre sí y que las variables que los controlan también son diferentes, es por esto que la metodología para estimar las emisiones de NO_x requiere distinguir la contribución de estos dos mecanismos a las emisiones totales.

5.1 Desarrollo del modelo para estimar la generación de NO_x térmico.

Nuestro punto de partida será la ecuación cinética obtenida a partir del mecanismo de Zeldovich.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1.2 \cdot 10^{14} T^{-1/2} \exp\left(\frac{-69160}{T}\right) [\text{O}_2]_e^{1/2} [\text{N}_2]_e \quad (1)$$

Esta ecuación puede integrarse considerando temperatura constante y servirnos directamente para estimar la generación de NO_x¹, sin embargo se ha encontrado que esta ecuación es sólo aproximadamente correcta, pero puede conducirnos a una correlación útil si las desviaciones de la teoría se tratan empíricamente. Kunz et. al proponen el siguiente desarrollo.^[58]

¹Como se comentó en el capítulo 3, las emisiones de NO_x en los equipos en estudio corresponden aproximadamente al 95% de NO y el 5% de NO₂. El NO₂ se forma por oxidación del NO que se genera previamente en el proceso. En base a esto se considera que la formación de NO_x está representada por la cinética de formación de NO.

Podemos expresar la Ec. 1 en una forma más general como

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \cdot [\text{N}_2]^m \cdot [\text{O}_2]^n \quad (2)$$

Integrando esta ecuación considerando temperatura constante

$$[\text{NO}_x] = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \cdot [\text{N}_2]^m \cdot [\text{O}_2]^n \cdot \tau \quad (3)$$

Donde τ es el tiempo de residencia de los gases de combustión a la temperatura T. Esta ecuación puede representar a un sistema real de combustión si consideramos que éste opera como un reactor ideal de flujo tapón a temperatura de reacción constante T seguida de un enfriamiento a una temperatura T_2 a la cual la formación de NO no es significativa.

Obteniendo el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación tenemos.

$$\ln [\text{NO}_x] = \ln k_0 - \frac{EA}{RT} + m \ln [\text{N}_2] + n \ln [\text{O}_2] + \ln \tau \quad (4)$$

En esta expresión podemos identificar fácilmente las variables que controlan la formación de NOx térmico en el proceso de combustión.

Se ha observado que la concentración de N_2 , al ser prácticamente constante para cualquier relación típica entre el aire y el combustible, no tiene un efecto significativo sobre la formación de NOx. De esta manera la ecuación se reduce a:

$$\text{NO}_x \text{ térmico} = \exp\left[A - \frac{B}{T} + C \ln \text{O}_2 + D \ln \tau\right] \quad (5)$$

En el cálculo de la formación de NO_x se considera adecuado utilizar T como la temperatura de flama adiabática, que es la temperatura que se alcanzaría si la reacción de combustión se llevara a cabo adiabáticamente, pues se ha demostrado que esta temperatura frecuentemente coincide con la temperatura pico alcanzada en la flama; además la temperatura de flama adiabática puede calcularse objetivamente a través de principios termodinámicos.

El tiempo de residencia a la temperatura a la que se evalúa la ecuación no puede ser medido directamente y varía considerablemente con las condiciones de operación. Por lo que es conveniente considerar el efecto del tiempo de residencia sobre la formación de los NO_x a través de otros parámetros como pueden ser el tipo de quemador, características de la flama, número de quemadores, flux térmico, porcentaje de carga, tamaño de la cámara u otros. Es decir una variable X relacionada con el equipo, de tal manera que la Ec.5 podemos expresarla como

$$\text{NO}_x \text{ térmico} = \exp \left[A - \frac{B}{T} + C \ln O_2 + D \ln X \right] \quad (6)$$

Se puede considerar que X es constante para un equipo en particular y condiciones de operación constantes. Kunz et al. concluyen en su desarrollo que no cuentan con la información suficiente para definir exactamente al parámetro X y correlacionarlo, reduciendo la Ec. 6 a

$$\text{NO}_x \text{ térmico} = \exp \left[A - \frac{B}{T} + C \ln O_2 \right] \quad (7)$$

La desviación encontrada del modelo con respecto a los datos experimentales obtenidos por Kunz et. al en hornos reformadores la atribuye a la incapacidad de tomar en cuenta el tercer parámetro de correlación. Sin embargo, concluyen que el modelo aunque conservador sigue teniendo gran valor para efectos de estimación.

Por otra parte se ha encontrado una mejor correlación de los datos experimentales utilizando la primera potencia de la concentración de oxígeno, en lugar de la raíz cuadrada predicha por el mecanismo de Zeldovich, de tal manera que el modelo queda.

$$\text{NO}_x \text{ térmico} = \exp \left[A - \frac{B}{T} + \ln O_2 \right] \quad (8)$$

Esta función puede transformarse a la ecuación de una línea recta

$$\ln \left(\frac{\text{NO}}{O_2} \right) = A - \frac{B}{T} \quad (9)$$

Se ha encontrado en numerosos experimentos^[58] que al graficar el $\ln(\text{NOx}/O_2)$ vs $1/T$ se obtienen líneas rectas de pendiente negativa. En estas rectas los valores de la ordenada al origen varían de acuerdo al sistema de combustión estudiado, debido a los distintos tiempos de residencia a la temperatura pico en cada sistema, mientras que la pendiente, que debería permanecer constante y corresponder al valor de la relación EA/R (Ec. 4), varía posiblemente como consecuencia de aproximar a la temperatura de flama como la temperatura actual del sistema.

Para ejemplificar la aplicación del siguiente paso en la metodología, que es evaluar las constantes del modelo propuesto, se tomaron datos obtenidos en un estudio en campo en calderas industriales^[41,42]. En el reporte del estudio en campo realizado por Cato et. al en 1974 en los Estados Unidos, se presentan los resultados obtenidos del monitoreo de emisiones de 47 calderas de capacidades de 2.8 a 142.3 MW (9.7-485.8 MMBTU/h) operando con gas natural, combustóleo y carbón.

El objetivo de este estudio era determinar la efectividad de la aplicación de técnicas de modificación a la combustión para controlar las emisiones de NOx en calderas industriales. Adicionalmente al análisis de las emisiones de NOx se midieron otros productos de la combustión como son partículas, SOx, hidrocarburos no quemados, CO, CO₂ y O₂. Estas mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones normales de operación de los equipos y aplicando técnicas de modificación a la combustión para el control de NOx como son reducción en el exceso de aire y recirculación de gases.

El monitoreo de emisiones se llevo a cabo mediante un protocolo establecido^[41,42], mientras que la técnica empleada en la medición de los NOx fue la de luminiscencia química, en la Tabla 5.1 se presentan las especificaciones del equipo utilizado para medir los NOx.

**TABLA 5.1 ESPECIFICACIONES DEL INSTRUMENTO DE MONITOREO.
EMISIONES DE NOx. ^[41,42]**

Técnica de monitoreo	Luminiscencia Química
Presición	1% de la escala total
Estabilidad del span	±1% de la escala total en 24 h
Estabilidad del cero	±1 ppm en 24 h
Respuesta	90% de la escala total en 1 seg.
Sensibilidad	0.5 ppm

Para evaluar las constantes del modelo propuesto para la formación de NOx térmico, de los datos obtenidos en el estudio en campo se tomaron aquellos correspondientes a pruebas en las que se evaluó el efecto del exceso de aire (O_2) sobre la formación de NOx, tanto en calderas de tubos de agua como en calderas de tubos de humo operando aproximadamente al 80 % de su capacidad, bajo condiciones normales de operación y quemando gas natural.

En la Tabla 5.2 se presentan algunas características importantes de los equipos involucrados en estas pruebas, mientras que en la Tabla 5.3 se resumen los resultados de las mismas.

Con el propósito de ser congruentes con las unidades y condiciones de referencia bajo las que se expresan los límites máximos permisibles de emisión de NOx en las Normas Oficiales Mexicanas NOM-PA-CCAT-019-ECOL/93(NE) y NOM-085-ECOL/1994, en este trabajo expresaremos las concentraciones de NOx en gases de combustión en ppm en volumen referidas a 298K, 101.35 kPa (760 mmHg), 5% O_2 en volumen y base seca. De acuerdo a esto, fue necesario convertir los datos originales, expresados como ppm en volumen, base seca y 3% de O_2 , a las nuevas condiciones de referencia.

TABLA 5.2

Equipo	No. Prueba	Capacidad MW (MMBTU/h)	Tipo	Quemadores		Precal aire
				Tipo	Num.	
1	4	7.11 (24.27)	Tubos agua	Anillo	1	No
2	5	8.25 (28.17)	Tubos agua	Anillo	1	No
3	13	16.78 (57.29)	Tubos agua	Anillo	6	No
4	14	17.07 (58.28)	Tubos agua	Anillo	2	No
5	15	17.07 (58.28)	Tubos agua	Anillo	4	Si
6	24	45.53 (155.45)	Tubos agua	Anillo	1	Si
7	67	9.39 (32.06)	Tubos agua	Anillo	1	Si
8	69	18.5 (63.17)	Tubos agua	Anillo	6	No
9	77	92.48 (315.77)	Tubos agua	Anillo	8	Si
10	113	42.68 (145.73)	Tubos agua	Anillo	2	Si
11	180	12.80 (43.70)	Tubos agua	Anillo	1	Si
12	37	2.84 (9.70)	Tubos Humo	Anillo	1	No
13	38	5.69 (19.42)	Tubos humo	Anillo	1	No
14	39	3.13 (10.68)	Tubos humo	Anillo	1	No
15	40	1.99 (6.79)	Tubos humo	Anillo	1	No
16	41	2.84 (9.70)	Tubos humo	Anillo	1	No
17	47	3.70 (12.63)	Tubos humo	Anillo	1	No
18	49	5.69 (19.42)	Tubos humo	Anillo	1	No

TABLA 5.3

CALDERAS TUBOS DE AGUA						
Equipo	Capacidad MW	No. Prueba	%carga	Conc O ₂ % base seca	T aire K	NOx ppm 3% O ₂
1	7.11	4-1	80.00	2.9	298.00	72
		4-2	92.00	2.15	298.00	65
2	8.25	5-1	75.86	3.4	298.00	70
		5-2	75.86	4	298.00	75
		5-3	75.86	2.7	298.00	74
3	16.78	13-4	81.36	3	298.00	116
		13-3	81.36	3.95	298.00	122
4	17.07	14-1	80.00	5.2	298.00	104
		14-6	101.67	3.7	298.00	115
		14-4	81.67	2.4	298.00	110
5	17.07	15-1	76.67	2.6	477.59	242
		15-6	98.33	1.95	477.59	245
		15-3	75.00	1.4	477.59	158
6	45.53	24-3	85.00	3.8	434.26	374
		24-2	93.75	3.45	434.26	404
		24-7	84.38	2.6	434.26	370
7	9.39	67-6	72.73	4.5	449.82	90
		67-2	90.91	3.8	449.82	83
		67-7	72.73	2.7	449.82	81
8	18.5	69-1	81.54	3.8	298.00	98
		69-3	81.54	3	298.00	86
9	92.48	77-11	81.25	4.5	610.93	320
		77-10	93.75	3.9	610.93	333
		77-13	81.25	3.5	610.93	278
10	42.68	113-2	80.00	5.3	466.48	154
		114-4	79.33	3.2	466.48	160
11	12.8	180-2	88.89	1.9	449.82	220
		181-2	88.89	3.15	449.82	233
		181-4	88.89	1.35	449.82	182

TABLA 5.3 (cont.)

CALDERAS DE TUBOS DE HUMO						
Equipo	Capacidad MW	No. Prueba	%carga	Conc. O ₂ % base seca	T aire K	NOx ppm 3%O ₂
12	2.84	37-8	80.00	5.1	298	55
		37-4	100.00	3.7	298	53
		37-6	80.00	1.9	298	38
13	5.69	38-2	70.00	6.8	298	107
		38-1	90.00	6.9	298	99
		38-8	70.00	0.7	298	75
14	3.13	39-1	94.55	3.6	298	87
		39-4	94.55	3.9	298	88
15	1.99	40-1	87.14	5.0	298	71
		40-2	87.14	7.2	298	67
16	2.84	41-6	70.00	8.0	298	91
		41-1	70.00	7.0	298	90
		41-10	50.00	3.6	298	84
17	3.70	47-1	95.38	4.1	298	57
		47-7	95.38	3.1	298	58
18	5.69	49-3	62.50	3.3	298	67
		49-6	62.50	4.2	298	80

En la Tabla 5.3 se observa que los valores experimentales de las emisiones de NOx en las calderas de tubos de humo corresponden a un intervalo de 38-107 ppm 3% O₂ (28-95 ppm 5%O₂). En el caso de las calderas de tubos de agua, aquellas que no contaban con un sistema de precalentamiento de aire, de capacidades entre 7-17 MW (24.3-58.3 MMBTU/h), presentaron concentraciones de NOx en gases de combustión entre 70-122 ppm 3%O₂ (62-108 ppm 5%O₂); asimismo para las calderas con sistema de precalentamiento de aire, de capacidades mayores a las anteriores 12.8- 92.5 MW (43.7- 315.77 MMBTU/h), el intervalo de emisiones corresponde a 160-375 ppm 3%O₂ (142-332 ppm 5%O₂).

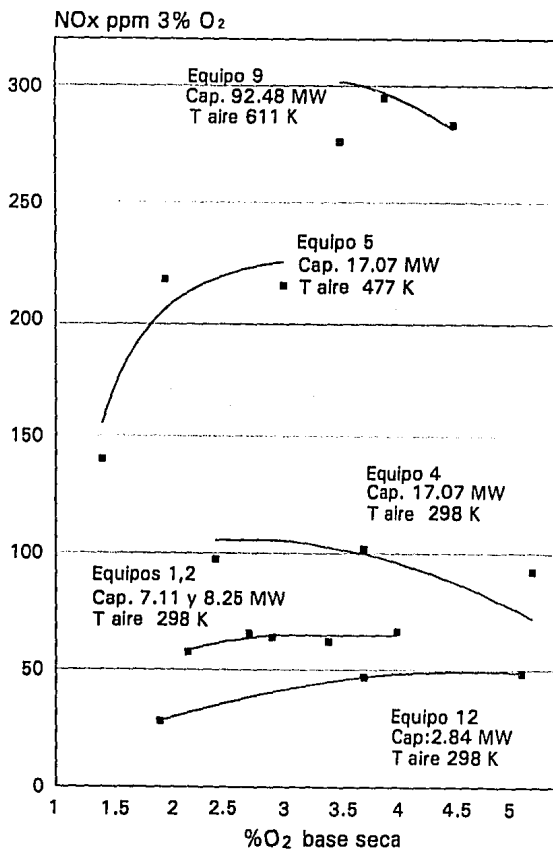
En la Fig 5.2 se grafica la variación en las emisiones de NO_x con respecto al exceso de O₂ para algunas de las pruebas seleccionadas². En esta figura podemos observar que los datos siguen el comportamiento observado en este tipo de curvas, es decir, las emisiones de NO_x aumentan al aumentar el exceso de aire hasta alcanzar un máximo, y después disminuyen. Este comportamiento se debe a los efectos opuestos de la temperatura de flama y el exceso de aire, como se comentó en el capítulo 3. En esta gráfica también observamos que la formación de NO_x se ve afectada por factores como el tipo y tamaño de la caldera, así como por la temperatura del aire de combustión. Cabe señalar que la dependencia de la formación de NO_x con el exceso de O₂ es más significativa para el caso de las pruebas con precalentamiento del aire.

Por otra parte necesitamos conocer la temperatura de flama correspondiente a cada uno de los datos de la Tabla 5.2 para evaluar las constantes del modelo para la formación de NO_x térmico. La temperatura de flama es una función del poder calorífico del combustible, de los productos de la combustión generados y de las condiciones de entrada del combustible y el aire.

Para el cálculo de la temperatura de flama se utilizó un programa de cómputo que realiza cálculos de combustión. Este programa se desarrollo como parte del presente trabajo, y nos será también de utilidad en otras etapas de la metodología. El objetivo y alcance de este programa se presenta en el anexo 1.

²No es posible graficar todas las pruebas ya que en algunos casos sólo se cuenta con dos puntos, los que son insuficientes para trazar una tendencia.

**FIG. 5.2 NO_x vs %O₂
CALDERAS INDUSTRIALES**



La información considerada para el cálculo de la temperatura de flama es la siguiente

a. Combustible

Composición y Poder calorífico: Las características de los combustibles empleados en las pruebas se resumen en la Tabla 5.4

Temperatura 298 K (25°C)

b. Comburente: Aire

Temperatura: La temperatura del aire de combustión para cada una de las pruebas se presenta en la Tabla 5.3

c. Condiciones climatológicas:

Temperatura ambiente	298 K	25°C
Presión atmosférica	101.35 kPa	1 atm
Humedad relativa	60%	

De esta manera tenemos la información necesaria para evaluar las constantes del modelo propuesto (Tabla 5.5):

$$\ln\left(\frac{\text{NO}}{\text{O}_2}\right) = A - \frac{B}{T}$$

TABLA 5.4 CARACTERISTICAS DE LOS COMBUSTIBLES EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS EN CALDERAS.

Equipo	COMPOSICION %MOL										PCI	PCS	PM
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O			
1,2,3,4, 8,9,14, 15,18	85.8	13.2	-	-	-	-	0.9	-	0.1	-	37.02 (9193.61)	40.98 (1099.85)	18.15
5,6,7	74.0	20.6	-	-	-	-	-	0.3	4.6	-	37.48 (1006)	41.41 (1111.6)	19.44
10	23.6	69.7	-	-	-	-	2.5	-	1.3	-	50 (1342)	55 (1471)	26.2
11,12	88.11	4.33	0.68	0.15	0.04	0.02	0.67	-	5.96	0.04	33.3 (894)	36.92 (990)	17.83
13	96.99	1.98	0.10	0.04	0.01	-	0.60	-	0.28	-	34.19 (917.71)	37.95 (1018.6)	16.55
16	88.9	3.4	-	-	-	-	0.8	0.6	6.3	-	32.16 (863.24)	35.68 (957.81)	17.58
17,19	95.6	-	-	-	-	-	0.5	-	3.9	-	32.38 (869.15)	35.96 (965.32)	16.64
20	84.1	6.7	-	-	-	-	0.8	-	8.4	-	32.52 (872.99)	36.05 (967.71)	18.2

NOTAS:

[1] Condiciones Referidas a 298 K (25°C) y 101.35 kPa (1 atm.)

TABLA 5.5

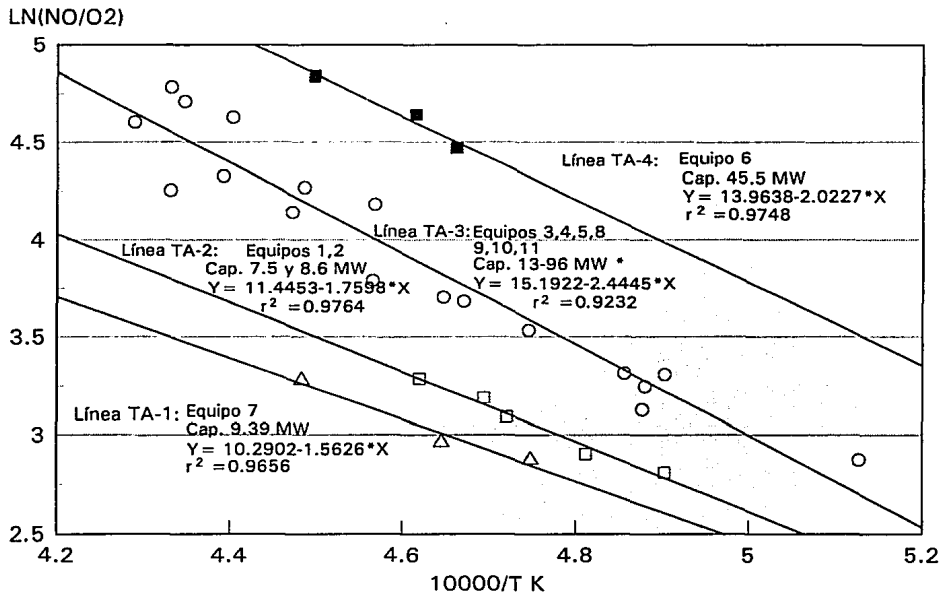
CALDERAS DE TUBOS DE AGUA					
No. Prueba	NOx ppm 5% O ₂	Conc. O ₂ % base seca	T flama K	LN(NOx/O ₂)	10000/TK
4-1	63.78	2.90	2118.63	3.0907	4.7200
4-2	57.58	2.15	2164.70	3.2877	4.6196
5-1	62.01	3.40	2078.15	2.9035	4.8120
5-2	66.44	4.00	2039.42	2.8099	4.9034
5-3	65.55	2.70	2130.53	3.1896	4.6937
13-4	102.75	3.00	2106.88	3.5337	4.7464
13-3	100.07	3.95	2039.42	3.3090	4.9034
14-1	92.12	5.20	1950.25	2.8745	5.1275
14-6	101.87	3.70	2059.01	3.3153	4.8567
14-4	97.44	2.40	2151.94	3.7037	4.6470
15-1	214.36	3.00	2229.40	4.2691	4.4855
15-6	217.02	1.95	2300.05	4.7122	4.3477
15-3	139.96	1.40	2331.19	4.6049	4.2897
24-3	331.29	3.80	2145.05	4.4680	4.6619
24-2	357.86	3.45	2166.74	4.6418	4.6152
24-7	327.75	2.60	2223.44	4.8367	4.4975
67-6	79.72	4.50	2105.85	2.8745	4.7487
67-2	73.52	3.80	2152.57	2.9626	4.6456
67-7	71.75	2.70	2230.69	3.2799	4.4829
69-1	86.81	3.80	2050.31	3.1287	4.8773
69-3	76.18	3.00	2106.88	3.2345	4.7464
77-11	283.46	4.50	2236.11	4.1430	4.4721
77-10	294.97	3.90	2276.83	4.3259	4.3921
77-13	246.25	3.50	2308.72	4.2536	4.3314
113-2	136.41	5.30	2049.00	3.2480	4.8804
114-4	141.73	3.20	2190.42	3.7908	4.5653
180-2	194.88	1.90	2270.85	4.6305	4.4036
181-2	206.39	3.15	2189.06	4.1824	4.5682
181-4	161.22	1.35	2308.29	4.7826	4.3322

TABLA 5.5(cont.)

CALDERAS DE TUBOS DE HUMO					
No. Prueba	NOx ppm 5% O ₂	Conc. O ₂ % base seca	T flama K	LN(NOx/O ₂)	10000/TK
37-8	48.72	5.1	1956.89	2.2568	5.1101
37-4	46.95	3.7	2055.81	2.5407	4.8643
37-6	27.46	1.9	2179.73	2.6709	4.5877
38-2	94.78	6.8	1829.76	2.6346	5.4652
38-1	87.69	6.9	1821.42	2.5423	5.4902
38-8	66.44	0.7	2258.65	4.5529	4.4274
39-1	77.06	3.6	2051.10	3.0637	4.8754
39-4	77.95	3.9	2034.81	2.9951	4.9145
40-1	62.89	5.0	1955.01	2.5320	5.1151
40-2	59.35	7.2	1786.92	2.1093	5.5962
41-6	80.61	8.0	1735.29	2.3102	5.7627
41-1	79.72	7.0	1813.17	2.4326	5.5152
41-10	74.41	3.6	2066.91	3.0286	4.8381
47-1	50.49	4.1	2016.22	2.5108	4.9598
47-7	51.38	3.1	2087.80	2.8078	4.7897
49-8	70.86	4.2	2010.34	2.8257	4.9743

En las Fig. 5.3 y 5.4 se grafican el $\ln(\text{NO}/\text{O}_2)$ vs $10,000/T$ para los datos de la Tabla 5.5. En estas figuras se observa una serie de rectas obtenidas a partir del ajuste al modelo de regresión lineal de los datos. Los resultados de la regresión lineal, que se resumen en la Tabla 5.6, nos indican que existe una adecuada correlación de los datos experimentales con el modelo propuesto.

FIG. 5.3 AJUSTE AL MODELO NO_x TERMICO
CALDERAS DE TUBOS DE AGUA



* intervalo de capacidades

FIG. 5.4 AJUSTE AL MODELO DE NO_x TERMICO
CALDERAS DE TUBOS DE HUMO

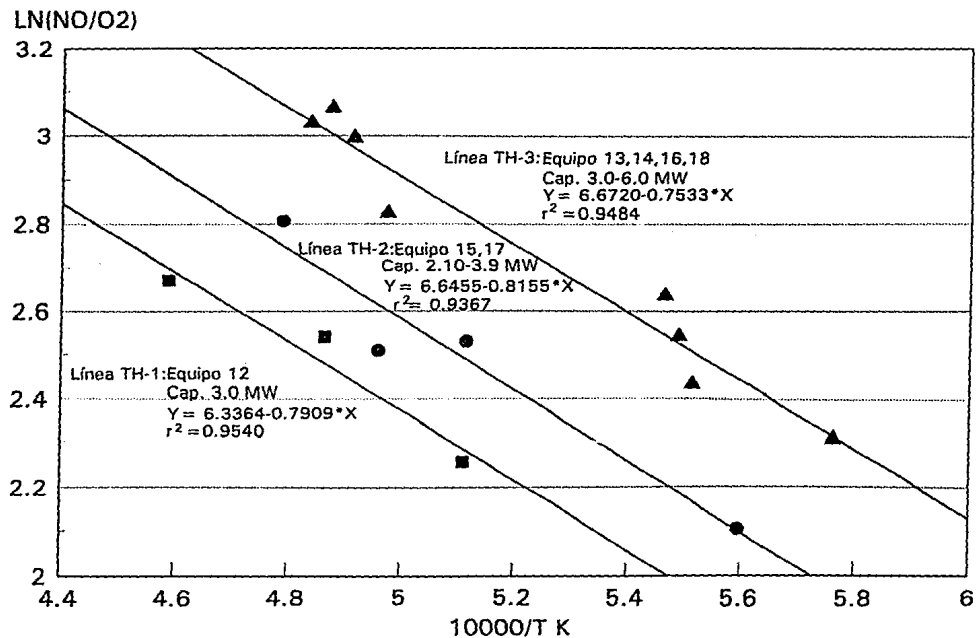


TABLA 5.6 RESULTADOS DEL AJUSTE AL MODELO DE REGRESION.

$$\ln \left(\frac{NO}{O_2} \right) = A - \frac{B}{T}$$

Línea	Equipos	Capacidad	Datos	Parámetros		Adecuación del modelo de regresión ^[1]		
				A	B	Ho:B=0	Nivel de significación F ^[2]	r ²
		MW						
TA-1	6	9.8	3	10.2902	1.5626	Se rechaza	0.1188	0.9656
TA-2	1,2	7.5-8.6	5	11.4453	1.7598	Se rechaza	0.0015	0.9764
TA-3	3,4,7,8,9 10,11,12	13-96	19	15.1922	2.4445	Se rechaza	6.62E-11	0.9232
TA-4	5	47.5	3	13.9638	2.0227	Se rechaza	0.1014	0.9748
TH-1	12	3	3	6.3364	0.7909	Se rechaza	0.1376	0.9540
TH-2	15,17	2.1-3.9	4	6.6455	0.8155	Se rechaza	0.0322	0.9367
TH-3	13,14, 16,18	3-6	8	6.6720	0.7533	Se rechaza	4.37E-05	0.9484

NOTAS:

[1] La significación de la regresión se probó por medio del análisis de varianza de los datos, que permite probar la hipótesis nula Ho:B=0. El dejar de rechazar esta hipótesis equivaldría a concluir que no existe relación lineal entre la combinación de variables.

[2] El nivel de significación reportado corresponde al valor mínimo de α , o probabilidad de acuerdo a la distribución de F, de rechazar una hipótesis nula verdadera.

En la Fig. 5.3 se presenta el ajuste al modelo de NO_x térmico de los datos obtenidos en calderas de tubos de agua. En esta gráfica se observa una tendencia de las rectas a desplazarse hacia arriba del eje de las ordenadas, que se traduce en mayores emisiones de NO_x, al aumentar el tamaño de los equipos. Del análisis de estas rectas de regresión podemos decir que:

Los parámetros obtenidos para las rectas TA-1 y TA-2, que correlacionan equipos de baja capacidad (7.5-9.38 MW), son muy semejantes. Las diferencias en los valores predichos para las emisiones de NO_x con ambas rectas es de aproximadamente 20 ppm.

El segundo grupo de rectas lo forman las líneas TA-3 y TA-4 que corresponden a calderas de mayor capacidad a las anteriores (13-96 MW). Es conveniente observar que estas rectas presentan pendientes más pronunciadas que las precedentes, lo que se traduce en una relación más marcada entre las emisiones de NO_x y concentración de O₂.

La línea TA-3 agrupa al mayor número de calderas de tubos de agua seleccionadas para el análisis (Tabla 5.6) y el intervalo de capacidades de los equipos que correlaciona es amplio (13-96 MW). Con respecto a la línea TA-4, ésta sólo representa el comportamiento de un sólo equipo, de capacidad intermedia entre los equipos estudiados (45.5 MW). Este comportamiento puede deberse a que las condiciones de operación y/o características de diseño de este equipo conduzcan a mayores tiempos de residencia a la temperatura pico, que provocan mayores emisiones de NO_x que el resto de las calderas analizadas.

En la Fig 5.4 se presenta el ajuste al modelo de NOx térmico de los datos obtenidos en calderas de tubos de humo. En este caso, a partir del análisis de regresión de los datos se obtuvieron tres rectas que representan el comportamiento de los equipos. Estas rectas son prácticamente paralelas y las diferentes ordenadas al origen pueden explicarse a través de los distintos tiempos de residencia de los gases de combustión a la temperatura pico, que pudieron presentarse en las distintas pruebas. La diferencia en los valores predichos para las emisiones de NOx con estas rectas es de aproximadamente de 35 ppm.

La conclusión global de este análisis acerca del modelo de NOx térmico, es que aunque existe una buena correlación de éste con los datos experimentales, no se encontró una única recta de regresión, un sólo par de parámetros que nos permita predecir el comportamiento de los equipos analizados. Este hecho es esperado debido a que la muestra sometida a análisis es amplia y heterogénea y para llegar a una correlación única sería necesario incluir en el modelo al factor del equipo X que nos permitiera cuantificar las diferencias encontradas. Sin embargo, para hacer uso de las rectas de regresión obtenidas para estimar la generación de NOx podemos delimitar su campo de aplicación de acuerdo al tipo y capacidad de la caldera.

En la Tabla 5.7 se proponen los campos de aplicación para los parámetros obtenidos. En esta tabla también se reporta el promedio del porcentaje de desviación entre los valores experimentales y los valores obtenidos por correlación³, que nos dan una idea de la exactitud del método. Adicionalmente, en esta tabla se presentan los valores de las constantes para el modelo de NOx térmico obtenidos en el estudio de Kunz et. al.^[58] para hornos reformadores.

TABLA 5.7 CONSTANTES PARA EL USO DEL MODELO PARA LA ESTIMACION DE EMISIONES DE NOx TERMICO. COMBUSTIBLES GASEOSOS.

$$\ln\left(\frac{NO}{O_2}\right) = A - \frac{B}{T}$$

Tipo de equipo	Intervalo Capacidades. MW (MMBTU/h)	Constantes		Error medio%	
		A	B	(1)	(2)
Calderas Tubos Agua	7.5-10 (25.6-34)	11.4453	1.7598	2.74	17.07
Calderas Tubos Agua	13-96 (44.5-327.3)	15.1922	2.4445	16.85	24.50
Calderas Tubos de humo	2-6 (6.83-20.5)	6.6720	0.7533	6.27	37.86
Calentadores a Fuego Directo	-	11.2782	1.7858	21.80	21.80

Notas

(1) Incluye los datos utilizados para obtener las constantes reportadas.

(2) Incluye todos los datos analizados que caen dentro del campo de aplicación de las constantes.

³El error promedio se obtuvo mediante el siguiente algoritmo:

$$\Delta NO_x = \frac{NO_x \text{ exp} - NO_x \text{ calc}}{NO_x \text{ exp}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\Delta NO_x)^2}{n}}$$

$$\text{Error medio} = \sqrt{S} * 100$$

5.2 Desarrollo del modelo para estimar la generación de NOx del combustible.

En el capítulo 3 se llegó a la siguiente ecuación que representa el modelo de Flagan et. al para la formación de NO del combustible.

$$Y = \frac{1}{1 + 2 \cdot k_e(\phi) [RN]_o \cdot \tau} \quad (10)$$

Donde Y es igual a la fracción de nitrógeno del combustible que se convierte a NO. Flagan et. al reportan que este modelo proporciona estimaciones adecuadas de la conversión del nitrógeno del combustible a NO en flamas ricas en combustible y altas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas menores o en condiciones pobres en combustible las conversiones predichas son mayores a las reportadas. Esta desviación del modelo la atribuyen en parte a la influencia del mezclado sobre la cinética.[1]

A partir de este modelo cinético y siguiendo el procedimiento establecido en el inciso anterior, desarrollaremos una correlación semiempírica para estimar la formación del NOx del combustible.

La ecuación 10 puede expresarse como:

$$Y = \frac{1}{1 + \exp(A_0 + \ln k_e(\phi) + \ln [RN]_o + \ln \tau)} \quad (11)$$

En esta ecuación podemos identificar las variables que controlan la formación de NO_x del combustible en el proceso de combustión, es decir la concentración inicial de compuestos de nitrógeno en el combustible, la relación de equivalencia en el sistema y el tiempo de residencia de los gases de combustión en estas condiciones.

En la Ec. 11 k_e es una función de la relación de equivalencia que necesitamos definir en el modelo. Pohl y Dusatko^[64] reportan que la concentración de NO del combustible varía en forma exponencial con la relación estequiométrica (λ)⁴.

$$\text{NO}_x = k \cdot \exp(B \cdot \lambda) = k \cdot \exp\left(\frac{B}{\phi}\right) \quad (12)$$

Por otra parte se comprobó que los valores de k_e reportados por Flagan et al.^[1] siguen un comportamiento exponencial con el inverso de la relación de equivalencia.

$$k_e = 2.68 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-10.5712}{\phi}\right) = \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}} \quad (13)$$

Expresando la Ec. 13 en una forma más general tenemos

$$k_e = A_1 \exp\left(-\frac{B}{\phi}\right) \quad (14)$$

⁴ La relación estequiométrica se define como

$$\lambda = \frac{\text{flujo másico aire} / \text{flujo actual de combustible}}{\text{flujo másico aire} / \text{flujo estequiométrico de combustible}} = \frac{1}{\phi}$$

Sustituyendo la Ec. 14 en la Ec. 11 tenemos

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(A_2 - \frac{B}{\phi} + \ln[RN]_o + \ln \tau\right)} \quad (15)$$

La relación de equivalencia se considera como la relación global del sistema, sin embargo, la estequiometría en la zona de reacción puede ser afectada notablemente por las características de mezclado.

El efecto del contenido de nitrógeno sobre la formación de NOx está representado en el modelo propuesto por el término $[RN]_o$, que correspondería a la concentración de NOx en gases de combustión si todo el nitrógeno del combustible se convirtiera a NO durante el proceso de combustión. Sin embargo, se considera conveniente evaluar este efecto a través del porcentaje de nitrógeno en el combustible, que es una variable más directa. $[RN]_o$ puede expresarse como

$$[RN]_o = 5.32 \cdot 10^5 \%N = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (16)$$

Sustituyendo esta relación en la Ec.15 tenemos:

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(A_3 - \frac{B}{\phi} + \ln \%N + \ln \tau\right)} \quad (17)$$

La rapidez de formación del NOx del combustible es mucho mayor que la rapidez de formación del NOx térmico. El NO del combustible se forma dentro de la flama, en la proximidad del quemador, de tal manera que los tiempos de residencia a considerar en este caso no son los tiempos de residencia de los gases de combustión dentro de la cámara de combustión, sino más bien, los tiempos de residencia de los gases en la flama o de una forma más precisa los tiempos de residencia de los gases en las zonas ricas en combustible de la flama. Nuevamente, no podemos medir directamente estos tiempos de residencia y es necesario recurrir a variables secundarias para cuantificar su efecto. En este caso los tiempos de residencia en las zonas ricas en combustible de la flama están directamente relacionados con las características de mezclado del sistema, y en consecuencia con parámetros de diseño del quemador. Este factor de mezclado lo representaremos en el modelo como la variable S, y se considera constante para un equipo en particular y condiciones de operación constantes.

De esta manera la Ec. 17 queda como.

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(A - \frac{B}{\phi} + \ln \%N + C \ln S\right)} \quad (18)$$

Con respecto a la identificación de la variable S con algún parámetro del quemador, en la bibliografía consultada no se encontró ninguna relación que nos permitiera predecir el efecto de las variables de diseño del quemador sobre la formación de NOx, en la combustión de combustibles líquidos. Resultados experimentales han demostrado que estas variables podrían ser el diseño del atomizador, el fluido de atomización y las condiciones de contacto entre el aire y

el combustible, que están controladas por el giro ("swirl") y las velocidades del aire y el combustible en el quemador^[73,20].

En base a esto es difícil establecer en este momento una relación funcional entre las variables de diseño de quemador y la generación de NOx del combustible. Como una primera aproximación, y en analogía con lo realizado con el factor X en el desarrollo del modelo de NOx térmico, no consideraremos al factor S como parámetro de correlación, reduciéndose la Ec. 18 a:

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(A - \frac{B}{\phi} + \ln \%N\right)} \quad (19)$$

Mientras que en el modelo propuesto están representadas las principales variables que controlan la formación de NOx del combustible en el proceso de combustión, para la evaluación de las constantes de este modelo resulta conveniente analizar por separado el efecto individual de cada una de ellas.

Si consideramos que el contenido de nitrógeno en el combustible permanece constante la Ec. 19 se reduce a:

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(A_N - \frac{B}{\phi}\right)} \quad (20)$$

Donde:

$$A_N = A + \ln \%N \quad (21)$$

La Ec.(18) puede transformarse a la ecuación de una línea recta.

$$\ln\left(\frac{1-Y}{Y}\right) = A_N - \frac{B}{\phi} \quad (22)$$

Si ahora, es la relación de equivalencia la que permanece constante, la Ec. 19 se reduce a:

$$Y = \frac{1}{1 + A_\phi * \%N} \quad (23)$$

Donde:

$$A_\phi = \exp\left(A - \frac{B}{\phi}\right) \quad (25)$$

La Ec. 22 puede también expresarse como la ecuación de una línea recta.

$$\frac{1}{Y} = 1 + A_\phi * \%N \quad (26)$$

Las constantes de la Ec.19, que representa el modelo original, pueden obtenerse fácilmente a través de las Ec.20 a 26. La constante B se obtiene directamente de la Ec. 22 mientras que A corresponde :

$$\text{en la Ec. 21 a} \quad A = A_N - \ln \%N$$

$$\text{en la Ec.25 a} \quad A = \ln A_\phi + \frac{B}{\phi}$$

Para evaluar las constantes del modelo propuesto, nuevamente recurriremos a los datos obtenidos en el estudio en campo de Cato et al. En este caso utilizaremos los datos procedentes de una serie de pruebas realizadas en una caldera de tubos de agua de 4.97 MW de capacidad. Estas pruebas tenían por objetivo investigar el efecto del método de atomización y características de los combustibles sobre la formación de NO_x y partículas; a través del análisis de tres combustibles con contenidos de nitrógeno entre 0.006 y 0.44%, utilizando cañones de atomización asistidos por aire y vapor. Las mediciones obtenidas se resumen en la Tabla 5.8 y Fig. 5.5.

Como se muestra en la Fig. 5.5 las emisiones de NO_x, al variar el exceso de aire, siguen un comportamiento similar al observado anteriormente en las pruebas utilizando gas natural. Se observa también que las emisiones de NO_x varían considerablemente con el contenido de nitrógeno en el combustible. En las pruebas con el combustóleo del No.2 (0.006% N) el intervalo de emisiones corresponde a 63-100 ppm, mientras que con el combustóleo del No. 6 con el mayor contenido de nitrógeno (0.44%N) este intervalo se incrementa hasta 284-384 ppm. Asimismo se observa que la atomización con vapor genera mayores emisiones de NO_x que la atomización con aire, en cerca del 10%, para el caso de los combustóleos del No.6 y el caso contrario para el combustóleo del No.2. Esto puede explicarse a través de la influencia de las características de mezclado del sistema sobre la formación de NO_x térmico y NO_x del combustible.

FIG. 5.5 NO_x vs O₂
 COMBUSTIBLES LIQUIDOS
 CALDERA 4.97 MW

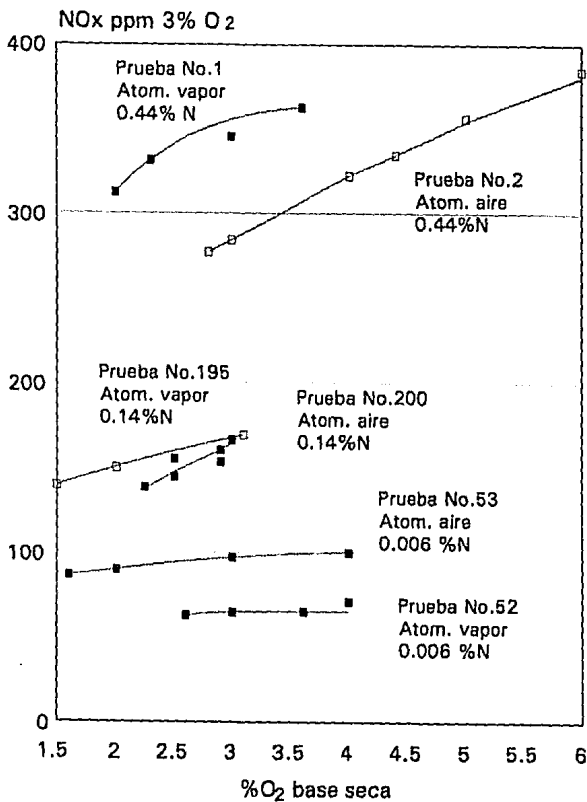


TABLA 5.8

No. prueba	Combustóleo No.	%N	T comb K	Atomización	Conc. O ₂ % b. seca	NOx ppm 3% O ₂
52	2	0.006	298	Vapor	2.60	63.0
					3.00	64.5
					3.60	65.0
					4.00	71.0
53	2	0.006	298	Aire	1.60	86.0
					2.00	89.5
					3.00	97.0
					4.00	100.0
195	6	0.14	386	Vapor	1.50	139.0
					2.00	150.0
					3.10	169.0
200	6	0.14	386	Aire	2.25	138.0
					2.50	140.0
					2.50	145.0
					2.50	155.0
					2.90	153.0
					2.90	160.0
					3.00	166.0
1	6	0.44	386	Vapor	2.00	312.0
					3.00	345.0
					3.60	362.0
					2.30	331.0
2	6	0.44	386	Aire	3.00	284.0
					2.80	277.0
					4.00	322.0
					4.40	334.0
					5.00	356.0
					6.00	384.0

En el caso de la combustión de combustibles líquidos que presentan nitrógeno en su composición química, las emisiones de NO_x son el resultado de la oxidación del nitrógeno atmosférico y de la oxidación del nitrógeno químicamente combinado con el combustible. De acuerdo a esto, para evaluar las constantes del modelo propuesto, a partir de los datos de monitoreo, es necesario inicialmente separar la contribución del NO_x térmico y NO_x del combustible a las emisiones totales.

Para evaluar la contribución del NOx térmico en este análisis, se hicieron las siguientes consideraciones. En las pruebas 52 y 53, en la caldera mencionada, se utilizó un combustible con un contenido de nitrógeno muy bajo 0.006%, si consideramos que todo el nitrógeno del combustible se convierte a NOx, la contribución a las emisiones totales sería de 7 ppm 5% O₂, si restamos este valor constante a las mediciones de las pruebas mencionadas obtendremos la fracción de las emisiones correspondiente al NOx térmico. Ahora bien, si ajustamos estos datos al modelo desarrollado en el inciso anterior, contaremos con un medio para predecir el comportamiento del equipo con respecto al NOx térmico.

Para el cálculo de la temperatura de flama en estas pruebas se utilizaron las composiciones de los combustibles que se presentan en la Tabla 5.9, que corresponden a una composición típica de combustóleos del No.2 y No.6, ya que en el estudio original no se reporta la composición del combustible, información requerida por el programa de cómputo para el cálculo de la temperatura de flama

TABLA 5.9 COMPOSICION TIPICA DE COMBUSTOLEOS (1)

Combustóleo	COMPOSICION %PESO ⁵							PCI	PCS
	C	H	O	N	S	H ₂ O	Cenizas	KJ/Kg (BTU/lb)	
No. 2	85.8	13.2	0.1	0.1	0.4	0	0	43.64 (18,749.4)	46.44 (19,951.2)
No. 5	85.6	11.7	0.4	0.3	2.0	0	0.05	42.33 (18,184.1)	44.91 (19,292.9)
No. 6	85.7	10.5	0.4	0.5	2.8	0	0.08	40.99 (17,610.6)	43.31 (18,605.7)

⁵Las concentraciones de nitrógeno varían con respecto a las del estudio, las concentraciones de la tabla sólo se tomaron en cuenta para el balance de materia y energía de la reacción de combustión, en este caso se considera que los compuestos de nitrógeno sólo generan nitrógeno molecular; al ser el nitrógeno un compuesto minoritario en la composición del combustible es válido hacer esta aproximación.

En la Tabla 5.10 se resumen los datos necesarios para la evaluación de los parámetros del modelo de NOx térmico, pruebas 52 y 53,

TABLA 5.10

No. prueba	NOx med ppm 5% O ₂	NOx comb 100% conv	NOx termico ppm 5% O ₂	T flama K	Conc. O ₂ %	10000/TK	LN(NOx/O ₂)
52	56.07	7.0258	49.0442	2252.16	2.60	4.44	2.9372
52	57.405	7.0258	50.3792	2213.66	3.00	4.52	2.8210
52	57.85	7.0258	50.8242	2176.64	3.60	4.59	2.6474
52	63.19	7.0258	54.3800	2141.03	4	4.67	2.6097
53	76.54	7.0258	69.5142	2325.49	1.60	4.30	3.7715
53	79.655	7.0258	72.6292	2292.23	2.00	4.36	3.5922
53	86.33	7.0258	79.3042	2219.97	3.00	4.50	3.2747
53	89	7.0258	81.9742	2141.03	4.00	4.67	3.0201

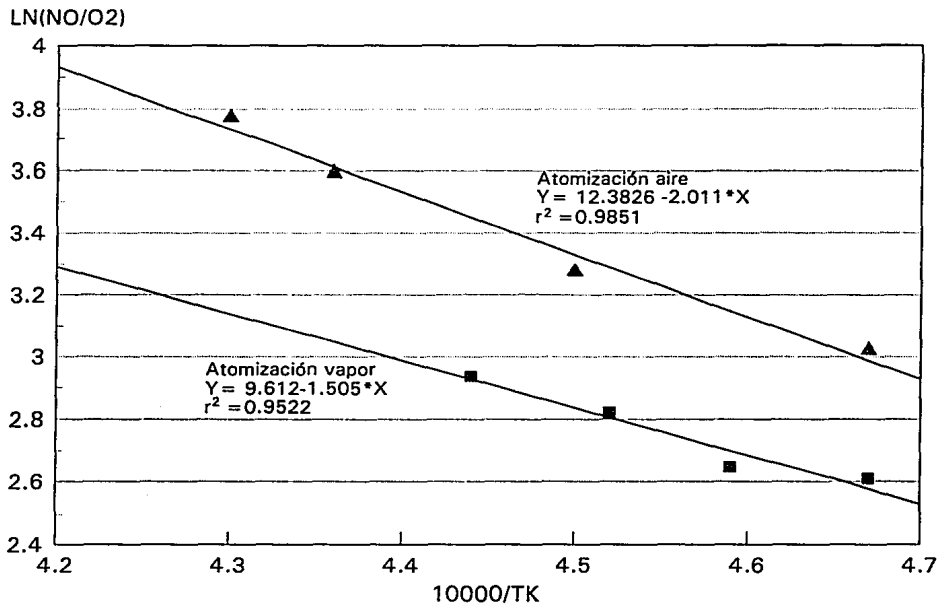
En la Tabla 5.11 y Fig. 5.6 se presentan los resultados obtenidos del ajuste al modelo de regresión lineal de los datos anteriores. En la Fig. 5.6 se observa que los datos obtenidos en las pruebas 52 y 53 se ajustan a rectas independientes. Esto nos indica que en la combustión de combustibles líquidos el medio de atomización, o bien las características de mezclado, afectan la formación de NOx térmico.

TABLA 5.11 AJUSTE AL MODELO NOx TERMICO

$$\ln \left(\frac{\text{NO}}{\text{O}_2} \right) = A - \frac{B}{T}$$

Línea	Datos	Parámetros		Adecuación del modelo de regresión		
		A	B	Ho:B=0	Nivel	r ²
1	4	9.612	1.505	Se rechaza	0.0242	0.9522
2	4	12.3826	2.011	Se rechaza	0.0075	0.9851

FIG. 5.6 AJUSTE AL MODELO DE NO_x TERMICO
CALDERA 4.97 MW



Con las correlaciones obtenidas, tomando en cuenta el método de atomización, pudimos separar la contribución de cada uno de los mecanismos a las emisiones totales de NOx para las pruebas 1,2,195,200 realizadas en la caldera de referencia (Tabla 5.12) y con estos datos se tiene la información necesaria para evaluar las constantes de la Ec.20 (Tabla 5.13).

TABLA 5.12

No. prueba	Conc. O ₂ %	T flama K	NOx ppm 5% O ₂			NOx/NOxm
			térmico	medido	combustible	
1	2.00	2018.44	41.93	277.68	235.75	0.1510
1	3.00	1939.39	49.74	307.05	257.31	0.1620
1	3.60	1896.1	52.11	322.18	270.07	0.1617
1	2.30	1998.07	45.46	294.59	249.13	0.1543
2	3.00	1939.39	80.81	252.76	171.95	0.3197
2	2.80	1958.56	81.54	246.53	164.99	0.3308
2	4.00	1860.52	77.00	286.58	209.58	0.2687
2	4.40	1831.89	74.51	297.26	222.75	0.2506
2	5.00	1777.23	65.63	316.84	251.21	0.2071
2	6.00	1696.33	52.64	341.76	289.12	0.1540
195	1.50	2060.46	35.40	123.71	88.31	0.2861
195	2.00	2018.44	41.93	133.50	91.57	0.3141
195	3.10	1939.39	51.40	150.41	99.01	0.3417
200	2.25	2004.85	78.69	122.82	44.13	0.6407
200	2.50	1991.53	83.01	124.60	41.59	0.6662
200	2.50	1991.53	83.01	129.05	46.04	0.6433
200	2.50	1991.53	83.01	137.95	54.94	0.6018
200	2.90	1965.42	86.82	136.17	49.35	0.6376
200	2.90	1965.42	86.82	142.40	55.58	0.6097
200	3.00	1939.39	80.81	147.74	66.93	0.5470

TABLA 5.13

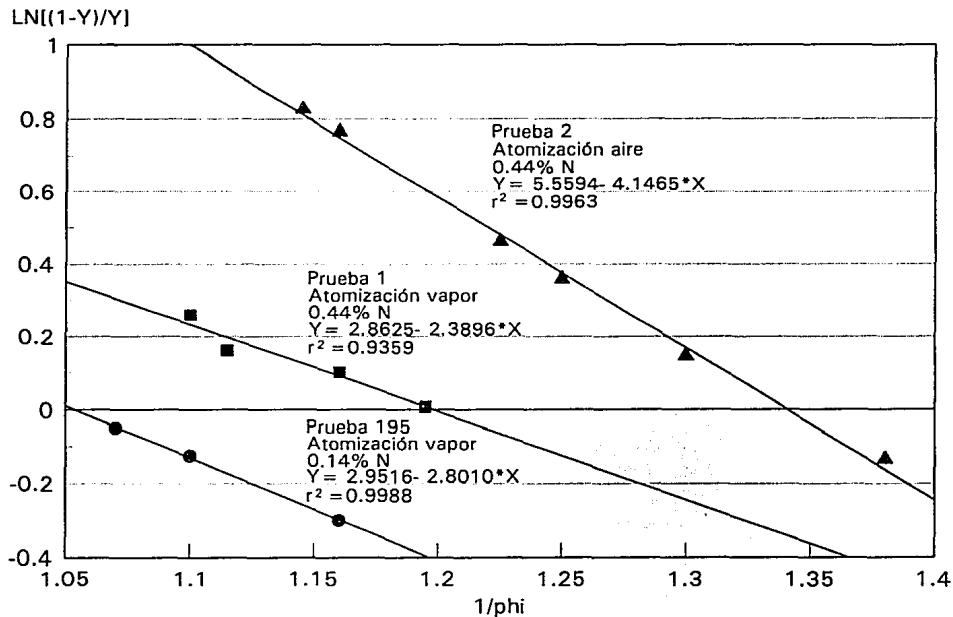
No. prueba	%N comb	%EXC aire	NO comb ppm5%O2	NO comb 100% conv	Y %conv	1/PHI	LN[(1-Y)/Y]
1	0.44	10.0	235.75	541.87	0.4351	1.1000	0.2612
1	0.44	16.0	257.31	541.87	0.4749	1.1600	0.1007
1	0.44	19.5	270.07	541.87	0.4984	1.1950	0.0064
1	0.44	11.5	249.13	541.87	0.4598	1.1150	0.1613
2	0.44	16.0	171.95	541.87	0.3173	1.1600	0.7661
2	0.44	14.5	164.99	541.87	0.3045	1.1450	0.8261
2	0.44	22.5	209.58	541.87	0.3868	1.2250	0.4609
2	0.44	25.0	222.75	541.87	0.4111	1.2500	0.3595
2	0.44	30.0	251.21	541.87	0.4636	1.3000	0.1459
2	0.44	38.0	289.12	541.87	0.5336	1.3800	-0.1344
195	0.14	7.0	88.31	172.41	0.5122	1.0700	-0.0489
195	0.14	10.0	91.57	172.41	0.5311	1.1000	-0.1245
195	0.14	16.0	99.01	172.41	0.5743	1.1600	-0.2993
200	0.14	11.5	44.12	172.41	0.2559	1.1150	1.0672
200	0.14	12.5	41.59	172.41	0.2412	1.1250	1.1461
200	0.14	12.5	46.04	172.41	0.2670	1.1250	1.0098
200	0.14	14.5	49.35	172.41	0.2862	1.1450	0.9138
200	0.14	14.5	55.58	172.41	0.3224	1.1450	0.7430
200	0.14	15.5	66.93	172.41	0.3882	1.1550	0.4548

Como se observa en la Tabla 5.14 y Fig 5.7, se obtiene una buena correlación de los datos correspondientes a tres de las pruebas. Sin embargo, la prueba No.200, que no se grafica, presenta desviaciones considerables con respecto al modelo. Estas desviaciones pueden explicarse por el estrecho intervalo de exceso de O₂ en el que se realizaron las mediciones y las diferencias encontradas en éstas.

TABLA 5.14 AJUSTE AL MODELO $LN\left(\frac{(1-Y)}{Y}\right) = A_N - \frac{B}{\phi}$

Línea	Datos	Parámetros		Adecuación del modelo de regresión		
		A	B	Ho:B=0	Nivel de significación	r ²
P1	4	2.8625	2.3896	Se rechaza	0.0326	0.9359
P2	6	5.5594	4.1465	Se rechaza	5.0612E-06	0.9963
P195	3	2.9516	2.8010	Se rechaza	0.0219	0.9988
P200	7	15.0949	12.5481	Se rechaza	0.0408	0.6004

FIG. 5.7 AJUSTE AL MODELO NO_x DEL COMBUSTIBLE
CALDERA DE 4.97 MW



En la Fig. 5.7 se observa que la recta de regresión correspondiente a la prueba con el combustible de 0.14% de N se localiza por debajo de las rectas correspondientes al combustible de 0.44% de nitrógeno, esto se traduce en mayores niveles de conversión del nitrógeno del combustible a NO para el combustible con menor contenido de nitrógeno.

Por otra parte, las diferencias encontradas en las rectas de regresión correspondientes a las pruebas en las que se empleó el combustible con 0.44% de nitrógeno se explican a través de las diferencias en las condiciones de mezclado entre el aire y el combustible causadas por los dos fluidos de atomización empleados.

El interés principal de este análisis era obtener el valor de la constante B para el modelo de formación del NO_x del combustible (Ec. 19), a partir de la pendiente de estas rectas (Ec.22). Sin embargo, este valor no resultó ser constante y varía con las condiciones de operación especialmente aquellas que afectan las características de mezclado del sistema.

Esta observación se reprodujo en análisis similares al anterior, realizados en otras calderas operando con combustibles líquidos, datos tomados también del estudio de referencia. En estos casos la incertidumbre en la evaluación de las constantes de la Ec. 22 fue mayor, esto debido a que las pruebas en los equipos analizados involucraban el empleo de un sólo combustible, debiéndose encontrar algún medio que nos permitiera evaluar la contribución del NO_x térmico en estas pruebas.

Para ello se utilizaron las relaciones graficadas en la Fig.5.8, obtenidas a partir de datos experimentales reportados por England et. al. [20]⁶. Los puntos que se representan en la Fig. 5.8 corresponden a las relaciones NO_x térmico/NO_x total obtenidas en el análisis de la caldera de 4.97 MW. Como se puede observar en la figura estos valores siguen el comportamiento observado por las curvas generadas a partir del estudio de England et.al. y la máxima desviación con respecto a la curva de 298 K (25 °C) para el aire de combustión, correspondiente a la temperatura de estos experimentos, es de 7%, lo que nos permite validar el uso de las relaciones de la Fig. 5.8 para estimar la contribución de NO_x térmico a las emisiones totales de NO_x en la combustión de combustibles líquidos.

En la Fig. 5.9 y la Tabla 5.15 se presentan los resultados del ajuste al modelo de la Ec. 19 de calderas de tubos de agua de capacidades entre 4.97- 35.57 MW, incluyendo los resultados previos del análisis anterior, operando con combustibles líquidos con contenidos de nitrógeno de 0.14 a 0.52% en peso, y utilizando como fluido de atomización vapor.

⁶En este artículo se presenta una gráfica de emisiones totales de NO_x y NO_x del combustible como función del contenido de nitrógeno. El experimento se llevó a cabo en un horno de tunel de 20 kW (70,000 BTU/h) de capacidad operando con combustibles y carbón; manteniendo constantes las condiciones de combustión: 5% O₂, temperatura del aire 400K (260 °F), presión de atomización 103.42 kPa (15 psig). La contribución del NO_x del combustible a las emisiones totales se determinó sustituyendo el aire de combustión con una mezcla oxidante de 21% O₂, 20% CO₂, 59% Ar.

Las curvas a diferentes temperaturas de la Fig. 5.8 se generaron a partir del ajuste al modelo de NO_x térmico del equipo experimental y considerando despreciable la dependencia del NO_x del combustible con la temperatura.

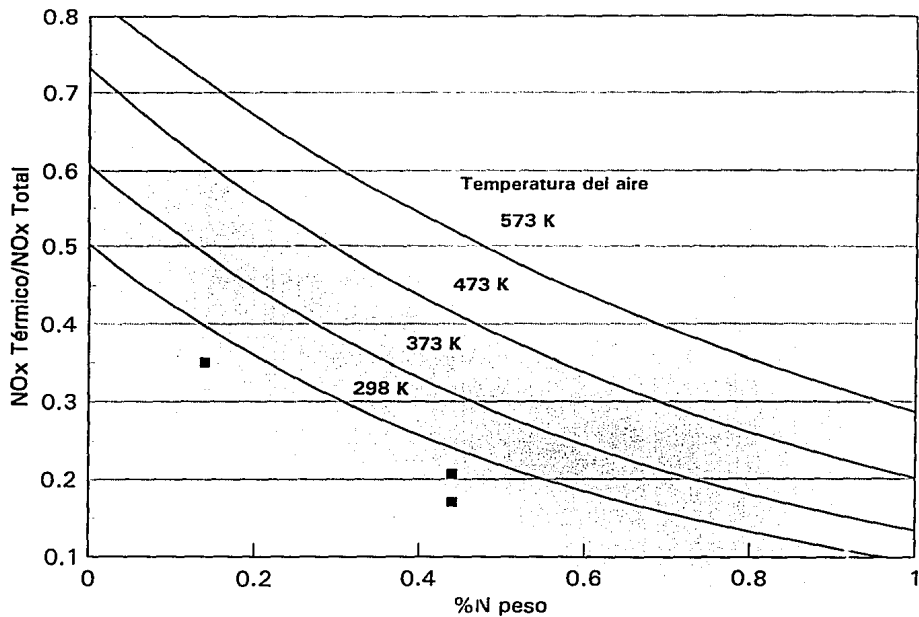
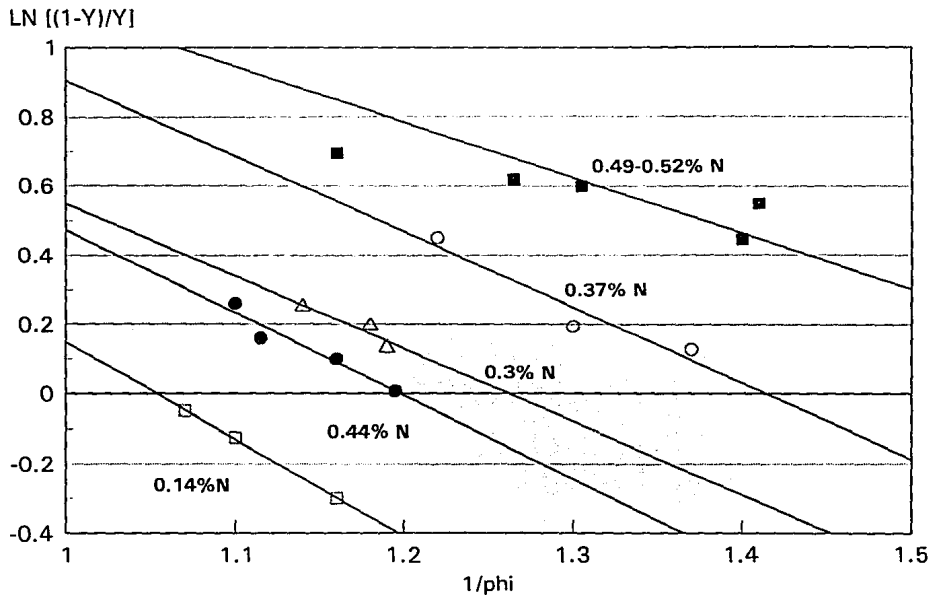
FIG. 5.8 NO_x TÉRMICO/NO_x TOTAL

FIG. 5.9 AJUSTE AL MODELO NO_x COMBUSTIBLE
CALDERAS TUBOS DE AGUA



Atomización con vapor

TABLA 5.15 AJUSTE AL MODELO $\text{LN} \left(\frac{(1-Y)}{Y} \right) = A_N - \frac{B}{\downarrow}$

%N	Capacidad MW	A	B	r ²
0.14	4.97	2.9515	2.8010	0.8721
0.30	25.61	2.6455	2.0963	0.9233
0.37	25.61	3.0885	2.1842	0.9359
0.44	4.97	2.8625	2.0963	0.7820
0.49-0.52	12.8- 35.57	2.7150	1.6084	0.9988

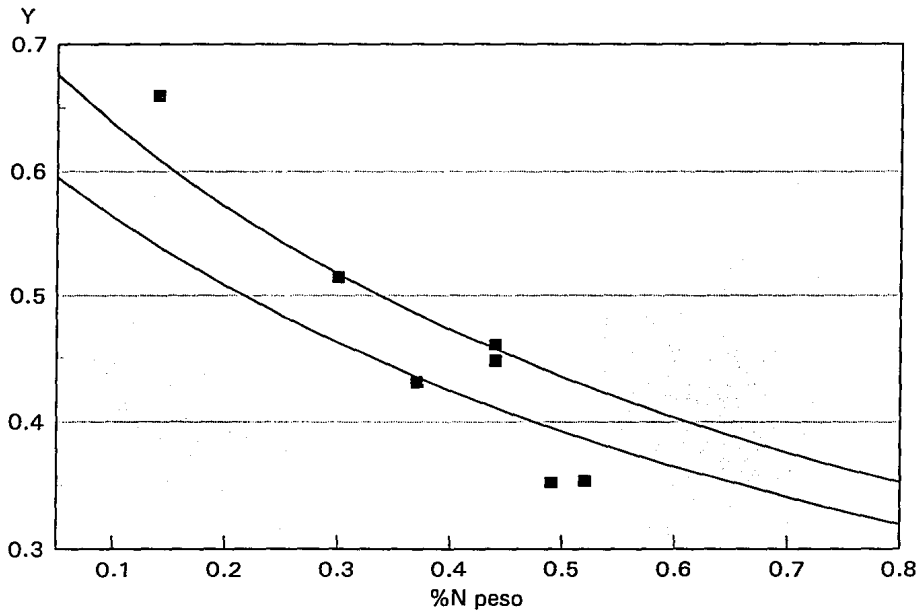
Por otra parte para evaluar el efecto del contenido de nitrógeno sobre la formación del NO_x del combustible (Ec. 26) se utilizaron los datos de la Fig. 5.9 para una relación de equivalencia de 1.3 (5%O₂). Tabla 5.16

TABLA 5.16

%N	Capacidad MW	Y (5% O ₂)
0.14	4.97	0.6596
0.30	25.61	0.5147
0.37	25.61	0.4327
0.44	4.97	0.5548
0.44*	4.97	0.4476
0.49-0.52	12.8- 35.57	0.3452

En la Fig. 5.10 se grafican estos datos junto con dos curvas que delimitan el intervalo de conversión del nitrógeno del combustible a NO_x como función del contenido de nitrógeno en el combustible, reportado por la Ref. 43.

FIG. 5.10 CONVERSION A NO_x DEL
NITROGENO DEL COMBUSTIBLE



Los datos experimentales siguen la tendencia de las curvas graficadas, es decir, la conversión decrece al aumentar el contenido de nitrógeno en el combustible. Sin embargo estos datos no se ajustan a una sola curva, esto puede explicarse por las diferencias en la operación y diseño de los equipos analizados. Debido a la incapacidad del modelo de evaluar estas diferencias y al limitado número de datos experimentales, se propone considerar a las curvas reportadas por la Ref. 43 como representativas del efecto del contenido de nitrógeno en el combustible sobre la conversión de éste a NOx.

En la Fig. 5.11 se presenta el ajuste de estas curvas, y de los datos experimentales, al modelo de la Ec. 26.

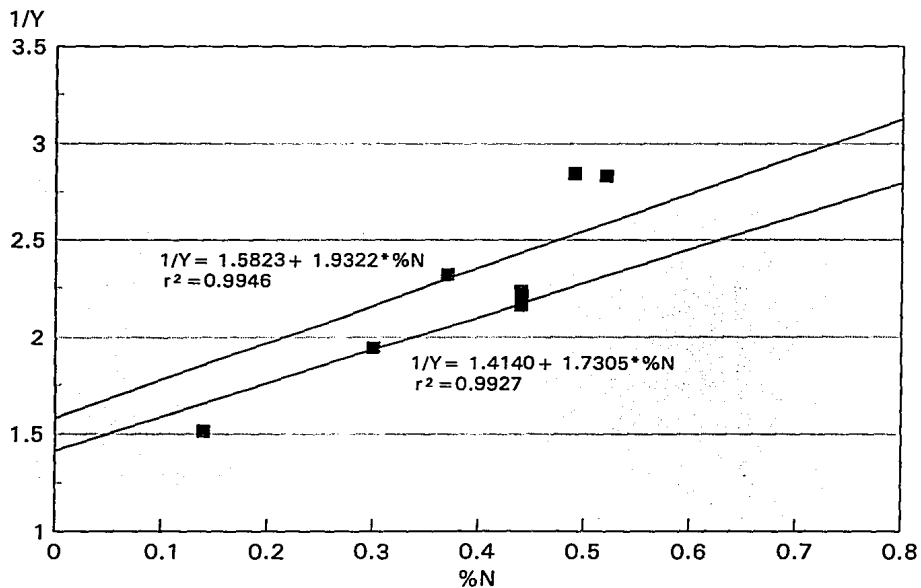
$$\frac{1}{Y} = 1 + A\phi + \%N$$

Los resultados de la regresión lineal de los datos nos indica que existe una buena correlación entre éstos y el modelo propuesto.

Debido a la marcada dependencia que se encontró entre la formación del NOx del combustible y las condiciones de operación no es posible precisar valores universales para las constantes del modelo original para la formación de NOx del combustible (Ec. 19) a partir de los análisis anteriores. En este caso tampoco es posible, como en el caso del NOx térmico, reportar distintos valores para estos parámetros estableciendo algún campo de aplicación para predicciones futuras.

La conclusión a la que podemos llegar en este desarrollo del modelo para la generación del NOx del combustible es que éste es de utilidad para evaluar el comportamiento de datos experimentales, sin embargo, su valor como método de estimación no es tan evidente como en el caso del modelo de NOx térmico.

FIG.5.11 AJUSTE AL MODELO NO_x DEL COMBUSTIBLE
CONVERSION DEL NITROGENO DEL COMBUSTIBLE



Esto se debe a que el modelo propuesto reproduce las mismas deficiencias encontradas en los modelos cinéticos. Es decir, la estimación de la generación de NOx del combustible no podrá ser satisfactoria hasta que pueda acoplarse la química de formación de los NOx con los modelos aerodinámicos de la flama, y este aspecto en el estudio del proceso de formación de los NOx esta aún en una etapa preliminar en su desarrollo.

En la Fig.5.12 se propone la trayectoria a seguir por los estudios sobre la formación de NOx en el proceso de combustión para proporcionar las bases necesarias que nos conduzcan finalmente a un modelo efectivo para estimar las emisiones de NOx del combustible.

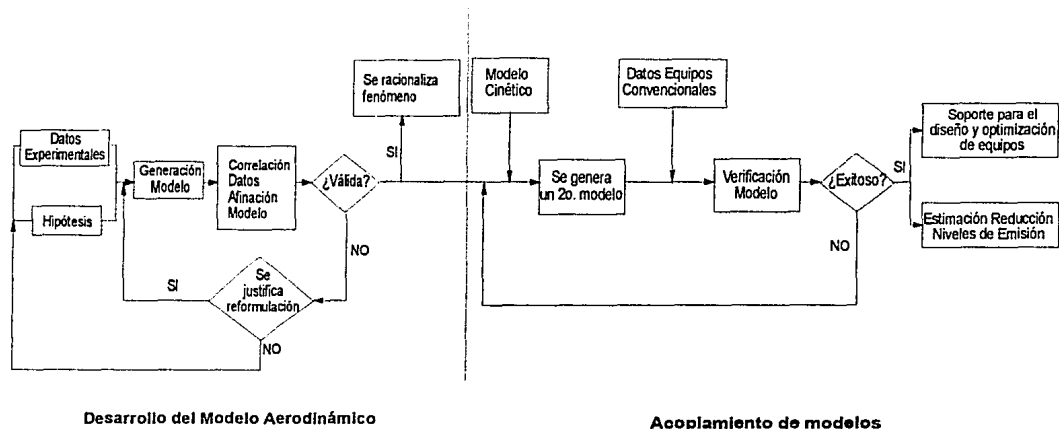
Los resultados obtenidos en este análisis sin embargo son de utilidad para estimar las emisiones de NOx en la combustión de combustibles líquidos con excesos de aire típicos (aprox. 30%), a partir del siguiente procedimiento:

1. En función del contenido de nitrógeno y la temperatura del aire de combustión, obtener la contribución de NOx térmico a las emisiones totales (Fig. 5.8).
2. Obtener, Fig. 5.10, la conversión del nitrógeno del combustible a NOx.
3. Calcular la concentración estimada de NOx del combustible a partir de la siguiente ecuación.

$$\text{NOx comb (ppm 5\% O}_2) = Y * 1190.5 * \%N$$

4. Obtener las emisiones totales de NOx

$$\text{NOx total (ppm 5\% O}_2) = \frac{\text{NOx combustible}}{1 - \text{NOx term} / \text{NOx tot}}$$

FIG. 5.12 DESARROLLO DEL MODELO PARA LA GENERACION DE NO_x DEL COMBUSTIBLE

CAPITULO 6

ESTIMACION DE LA REDUCCION DE LAS EMISIONES DE NO_x AL APLICAR TECNICAS DE MODIFICACION A LA COMBUSTION.

La metodología desarrollada en el capítulo 5 nos permite estimar las emisiones de NO_x bajo condiciones normales de combustión, utilizando la herramienta predictiva desarrollada también podemos estimar los niveles de reducción obtenidos con técnicas de modificación a la combustión para el control de NO_x, fundamentalmente aquellas que se refieren al control de NO_x térmico, y por lo tanto aplicables a aquellos equipos que operan con combustibles gaseosos o líquidos sin nitrógeno en su composición química.

Cabe señalar, que actualmente existe la tendencia a emplear preferentemente combustibles gaseosos en equipos de combustión.

6.1 Reducción en la temperatura del aire, inyección de vapor, recirculación de gases.

Como se estableció en el capítulo 4, modificaciones a la combustión ampliamente utilizadas para el control de NO_x en equipos que operan con combustibles gaseosos o líquidos sin nitrógeno en su composición química, como son la reducción en la temperatura del aire, inyección de vapor o recirculación de gases, reducen la formación de NO_x térmico al reducir la temperatura de flama.

Evaluando el efecto de estas modificaciones al proceso de combustión sobre la temperatura de flama y utilizando el modelo desarrollado para la formación de NO_x térmico, se puede evaluar, a su vez, el efecto de estas técnicas de control sobre las emisiones de NO_x.

En base a lo anterior se obtuvieron las gráficas de las Fig. 6.1 a 6.3 mediante el siguiente procedimiento:

1. Estimar las emisiones base de NO_x aplicando el modelo desarrollado para la formación de NO_x térmico, para la combustión de gas natural con un 20 % de exceso de aire a 298 K, empleando en el modelo cada una de las combinaciones de parámetros empíricos reportados en el capítulo 5 para los distintos tipos de equipo analizados.
2. Evaluar el efecto sobre la temperatura de flama debido a la modificación de alguna de las siguientes variables.:
 - a. Temperatura del aire de combustión
 - b. Cantidad de vapor inyectado (kg H₂O/ kg combustible)
 - c. %Recirculación de gases

Cabe señalar, que el efecto de estas variables sobre la temperatura de flama se evaluó con la ayuda del programa de cómputo ESTINOX desarrollado como parte del presente trabajo (Anexo 1)

3. Con la temperatura obtenida, aplicar nuevamente el modelo y determinar las nuevas emisiones de NO_x.
4. Evaluar el nivel de reducción en las emisiones al inyectar vapor o recircular gases.

$$\text{Nivel de Reducción} = \left(1 - \frac{\text{NOx con recirculación/inyección vapor}}{\text{NOx sin recirculación/inyección vapor}} \right) * 100$$

O bien, evaluar el factor de incremento en las emisiones por el precalentamiento de aire.

$$f \text{ precalentamiento} = \frac{\text{NOx con precalentamiento}}{\text{NOx sin precalentamiento}}$$

FIG. 6.1 EFECTO DE LA INYECCION DE VAPOR
SOBRE LA FORMACION DE NO_x

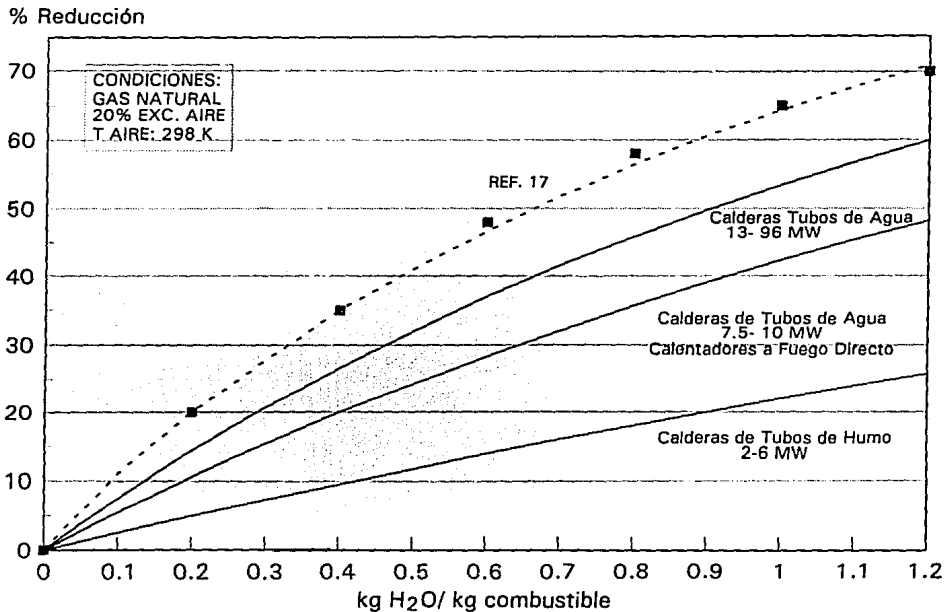


FIG. 6.2 EFECTO DE LA RECIRCULACION DE GASES
SOBRE LA FORMACION DE NO_x

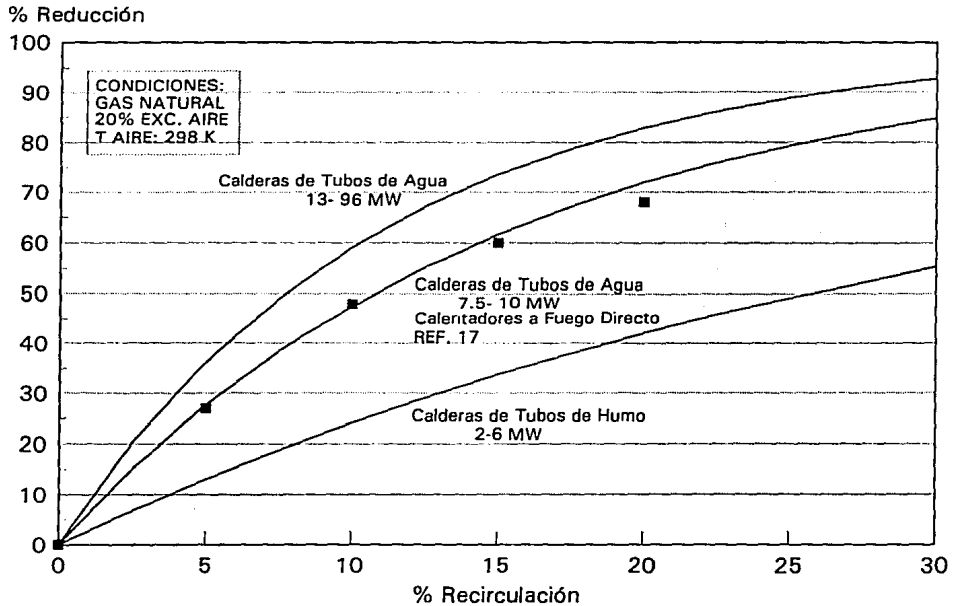
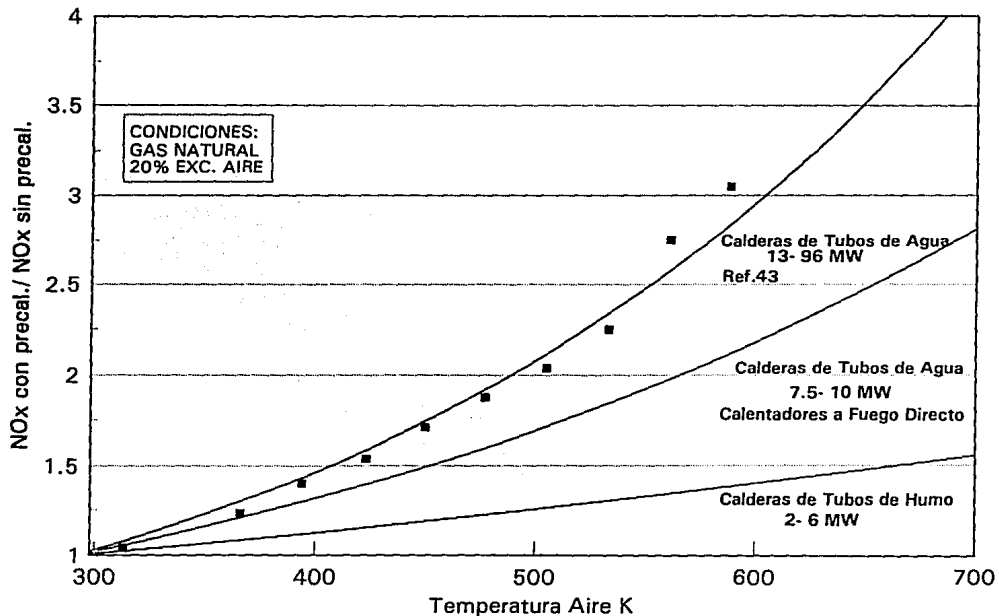


FIG. 6.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL AIRE
SOBRE LA FORMACION DE NO_x



En las Fig. 6.1 a 6.3, las líneas continuas representan la predicción del modelo y los puntos corresponden a niveles típicos de reducción en las emisiones de NOx para la combustión de combustibles gaseosos con las técnicas de control representadas, reportados en la bibliografía. Como se observa en estas gráficas el modelo para la formación de NOx térmico reproduce bastante bien los comportamientos observados en la reducción de los NOx con estas técnicas de control.

Las gráficas generadas pueden utilizarse directamente en el establecimiento de estrategias de control de NOx. Por ejemplo, si se quiere encontrar la cantidad de gases que se necesitan recircular en un equipo, de tal manera que se cumpla con el nivel de emisión de NOx máximo permisible, establecido por la norma de emisión vigente, esto puede hacerse mediante el siguiente procedimiento.

1. Establecer el nivel de emisión base, mediante la caracterización de las emisiones del equipo, por medición directa, o bien, estimarlas de acuerdo al modelo y los resultados reportados en el capítulo 5.
2. Establecer el nivel de emisión máximo permisible establecido por la normatividad ambiental.
3. Establecer el nivel de reducción requerido.

$$\text{Nivel de reducción requerido} = \left(1 - \frac{\text{NOx max. permisible}}{\text{NOx base}} \right) * 100$$

4. Leer de la gráfica 6.1, en la curva correspondiente al tipo de equipo analizado, la cantidad de gases que se necesitan recircular para cumplir con el nivel de reducción establecido.

Otra opción podría ser el que se requiriera encontrar la temperatura máxima a la cual se puede precalentar el aire de combustión de tal manera que no se sobrepasen los niveles establecidos por la norma de emisión de NO_x, esto puede hacerse mediante el siguiente procedimiento.

1. Establecer el nivel de emisión base, sin precalentamiento.
2. Establecer el nivel de emisión máximo permisible establecido por la normatividad ambiental.
3. Establecer el factor de incremento máximo en las emisiones de NO_x por el precalentamiento de aire.

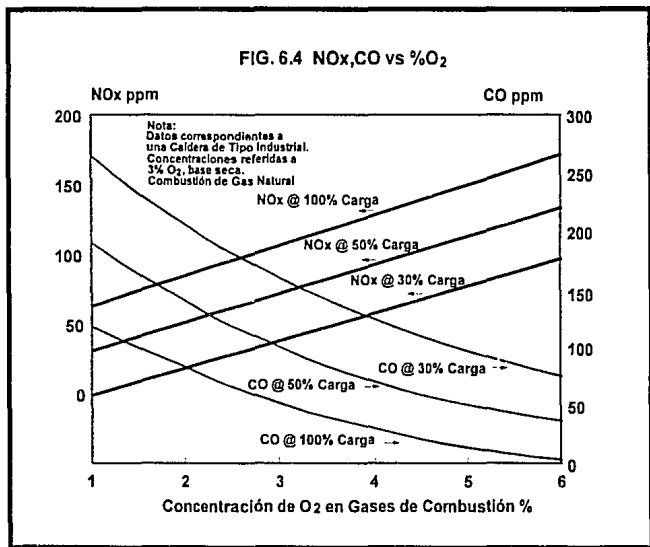
$$f \text{ precalentamiento permisible} = \frac{\text{NO}_x \text{ max. permisible}}{\text{NO}_x \text{ sin precalentamiento}}$$

4. Leer de la gráfica 6.3, de acuerdo al tipo de equipo, la temperatura hasta la cual se puede precalentar el aire.

6.2 Control del Exceso de aire

El control del exceso de aire es otra de las técnicas utilizadas en el control de los NO_x. Las curvas NO_x vs. O₂ que se pueden generar a través del modelo desarrollado para la formación de NO_x térmico (Fig. 6.4), son muy instructivas debido a que proporcionan el intervalo óptimo en la concentración de O₂ en los gases de combustión, directamente relacionado con el exceso de aire en el quemador, en el que se puede operar manteniendo las emisiones de NO_x dentro de los límites permisible.

FIG. 6.4 NO_x,CO vs %O₂



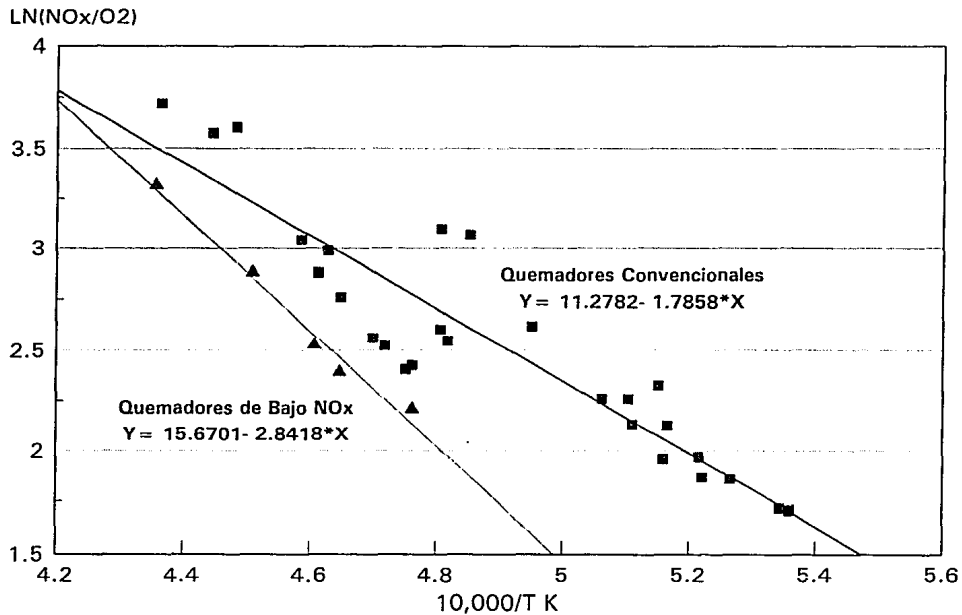
Como se mencionó en el capítulo 4, la reducción en el exceso de aire puede conducir al aumento de las emisiones de CO y de otras especies químicas, producto de una combustión incompleta. Si se grafica junto con las curvas NO_x vs. O₂, la variación de las emisiones de CO con la concentración de O₂ se puede tener un control simultáneo de los NO_x y CO.

6.3 Uso de quemadores de bajo NOx.

Con respecto a la utilización de quemadores de bajo NOx en la combustión de combustibles gaseosos, en el trabajo de Kunz et. al. se ajustan al modelo de NOx térmico datos obtenidos en hornos reformadores operando con quemadores de bajo NOx. En la Fig. 6.5 se presentan los resultados del ajuste de estos datos junto con el ajuste de datos obtenidos con quemadores convencionales en el mismo estudio. De acuerdo a estas dos rectas de regresión, los niveles de reducción obtenidos al emplear quemadores de bajo NOx son aproximadamente del 40%.

Finalmente podemos concluir de acuerdo a lo expuesto en los Cap. 5 y 6 que la metodología desarrollada permitirá finalmente al ingeniero encargado de seleccionar una estrategia para el control de las emisiones de NOx en diseños nuevos o en equipos existentes tomar una mejor decisión.

FIG. 6.5 AJUSTE AL MODELO DE NO_x TERMICO
CALENTADORES A FUEGO DIRECTO^[58]



CONCLUSIONES

Los problemas de contaminación atmosférica que actualmente se presentan en zonas industriales y urbanas son causados principalmente por la combustión de combustibles fósiles. Por otra parte, aún no se ha encontrado el relevo energético que pueda sustituir en un futuro próximo a estos combustibles como principal fuente de energía primaria. Es por ello que la solución para mejorar la calidad del aire que respiramos es la aplicación de medidas para el control de la emisión de los contaminantes generados en los procesos de combustión.

Uno de los principales contaminantes generados en los procesos de combustión son los óxidos de nitrógeno (NOx). En la actualidad, el impacto ambiental de los NOx se debe en gran parte a su participación en las reacciones fotoquímicas atmosféricas que dan origen a la contaminación fotoquímica. Diferentes efectos en el hombre y su ambiente, atribuidos a este tipo de contaminación, se han presentado en muchas partes del mundo, donde destaca el problema de contaminación atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Para abordar el problema del control de emisiones de NOx es necesario comprender el proceso de generación de los óxidos de nitrógeno durante la combustión. En este sentido, el estudio de la química de formación de NOx en el proceso de combustión es de gran utilidad. Los óxidos de nitrógeno se generan principalmente por dos mecanismos: por la oxidación del nitrógeno del aire a altas temperaturas "NOx térmico" y mediante la oxidación del nitrógeno del combustible "NOx del combustible". Estos mecanismos difieren entre sí, y las variables que los controlan también son diferentes. Es por estas diferencias que la estimación y el

control de las emisiones de NO_x, requiere distinguir la contribución de estos dos mecanismos a las emisiones totales, siendo el contenido de nitrógeno en el combustible la principal variable que determina esta proporción.

Actualmente las técnicas para el control de NO_x en fuentes fijas se basan en la modificación al proceso de combustión para prevenir su formación, al modificar una o más de las variables que controlan los mecanismos de formación de NO_x, o bien, en la remoción física o química de los NO_x en los efluentes generados por la combustión.

Es importante remarcar que el tratamiento de los gases de combustión no puede competir económicamente con las técnicas de modificación a la combustión en el control de NO_x. Sin embargo, nos proporciona una alternativa para un control más estricto en sus emisiones, necesario cuando al aplicar las técnicas de modificación a la combustión, los niveles de reducción obtenidos no sean suficientes para cumplir con las normas de emisión .

De acuerdo a la revisión hecha a la tecnología para el control de NO_x en fuentes fijas tenemos un universo muy grande de alternativas para cumplir con los niveles de emisión establecidos por las regulaciones ambientales, sin embargo, el reto no es solamente reducir las emisiones de NO_x, sino también mantener una correcta operación, estabilidad y frecuencia de mantenimiento del equipo. Es decir, existe un compromiso entre la aplicación de las técnicas para reducir las emisiones de NO_x y las condiciones de operación indeseables que resulten de ella, especialmente cuando se trata de su implantación a equipos existentes.

No existen soluciones únicas en el control de NOx, es decir, en la selección de estrategias de control para un equipo en particular deberá realizarse un estudio técnico-económico del caso. En este estudio se deberán considerar factores como nivel de reducción requerido, tipo de equipo, tipo de combustible, condiciones de operación e impactos sobre la operación y mantenimiento del equipo.

El primer paso en la selección de una estrategia de control es saber qué concentración de NOx esperamos tener en gases de combustión. En el caso del diseño de un equipo es necesario contar con algún medio que nos permita estimar las emisiones de NOx, mientras que en el caso de un equipo existente un método predictivo puede ser de gran utilidad para evaluar su comportamiento. En este contexto, el objetivo de este trabajo fue desarrollar un procedimiento sistemático que permitiera estimar las emisiones de NOx, y de esta manera contribuir a la solución del problema del control de emisiones.

Si bien es un hecho, que la compleja naturaleza del proceso de formación de NOx nos dificulta dirigirnos a una correlación universal para estimar sus emisiones, queda demostrado que es posible derivar correlaciones útiles para efectos de estimación, que en parte son sugeridas por la teoría y que incluyen constantes basadas en datos experimentales. Este procedimiento constituye una actividad continua; es decir, las correlaciones obtenidas y la validez de su aplicación deberán verificarse cuando se disponga de más datos sobre las emisiones de NOx.

Con respecto a la metodología desarrollada para estimar las emisiones de NOx podemos concluir que:

- *El modelo desarrollado para el NOx térmico se ajusta bien a los datos experimentales. Debido a la limitación del modelo de tomar en cuenta parámetros complejos de operación y diseño del equipo, en el análisis no se obtuvo una sola combinación de constantes para predecir el comportamiento de todos los equipos analizados, sin embargo, se pueden utilizar los resultados del análisis como herramienta para predicciones futuras, al proponer campos de aplicación para los valores de las constantes obtenidas.*
- *El modelo para la generación del NOx del combustible es de utilidad para evaluar el comportamiento de datos experimentales, sin embargo, se encontró que los valores de las constantes involucradas en el modelo tienen una marcada dependencia con las condiciones de operación. Debido a esto no fue posible precisar valores universales o campos de aplicación útiles para predicciones futuras, sólo fue posible establecer una correlación discreta para estimar las emisiones de NOx en función del contenido de nitrógeno en el combustible, manteniendo el exceso de aire constante (30%).*
- *En el caso de los resultados obtenidos para el NOx del combustible, éstos se deben a que el modelo reproduce las mismas deficiencias encontradas en los modelos cinéticos; es decir, la estimación de la generación de NOx del combustible no podrá ser satisfactoria hasta que pueda acoplarse la química de formación de NOx con los modelos aerodinámicos de la flama, y este aspecto en el estudio del proceso de formación de NOx esta aún en una etapa preliminar en su desarrollo.*

De acuerdo a lo anterior, se establece la necesidad de continuar con las investigaciones dirigidas a determinar los efectos del mezclado sobre la cinética de formación del NOx del combustible, de tal manera que se proporcionen las bases necesarias que nos conduzcan finalmente a un modelo efectivo para estimar las emisiones del NOx del combustible.

- *Se comprueba que el modelo para la formación de NOx térmico puede aplicarse para evaluar los niveles de reducción obtenidos al aplicar algunas técnicas de modificación a la combustión, ampliamente usadas en el control de los NOx cuando se utilizan combustibles gaseosos o líquidos de bajo contenido de nitrógeno, mismos que cada vez son utilizados más ampliamente en la industria a nivel mundial.*

PROGRAMA ESTINOX .

Programa para estimar las emisiones de NOx en Calentadores a Fuego Directo y Calderas.

El programa ESTINOX fué desarrollado como parte del presente trabajo de tesis para facilitar la realización de los cálculos presentados en los capítulos 5 y 6, y podrá servir para estimar las emisiones de NOx en calentadores a fuego directo y calderas, de acuerdo a la metodología desarrollada en este trabajo.

I. Alcance.

A. El programa realiza los siguientes cálculos para la combustión de combustibles líquidos y gaseosos:

1. Aire teórico y práctico para la combustión.
2. Poder Calorífico del combustible.
3. Composición de los Gases de Combustión.
4. Temperatura de Flama.
5. Estimación de las emisiones de NOx.

B. El programa permite evaluar el efecto de modificaciones a la combustión como:

1. Inyección de vapor (kg vapor/kg combustible)
2. Recirculación de Gases (% peso de gases recirculados)
3. Temperatura del aire de Combustión.

sobre la temperatura de flama, y por tanto, sobre las emisiones de NOx.

C. El programa estima las emisiones de NOx de acuerdo al tipo de combustible, así como tipo y tamaño del equipo

II. Alimentación de Datos.

El programa inicia con la lectura de un archivo de datos, en el que se encuentran los valores de ciertas variables en formato fijo. A continuación se presenta la descripción de las variables que deben ser alimentadas de acuerdo al listado 1 de este anexo.

Variable	Significado	Valores/ Unidades
COMB	Tipo de Combustible	1=gas 2= liq
SU	Sistema de unidades	1=SI, 2=ING, 3=METR ^[1]
i_i [2]	%mol de i combustible gas	%
y_i [3]	%peso de y comb. líquido	%
TCOMB	Temperatura del combustible	SU=1 TA=K, SU=2 TA=°F, SU=3 TA=°C
SG	Densidad relativa del combustible	
PATM	Presión Atmosférica	SU=1 PATM=kPa, SU=2 PATM=PSIA, SU=3 PATM=kg/cm ²
TA	Temperatura Ambiente	SU=1 TA=K, SU=2 TA=°F, SU=3 TA=°C
HR	Humedad Relativa	%
EXCAIR	Exceso de aire	%
TAIR	Temperatura del aire	SU=1 TA=K, SU=2 TA=°F, SU=3 TA=°C
RECG	Cantidad de Gases Recirculados	% peso
VAP	Inyección vapor	SU=1 VAP=kgH ₂ O/kgcomb, SU=2 VAP= lbH ₂ O/lbcomb, SU=3 VAP=kgH ₂ O/kgcomb
TVAP	Temperatura del vapor	
TIPO	Tipo de equipo	1= Calderas Tubos Agua, 2=Calderas Tubos Humo, 3= Calentadores Fuego Directo
CAP	Capacidad Equipo	SU=1 CAP=MW, SU=2 CAP=MMBTU/h, SU=3 CAP=Mkcal/h
NITRO	%Peso Nitrógeno Comb. Líquido	%

NOTAS:

[1] Sistema de unidades en el que se alimentan los datos

SI= Sistema Internacional, ING= Sistema Inglés, METR= Sistema Métrico

[2] %mol componentes combustibles gaseosos.

$i =$ CO, CO₂, H₂CH₄, C₂H₆, C₃H₈, nC₄H₁₀, iC₄H₁₀, C₂H₄, C₃H₆, O₂, N₂, H₂O, H₂S, nC₅H₁₂, iC₅H₁₂, C₆H₄, C₄H₈.

[3] %peso componentes combustibles líquidos $y =$ C, H, O, N, Cenizas

LISTADO 1:

```

0,0
COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE GAS
000.00,000.0000,000.00,000.00,000.00,000.00
000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.0000
000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00
COMPOSICION COMBUSTIBLE LIQUIDO
0000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.0000
000.00,0.0000
COMBURENTE
000.00,000.00,00.00,000.0,000.00
MODIFICACIONES A LA COMBUSTION
000.00,0.000,000.00
EQUIPO
0,000.00,00.000
.....
LAS VARIABLES CORRESPONDEN A:
COMB,SU
"COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE GAS %MOL"
CO,CO2,H2,CH4,C2H6,C3H8
nC4H10,iC4H10,C2H4,C3H8,O2,N2
H2O,H2S,nC5H12,iC5H12,C6H14,C4H8
"COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE LIQUIDO % PESO"
C,H,O,N,S,H2O,Cenizas
TCOMB,SG
"COMBURENTE"
PATM,TA,HR,EXCAIR,TAIR
"MODIFICACION COMBUSTION"
REC.GASES%,VAP,TVAP
"EQUIPO"
TIPO,CAPACIDAD,NITRO

```

III. Ejecución del programa.

Para utilizar el programa ESTINOX se requiere:

1. Llamar al archivo ejecutable:ESTINOX.EXE
2. Dar el nombre del archivo de datos.
3. Dar el nombre del archivo de salida (lugar donde se graban los resultados.)

Los nombres de los archivos pueden estar formados por una combinación de 1 a 8 caracteres, letras o números, la extensión puede estar formado por una combinación de 3 caracteres.

IV. Información suministrada por el programa.

La información que suministra el programa es la que aparece en el listado 2 y consta de:

1. Composición del combustible.
2. Poder Calorífico, Peso Molecular del combustible.
3. Aire teórico y práctico para la combustión.
4. Composición de los Gases de Combustión.
5. Temperatura de Flama.
6. Estimación de las emisiones de NOx.

V. Ejemplo de Aplicación.

Se desea estimar las emisiones de NOx provenientes de una caldera de tubos de agua de 20 MW de capacidad, que va a operar a las siguientes condiciones:

- Combustible: Gas Natural, 20% Exceso de Aire.
- Temperatura del aire: 573 K (300 °C)
- Recirculación de gases: 10%

En el listado 3 se presenta la corrida de este ejemplo de aplicación, en el que se reporta la estimación de emisiones de NOx que corresponde a 115 ppm @ 5% O₂.

LISTADO 2:

HOJA DE RESULTADOS: LISTADO2.RES

* COMBUSTIBLE GAS *

COMPONENTE	%MOL
CO2	0.86
CH4	95.71
C2H6	2.94
C3H8	0.16
nC4H10	0.01
iC4H10	0.02
N2	0.30
TOTAL	100.00

PODER CALORIFICO SUPERIOR kJ/m3 (BTU/ft3) = 38125.7528 (1023.7302)

PODER CALORIFICO INFERIOR kJ/m3 (BTU/ft3) = 34358.7207 (922.5801)

PESO MOLECULAR COMBUSTIBLE kg/kgmol = 16.7768

AIRE TEORICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb = 16.8912

AIRE PRACTICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb = 20.2694

* PRODUCTOS DE COMBUSTION *

COMPONENTE	Nm3/Nm3	%MOL		Kg/Kg	%PESO	
		B.HUM	B.SEC		B.HUM	B.SEC
CO2	1.0305	8.0319	9.7313	2.7027	12.7743	14.4118
O2	0.4054	3.1598	3.8284	0.7733	3.6549	4.1234
H2O	2.2406	17.4632	0.0000	2.4039	11.3622	0.0000
N2	9.1537	71.3451	86.4404	15.2772	72.2086	81.4648
SO2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
TOTAL	12.8301	100.0000	100.0000	21.1571	100.0000	100.0000

TEMPERATURA DE FLAMA K (F) = 2043.78 (3218.81)

* ESTIMACION EMISIONES NOX *

EQUIPO: CALDERA TUBOS DE AGUA CAPACIDAD MW (MMBTU/h): 15.00
(51.18)

NOx ppm 5% O2 = 96.93

LISTADO 3 ejemplo de aplicación.

HOJA DE DATOS: listado 3.dat

1,1

COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE GAS

000.00,000.8600,000.00,095.71,002.94,000.16

000.01,000.02,000.00,000.00,000.00,000.300

000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00

COMPOSICION COMBUSTIBLE LIQUIDO

000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.000

000.00,0.0000

COMBURENTE

101.350,298.00,60.00,020.0,573.00

MODIFICACION COMBUSTION

10.00,0.0000,000.00

EQUIPO

1,020.00,00.000

LAS VARIABLES CORRESPONDEN A:

COMB,SU

"COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE GAS %MOL"

CO,CO₂,H₂,CH₄,C₂H₆,C₃H₈nC₄H₁₀,iC₄H₁₀,C₂H₄,C₃H₆,O₂,N₂H₂O,H₂S,nC₅H₁₂,iC₅H₁₂,C₆H₁₄,C₄H₆

"COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE LIQUIDO % PESO"

C,H,O,N,S,H₂O,Cenizas

TCOMB,SG

"COMBURENTE"

PATM,TA,HR,EXCAIR,TAIR

"MODIFICACION COMBUSTION"

REC.GASES%,VAP,TVAP

"EQUIPO"

TIPO,CAPACIDAD,NITRO

LISTADO 3 ejemplo de aplicación.

HOJA DE RESULTADOS: listado 3.res

* COMBUSTIBLE GAS *

COMPONENTE	%MOL
CO2	0.86
CH4	95.71
C2H6	2.94
C3H8	0.16
nC4H10	0.01
iC4H10	0.02
N2O	0.30
TOTAL	100.00

PODER CALORIFICO SUPERIOR KJ/m3 (BTU/ft3) = 38125.7528 (1023.7302)

PODER CALORIFICO INFERIOR kJ/m3 (BTU/ft3) = 34358.7207 (922.5801)

PESO MOLECULAR COMBUSTIBLE kg/kgmol = 16.7768

AIRE TEORICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb = 16.8912

AIRE PRACTICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb = 20.2694

* PRODUCTOS DE COMBUSTION *

COMPONENTE	Nm3/Nm3	%MOL		Kg/Kg	%PESO	
		B.HUM	B.SEC		B.HUM	B.SEC
CO2	1.0305	8.0319	9.7313	2.7027	2.7743	14.4118
O2	0.4054	3.1598	3.8284	0.7733	3.6549	4.1234
H2O	2.2406	17.4632	0.0000	2.4039	11.3622	0.0000
N2	9.1537	71.3451	86.4404	15.2772	72.2086	81.4648
SO2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
TOTAL	12.8301	100.0000	100.0000	21.1571	100.0000	100.0000

TEMPERATURA DE FLAMA K (F) = 2074.53 (3274.15)

* ESTIMACION EMISIONES NOX *

EQUIPO: CALDERA TUBOS DE AGUA CAPACIDAD MW (MMBTU/h): 20.00 (68.24)

NOx ppm 5% O2 = 115.73

VI. Listado del programa.

A continuación se presenta el listado del programa en lenguaje de programación BASIC.

```

1 'PROGRAMA PARA CALCULAR LA GENERACION NOx
2 'DEFINICION DE VARIABLES TIPO ARREGLO
  DIM COMPCG$(18),PMCG(18),PCICG(18), PCSCG(18),XCOMB(18)
  DIM NO2(18),NCO2(18),NH2O(18)
3 'ENTRADA DE DATOS
  CLS:INPUT"NOMBRE DE LA HOJA DE DATOS";AA$
  INPUT"NOMBRE DE LA HOJA DE RESULTADOS";BB$

  OPEN"!"#1,AA$
  INPUT #1,_,_
  COMB,SU,_,_

  C$,_,_
  XCOMB(1),XCOMB(2),XCOMB(3),XCOMB(4),XCOMB(5),XCOMB(6),_,_
  XCOMB(7),XCOMB(8),XCOMB(9),XCOMB(10),XCOMB(11),XCOMB(12),_,_
  XCOMB(13),XCOMB(14),XCOMB(15),XCOMB(16),XCOMB(17),XCOMB(18),_,_

  D$,_,_
  YCOMB(1),YCOMB(2),YCOMB(3),YCOMB(4),YCOMB(5),YCOMB(6),YCOMB(7),_,_
  TCOMB,SG,_,_

  E$,_,_
  PATM,TA,HR,EXCAIR,TAIR,_,_

  F$,_,_
  RECG,VAP,TVAP,_,_

  G$,_,_
  TIPO,CAP,NITRO

  CLOSE
4 'DATOS FIJOS DEL COMBUSTIBLE
  ON COMB GOTO 5,6
5 'DATOS COMBUSTIBLE GAS
  RESTORE 5
  FOR I=1 TO 18
    READ COMPCG$(I)
  NEXT I
  DATA CO,CO2,H2,CH4 ,C2H6,C3H8,nC4H10 ,iC4H10,C2H4
  DATA C3H6,O2,N2,H2O,H2S,nC5H12,iC5H12,C6H14,C4H8

  FOR I=1 TO 18
    READ PMCG(I)
  NEXT I
  DATA 28,44,2.02,16.03,30.07,44.09,58.10,58.10,28.03

```

```
DATA 42.06,32,28.02,18.02,34.08,72.151,72.515,86.178,56.108
```

```
FOR I=1 TO 18
```

```
  READ PCICG(I)
```

```
NEXT I
```

```
DATA 2846.1,0.0,2437.2,8090.8,14398.1,20611.0,26792.8
```

```
DATA 26708.3,13336.4,19425.6,0.0,0.0,0.0,5221.6
```

```
DATA 32989.8,34690.5,39193.8,25622.5
```

```
FOR I=1 TO 18
```

```
  READ PCSCG(I)
```

```
NEXT I
```

```
DATA 2846.1,0.0,2884.9,8986.1,15741.1,22402.6,29031.1
```

```
DATA 28947.5,14232.6,20768.6,0.0,0.0,0.0,5669.4,35676.6
```

```
DATA 35596.5,42328.3,27413.2
```

```
FOR I=1 TO 18
```

```
  READ NO2(I)
```

```
NEXT I
```

```
DATA 0.5,0.0,0.5,2.0,3.5,5.0,6.5,6.5,3.0,4.5,0.0,0.0
```

```
DATA 0.0,1.5,8.0,8.0,9.5,8.0
```

```
FOR I=1 TO 18
```

```
  READ NCO2(I)
```

```
NEXT I
```

```
DATA 1.0,0.0,0.0,1.0,2.0,3.0,4.0,4.0,2.0,3.0,0.0,0.0
```

```
DATA 0.0,0.0,5.0,5.0,6.0,4.0
```

```
FOR I=1 TO 18
```

```
  READ NH2O(I)
```

```
NEXT I
```

```
DATA 0.0,0.0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,5.0,2.0,3.0,0.0,0.0
```

```
DATA 0.0,1.0,6.0,6.0,7.0,4.0
```

```
GOTO 7
```

```
6 'DATOS DE COMBUSTIBLE LIQUIDO
```

```
  RESTORE 6
```

```
  FOR I=1 TO 7
```

```
    READ COMPCLS(I)
```

```
  NEXT I
```

```
DATA C,H,O,N,S,H2O,CENIZAS
```

```
  FOR I=1 TO 6
```

```
    READ PMCL(I)
```

```
  NEXT I
```

```
DATA 12,1,16,14,32,18
```

```
7 'GASES DE COMBUSTION
```

```
  RESTORE 7
```

```
  FOR I=1 TO 5
```

```
    READ GCOMBS(I)
```

```
  NEXT I
```

```
DATA CO2,O2,H2O,N2,SO2
```

```
  FOR I=1 TO 5
```

```
    READ PMGC(I)
```

```
  NEXT I
```

```

DATA 44,32,18,28,64
8 * DATOS CONSTANTES PARA LA ECUACION DE CP
FOR I=1 TO 5
  READ a(I)
NEXT I
DATA 10.57,7.16,7.30,6.83,11.04

FOR I=1 TO 5
  READ b(I)
NEXT I
DATA 2.1E-3,1.0E-3,2.46E-3,0.90E-3,1.88E-3

FOR I=1 TO 5
  READ c(I)
NEXT I
DATA -2.06E5,-0.40E5,0,-0.12E5,-1.84E5

9 * BALANCE DE MATERIA . CALCULOS DE COMBUSTION
ON COMB GOTO 10,20

10 * COMBUSTIBLE GAS
FOR J=1 TO 18
  XXCOMB=XXCOMB+XCOMB(J)
  PCI=PCI+PCICG(J)*XCOMB(J)/100
  PCS=PCS+PCSCG(J)*XCOMB(J)/100
  PMCOMB=PMCOMB+PMCG(J)*XCOMB(J)/100
NEXT J

'CALCULO AIRE PRACTICO
FOR J=1 TO 18
  NO2=NO2+NO2(J)*XCOMB(J)/100
NEXT J
NO2=NO2-(XCOMB(11)/100)
NAIRT=NO2/0.21
ATD=NAIRT*(29/PMCOMB)
APD=ATD*(1+EXCAIR/100)
ON SU GOTO 11,12,13

11 TA=TA: GOTO 14
12 TA=(TA-32)/1.8+273.15:GOTO 14
13 TA=TA+273.15

14 ARG=20.23-5073.0/TA
  PVAP=EXP(ARG)
  PPV=(HR/100)*PVAP
  ON SU GOTO 15,16,17

15 PATM=PATM*7.5:GOTO 18
16 PATM=PATM*51.7:GOTO 18
17 PATM=PATM*735.72

18 HUM=(18/29)*PPV/(PATM-PPV)
  H2OAIR=HUM*APD
  ATW=ATD*(1+HUM)
  APW=APD+H2OAIR

'COMPOSICION GASES COMBUSTION
FOR J=1 TO 18

```

```

NCO2=NCO2+NCO2(J)*XCOMB(J)/100
NH2O=NH2O+NH2O(J)*XCOMB(J)/100
NEXT J
N(1)=NCO2+(XCOMB(2)/100)
N(2)=NO2*(EXCAIR/100)
N(3)=NH2O+(XCOMB(13)/100)+(H2OAIR+VAP)*(PMCOMB/18)
N(4)=NAIRT*0.79*(1+EXCAIR/100)+(XCOMB(12)/100)
N(5)=XCOMB(14)/100

FOR J=1 TO 5
  NBH=NBH+N(J)
NEXT J
NBS=NBH-N(3)

'% MOL PRODUCTOS COMBUSTION
' BASE HUMEDA
FOR J=1 TO 5
  X(J)=N(J)/NBH*100
  XXGCH=XXGCH+X(J)
NEXT J
' BASE SECA
FOR J=1 TO 5
  XD(J)=N(J)/NBS*100
  XXGCD=XXGCD+XD(J)
NEXT J
XXGCD=XXGCD-XD(3)
XD(3)=0

FOR J=1 TO 5
  V(J)=N(J)
NEXT J
VT=NBH

'% PESO PRODUCTOS COMBUSTION
' BASE HUMEDA
FOR J=1 TO 5
  M(J)=(PMGC(J)/PMCOMB)*N(J)
  PMGC=PMGC+PMGC(J)*X(J)/100
  MBH=MBH+M(J)
NEXT J
MBS=MBH-M(3)

FOR J=1 TO 5
  Y(J)=M(J)/MBH*100
  YYGCH=YYGCH+Y(J)
NEXT J
' BASE SECA
FOR J=1 TO 5
  YD(J)=M(J)/MBS*100
  YYGCD=YYGCD+YD(J)
NEXT J
YYGCD=YYGCD-YD(3)
YD(3)=0
GOTO 30

```

```

20 'COMBUSTIBLE LIQUIDO
  FOR K=1 TO 7
    YCOMB(K)=YCOMB(K)
    YYCOMB=YYCOMB+YCOMB(K)
  NEXT K

  FOR K=1 TO 6
    YCOMB(K)=YCOMB(K)/100
    NCOMB(K)=YCOMB(K)/PMCL(K)
    NTCOMB=NTCOMB+NCOMB(K)
  NEXT K

  FOR K=1 TO 6
    XCOMBL(K)=NCOMB(K)/NTCOMB
    PMCOMB=PMCOMB+XCOMBL(K)*PMCL(K)
  NEXT K

  PCI=7830*YCOMB(1)+28680*YCOMB(2)+2213*YCOMB(5)-577.77*YCOMB(6)
  PCS=7830*YCOMB(1)+33945*YCOMB(2)+2213*YCOMB(5)

  'CALCULO DE AIRE PRACTICO
  MO2=2.667*YCOMB(1)+7.937*YCOMB(2)+0.998*YCOMB(5)-YCOMB(3)
  ATD=MO2*4.32
  APD=ATD*(1+EXCAIR/100)

  ON SU GOTO 21,22,23
21 TA=TA: GOTO 24
22 TA=(TA-32)/1.8+273.15:GOTO 24
23 TA=TA+273.15
24 ARG=20.23-5073.0/TA

  PVAP=EXP(ARG)
  PPV=HR/100*PVAP

  ON SU GOTO 25,26,27
25 PATM=PATM*7.5:GOTO 28
26 PATM=PATM*51.7:GOTO 28
27 PATM=PATM*735.72
  HUM=(18/29)*PPV/(PATM-PPV)

  H2OAIR=HUM*APD
  ATW=ATD*(1+HUM)
  APW=APD+H2OAIR

  'COMPOSICION DE LOS GASES DE COMBUSTION
  M(1)=3.667*YCOMB(1)
  M(2)=MO2*(EXCAIR/100)
  M(3)=8.94*YCOMB(2)+YCOMB(6)+H2OAIR+VAP
  M(4)=0.7628*APD+YCOMB(4)
  M(5)=2*YCOMB(5)

  FOR K=1 TO 5
    MBH=MBH+M(K)
  NEXT K
  MBS=MBH-M(3)
  '%PESO DE PRODUCTOS DE COMBUSTION
  FOR K=1 TO 5

```

```

Y(K)=M(K)/MBH*100
YYGCH=YYGCH+Y(K)
NEXT K
FOR K=1 TO 5
  YD(K)=M(K)/MBS*100
  YYGCD=YYGCD+YD(K)
NEXT K
YYGCD=YYGCD-YD(3)
YD(3)=0

'%MOL DE PRODUCTOS DE COMBUSTION
FOR K=1 TO 5
  N(K)=M(K)/PMGC(K)
  NBH=NBH+N(K)
NEXT K
NBS=NBH-N(3)
FOR K=1 TO 5
  X(K)=N(K)/NBH*100
  PMGC=PMGC+PMGC(K)*X(K)/100
  XXGCH=XXGCH+X(K)
  XD(K)=N(K)/NBS*100
  XXGCD=XXGCD+XD(K)
NEXT K
XXGCD=XXGCD-XD(3)
XD(3)=0

FOR K=1 TO 5
  V(K)=N(K)/4.4638E-2
  VT=VT+V(K)
NEXT K

30 'BALANCE DE ENERGIA
IF RECG>0 THEN
  IF COMB=1 THEN
    MREC=(1+RECG/100)*MBH
    NREC=MREC*PMCOMB/PMGC
    NMT=NREC
  ELSE
    MREC=(1+RECG/100)*MBH
    NREC=MREC/PMGC
    NMT=NREC
  END IF
ELSE
  NMT=NBH
END IF

ON SU GOTO 31,32,33
31 TAIR=TAIR:GOTO 34
32 TAIR=(TAIR-32)/1.8+273.15:GOTO 34
33 TAIR=TAIR+273.15
34 TAIRPROM=(TAIR+288)/2
CPAIRD=6.8993+0.92E-3*TAIRPROM-0.1788E5*(1/TAIRPROM^2)
CPH2O=7.3+2.46E-3*TAIRPROM

```

```

CPAIR=CPAIRD+CPH2O*HUM*(29/18)
IF COMB=1 THEN
  NAIR=APW*(PMCOMB/29)
ELSE
  NAIR=APW/29
END IF
HAIR=NAIR*CPAIR*(TAIR-288)

ON SU GOTO 35,36,37
35 TVAP=TVAP:GOTO 38
36 TVAP=(TVAP-32)/1.8+273.15:GOTO 38
37 TVAP=TVAP+273.15
38 IF COMB=1 THEN
  VAPMOL= VAP*PMCOMB/18
  HVAP= VAPMOL*.8.1*(TVAP-288)
ELSE
  VAPMOL=VAP/18
  HVAP= VAPMOL*.8.1*(TVAP-288)
END IF

ON SU GOTO 39,40,41
39 TCOMB=TCOMB:GOTO 42
40 TCOMB=(TCOMB-32)/1.8+273.15:GOTO 42
41 TCOMB=TCOMB+273.15
42 TCOMBPROM=(TCOMB+288)/2

  IF COMB=1 THEN
    HCOMB=(PCI-XCOMB(1)*PCICG(1))/0.04225
  ELSE
    CPCOMB=(0.403+0.00081*(TCOMBPROM-273.15)/2)/SQR(SG)
    HCOMB=PCI+CPCOMB*(TCOMB-288)
  END IF

HM=HAIR+HVAP+HCOMB

FOR K=1 TO 5
  am=am+a(K)*X(K)/100
  bm= bm+b(K)*X(K)/100
  cm= cm+c(K)*X(K)/100
NEXT K

ERRTF=10:TF=2000

WHILE ERRTF>0.5
  HMTF=NMT*(am*(TF-288)+bm/2*(TF^2-288^2)-cm*(1/TF-1/288))
  HMTFI=HMTF-HM
  DHMTF=NMT*(am+bm*TF+cm*(1/TF^2))
  TF=TF-(HMTFI/DHMTF)
  ERRTF=ABS(HMTF-HM)
WEND

TFF=TF*1.8-460

```



```

50 ' GENERACION NOX
    ON SU GOTO 51,52,53
    51 CAP=CAP: GOTO 55
    52 CAP=CAP*0.2931:GOTO 55
    53 CAP=CAP*1.163
55 ON COMB GOTO 60,70
60 'COMBUSTIBLE GAS
    ON TIPO GOTO 61,62,63
    61 'CALDERAS DE TUBOS DE AGUA
    IF CAP >0 AND CAP<13 THEN
        A=11.4453:B=-17598
    END IF
    IF CAP >=13 AND CAP<=96 THEN
        A=15.1922:B=-24445
    END IF
    IF CAP >96 THEN
        A=15.1922:B=-24445:R$="EXTRAPOL"
    END IF
    GOTO 65
    62 'CALDERAS DE TUBOS DE HUMO
    IF CAP>0 AND CAP<6 THEN
        A=6.6720:B=-7533
    END IF
    IF CAP>=6 THEN
        A=6.672:B=-7533:R$="EXTRAPOL"
    END IF
    GOTO 65
    63 'CALENTADORES A FUEGO DIRECTO
        A=11.2782: B=-17858
    65 NOX=EXP(A+B/TF)*XD(2)
        GOTO 80
    70 'COMBUSTIBLE LIQUIDO
    71 'CONTRIBUCION NOX TERMICO
    IF TAIR >=298 AND TAIR<=372 THEN
        AL=0.029285:BL=0.001588:CL=-1.67379
    END IF
    IF TAIR>=373 AND TAIR<=472 THEN
        AL=-0.03602:BL=0.001723:CL=-1.51945
    END IF
    IF TAIR>=473 AND TAIR<=572 THEN
        AL=-0.09456:BL=0.001747:CL=-1.29162
    END IF
    IF TAIR>= 573 THEN
        AL=-0.0831:BL=0.001593:CL=-1.06005
    END IF
    TERM=(AL+BL*TAIR)*EXP(CL*NITRO)
    72 'CONTRIBUCION NOX DEL COMBUSTIBLE
    FCOMB=1/(1.414+1.7305*NITRO)

```

73 'EMISIONES TOTALES

$$\text{NOX} = (\text{FCOMB} * 1190.5 * \text{NITRO}) / (1 - \text{FTERM})$$

80 'SALIDA RESULTADOS

```

OPEN"O",#2,BB$
PRINT#2,"HOJA DE RESULTADOS: ",BB$
PRINT#2,
IF COMB=1 THEN
  PRINT#2," *****
  PRINT#2," *   COMBUSTIBLE GAS   *
  PRINT#2," *****
  PRINT#2,
  PRINT#2,"COMPONENTE ";
  PRINT#2," %MOL"
  FOR I=1 TO 18
    IF XCOMB(I)>0 THEN
      PRINT #2,USING"\  \";COMPCG$(I);" ";
      PRINT #2,USING"###.##";XCOMB(I)
    END IF
  NEXT I
  PRINT#2,"TOTAL ";
  PRINT#2,USING"###.##";XXCOMB
  PRINT#2,
  PRINT#2,"PODER CALORIFICO SUPERIOR KJ/m3 (BTU/ft3) = ";
  PRINT#2,USING"#####.#####";PCS*4.186;
  PRINT#2," (";
  PRINT#2,USING"#####.#####";PCS*0.1124;
  PRINT#2,")"
  PRINT#2,"PODER CALORIFICO INFERIOR kJ/m3 (BTU/ft3) = ";
  PRINT#2,USING"#####.#####";PCI*4.186;
  PRINT#2," (";
  PRINT#2,USING"#####.#####";PCI*0.1124;
  PRINT#2,")"
  PRINT#2,"PESO MOLECULAR COMBUSTIBLE kg/kgmol   =";
  PRINT#2,USING"###.#####";PMCOMB;
ELSE
  PRINT#2," *****
  PRINT#2," *   COMBUSTIBLE LIQUIDO   *
  PRINT#2," *****
  PRINT#2,
  PRINT#2," COMPONENTE";
  PRINT#2," %PESO"
  FOR I=1 TO 7
    PRINT#2," ";
    PRINT#2,USING"\  \";COMPL$(I);
    PRINT#2,USING" ###.##";YCOMBS(I)
  NEXT I
  PRINT#2," TOTAL";
  PRINT#2,USING" ###.##";YYCOMB
  PRINT#2,
  PRINT#2,"PODER CALORIFICO SUPERIOR KJ/m3 (BTU/ft3) = ";
  PRINT#2,USING"#####.#####";PCS*4.186;

```

```

PRINT#2," (";
PRINT#2,USING"#####.####";PCS*0.1124;
PRINT#2,")"
PRINT#2,"PODER CALORIFICO INFERIOR kJ/m3 (BTU/ft3) = ";
PRINT#2,USING"#####.####";PCI*4.186;
PRINT#2," (";

PRINT#2,USING"#####.####";PCI*0.1124;
PRINT#2,")"
END IF
PRINT#2,
PRINT#2,"AIRE TEORICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb=";
PRINT#2,USING"###.####";ATW
PRINT#2,"AIRE PRACTICO DE COMBUSTION kg aire/kg comb=";
PRINT#2,USING"###.####";APW

PRINT#2,
PRINT#2," *****
PRINT#2," * PRODUCTOS DE COMBUSTION *
PRINT#2," *****
PRINT#2,

PRINT#2,"COMPONENTE";
IF COMB=1 THEN
PRINT#2,USING"\ " \;" Nm3/Nm3 ";
ELSE
PRINT#2,USING"\ " \;" Nm3/Kg ";
END IF
PRINT#2," %MOL";
PRINT#2," Kg/Kg";
PRINT#2," %PESO"
PRINT#2," B.HUM";
PRINT#2," B.SEC";
PRINT#2," B.HUM";
PRINT#2," B.SEC"

FOR K=1 TO 5
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"\ " \;"GCOMB$(K);
PRINT#2,USING"##.####";V(K);
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"##.####";X(K);
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"##.####";XD(K);
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"##.####";M(K);
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"##.####";Y(K);
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"##.####";YD(K)
NEXT K

PRINT#2," TOTAL ";
PRINT#2,USING"###.####";VT;
PRINT#2," ";

```

```

PRINT#2,USING"###.###";XXGCH;
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"###.###";XXGCD;
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"###.###";MBH;
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"###.###";YYGCH;
PRINT#2," ";
PRINT#2,USING"###.###";YYGCD

PRINT#2,
PRINT#2,"TEMPERATURA DE FLAMA K (F) = ";
PRINT#2,USING"###.##";TF;
PRINT#2," (";
PRINT#2,USING"###.##";(TF*1.8)-460;
PRINT#2,")"

PRINT#2,
PRINT#2," .....
PRINT#2," * ESTIMACION EMISIONES NOX *
PRINT#2," .....
PRINT#2,
IF TIPO=1 THEN TIPO$="CALDERA TUBOS DE AGUA"
IF TIPO=2 THEN TIPO$="CALDERA TUBOS DE HUMO"
IF TIPO=3 THEN TIPO$="CALENTADOR A FUEGO DIRECTO"
PRINT#2,"EQUIPO: "; TIPO$;
PRINT#2," CAPACIDAD MW (MMBTU/h):";
PRINT#2,USING"###.##";CAP;
PRINT#2," (";
PRINT#2,USING"###.##";CAP*3.4118;
PRINT#2,")"

PRINT#2,"NOx ppm 5% O2 = ";
PRINT#2,USING"###.##";NOX;
IF R$="EXTRAPOL" THEN
PRINT#2," (VALOR EXTRAPOLADO)"
END IF
CLOSE

90 END□

```

REFERENCIAS

LIBROS

- [1] FLAGAN, R.C. y J.H. Seinfeld. *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. Ed. Prentice Hall, USA (1988).
- [2] HODGES, L. *Environmental Pollution*. Ed Holt Rinehart and Winston. USA (1977).
- [3] SHERWOOD, T.K. *The Properties of Gases and Liquids- Their Estimation and Correlation*. Ed. Mc Graw Hill, New York (1968).
- [4] SHIELD, C. *Calderas: Tipos, Características y sus Funciones*. Ed. CECSA, México (1970).
- [5] STARKMAN. *Combustión- Generatad Air Pollution*. Ed. Plenum Press. USA (1972).
- [6] TREYBAL, R.E. *Operaciones de Transferencia de Masa*. Ed. Mc Graw Hill. México (1987).
- [7] WARK, K. y C.Warner. *Contaminación del aire. Origen y Control*. Ed. LIMUSA, México (1990).

MANUALES

- [8] SELMEC. *Manual para Operadores de Calderas*. México (1984).

ARTICULOS EN PUBLICACIONES PERIODICAS

- [9] ALLEN, J. "Low NO_x Burner Systems", *Energy World* 2:13-15 (1990).
- [10] ANON. "Controlling Nitrogen Oxides". *Nitrogen* 197: 27-36 (1992).
- [11] ANON. "How Fuel Quality Affects NO_x Formation and CAA Compliance". *Power* 135 (7): 54-55 (1991).

- [12] ANON. "NOx Controls: Many New Systems Undergo Trials". **Chem. Eng.** 88 (5): 39-42 (1981).
- [13] BARTOK, W., R.K. Lyon, A.D. McIntyre, L.A. Ruth y R.E. Sommerland. "Combustor: Applications and Design Consideration". **Chem. Eng. Prog** 84 (3): 54-71 (1988).
- [14] BOWMAN, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion". **Prog. Energy Combust. Sci** 1: 33-45 (1975).
- [15] BOWMAN, C.T y J.A. Miller "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion". **Prog. Energy Combust. Sci.** 15: 287-338 (1989).
- [16] COE, W.W "Energy Conservation vs Oxides of Nitrogen". **Hydrocarbon Processing** 62 (9): 145-147(1983).
- [17] COLANNINO, J. "Low Cost Techniques Reduce boiler NOx". **Chem. Eng.** 100 (2): 100-106 (1993).
- [18] DEBROU, G.B, J.M. Gooding y D.K. Bahne. "Flame-ion probe of intermediates leading to NOx in CH₄- O₂- N₂ flames". **Combust. Flame** 39: 1-19 (1980).
- [19] DRAKE, M.C, S.M Correa , R.W.Pitz y C.P.Fenimore."Superequilibrium and thermal nitric oxide formation in turbulent diffusion flames". **Combust. Flame** 69: 347-365 (1987).
- [20] ENGLAND, G.C., M.P. Heap, D.W. Pershing. "Control of NOx Emissions". **Hydrocarbon Processing** 59(1): 167-171 (1980).
- [21] GARG, A. "Trimming NOx from Furnaces". **Chem. Eng.** 99 (11): 122-129 (1992).
- [22] KUNZ, R.G., D.D Smith y N.M. Patel "Control NOx from Furnaces". **Hydrocarbon Processing**, 71 (8): 57-62 (1992).
- [23] LODERVILLE S.B, J.H. White. "Understand limits on reducing both NOx, CO emissions". **Power** 136 (7): 56-57 (1992).
- [24] MAKANSI, J. "Boilers, Combustion Systems and Their Auxiliaries". **Power** 136 (6): 51-88 (1992).

- [25] MAKANSI, J. "Special Report- Reducing NOx Emissions: Boilers, Gas Turbines, Engines,". *Power* 132 (9): S-1 a S-12 (1988).
- [26] MAKANSI, J. "Special Report. Clean Air Act Amennmdments: The engineering response". *Power* 135 (6): 11-66 (1991).
- [27] MANNY, E.H. " Reducing NOx discharges: Easy as ABC". *Power* 124 (8): 78-81 (1980).
- [28] MC.INNES, R. y M.B. Van Worner. "Cleaning Up NOx Emissions". *Chem. Eng.* 97 (11): 131-135 (1990).
- [29] NUTCHER, P.B."Forced Draft, Low-NOx Burners Applied to Process Fired Heaters". *Plant Operation Progress* 3 (3): 168-173 (1984).
- [30] OTS, A.A, D.M. Egorov, K.Y. Saar. "Investigation of the formation of nitrogen oxides from nitrogen- containing compounds in fuel and of the factors affecting this process". *Therm. Eng* 29 (12): 655-658 (1982).
- [31] PRUCE, L."Reducing NOx Emissions at The Burner in The Furnace and After Combustion". *Power* 125 (1): 33-41 (1981).
- [32] ROSENBERG, H.S., L.M. Curran, A.V. Slack, J. Ando, J.H. Oxley. "Post Combustion Methods for Control of NOx Emissions". *Prog. Energy Combust. Sci.* 6: 287-302 (1980).
- [33] ROSLYAKOV, P.V. "Predicting the formation of fuel nitrogen oxides when burning nitrogen- containing fuels". *Therm. Eng* 33 (1): 23-26 (1986).
- [34] SAROFIN, A.F. y R.C. Flagan. "NOx Control for Stationary Combustion Sources". *Prog. Energy Combust. Sci* 2: 1-25(1976).
- [35] SEEBOLD, J.G. "Reduce Heater NOx in the Burner". *Hydrocarbon Processing* 61 (11): 183-186 (1982).
- [36] SIDDIQI, A.A., Tenini J.W. "NOx Control in Review". *Hydrocarbon Processing* 60 (10): 115-124 (1981).
- [37] SUAREZ, B.G. "Análisis de la calidad atmosférica en la Ciudad de México". *Información Científica y Tecnológica* 13 (173): 36-40 (1991).

- [38] WOOD, S. C. "Select the Right NOx Control Technology". *Chem. Eng. Prog.* 90 (1): 32-38 (1994).

INFORMES TECNICOS

- [39] ANDO, J., H.Tohata, K. Nagata y B.A. Laseke. "NOx Abatement for Stationary Sources in Japan". EPA-600/7-77-103b, PB 276948, NTIS, Springfield, Va.,USA (1977).
- [40] BROWN, R.A, H.B. Mason, R.J. Schreider "Systems Analysis Requirements for Nitrogen Oxide Control of Stationary Sources". EPA- 650/2-74-091, PB 237 367, NTIS, Springfield, Va, USA (1974).
- [41] CATO, G.A, L.J. Muzio, D.E. Shore. "Field Testing: Application of Combustion Modification to Control Pollutant Emissions from Industrial Boilers. Phase II". EPA-600/2-76-086a, PB 253500, NTIS, Springfield, Va, USA (1976).
- [42] CATO, G.A., H.J. Buening, C.C De Vivo, B.G. Morton y J.M. Robinson. "Field Testing: Application of Combustion Modifications to Control Pollutant Emissions from Industrial Boilers. Phase I". EPA-650/2-74-078, PB 238920, NTIS, Springfield, Va, USA (1974).
- [43] COEN. "Introduction to COEN Low NOx Burner Techniques". Technical Paper, COEN Company, USA (1987).
- [44] CONCAWE. "Contribution of Petroleum Refineries to Emissions of Nitrogen Oxides". The Hague: CONCAWE (1984).
- [45] CORBETT, W.E., G.D. Jones, W.C. Micheletti, R.M. Wells, G.E. Wilkins. "Assesment of the Need for Nox Flue Gas Treatment Technology". EPA-600/7-78-215, PB 290201, NTIS, Springfield, Va, USA (1978).
- [46] DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL. "Programa Integral Contra la Contaminación Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México". México (1990).
- [47] FLAMENT, P y G. Martin. "Les emissions de NOx par les foyers fixes de combustion". Institut Francais du Petrole, Francia (1990).

- [48] HEAP, M.P, T.M Lowes, R. Walmsley, H. Barteltis y P. Le Vaguerese. "Burner criteria for NOx control. Vol I. Influence of burner variables on NOx in pulverized coal flames". EPA- 600/2-76-061a, PB 259 911, NTIS, Springfield, Va, USA (1976).
- [49] MARTIN, R.R. W.M. Johnson. "NOx Control in Fired Heaters". Technical paper, John Zink Company (1993).
- [50] HUNTER, S.C., W.A. Carter, M.W. Mc. Elroy, S.S. Cherry y H.J. Buening. "Application of Combustion Modification to Industrial Combustion Equipment". EPA-600/7-79-015a, PB 294214, NTIS, Springfield, Va, USA (1979).
- [51] MUZIO, L.J, et al. "Package Boiler Flame Modification for Reducing Nitric Oxide Emission. Phase II". EPA-R2-73-292-b, PB 236 752, NTIS, Springfield, Va, USA (1974).
- [52] OECD. "Photochemical Oxidant and their Precursors in the Atmosphere: Effects, formation, transport and Abatmen". Paris (1979).

PONENCIAS EN CONFERENCIAS,

- [53] AXWORTHY, A.E. "Chemistry and kinetics of fuel nitrogen conversion to nitric oxide". En AICHE Symp. Ser. num 148, 71: 43-49 (1975).
- [54] BARTOK, W. y B.A. Folsom. "Gas Reburning- Sorbent Injection. A Combined NOx/SOx Control Technology". En Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695, NTIS, Springfield, Va, USA (1988).
- [55] DAMON, J., P. Ireland y D.Giovanni. "Updated Technical and Economic Review of Selective Catalytic NOx Reduction Systems". En Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695, NTIS, Springfield, Va, USA (1988).

- [56] EDELMAN, R., J. Boccio y G. Weilerstein. "The roles of Mixing and kinetics in combustion generated NOx". En *AIChE Symp. Ser. num 148*, 71: 162-172 (1975).
- [57] HAKKARINEN, C. "An Overview of Environmental Issues related to Nitrogen Oxides in the Atmosphere". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695, NTIS, Springfield, Va, USA (1987).
- [58] KUNZ, R.G., D.D Smith, N.M. Patel. "Control NOx from Gas-Fired Hydrogen Reformer Furnaces". *Presentado en 1992 NPRA annual meeting*. Marzo 22-24. New Orleans Louisiana (1992).
- [59] LEVY, A. y C.W Spicer, "The Atmospheric Chemistry of NOx". En *Control and Dispersion of air pollutants: Emphasis on NOx and Particulate Emissions*; Byers, R.L; Cooper D.W y Licht W. *AIChE Symp. Ser. No. 175*, 78, (1978).
- [60] MC. CARTHY, J.M., S.L Chen, W.R. Seeker. "Pilot Scale Studies on the Application of Reburning for NOx Control". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695NTIS, Springfield, Va, USA (1987).
- [61] NAKABAYASHI, Y., R. Abe, M. Takahashi. "Current Status of SCR in Japan". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695, NTIS, Springfield, Va, USA (1987).
- [62] PAI, R. H., R.E Sommerlad y R.P. Welden. "Nitrogen Oxide Emission: An Evaluation of Test Data for Design". En *AIChE Symp. Ser num 148*, 71: 103-107 (1975).
- [63] PERSHING, D:W., G.B. Martin y E.E. Berkou. "Influence of Design Variables on the Production of Thermal and Fuel NO from Residual Oil and Coal Combustion". En *AIChE Symp. Ser. Num. 148*, 71: 19-26 (1975).

- [64] POHL, J.H, Dusatko. "The influence of fuel properties and boiler design and operation on NOx emissions". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695, NTIS, Springfield, Va, USA (1987).
- [65] RENTZ, O. y R. Leibfritz. "Overview of Recent Developments in NOx Control in Europe". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695NTIS, Springfield, Va, USA (1987).
- [66] RIVERO, S. O. "Ambiente y salud". Conferencia presentada en la Reunión Anual del Programa Universitario de Medio ambiente. Ciudad Universitaria. México D.F; 21 al 24 de octubre de 1992.
- [67] TIRPAK, D. "The Role of Nitrous Oxide N2O in Global Climate Change and Stratospheric Ozone Depletion". En *Proceedings: 1987 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, New Orleans L.A, Marzo 1987. Vol 1. EPA/600/9-88/026a, PB 9139695,NTIS, Springfield, Va, USA (1987).

CURSOS

- [68] CALTENCO, E. J.L, F. Robles. "Conservación y Ahorro de Energía". Curso impartido Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. (noviembre 1992).
- [69] ESCARCEGA P.C, R. Pulido. "Mejoras en los equipos de combustión para disminuir la emisión de contaminantes". Curso impartido Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. (mayo 1993).
- [70] ESCARCEGA P.C. "Técnicas de conservación y ahorro de energía en refinerías. Proceso de Combustión". Curso impartido por Instituto Mexicano del Petróleo. Poza Rica Ver., México. (noviembre 1991).
- [71] LAZCANO, B. "Control de la contaminación y ahorro de energía en calderas industriales". Curso impartido DEPTAC. Cuernavaca Méx. (enero 1992).

- [72] SHIGUETA, Y. "Tecnología de Combustión de baja emisión de Oxidos de Nitrógeno". Seminario Comisión Metropolitana de la Ciudad de México. México D.F. (julio 1993).
- [73] WENT, J., Reed R." Low NOx Combustion Modification Principles". Memorias del curso Applied Combustion Technology. New Jersey USA, (marzo 1991).
- [74] DACEY P.W. " An Overview of International NOx Control Regulation". En memorias del curso Applied Combustion Technology. New Yersey USA, (marzo 1991).

TESIS

- [75] HOCHTEN, G. H. Formación de Ozono en la Ciudad de México. Facultad de Química, UNAM, México (1991).

LEYES Y NORMAS

- [76] Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Ed. Porrúa, México (1992).
- [77] Norma Oficial Mexicana NOM- CCAT-019-ECOL/1993 (NE). Diario Oficial 18 noviembre 1993.
- [78] Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM- 085-ECOL/1994 . Diario Oficial 1 agosto 1994.