

27
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"SISTEMAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES
INDUSTRIALES DE NOx"



T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
FERNANDO CARRANCO PALOMARES



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente : **Profr. TORRES BARRERA RODOLFO**

Vocal : **Profr. LUNA PABELLO VICTOR MANUEL**

Secretario : **Prof. BAEZ PEDRAJO ARMANDO**

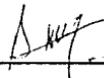
1er. suplente : **Profr. CALDERON VILLAGOMEZ HILDA ELIZABETH**

2do. suplente : **Profr. RAMIREZ BURGOS LANDY IRENE**

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria,
U.N.A.M.**

Asesor del tema : Dr. Armando Baez Pedrajo.



Sustentante : Fernando Carranco Palomares.



QUE BELLEZA FUE RESPONSABLE
DE TU PROSTITUCIÓN. DAMA TRISTE.
QUE LORAS EN TUS CASCADAS Y CORRIENTES.
CON EL PELO CASTAÑO AL VIENTO.
CUERPO FLEXIBLE COMO UN PESTIÑO JOVEN.
EN TU MANIPULA O ATRAVECES.
FLOTANDO EN DANZA TUS VELOS DE MIELLA
PARA REVELAR LA EDICIÓN DE TU ESTRUCTURA.
TE HAS PUESTO LA TIENDASIA
COMO SUDARIO. TE HAS MASCILLADO EL ROSTRO
CON PETRÓLEO Y POLVO DE CARBÓN. HAS AFELICADO
A LOS QUE FIRMAR CRÉDITOS
QUE TU TIENES PRECIO. PERDÓNANOS
QUE NO TE HAYAMOS ENSEÑADO EL SIGNIFICADO
DEL VERDADERO AMOR. NUESTRA DISPOSICIÓN
A ENTRIESTERTE. NO POR PROVEERNOS
PAN PARA COMER. SI NO PARA ENTERRAR
BAJO EL EXERCISITO DE LAS DÍVICIAS
LOS TRÉBOLES QUE BROTHROM DONDE SE POSÓ TU PIE.

R. S. THOMAS.

!!!GRACIAS!!!

¡Gracias Dios mío! por permitirme llegar a realizar mis sueños y por todo lo que me has dado! y que no he sabido agradecerte pues todo lo que soy te lo debo a ti!

A ti Mamá, este triunfo también es tuyo! gracias por todo tu apoyo y por ser la mejor madre de todo el mundo!

A ti Papá, que estas cerca de Dios, to doy las gracias por tus oraciones y tus consejos que me disto, pues aunque no estas presente físicamente, siempre te llevo en mi corazón!

A ti Edith, gracias por todo tu apoyo, por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas y por todos los bellos momentos que pasamos juntos!

Al Dr. Armando Baez Pedrajo por todo su apoyo y las facilidades que me dió para la realización de este trabajo, gracias!

Al Ing. Rodolfo Torres B., al Ing. Arturo Madrid P. (q.e.p.d), al Ing. Arturo Lopez T. por todos sus consejos y por todo el apoyo que me brindaron. gracias!

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química sin las cuales esta etapa de mi vida no hubiera sido posible.

!!!GRACIAS!!!

A todos los profesores que me formaron y confiaron en mí, en especial a: José. Antonio Ortiz R., Jorge Nuñez A., Rodolfo Torres, Reynaldo Sandoval, Cristina Rock, Mayo Gines M. Khan, gracias!

Abue, gracias por tus oraciones!

A mis Tios Inés, Pilar y Jesús gracias por todo!

A mis amigos: Marcos, Martín, Ismael, Oscar, Adrián, Toño, Lalo, Omar, Marco Antonio y a todos los del JEC. gracias!

Al Ing. José Luis Rendon y a Armando Reynoso por los permisos concedidos. gracias!

INTRODUCCIÓN.....	6
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES.....	8
1.1 ATMÓSFERA	9
1.1.1 Tropósfera	9
1.1.2 Estratósfera	9
1.1.3 Mesósfera	10
1.1.4 Termósfera	10
1.1.5 Composición en la atmósfera	10
1.2 PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN DE CONTAMINANTES	11
1.2.1 Dióxido de azufre (SO ₂)	12
1.2.2 Óxidos de nitrógeno (NO _x)	14
1.2.3 Dióxido de carbono (CO ₂)	14
1.2.4 Monóxido de carbono (CO)	14
1.2.5 Hidrocarburos (HC)	15
1.3 FUENTES ANTROPOGÉNICAS DE CONTAMINANTES	15
1.3.1 Industria	15
1.3.2 Establecimientos de servicio	16
1.3.3 Transporte	17
1.4 REACCIONES EN LA ATMÓSFERA (RELACION ENTRE CONTAMINANTES)	17
1.5 HUMO FOTOQUÍMICO	18
1.6 LLUVIA ÁCIDA	19
CAPÍTULO 2 FOTOQUÍMICA DE LOS NO_x.....	20
2.1 ORIGEN ANTROPOGENICO	21
2.2 ÓXIDOS DE NITROGENO	21
2.3 ÓXIDO NÍTRICO (NO)	22

2.4	DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO ₂)	24
2.5	ÓXIDO NITROSO (N ₂ O)	25
2.6	FORMACIÓN DE NO _x	26
2.7	TÉCNICAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE NO _x	28
CAPÍTULO 3 LA COMBUSTIÓN COMO ORIGEN DE NO_x		30
3.1	FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN	31
3.1.1	<i>Combustión espontánea</i>	31
3.1.2	<i>Combustión perfecta o estequiométrica</i>	32
3.1.3	<i>Combustión incompleta o parcial</i>	32
3.1.4	<i>Combustión normal</i>	33
3.1.5	<i>Combustión detonante</i>	33
3.1.6	<i>Eficiencia de la combustión</i>	33
3.2	COMBUSTIBLES	34
3.2.1	<i>Clasificación de los combustibles</i>	34
3.2.2	<i>Combustibles fósiles</i>	35
3.2.3	<i>Carbón mineral</i>	36
3.2.4	<i>Gas natural</i>	36
3.2.5	<i>Aceite (petróleo crudo)</i>	36
3.2.6	<i>Carbón de hulla</i>	36
3.2.7	<i>Coque</i>	36
3.2.8	<i>Combustibles derivados del petróleo</i>	37
3.2.9	<i>Gases combustibles comerciales</i>	38
3.3	AVANCES EN LA TECNOLOGÍA DE COMBUSTIÓN PARA DISMINUIR LAS EMISIONES DE NO _x	39
3.3.1	<i>Combustión de lechos fluidizados (FBC)</i>	40
3.3.2	<i>Combustión atmosférica en lecho fluidizado (AFBC)</i>	40

3.3.3 Combustión presurizada en lecho fluidizado (PFBC).....	44
3.3.4 Gasificación	46
CAPÍTULO 4 EQUIPOS DE COMBUSTIÓN: CALDERAS	48
4.1 CALDERAS.....	49
4.1.1 Calderas pirotubulares o de tubos de fuego.....	50
4.1.2 Calderas acuotubulares o de tubos de agua.....	51
4.2 COMPOSICIÓN DE UNA CALDERA.....	51
4.2.1 Hogar.....	52
4.2.2 Paredes de agua	52
4.2.3 Sobrecalentadores	52
4.2.4 Recalentadores	53
4.2.5 Domo(s).....	53
4.2.6 Economizadores	54
4.2.7 Precalentadores de aire	54
4.2.8 Sopladores de hollín	54
4.3 SISTEMA DE TIRO	55
4.3.1 Calderas de tiro inducido	55
4.3.2 Calderas de tiro forzado	56
4.3.3 Calderas de tiro balanceado.....	56
4.4 QUEMADORES DE BAJO NOX.....	57
4.4.1 Quemadores de aire en etapas	57
4.4.2 Quemadores de combustión en etapas.....	58
4.5 HORNOS O CALENTADORES A FUEGO DIRECTO	60
CAPÍTULO 5 REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (RCS).....	61
5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	62
5.2 SUMINISTRO DE AMONIACO	68

5.3 CATALIZADOR	69
5.3.1 <i>Región de alto polvo</i>	70
5.3.2 <i>Región de bajo polvo</i>	71
5.3.3 <i>Región final o cola</i>	71
5.3.4 <i>Geometría del catalizador</i>	72
5.3.5 <i>Tipos de catalizador</i>	73
A) <i>Catalizador de base dióxido de titanio</i>	75
B) <i>Catalizador de zeolita</i>	76
C) <i>Catalizador base metálica</i>	76
D) <i>Carbón activado</i>	77
5.3.6 <i>Degradación del catalizador</i>	78
a) <i>Envenenamiento</i>	78
b) <i>Formación y deposición de sólidos</i>	79
c) <i>Incrustación</i>	80
d) <i>Erosión</i>	80
5.3.7 <i>Vida media del catalizador</i>	80
5.4 SECCION DEL EFLUENTE	81
5.5 INSTALACION DE REACTORES CATALITICOS	82
5.6 REDUCCION CATALITICA NO SELECTIVA (RCNS)	84
5.7 EXPERIENCIA EN LA APLICACION DE ESTOS SISTEMAS	85
5.7.1 <i>Plantas piloto</i>	87
5.7.2 <i>Equipo de limpieza para el catalizador</i>	89
5.8 SISTEMA DE CONTROL	89
CAPÍTULO 6 REDUCCION NO CATALITICA SELECTIVA (RNCS)	90
6.1 DESCRIPCION DEL PROCESO	91
6.2 AGENTES CULMICOS EMPLEADOS COMO REDUCTORES	94
6.3 THERMAL DENOX (PROCESOS TDN)	95
6.4 NOXOUT	97

6.5 PLANTEAMIENTO DE UNA PLANTA NO CATALÍTICA SELECTIVA.....	98
6.6 COMBINACIÓN CON LA RCS (RNCS/RCS).....	99
6.7 EXPERIENCIA EN LA APLICACIÓN DE ESTOS SISTEMAS.....	102
CAPÍTULO 7 COMBINACIÓN DE LOS PROCESOS SO_x / NO_x.....	105
7.1 CARBÓN ACTIVADO.....	107
7.2 PLANTAS COMERCIALES.....	109
7.3 PROCESOS DE ABSORCIÓN CATALÍTICA.....	110
7.4 OTROS PROCESOS.....	112
CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES.....	114
CAPÍTULO 9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	118

INTRODUCCIÓN

Como todos sabemos en las últimas décadas se han incrementado notablemente los problemas de contaminación no solo en nuestra ciudad si no en el mundo entero. La contaminación del aire es una de las consecuencias de las múltiples alteraciones ecológicas que ha originado el hombre, en un acelerado proceso de urbanización e industrialización.

Las características físicas, especialmente las orográficas y climáticas de cada ciudad son determinantes para el transporte, la dispersión y dilución así como la transformación de los contaminantes en el aire.

Por otro lado la radiación solar facilita las reacciones de los contaminantes en la atmósfera y por lo tanto la formación de contaminantes fotoquímicos, como el ozono que pueden ser dañinos a la salud, la vegetación, la fauna y los materiales en general. De esta manera podríamos decir que la atmósfera es un sistema dinámico que cambia en función del espacio y del tiempo; y desde un punto de vista meramente químico se puede afirmar que funciona como un inmenso reactor, cuya energía y materia prima son proporcionadas por la radiación solar y las emisiones naturales y antropogénicas respectivamente.

Por otra parte, sabemos que la atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea la tierra y que posee una composición en cierta forma constante. No obstante debido a los procesos antropogénicos, en las últimas décadas se han descargado en ella una serie de gases y partículas ajenas a su composición.

Es muy importante considerar que la mayor parte de éstas emisiones, gaseosas principalmente, son el resultado de procesos de combustión, a partir de los cuales se producen: SO_2 , CO_2 , CO además de enormes cantidades de óxidos de nitrógeno (NO_x).

La dispersión de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera son un grave problema en la actualidad, ya que las concentraciones de éstos gases se han incrementado notablemente en los últimos años. Por tal motivo en la actualidad han adquirido una relevante importancia debido a su grado de toxicidad y a su amplia participación en la formación de la llamada "lluvia ácida", cuyos efectos se han observado en regiones boscosas de Alemania, Estados Unidos y Canadá, contribuyendo significativamente a la acidificación de los lagos de Suecia.

Por lo que anteriormente se ha expuesto, los óxidos de nitrógeno juegan un papel importante dentro de los programas de mejoramiento de la calidad del aire, razón por la cual se ha visto la necesidad de desarrollar métodos de control de éstos óxidos, en los cuales se está trabajando ya intensamente en su diseño, perfeccionamiento y aplicación, primordialmente del NO_2 que es uno de los principales formadores del ozono troposférico.

Este trabajo de tesis pretende establecer algunos de los sistemas de control de emisiones industriales más comunes, particularmente de los óxidos de nitrógeno que aún se encuentran en desarrollo.

CAPÍTULO 1
GENERALIDADES

1.1 ATMÓSFERA

La atmósfera terrestre es una envoltura gaseosa que rodea la tierra, cuya densidad disminuye con la altura. La temperatura en la atmósfera también varía con la altura, por lo cual la atmósfera se divide en distintas capas a su vez. Las propiedades de cada capa están relacionadas con la actividad química de sus componentes, siendo así las de mayor importancia las de la tropósfera, pues contiene el aire que respiramos y es aquí donde se desarrollan todos los procesos meteorológicos. Las capas en que se divide la atmósfera son: Tropósfera, Estratósfera, Termósfera y Mesósfera, las cuales veremos a continuación (ver figura 1)

1.1.1 TROPÓSFERA.- Esta capa inicia en la superficie terrestre y alcanza una altura de entre 18 y 20 km., dependiendo de la latitud, se caracteriza por tener un gradiente de temperatura negativo, es decir, una disminución de la temperatura con la altura de 0.8 a 1 ° C por cada 100 metros. Esta capa termina en la zona de espesor relativamente pequeño (1-2 km) en que la temperatura permanece constante y se conoce como *tropopausa*. La posición de la tropopausa varía con la altura y la latitud de un día a otro y con las estaciones del año.

1.1.2 ESTRATÓSFERA.- Después de la tropopausa se encuentra la estratósfera, una capa que se caracteriza por tener un gradiente de temperatura positivo, es decir un aumento de la temperatura con la altura hasta el punto que a 40 km., ésta alcanza de 10 a 20 ° C. Este aumento de temperatura se debe a la absorción por el ozono de la radiación ultravioleta proveniente del sol, dando como resultado una absorción de calor.

Esta capa se extiende aproximadamente hasta los 50 km de altura. Terminando la *estratósfera* se encuentra la *estratopausa* que es también una capa delgada, en la cual la temperatura no cambia con la altura, es decir, permanece constante al igual que en la tropopausa.

1.1.3 MESÓSFERA.- Al término de la *estratósfera* se encuentra la *mesósfera* en la que se observa nuevamente una disminución de la temperatura con la altura, llegando hasta 70 ° C bajo cero en la *mesopausa*. La *mesósfera* termina en la *mesopausa* entre alrededor de los 80 km de altura. De igual forma en la *mesopausa*, la temperatura permanece constante y terminando ésta empieza la *termósfera*, que se extiende hasta el espacio exterior.

1.1.4 TERMÓSFERA.- Es la capa más alta de la atmósfera. Se caracteriza por tener un gradiente de temperatura positivo, es decir, un aumento regular de la temperatura con la altura, a 200 km supera los 500 ° C y los 1000 ° C en el límite superior de 700-800 km. La temperatura en esta capa es dinámica y depende de la naturaleza del cuerpo absorbedor.

1.1.5 COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA.- Desde el punto de vista de su composición, la atmósfera se clasifica como: *homósfera* y *heterósfera*. La *homósfera* se considera del nivel del suelo hasta los 80 o 90 km, caracterizándose en que la relación de los gases que la componen permanece constante, es decir, por ejemplo que la relación N / O es la misma hasta los 80 o 90 km independientemente de la densidad y la presión. Al término de este punto comienza la *heterósfera*, la cual se prolonga hasta el límite de la atmósfera.

Se le da este nombre porque la relación entre los gases empieza a cambiar, esto se debe porque a esta altura la gravedad ha disminuido lo suficiente para permitir el escape de los gases como helio (He) e hidrógeno (H_2), enriqueciéndose ésta capa con éstos gases.

Por otro lado arriba de los 80 km se empiezan a producir fenómenos de disociación y ionización con la formación de átomos de nitrógeno y oxígeno además de la proliferación de numerosos radicales libres por ejemplo los OH^{\cdot} . Como caso especial se considera que entre los 15 y los 50 km existe la formación del ozono (O_3) cuya mayor concentración se sitúa entre los 20 y 22 km de altura. A esta capa se le llama **ozonósfera**, capa que juega un papel importante en la absorción de la radiación ultravioleta, protegiendo de esta manera la vida en general en la superficie de la Tierra.

La composición de la atmósfera se da en la tabla 1

No obstante se encuentran también en la atmósfera otra gran variedad de gases como: diversos hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno (a los cuales se encuentra enfocado éste trabajo), hidrógeno amoníaco, vapor de agua, óxidos de azufre, halógenos, radón, sulfuros orgánicos y mercaptanos

1.2 PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN DE CONTAMINANTES

Se estima que la masa total de contaminantes que se emite anualmente en la ciudad de México es de 4,356 millones de toneladas, de los cuales los autos privados son los responsables del 35%, los taxis y microbuses del 18.4% y el resto de los automotores del 23.3%. PEMEX y las dos termoeléctricas producen el 4% y el resto de las industrias y establecimientos de servicio el 4.4%. Las fuentes naturales como las áreas erosionadas, incendios y otros producen el 14.9% ²

Tabla 1. Composición de la atmósfera (aire seco) a nivel de mar.¹

COMPONENTE	% EN VOLUMEN
Nitrógeno	78.084
Oxígeno	20.946
Argón	0.944
Dióxido de carbono	0.321
Neón	0.00182
Helio	0.00052
Criptón	0.00011
Xenón	0.0000087
Metano	0.000125

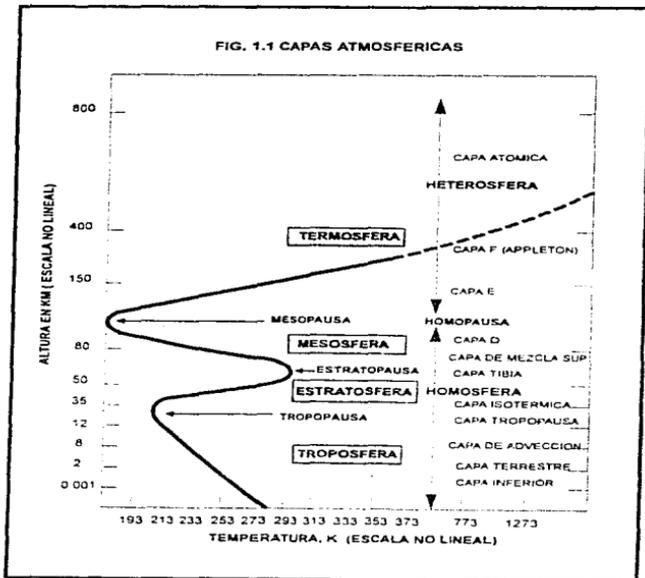
Aunque este trabajo se enfoca principalmente a los NO_x , es importante considerar a los demás contaminantes para fundamentar mejor el mismo.

1.2.1 BIÓXIDO DE AZUFRE (SO_2).-Tiene su origen en la actividad industrial, principalmente en los procesos de combustión, teniendo un aporte del 78% y el resto correspondiente a la emisión de vehículos automotores principalmente a diesel. En la tabla 2 se indican las principales fuentes de emisión de SO_2 .² La más importante es la combustión de los combustibles fósiles, ya que todos contienen compuestos de azufre.

Tabla 2. Emisiones anuales de SO_2 contaminante.²

FUENTE	EMISION (10 ⁶ TONELADAS)
Carbón	102
Petróleo (combustible y refinado)	28.5
Metalurgia del cobre	12.5
Metalurgia del plomo y zinc	1.5 y 1.3 respectivamente

Figura 1. Capas atmosféricas.



1.2.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO.- Tienen su origen principalmente en los vehículos de combustión interna y en la combustión industrial, mismos que se verán más ampliamente en el capítulo 2 de este trabajo, pues a partir de estos se genera el ozono troposférico que es un contaminante secundario.

1.2.3 DIÓXIDO DE CARBONO.- Todos los procesos en que interviene el CO₂ se desarrollan en la superficie terrestre. Los procesos de combustión contribuyen también con las emisiones de CO₂, que actualmente se pretenden aminorar mejorando la eficiencia de combustión, logrando de esta manera una combustión más completa.

Por otra parte la cantidad de CO₂ en cualquier lugar de la superficie terrestre no se mantiene constante. Así la vida vegetal contribuye, especialmente a través de la fotosíntesis y la respiración, en la concentración de CO₂.

Durante la noche disminuye la asimilación fotosintética de CO₂ con lo que aumenta su concentración, ocurriendo lo contrario durante el día.

Una contribución también importante de CO₂ es la degradación aerobia y anaerobia de la materia orgánica.

1.2.4 MONÓXIDO DE CARBONO.- Es uno de los contaminantes más abundantes en la atmósfera, y se produce al igual que los NO_x en la combustión incompleta de los combustibles, siendo por ende, su principal fuente, los motores de combustión interna. Obviamente, lo anterior, es una fuente antropogénica, pero como una fuente natural de CO la constituye por ejemplo, la oxidación del metano (CH₄) en los pantanos, la cual, es el origen principal de CO atmosférico, producto de la descomposición anaerobia de la materia orgánica.

1.2.5 HIDROCARBUROS (HC).-Existen también una gran diversidad de contaminantes "menores", entre las cuales destacan los hidrocarburos (metano, etano, propano, butano, tolueno, xileno, acetileno, etileno, etc.

La concentración de metano es elevada, debido a su producción natural en la descomposición bacteriana anaerobia de la materia orgánica, y a su desprendimiento de zonas geotérmicas, depósitos de carbón gas natural, pozos de petróleo y pantanos.

El metano junto con el etano y propano proceden principalmente de fuentes distintas a los escapes de motor. No obstante constituyen una minoría en la atmósfera, así como también lo son el xileno, tolueno, acetileno y etileno.

1.3 FUENTES ANTROPOGÉNICAS DE CONTAMINANTES

Como se ha visto hasta ahora los contaminantes pueden originarse ya sea por fuentes naturales, como en los océanos, tormentas eléctricas o erupciones volcánicas, por ejemplo, o por fuentes antropogénicas derivadas de las acciones del hombre para la satisfacción de sus necesidades.

Así pues los contaminantes pueden clasificarse, primero: de acuerdo a su origen: los que se emiten directamente de una fuente, sea ésta natural, móvil o estacionaria; segundo: de acuerdo a su estado físico: (generalmente en forma de gases y partículas); y tercero, a su composición (orgánica e inorgánica).

1.3.1 INDUSTRIA.- Refiriéndonos a la Ciudad de México una de las ciudades más pobladas del mundo y que tiene alrededor de 35000 establecimientos industriales, de los cuales cerca de 1500 contribuyen significativamente a la emisión de contaminantes, por su tamaño y por sus procesos de transformación y combustión, destacando las siguientes ramas: química (incluyendo pinturas y solventes), fundición de hierro y acero, textil, de minerales no metálicos, hulera, papelera, alimenticia, vidriera, de plásticos, cementera entre otras.

Por otra parte la industria química y metalúrgica, son particularmente agresivas al ambiente, y los son aún más cuando sus procesos presentan rezagos tecnológicos y no poseen equipos de control de emisiones. Por lo general, la obsolescencia, el poco control de los procesos de combustión, el empleo de combustibles con alto contenido de azufre y el uso de solventes, causan las mayores emisiones de contaminantes a la atmósfera.

En lo referente a la cobertura de equipos de control de emisiones en la industria, pruebas e inspecciones que se han realizado por diversas instituciones, permiten señalar que su uso es muy limitado y deficiente, a pesar de ser varias las tecnologías que intentan erradicar de alguna manera éste problema.

De esta manera las industrias que poseen dispositivos de control, lo ocupan para capturar polvos fugitivos, en la mayoría de los casos, tanto para satisfacer las necesidades del proceso, como para evitar pérdidas en el mismo. El nivel de operación y mantenimiento de los equipos de control es bajo, dando como resultado que a pesar de tenerlos, estos no operan eficientemente al cien por ciento de acuerdo con su diseño. Sin embargo, cada vez son más las organizaciones que se dedican al estudio de esta problemática, para así establecer mejores medidas para un mejor control.

1.3.2 ESTABLECIMIENTOS DE SERVICIO.- Se estima que tan solo en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México operan más de 16000 establecimientos de servicio que usan procesos de combustión e incineración.

De acuerdo con la magnitud y tipo de calderas, cada ámbito emplea diferentes tipos de combustibles. Los baños públicos, las panificadoras, los hoteles, los deportivos y los hospitales por lo general ocupan combustible. Algunos hoteles consumen diesel y las tintorerías usan principalmente petróleo diáfano, mientras que algunos expendios de alimentos consumen gas LP.

La infraestructura de combustión actualmente instalada en los establecimientos de servicio y comerciales es rústica y por lo tanto presenta un deterioro avanzado por su uso y es operada inadecuadamente.

Por otra parte la incineración de residuos infecciosos en hospitales, produce residuos sólidos con elevado potencial contaminante. Así mismo, en las gasolineras se sufren derrames de combustibles, que con ayuda de las condiciones climáticas contribuyen también a la contaminación del ambiente.²

1.3.3.- TRANSPORTE.- El crecimiento de la población y las necesidades políticas, económicas y sociales, obligan a la gente a transportarse a grandes distancias para así cumplir con sus actividades cotidianas, razón por la cual este sector representa el mayor porcentaje y la principal fuente de emisión a la atmósfera de CO, HC y NO_x. Según estadísticas realizadas por el INEGI, tan sólo en la ciudad de México se realizan 29.5 millones de viajes, los cuales se hacen en 2,572,000 autos privados, 57 mil taxis, 69 mil microbuses, 10,500 autobuses urbanos, 10 líneas del metro, una línea de tren ligero y 450 trolebuses. Además se estima que circulan cerca de 196,000 camiones distribuidores de mercancía, (algunos de los cuales ya usan gas LP o son eléctricos) y 60000 camiones a diesel que mueven carga y pasajeros, de rutas foráneas. Entre estos medios de transporte los taxis y los autos particulares emiten la mayor parte de la carga contaminante por pasajero-kilómetro transportado.

1.4 REACCIONES EN LA ATMÓSFERA (Relación de contaminantes)

Como se ha visto hasta el momento, los contaminantes tienen una relación entre sí como la tiene toda la naturaleza en general.

Dicha relación, en cuestiones ambientales y específicamente refiriéndonos a la atmósfera, constituye un medio por el cual se llevan a cabo numerosas reacciones que generan el grave problema de la contaminación atmosférica.

Dicho de otra forma podríamos decir que la atmósfera es un sistema dinámico que cambia en función del espacio y el tiempo, y funciona como un inmenso reactor, cuya energía y materia prima son proporcionadas por la radiación solar y las emisiones naturales y antropogénicas respectivamente. Es aquí donde se encuentra la relación existente entre los contaminantes, pues al combinarse dan lugar a reacciones secundarias, y entre ellas en particular, las reacciones de orden fotoquímico. Como se verá más adelante, dichas reacciones juegan un papel importante en la formación de el nieblumo¹ (ó humo) fotoquímico y la lluvia ácida. (Para mayor información acerca de éstos efectos fotoquímicos y de origen natural, puede consultarse la bibliografía 4, 5, 6).

1.5 HUMO FOTOQUÍMICO

Como se mencionó anteriormente, el nieblumo fotoquímico (humo fotoquímico), juega un papel muy importante en la salud, para lo cual se hará una breve descripción de este efecto y de algunas reacciones fotoquímicas en las que intervienen los NO_x.

La quema de combustibles fósiles, tanto como para uso doméstico como industrial constituyen un grave problema, al cual se le ha dado la importancia para contrarrestar, o al menos disminuir los efectos nocivos que se producen en el medio. Uno de esos efectos, ocasionado por la emisión de enormes cantidades de aerosoles y gases a la atmósfera es precisamente el humo fotoquímico.

¹ En la NOM-AA-23 Terminología, se establece el término en español "NIEBLUMO" en lugar de SMOG (SMOKE-FOG), como se conoce normalmente.

El humo fotoquímico es la niebla grisácea que se observa sobre las áreas urbanas donde el nivel de contaminación terrestre es mayor. Esta niebla se debe principalmente a la formación de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, aerosoles y partículas que pueden a altas concentraciones, reducir la visibilidad absorbiendo luz.

Aunado a lo anterior estos compuestos reaccionan en presencia de luz solar para producir miles de contaminantes distintos los cuales contribuyen notablemente a la formación de esa niebla grisácea llamada humo fotoquímico, mejor conocida como "smog".

Generalmente el humo fotoquímico se presenta en épocas intensamente soleadas, caracterizándose por la clásica bruma, formación de ozono, irritación ocular y daños en la vegetación.

1.6 LLUVIA ÁCIDA

Numerosas investigaciones científicas indican que la lluvia ácida provoca diversos daños a corto y largo plazo sobre el ambiente, entre los que se encuentran: la acidificación de los lagos, ríos y aguas subterráneas, perjudicando así, a los peces y otros organismos de los ecosistemas acuáticos, la acidificación y desmineralización de los suelos, el deterioro de materiales de construcción y ornato, y la degradación de los sistemas de agua potable. La lluvia ácida es una consecuencia de la autopurificación de la atmósfera por procesos de coalescencia: el agua de las nubes arrastra impurezas atmosféricas dentro de las cuales, se encuentran sustancias que causan acidez. No todos los gases son removidos por la precipitación pluvial, pero el bióxido de azufre y los NO_x pueden convertirse en formas químicas de fácil incorporación a las gotas de lluvia, como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. ^{7 8}

CAPÍTULO 2

FOTOQUÍMICA DE LOS NO_x.

2.1 ORIGEN ANTROPOGÉNICO

Los NO_x se producen por dos mecanismos primarios durante la combustión: el NO_x combustible (FUEL NO_x) que es el relacionado con el contenido de nitrógeno en los combustibles, y el NO_x Térmico (THERMAL NO_x), el cual es la formación química de NO a partir de N₂ y O₂ que ocurre a temperaturas superiores a los 1400 ° C.⁹

2.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los dos óxidos de nitrógeno más importantes con respecto a la contaminación son: óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂) referidos conjuntamente como NO_x. El NO es el primer óxido de nitrógeno que se forma durante la combustión en calderas, incineradores, quemadores, etc., que se lleva a cabo en diversos procesos, oxidándose rápidamente a NO₂ en la atmósfera.^{9, 10}

Por otra parte el óxido nitroso (N₂O), puede convertirse en NO en la estratósfera, y en la tropósfera.

Otros óxidos de nitrógeno existentes, son:

NO ₃	trióxido de nitrógeno.
N ₂ O ₃	trióxido de dinitrógeno.
N ₂ O ₄	tetróxido de dinitrógeno.
N ₂ O ₅	pentóxido de dinitrógeno.

pero como éstos están presentes en concentraciones muy bajas, no son significativos.

En la tabla 3 se muestran las propiedades físicas de los óxidos de nitrógeno.

Tabla 3. Propiedades físicas de los óxidos de nitrógeno. ^{11,22}

FORMULA	HOMBRE	PESO MOLEC.	PUNTO FUSION.°C	PUNTO EBULL.°C	DENSID. g / ML	CARACTERISTICAS
NO	Oxido Nítrico	30.003	-153.7	-153.8	1.3402	Gas incoloro, inodoro y ligeramente soluble en agua. Tóxico.
NO ₂	Dioxido de nitrógeno	46.005	-101	-151	2.05	Gas café-rojizo, tóxico, olor picante, poco soluble, muy corrosivo.
N ₂ O	Oxido nitroso	44.013	90.7	-88.5	1.978	Gas incoloro. Tóxico.
N ₂ O ₃	Troxido de nitrógeno	76.0015	-111	3.5	1.447	Gas azuloso. Tóxico. +H ₂ O=2HNO ₂
N ₂ O ₄	Tetroxido de nitrógeno	92.014	-10.2	21.3	1.491	Gas incoloro, tóxico. +H ₂ O=HNO ₂ +HNO ₃
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrógeno	108.014	20	47	1.642	Gas incoloro. Muy tóxico. +H ₂ O=2HNO ₃

2.3 ÓXIDO NÍTRICO (NO)

El óxido nítrico es un gas tóxico, y forma parte entre un 90 y 95% de los NO_x y de las emisiones de combustibles fósiles. Su tiempo de vida promedio en la tropósfera es corto, sólo unos minutos, incluso segundos, ya que es rápidamente oxidado a NO₂ por medio de la siguiente reacción:



Sin embargo la vida promedio del NO puede ser larga en condiciones específicas tales como los que se encuentran difundidos en las plumas de la combustión donde están presentes distintos compuestos químicos.

El NO atmosférico puede también reaccionar con radicales hidroperóxido (HO₂) para dar, un producto fotoquímico del radical hidroxilo y átomos que normalmente están presentes en el aire. El resultado es la liberación de radicales hidroxilo (OH):



Los radicales hidroxilo son altamente reactivos en la atmósfera, y cambian las propiedades químicas de muchos contaminantes.

Cuando reaccionan con hidrocarburos pueden producir radicales peróxidos orgánicos RO₂, que contribuyen a la proliferación del humo fotoquímico y que pueden también oxidar NO a NO₂ mediante:



Por otra parte entre la tropósfera y la estratósfera, donde el oxígeno es más abundante, el NO reacciona con el ozono, de acuerdo con la siguiente reacción:



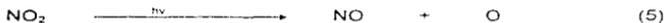
contribuyendo de ésta manera al deterioro de la capa de ozono que protege a la Tierra.⁹

2.4 DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO₂)

El dióxido de nitrógeno se forma rápidamente en la atmósfera por la oxidación del NO de acuerdo con la reacción (1) Es un agente tóxico que puede dañar directamente la salud humana.

El principal origen del NO₂ en la atmósfera, es el resultado de la rápida oxidación del NO, como se hace mención anteriormente. La reconversión del NO₂ a NO ocurre por medio de la fotólisis.^{12, 13}

Esta reacción resulta de la formación de un radical libre que reacciona rápidamente con el oxígeno molecular para producir ozono:



Estas reacciones son incrementadas en presencia de hidrocarburos reactivos como los que están presentes en el aire. El ozono producido en la tropósfera es el medio que genera el famoso *humo fotoquímico*.

Adicionalmente el ozono es considerado también como contaminante ya que es muy tóxico para los seres humanos en altas concentraciones.

Por otra parte la combinación de radicales hidroxilo con el NO₂ produce ácido nítrico:



El ácido nítrico es removido de la atmósfera por la deposición húmeda y seca puesto que contribuye mayormente a la acidificación de las áreas superficiales.

El NO₂ y el NO, pueden también reaccionar con la humedad del aire para formar ácido nitroso por dos reacciones:



El ácido nitroso producido también contribuye a la acidificación de la atmósfera, y por tanto participa junto con el ácido nítrico en la formación de la *lluvia ácida*.

2.5 ÓXIDO NITROSO (N₂O)

El N₂O, o "gas hilarante", es un compuesto muy estable, y tiene un tiempo de vida promedio en la atmósfera muy largo, alrededor de un siglo. Es relativamente un compuesto químico inerte, pero es un fuerte absorbedor de rayos infrarrojos y por tanto puede ser considerado como gas de invernadero.¹⁴

En la estratósfera el 90% de N₂O es descompuesto por fotólisis para liberar nitrógeno molecular:



Aproximadamente el 5% reacciona con un átomo de oxígeno libre para producir NO:



Así pues esta es la principal fuente de NO en la estratósfera.

El N₂O por consiguiente actúa indirectamente en la destrucción y agotamiento del ozono estratosférico por medio de las reacciones (11) y (4).

El 5% restante de N₂O es también desintegrado por átomos de oxígeno para producir nitrógeno y oxígeno molecular (N₂ y O₂).

2.6 FORMACIÓN DE NO_x

Los NO_x formados durante la combustión, son principalmente NO y NO₂, y en teoría existen tres diferentes mecanismos para su formación: (Tabla 4)

-NO Térmico

-NO "Prompt".

-NO Combustible.

NO Térmico.- Es formado de acuerdo con el mecanismo de Zeldoviski, por el nitrógeno molecular contenido en el aire que se suministra para la combustión. La conversión se inicia a temperaturas superiores a los 1300°C y se incrementa notablemente con el aumento de temperatura. El grado de conversión depende de la concentración de átomos de oxígeno.

NO "Prompt".- Es definido por Fenimore, y describe un mecanismo de nitrógeno molecular que es convertido por productos intermedios de NO en una primera fase en la flama con la participación de hidrocarburos. El grado de conversión depende de las condiciones estequiométricas y de la temperatura. En la práctica éste mecanismo es de menor importancia para considerar la cantidad total de NO.

NO Combustible.- Es formado por la oxidación del nitrógeno contenido en los combustibles. El contenido de nitrógeno en el carbón combustible varía entre 0.5 y 2%, comparado con el aceite pesao aproximadamente un 0.5%; en aceite ligero pequeñas cantidades y en gas natural prácticamente nada (Tabla 5).

Tabla 4. Formación de NO_x.¹⁵

NO _x	Tipo	Lugar de formación	Mecanismo de reacción	Factor principal que afecta la formación de NO
NO	Térmico	Flama	Zeldovich a)exceso O ₂ O+N ₂ =NO+N N+O ₂ =NO+H	concentración de átomos de oxígeno [O]
		Zona de pre-reacción	b)exceso de combustible N+OH=NO+H	T > 1300°C
	"Prompt"	Flama	Fenimore CN+H ₂ =HCN*+H CN+H ₂ O=HCN*+OH CH+N ₂ =HCN*+N	Concentración de oxígeno atómico en la reacción de combustión. Exceso de aire
	Combustible	Flama	Mediante compuestos de cianuro CN	[O ₂] Tiempo de residencia.
NO ₂		Flama	Fenimore NO+HO ₂ =NO ₂ +OH	T<650°C
		Efluente Chimeneas	Bondenstein 2NO+O ₂ =NO ₂	Tiempo de residencia y [O ₂]
		Ductos	NO+hν=NO+O	[O ₂]. Radiación solar, tiempo de residencia, Contaminación del aire.
		Atmósfera	O+O ₂ =O ₃ NO+O ₃ =NO ₂ +O ₂	

*Producen NO_x.

Tabla 5. Contenido de nitrógeno en diversos combustibles.¹⁰

COMBUSTIBLE	CONTENIDO DE N ₂ % PESO BASE SECA LIBRE DE CENIZAS.
CARBÓN DE AUSTRALIA	1.8
CARBÓN DE CHINA	1
CARBÓN DE SUDÁFRICA	2
ACEITE COMBUSTIBLE # 1	0.003
ACEITE COMBUSTIBLE # 2	0.006
ACEITE COMBUSTIBLE # 4	0.24
ACEITE COMBUSTIBLE # 6 (BAJO CONTENIDO DE AZUFRE)	0.28 - 0.5
GAS NATURAL	3.2*
GAS NATURAL PENNSILVANIA	1.1*
PETRÓLEO CRUDO	0.5 - 0.85
PETRÓLEO CRUDO	0.058

* Nitrógeno molecular (N₂)

Algunos de los combustibles que contienen nitrógeno, son liberados en la devolatilización y a altas turbulencias en los quemadores son rápidamente oxidados. El resto del nitrógeno queda en la carbonización.

2.7 TÉCNICAS PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE NO_x

Existen diversas opciones que pueden ser útiles para evitar la formación de NO_x en la combustión por debajo de 1300°C en todas las zonas de reacción, las cuales son:

- Disminuir el tiempo de residencia en zonas de alta temperatura.
- Disminuir el exceso de aire y por tanto la concentración de oxígeno en todas las zonas de reacción.

Para reducir la formación de NO_x combustible se requiere:

- Una disminución adicional en la temperatura de combustión.
- Disminuir la presión parcial del oxígeno.
- Emplear combustibles que contengan bajo contenido de nitrógeno.

CAPÍTULO 3

LA COMBUSTIÓN COMO ORIGEN DE NO_x.

3.1 FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

En la práctica de la combustión, se tiende a conseguir que las reacciones químicas que se llevan a cabo con desprendimiento de calor entre el combustible (en estado sólido, líquido o gaseoso) y el oxígeno del aire, se efectúen en las condiciones de máximo aprovechamiento de calor, además de obtener una combustión eficiente, empleando combustibles de mayor poder calorífico para evitar que se generen gases de combustión altamente contaminantes entre los cuales se encuentran los NO_x , que son a los que se enfoca este trabajo.

COMBUSTIÓN Recibe el nombre de combustión, el proceso por el cual un combustible se combina en forma rápida con el oxígeno (comburente) con desprendimiento de calor. (En forma rápida se usa para diferenciarlo de los otros procesos: combustión lenta, denominada comúnmente oxidación, combustión ultrarápida o instantánea llamada también explosión) ^{17,18}

Por otra parte, podemos diferenciar diversos tipos de combustión, los cuales veremos muy brevemente a continuación.

3.1.1. COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA.- Se lleva a cabo en los materiales que se oxidan lentamente y que no se disipa el calor desarrollado en la misma. La temperatura del material se va elevando poco a poco hasta alcanzar el punto de ignición (inflamación), lo cual ocurre con mayor facilidad en los materiales no conductores que en los conductores. Debido a lo anterior es muy importante y necesario tener precauciones especiales en el almacenamiento de carbones sólidos, pues éstos y el aire reaccionan rápidamente aún a bajas temperaturas, en especial los carbones que tienen partículas finas.

No obstante se han seguido diversas reglas y prácticas en el almacenamiento de combustibles sólidos, para tratar de disminuir los riesgos de la combustión espontánea, por ejemplo: almacenamiento bajo el agua, recubrir las pilas de carbón con asfalto herméticamente, para evitar la entrada de aire, verificar periódicamente la temperatura del material almacenado, entre otras.

3.1.2 COMBUSTIÓN PERFECTA O ESTEQUIOMÉTRICA.- Es la combustión completa de un combustible, con la cantidad exacta (estequiométrica) de aire u oxígeno necesario para la reacción.

Los productos son esencialmente bióxido de carbono y/o vapor de agua además de nitrógeno molecular, contenido en el aire, el cual como se ha hecho mención anteriormente, puede reaccionar a temperaturas elevadas con el oxígeno para generar NO_x.

También se le llama combustión completa, y en teoría es la más deseable, ya que algunos combustibles pueden contener, aunque en pequeñas cantidades, nitrógeno, y si se quema por completo el combustible a las temperaturas óptimas del proceso, sin alcanzar la que pueda hacer reaccionar al nitrógeno del aire, no se tendrá generación de NO_x, así como tampoco de otros contaminantes, lo cual, podría llamarse "combustión ideal", misma que es muy difícil de lograr, por lo que no se puede evitar que dichos contaminantes se generen.

3.1.3. COMBUSTIÓN INCOMPLETA O PARCIAL.- Esta ocurre cuando al quemar un combustible resultan productos intermedios de combustión como es el monóxido de carbono, hidrógeno, aldehídos y otros compuestos orgánicos producto de la misma. Por tanto esta combustión incompleta puede inducirse, suministrando en menor cantidad el oxígeno requerido para que se efectúe la combustión, o al enfriarse la flama, es decir al ponerse en contacto con superficies frías.

3.1.4. COMBUSTIÓN NORMAL.- Es la combustión que ocurre suavemente, sin violencia y sin serias discontinuidades de presión en los alrededores de la flama.

3.1.5. COMBUSTIÓN DETONANTE.- Es aquella combustión que ocurre violentamente, produciéndose una onda de choque que se propaga a través del medio, debida al fuerte aumento de presión, liberando así, una gran cantidad de energía en forma de calor.

3.1.6. EFICIENCIA DE LA COMBUSTIÓN.- La eficiencia total de un proceso de calentamiento se define como

$$\% \eta_T = (\text{Calor utilizado} / \text{calor de entrada}) * 100 = (QE - \text{Perdidas tot. calor}) / QE * 100$$

donde: η_T = Eficiencia total

y QE = Calor bruto a la entrada en BTU / hr.

Las pérdidas y a las condiciones de salida se dan en las mismas unidades.

Estas pérdidas totales pueden ser de 3 tipos:

A) Las pérdidas de calor a través de las paredes, techo, piso y aberturas en la cámara de combustión.

B) Las pérdidas por la chimenea que incluyen el calor total acarreado por los gases secos de la combustión tales como CO_2 , N_2 , O_2 y CO y

C) Las pérdidas por humedad (calor sensible y calor latente) en el vapor de agua) por lo que la eficiencia de la combustión se define como:

$$\% \eta_C = (QE - QS / QE) * 100$$

donde. QE = Calor bruto a la entrada

QS = Calor total perdido por la chimenea (por lo cual la eficiencia de la combustión es más alta que la eficiencia total).

3.2 COMBUSTIBLES^{19, 20}

La mayoría de las reacciones químicas comunes que se utilizan para producir calor son reacciones de combustión. El suministro de calor de dichas reacciones puede ser un criterio de diseño importante en el establecimiento de la combustión en el cual se pretende reducir al mínimo la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en el proceso de la combustión.

Hoy en día existe una enorme variedad de combustibles, pues ya no solo se emplean combustibles derivados del petróleo o naturales como fuente de energía, si no también de desechos tales como basura, bagazos, etc. los cuales al ser quemados, contribuyen significativamente al problema de la contaminación y en especial con los NO_x. Pero para fines prácticos sólo haré mención de los combustibles más comunes en éste trabajo.

3.2.1 CLASIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES.-Los combustibles industriales pueden derivarse en tres grupos de acuerdo a su estado físico, quedando clasificados de la siguiente manera

- Combustibles sólidos
- Combustibles líquidos
- Combustibles gaseosos

En la tabla 6 se muestra la clasificación de los combustibles.

Los combustibles sólidos se usan específicamente en la industria metalúrgica, especialmente en lo referente al carbón de piedra llamado también carbón mineral.

Por otra parte, de los combustibles sólidos primarios, el carbón bituminoso representa la fuente de energía más grande para propósitos metalúrgicos.

Sin embargo la mayor proporción del carbón no se quema directamente si no que se usa como materia prima para la fabricación de combustibles secundarios como el coque, alquitrán y gases artificiales.¹⁹

Tabla 6. Clasificación de los combustibles.

	Combustibles naturales o primarios.	Combustibles manufacturados o secundarios
Sólidos	Carbón antracita Carbón bituminoso (hulla) Lignito (carbón café) Turba Madera	Coque Carbón vegetal Briquetas
Líquidos	Petróleo	Alquitrán de hulla Destilados del petróleo Residuos del petróleo Alcoholes Combustibles coloidales
Gases	Gas natural	Gas de carbón Acetileno Gas LP Gas de alto horno

3.2.2 COMBUSTIBLES FÓSILES.-El carbón mineral, el gas natural, el aceite (petróleo crudo) y el carbon de hulla, que constituyen en la actualidad algunas de nuestras fuentes principales de energía, se les conoce también como combustibles fósiles. Estos combustibles que se han formado después de millones de años de descomposición de desechos de plantas y animales muertos, están siendo consumidos a una velocidad mayor con la cual se están formando. No obstante se buscan nuevas fuentes de energía continuamente, para en un momento dado sustituir estos combustibles por alguno nuevo

3.2.3 CARBÓN MINERAL.-El carbón mineral se forma en la tierra por la acción prolongada de fuerzas geológicas sobre acumulaciones de plantas y material vegetal.

Los carbones son sustancias extremadamente complejas, por ser mezclas de muchos compuestos diferentes. Esta complejidad no es sorprendente si consideramos que su origen es vegetal, cuya química es muy compleja, pero podríamos decir que se compone entre otros compuestos de carbohidratos, azúcares complejos, lignita, quizá pequeñas cantidades de aceites y resinas.

3.2.4 GAS NATURAL.-El gas natural consta de hidrocarburos gaseosos, compuestos de hidrógeno, nitrógeno y carbón. Varía en su composición, pero contiene principalmente, metano (CH_4), con pequeñas cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}).

3.2.5 ACEITE (PETRÓLEO CRUDO).-El aceite conocido también como petróleo crudo, es un líquido muy complejo que se compone de cientos de sustancias. La mayoría de estas sustancias son hidrocarburos y el resto son principalmente compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, los cuales contribuyen en forma significativa con la contaminación ¹⁵.

3.2.6 CARBÓN DE HULLA.-El carbón de hulla, el cual es sólido, contiene hidrocarburos de alto peso molecular, así como sustancias que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno.

3.2.7 COQUE.-El coque es el residuo celular coherente de la destilación destructiva del carbón en ausencia de aire. Al proceso de destilación destructiva por el que se produce el coque, se denomina coquización o carbonización. Durante la coquización, se separa la materia volátil del carbón dejando un producto con carbón fijo elevado.

El coque se emplea como combustible y agente reductor por su combinación especial de propiedades físicas y químicas no poseídas por ningún otro tipo de carbón.

Durante la coquización, los compuestos orgánicos que forman la sustancia carbonosa se descomponen en etapas, volatilizándose muchas variedades de compuestos en las diferentes etapas de la pirólisis, los cuales van desde gases simples como CO, CO₂, vapor de agua, H₂, N₂, CH₄, H₂S y NH₃ hasta una gran diversidad de hidrocarburos complejos y otros compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno nuevamente.^{21,22,23,24}

3.2.8 COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETRÓLEO.- Los combustibles derivados del petróleo son los más ampliamente utilizados en la industria, éstos combustibles son líquidos y gaseosos. El petróleo crudo contiene una gran cantidad de hidrocarburos, tanto de cadena abierta como de cadena cerrada o cíclica. En cada grupo hay compuestos de varias relaciones de carbono a hidrógeno esto es, de diversos grados de saturación. Por ejemplo, los hidrocarburos de cadena abierta incluyen las parafinas o hidrocarburos saturados comenzando por el metano (CH₄), que tienen como fórmula general (C_nH_{2n+2}), las olefinas (C_nH_{2n}) y la serie acetilénica (C_nH_{2n-2}). Cualquier petróleo crudo contiene hidrocarburos de todos los tipos y cada tipo puede estar representado por muchos compuestos individuales de diversos pesos moleculares, razón por la que los crudos se clasifican como de base parafínica, de base naftalénica y de base mezclada.

El petróleo crudo es la materia prima de la que se laboran muchos productos importantes como: las gasolinas actuales, aceites lubricantes y combustibles, disolventes y químicos industriales.

La refinación del petróleo, se ha convertido en una industria muy complicada.

Durante muchos años, el paso principal fue la destilación fraccionada como medio para dar sucesivamente fracciones volátiles como: gasolina cruda, keroseno crudo, gas oil, aceite lubricante y residuo

En la tabla 7 se presentan las fracciones más comunes del petróleo.

Tabla 7. Productos del Petróleo.

Producto	Composición	Temp. de destilación	Aplicación
Gases	Metano-Butano	-161.4 a -0.6 °C	Combustible, Obtención del negro de humo.
Gasolinas Nova Magna	Heptano-Nonano Metil terbutil éter	70 a 200°C	Combustible para motores.
Keroseno	(Hexa)-Decano	200 a 300°C	Alumbrado-Comb.
Gas oil Diesel Gas avión Turbosina	múltiples hidrocarburos	hasta 375°C	Combustible

3.2.9 GASES COMBUSTIBLES COMERCIALES.²¹ Los gases combustibles comerciales que más se utilizan en la ciudad de México en la industria, son el gas natural (mencionado como combustible fósil en la sección 4.2.4) y el gas licuado de petróleo (LPG).

El gas LP es una mezcla de propano, n-butano, isobutano, propileno y butileno en distintas proporciones. A una mezcla en la que la mayor parte es propano se le conoce como gas licuado de alta presión y a una mezcla en la que hay mayor cantidad de butano se conoce como gas licuado de baja presión.

El gas LP es inodoro, por lo que se odoriza con etil- mercaptano por razones de seguridad, el cual le proporciona un olor extremadamente fuerte. Se le añade una cantidad de una libra (454 g) por cada 40,000 litros de combustible líquido , aproximadamente.

El etil-mercaptano tiene las ventajas de que es incoloro, no corrosivo, libre de humedad, se mezcla con el LPG en cualquier proporción, no reacciona con los metales comunes y sus productos de combustión no son dañinos para la salud.

Los gases LP se obtienen de la purificación del gas natural, y como gases naturales del "Cracking" (descomposición térmica de los productos de la destilación primaria del crudo) de fracciones pesadas.²¹

3.3 AVANCES EN LA TECNOLOGÍA DE COMBUSTIÓN PARA DISMINUIR LAS EMISIONES DE NO_x

En las últimas décadas se han desarrollado nuevas metodologías y procedimientos por medio de los cuales se puede obtener una mejor combustión, y por consiguiente contribuir en la disminución de emisiones de contaminantes y en particular de NO_x.

Un ejemplo de lo anterior es el siguiente: el carbón se puede quemar en lechos fluidizados de manera adecuada, mediante la adición de piedra caliza o dolomita al lecho, las cuales reaccionan con SO₂ para formar CaSO₄.

Dada la temperatura moderada de combustión, aproximadamente 800 a 900°C, se mantienen a un bajo nivel los NO_x que resultan de la oxidación de compuestos nitrogenados contenidos en el carbón, ó en el mismo combustible. Los NO_x se incrementan a medida que se eleva la temperatura y a medida que aumenta la cantidad de oxígeno (exceso de oxígeno). Sin embargo, la adición del aire en dos etapas reduce los NO_x.

En esta sección se pretende mostrar algunos de estos métodos para mejorar la combustión, fundamentándose y contribuyendo así, con el tema central de este trabajo: "Sistemas de control de emisiones industriales de óxidos de nitrógeno", el cual se verá en los capítulos 5, 6 y 7.

3.3.1 COMBUSTIÓN EN LECHOS FLUIDIZADOS (FBC).²³ La combustión en lechos fluidizados, cuyas primeras investigaciones se iniciaron a principios de la década de los 60's, incluye la combustión de un combustible formado por partículas sólidas, en un lecho fluidificado (en suspensión), mediante la inyección de aire en el fondo del lecho, el cual puede consistir en sólidos inertes como cenizas de carbón, o un material absorbente como la piedra caliza ó dolomita. La piedra caliza o la dolomita en el lecho reacciona con el bióxido de azufre formado durante la combustión del carbón y forma un sulfato sólido que puede ser desechado en forma de sólido seco.

Así pues, dadas las variaciones en la tecnología se ha dividido en 2 tipos de combustión en lecho fluidizado: la combustión atmosférica en lecho fluidizado (AFBC) y la combustión presurizada en lecho fluidizado (PFBC).

3.3.2 COMBUSTIÓN ATMOSFÉRICA EN LECHO FLUIDIZADO (AFBC).- La AFBC (de sus siglas en inglés), se considera generalmente como una tecnología de combustión muy favorable en cuestiones ambientales por sus bajas emisiones de SO₂ y NO_x.

El grado de emisiones de NO_x en la AFBC depende básicamente de algunos parámetros convencionales de la combustión tales como el nivel del exceso de aire, temperatura de combustión y la composición del combustible, por ejemplo el contenido de nitrógeno.

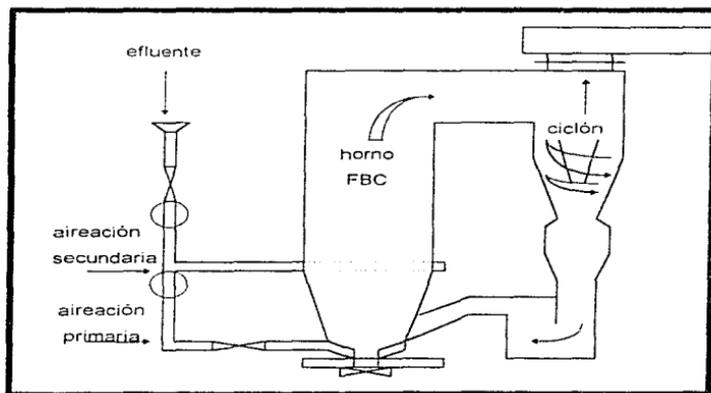
También es importante considerar parámetros más específicos como el material y composición del lecho, el tamaño de partícula (carbón, caliza, arena y yeso), altura y tiempo de retención del mismo.

²³ 27, 28, 29, 30, 11

El exceso de aire es uno de los parámetros más importantes para el control de NO_x, así como también lo es la adición del mismo por etapas y es aún más efectivo en las dos formas que toma la AFBC: la combustión en lecho fluidizado burbujead (BFBC) y la combustión en lecho fluidizado circulada (CFBC). En la figura 2 se muestra un ejemplo de la aeración por etapas en una CFBC, donde el aire primario se usa como fluidizante y el aire secundario se inyecta en el lecho. Generalmente, menos del 60% del total del flujo de aire se usa para aeración primaria.

La formación de NO_x decrece cuando disminuye la temperatura, pero al ocurrir ésto se incrementa el contenido de CO y no se completa la combustión.

Figura 2. Caldera de lecho fluidizado circulante. ²³



Por otra parte, en el lecho del sistema AFBC, la combustión ocurre a temperaturas relativamente bajas [760 a 930°C (1400-1700°F)], comparadas con las temperaturas más altas requeridas para las calderas que queman carbón pulverizado.

Estas temperaturas no permiten una oxidación significativa del nitrógeno atmosférico, de manera que el proceso AFBC se caracteriza por su baja emisión de NO_x. La formación de óxidos de nitrógeno en la AFBC se debe primordialmente a la oxidación del nitrógeno ligado al combustible.

La reacción del monóxido de carbono y NO_x en la zona donde en apariencia, no hay combustión, reduce la emisión de NO_x, el contenido de nitrógeno en el combustible y el porcentaje de oxígeno en exceso, son las dos variables principales que afectan la emisión de NO_x.^{22,23,24,25,26}

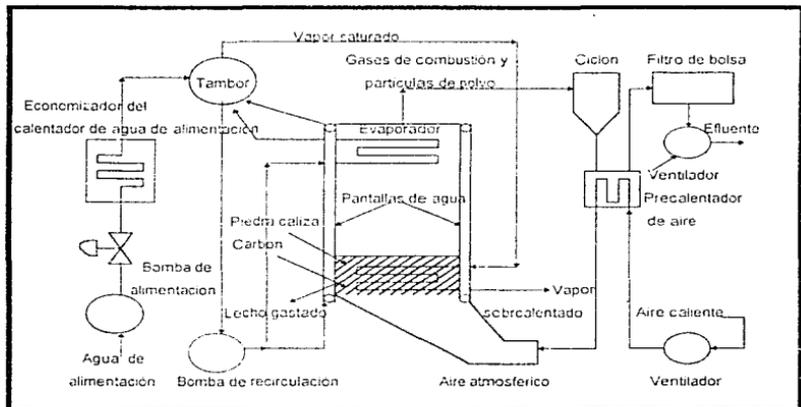
En la figura 3, se muestra esquemáticamente y en forma más específica, un sistema de generación de vapor AFBC. En éste sistema, el aire entra a través de una placa distribuidora, y el carbón triturado, de 0.6 a 1.2 cm (1/4 a 1/2 in) y el absorbente de SO₂, (ya sea piedra caliza ó dolomita), se inyecta directamente al lecho, o por medio de alimentadores especiales. En cualquier instante, el lecho contiene cenizas de carbón, una pequeña cantidad de carbón (0.5 a 2% del material alimentado), además de partículas del absorbente calcinado y sulfatado en varios grados.

El material alimentado se agita y pone en movimiento debido al aire que circula de abajo hacia arriba a través del distribuidor con una velocidad superficial de 0.6 a 4.6 m/s (2-15 f/s). Los movimientos de turbulencia y recirculación del lecho proporcionan un buen mezclado de los componentes.

El calor liberado en el lecho se absorbe por medio de unos tubos de enfriamiento colocados en las paredes y en el lecho, y el calor generado por

los productos de combustión se absorbe mediante tubos convectivos, colocados en un espacio libre encima del lecho. La magnitud de la superficie de transferencia de calor depende del calor calorífico del combustible, cuando el poder calorífico del combustible es bajo, no hay superficie de transferencia en lecho y es factible utilizar agua, vapor ó aire como medio de enfriamiento, dependiendo de la aplicación, pero las mayores aplicaciones las constituyen el calentamiento del agua y la generación o sobrecalentamiento del vapor.

Figura 3. Esquematación operacional de un sistema de generación de vapor.²⁷



3.3.3 COMBUSTIÓN PRESURIZADA EN LECHO FLUIDIZADO (PFBC).-La PFBC como su nombre lo indica se lleva a cabo a presiones superiores a la atmosférica y se ha desarrollado desde la década de los 70's en el Reino Unido. No obstante la primera planta a escala se puso en operación en 1990. La temperatura de operación de la PFBC es similar a la de la AFBC (750-950 °C) misma que es favorable para disminuir la formación de NO_x, y la presión empleada es de 12-16 EXP 5 Pa.

Así también la formación de NO_x en la PFBC depende de diversos factores: la cantidad de exceso de aire es un parámetro predominante, así como también son importantes la temperatura del lecho y las condiciones fluidizantes. La reducción NO_x en la PFBC es considerada como una reacción heterogénea con carbonización. El efecto de la aireación por etapas reduce la formación de NO_x la cual a su vez depende de la distribución de la aireación para la inyección.²⁷

Los dos lechos, burbujeante y circulante son usados en la PFBC siendo el primero el más desarrollado. La figura 4 muestra un ejemplo de un sistema PFBC. En muchas plantas piloto sería posible obtener una alta remoción de NO_x y hasta de SO₂ y CO, estamos hablando de unos 170 mg NO_x/m³, 170 mg de SO₂/m³ y 30 mg de CO/m³.^{28,29}

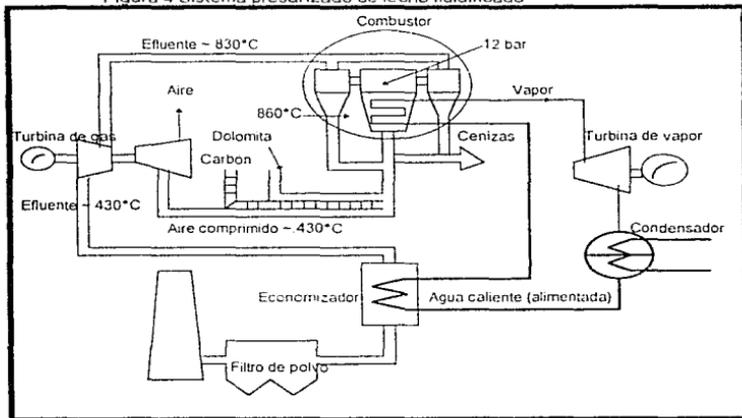
Para obtener esto es necesario el empleo de otra tecnología llamada reducción no catalítica selectiva, la cual veremos más adelante.

A fines de 1990 se pusieron en operación otras dos plantas piloto basadas en lecho burbujeante. En la actualidad se estudian y desarrollan nuevos procedimientos para el uso lechos circulantes para la PFBC en Alemania y Finlandia.³⁰

La tecnología AFBC se ha desarrollado en mayor grado que la correspondiente a la PFBC, y algunos fabricantes ofrecen la AFBC en tamaños industriales.

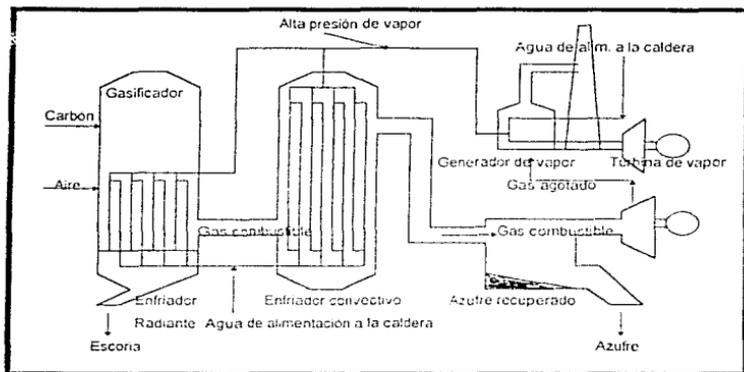
Mucho se conoce respecto a la PFBC en lo que respecta a la combustión y su efecto ambiental, pero aún no se sabe nada respecto a una operación integrada de un sistema PFBC, como se conoce en la actualidad, es más adecuado para aplicaciones de servicios y grandes industrias; por su parte, el sistema AFBC ha demostrado tener un potencial significativo para su empleo en el sector industrial.

Figura 4 Sistema presurizado de lecho fluidificado ²⁹



3.3.4.-GASIFICACIÓN.- En el proceso de gasificación de carbón se incorpora un ciclo combinado para la producción de electricidad el cual recibe el nombre de Ciclo Combinado de Gasificación Integrado (CCGI). La diferencia del ciclo, comparado con la PFBC, es que el carbón gasificado es quemado en la cámara de combustión de la turbina del gas, mientras que la PFBC, la turbina de gas, opera solo a la presión del efluente.

Figura 5. Gasificación de carbón en un ciclo combinado integrado.³¹



Un ejemplo de un proceso disponible para la gasificación del carbón en un proceso CCGI se muestra en la figura 5.³¹

En la gasificación del carbón, el nitrógeno contenido en el combustible se convierte a nitrógeno gaseoso en el gasificador. Una fracción del mismo, aunque pequeña, se convierte en amoníaco, cuya cantidad formada depende principalmente de la temperatura del gasificación, a temperaturas elevadas, hay una baja producción de amoníaco. Así mismo, dependiendo del tipo de gasificador y de la temperatura a la cual se opere, la rapidez de conversión del nitrógeno del combustible a amoníaco puede variar del 10 al 60 %.

El origen más importante para la formación de NO_x en el CCGI es la cámara de combustión de la turbina. Las condiciones en la turbina tales como el alto nivel de exceso de aire y altas temperaturas, favorece la formación de NO_x "térmico". Para obtener una alta eficiencia técnica en la turbina es necesario tener altas temperaturas a la entrada.

Por otra parte, pueden emplearse diversas técnicas para controlar las emisiones de NO_x de las turbinas: por ejemplo la inyección de agua o vapor, con la cual podemos obtener hasta un 80 % de reducción en las emisiones de NO_x. Sin embargo existen limitaciones para esta técnica, pues al incrementarse el deterioro y la erosión de la turbina, decrece la eficiencia de la combustión y prolifera las emisiones de CO.³² Existen algunas técnicas para reducir las emisiones de NO_x en calentadores a fuego directo y calderas que no se verán en éste trabajo pero para obtener más información de éstas técnicas, consultar la referencia número 33.

CAPÍTULO 4

**CALDERAS COMO PRINCIPAL EQUIPO DE
COMBUSTIÓN**

Tanto en el sector industrial como vehicular de todo el mundo, el proceso de la combustión es sin duda un grave problema para el medio ambiente, ya que no se han desarrollado tecnologías altamente eficientes para obtener una combustión completa (cien por ciento), por lo cual muchos compuestos o elementos contenidos en el efluente procedente de los procesos involucrados, que no se alcanzan a quemar por completo reaccionan con el oxígeno presente y producen así los contaminantes que todos conocemos.

Ahora bien, es importante conocer los equipos en los que se lleva a cabo la combustión y aunque en manera muy general en éste trabajo se pretende dar a conocer algunos de estos equipos para comprender mejor el origen y la fuente donde se originan los contaminantes, específicamente de la industria los NO_x.

4.1 CALDERAS

Cuando empleamos el término caldera lo usamos para definir a un recipiente cerrado, en el cual generalmente, agua bajo presión se transforma en vapor por la aplicación de calor, proveniente de la conversión de energía química del combustible.

Así mismo debido al amplio desarrollo en la producción de vapor y la aparición de dispositivos que han mejorado la función de las calderas aumentando su complejidad, se creó el término "generador de vapor", el cual da así una denominación más apropiada.

Las calderas industriales pueden clasificarse en 2 tipos:

- A) Calderas protubulares o de tubos de humo.
- B) Calderas acuotubulares o de tubos de agua.

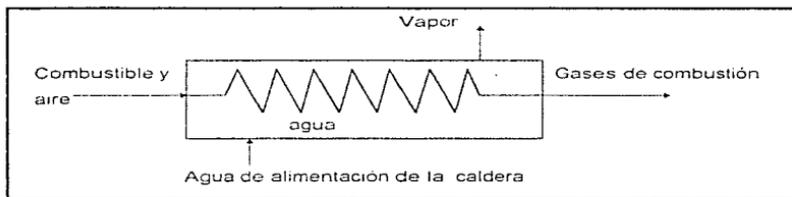
4.1.1 CALDERAS PIROTUBULARES O DE TUBOS DE FUEGO

En este tipo de calderas los gases de combustión fluyen a través de los tubos, los cuales se encuentran rodeados por agua. Estas calderas son muy similares a los intercambiadores de calor de tubos y envolvente (figura 6).

Ahora bien, las calderas pirotubulares se pueden clasificar de dos formas a su vez, ya sea de acuerdo a la colocación de los tubos. En cuanto a la colocación del sistema de combustión son de hogar interno o de hogar externo. Las calderas de hogar externo son aquellas en las que el hogar y todo el sistema de combustión se encuentran separados del cuerpo de la caldera, mientras que las de hogar interno se encuentran dentro del cuerpo de las calderas.

Las calderas pirotubulares pueden ser a su vez de tubos verticales o de tubos horizontales y presentan la ventaja de almacenar un gran volumen de agua, que compensa los efectos de grandes y repetitivas fluctuaciones en la demanda de vapor.

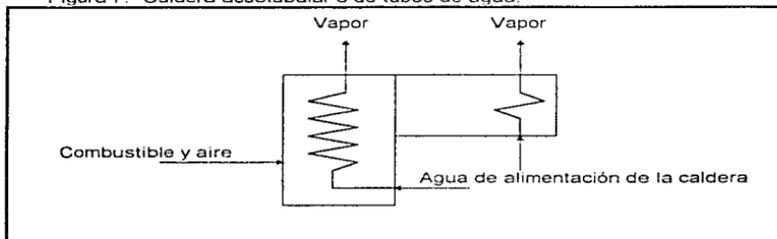
Figura 6. Caldera pirotubular o de tubos de fuego.²⁴



4.1.2 CALDERAS ACUOTUBULARES O DE TUBOS DE AGUA

Estas calderas deben su nombre al hecho de que los productos de combustión pasan alrededor de los tubos que llevan al producto evaporado. (figura 7).

Figura 7. Caldera acuotubular o de tubos de agua.³⁴



Este tipo de calderas surgieron a partir de la necesidad de una demanda de mayores presiones y capacidades más grandes.

4.2 COMPONENTES DE UNA CALDERA

Las calderas modernas que se encuentran en las grandes termoeléctricas e industrias, son unidades complejas que se componen de múltiples partes; entre las más importantes se encuentran las siguientes: Hogar, paredes de agua, sobrecalentadores, recalentadores, domos, economizadores, precalentadores de aire, sopladores de hollín, etc.^{35, 36, 37, 38.}

CALDERAS: PRINCIPAL EQUIPO DE COMBUSTIÓN

4.2.1 HOGAR.- Es el lugar o espacio donde se convierte la energía química potencial del combustible en calor. Consta de una cámara en la cual se aísla la reacción de combustión de modo que la energía producida por ésta se pueda transferir fácilmente a otras partes de la caldera. Además proporciona la protección y soportes necesarios para el equipo de combustión, para lo cual es importante considerar las siguientes cualidades para su diseño, si se desea obtener una buena eficiencia en su operación:

- Quemar lo más que sea posible el combustible.
- Manejar temperaturas adecuadas a la salida de los sobrecalentadores.
- Que pueda operar con 2 o más combustibles distintos.
- La forma rectangular es la más común en el diseño del hogar.

4.2.2 PAREDES DE AGUA.- Estas consisten de tubos verticales, que conectan al domo inferior con el superior formando las paredes del hogar, su función principal es la generación de vapor en la caldera, además de proporcionar enfriamiento al hogar.

4.2.3 SOBRECALENTADORES.- Son dispositivos que tienen por objeto sobrecalentar el vapor antes de ser utilizado en el primer paso de la turbina. Estos intercambiadores de calor están constituidos por bancos de tubos lisos o aletados por cuyo interior pasa vapor, y los cuales pueden ser de dos tipos: convectivos y radiantes, según la forma en como se lleve a cabo la transferencia de calor, lo cual depende de su colocación

El sobrecalentador convectivo se encuentra localizado en el paso de los gases de combustión al abandonar éstos el hogar, donde recibe la mayor parte del calor por convección, mientras que, el sobrecalentador radiante se localiza en la zona más cercana al hogar donde recibe calor por radiación.

Podemos decir que el vapor sobrecalentado tiene varias ventajas con respecto al vapor saturado:

-No arrastra gotas de agua, en consecuencia es menos abrasivo y corrosivo que el vapor saturado.

-Se requiere menos cantidad de vapor sobrecalentado que saturado para generar el mismo trabajo en la turbina

-El vapor sobrecalentado puede transportarse más fácilmente que el saturado debido a que éste último puede presentar reflujo en dos fases.

4.2.4 RECALENTADORES.- Tienen por objeto recalentar el vapor que ya ha sido expandido parcialmente en una turbina. Se constituyen por un haz de tubos por cuyo interior fluye vapor.

El vapor al realizar trabajo sobre una máquina o una turbina, se expande, baja su presión y pierde energía. Como consecuencia de ésta pérdida de energía, las condiciones del vapor descienden hasta un punto en el cual éste se encuentra como vapor sobrecalentado o llegando a la saturación.

La temperatura de salida del recalentador se diseña de tal manera que sea igual a la que suministra el sobrecalentador, sin embargo la presión del vapor es más baja.

4.2.5 DOMO(S).- El domo tiene dos funciones primordiales. la primera y más importante es la separación del vapor de la materia bifásica proveniente de las paredes de agua. La segunda, es purificar al vapor después de que es separado del agua, además de contener a los equipos que realizan estas operaciones.

En los generadores de vapor se puede dar el caso de la existencia de más de un domo.

4.2.6 ECONOMIZADORES.- Es un intercambiador de calor localizado en el paso de los gases de combustión después de que éstos salen de los sobrecalentadores y /o recalentadores de convección y antes de que entren en la chimenea.

En el interior del economizador fluye agua que se descarga en el domo. Podríamos decir que es un aditamiento de transferencia de calor, que tiene como finalidad recuperar la máxima cantidad de energía, además de reducir el choque térmico en el domo, con lo cual la eficiencia de caldera se incrementa. El agua de alimentación que pasa por el economizador es calentada a una temperatura entre 5 y 10 °C abajo de la temperatura de saturación correspondiente a la presión de operación.

4.2.7 PRECALENTADORES DE AIRE.- Este equipo tiene como finalidad dar un tratamiento térmico al aire que se emplea en la combustión.

Se compone, esencialmente de una superficie de intercambio de calor instalada en el curso de la corriente de los gases de combustión procedentes de los sobrecalentadores y/o recalentadores convectivos, y se localiza entre estos y la chimenea. Las calderas utilizadas en las centrales termoeléctricas, presentan, por lo regular tanto economizadores como precalentadores de aire.

El aire precalentado acelera la combustión, produciendo más rápido la ignición y facilitando así el quemado del combustible.

El principio de operación de los precalentadores se toma como base para dividirlos en dos clases: recuperativos y moderativos, siendo estos últimos los más usados.

4.2.8. SOPLADORES DE HOLLÍN.- En el interior de un generador de vapor, la exorciación y el depósito de partículas procedentes del combustible quemado debe evitarse para mantener una buena transmisión de calor.

No obstante existen numerosas partículas que se pueden adherir al generador por lo cual es indispensable el uso de éste tipo de sopladores (de hollín) que se constituyen de tubos que tienen una serie de boquillas donde se inyecta el aire o el vapor a presión. Su localización dentro de la caldera es importante pues de ello depende la eficiencia del limpiado.

4.3 SISTEMA DE TIRO

La condición necesaria para una buena combustión es que el aire y el combustible se pongan en contacto en las condiciones y proporciones debidas.

Una alimentación de aire suministrada en el sitio adecuado, junto con un tiempo de residencia, una turbulencia y una temperatura que permita efectuar y completar la reacción de combustión dentro del espacio destinado a la misma, son esenciales para el buen funcionamiento de la caldera.

El tiro es la fuerza que se requiere para mantener el flujo de aire y los gases de combustión a través del hogar, ductos y chimeneas. El tiro se produce por medio de ventiladores y/o chimeneas. Existen tres tipos de sistemas de tiro y son:

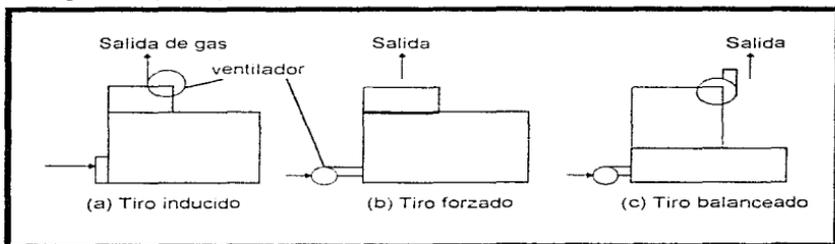
- 1.-Tiro Inducido.
- 2.-Tiro Forzado.
- 3.-Tiro Balanceado.

4.3.1 CALDERAS DE TIRO INDUCIDO.- Son aquellas en las que mediante un ventilador colocado a la salida de los gases de combustión (figura 12a), o por medio de la chimenea, se produce la fuerza necesaria para mantener el flujo de aire y los gases de combustión a través de la caldera.

4.3.2 CALDERAS DE TIRO FORZADO.- El tiro forzado es aquel en el cual un ventilador, introduce aire de la atmósfera, como se indica en la fig.12b, enviándolo por los ductos que conducen a los quemadores donde se produce la combustión, originando que los gases de combustión fluyan hacia la chimenea, debido a la presión que produce el ventilador. El hogar se mantiene a una presión arriba de la atmosférica, esto presenta el inconveniente de que los gases de combustión tienden a escapar grietas que pudieran existir en la montadura de la caldera.

4.3.3 CALDERAS DE TIRO BALANCEADO.- El sistema más utilizado actualmente para mantener el flujo de aire y gases de combustión es el tiro balanceado, donde existen los dos tipos de ventiladores, de tiro forzado y de tiro inducido, en tales proporciones que la presión en el hogar sea ligeramente menor que la atmosférica, (figura 12c). La presión en el hogar en este tipo de sistemas se encuentra aproximadamente entre 12.45 y 24.9 Pa abajo de la atmosférica.

Figuras 12 (a, b, c). Sistema de Tiro en calderas.



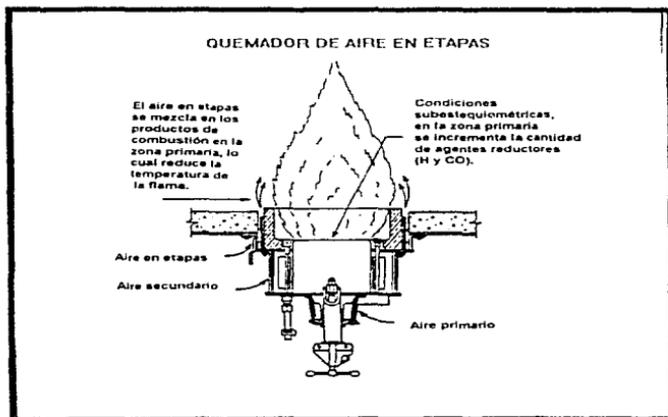
4.4 QUEMADORES DE BAJO NO_x.^{39, 40, 41, 42.}

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 producción del NO puede controlarse optimizando el diseño del quemador, esto se logra a través del control del mezclado entre el aire y el combustible que mantienen bajas temperaturas, una rápida disipación de calor y bajas concentraciones de oxígeno en la zona de reacción. Así, existen dos tipos esenciales en el diseño de quemadores para reducir la generación de NO_x y son: Quemadores de aire en etapas y Quemadores de combustible en etapas.

4.4.1 QUEMADORES DE AIRE EN ETAPAS.- La corriente primaria de aire se alimenta de manera turbulenta con el fin de estabilizar la zona rica en combustible cerca de la salida del quemador. En ésta zona, se pretende maximizar la conversión del nitrógeno contenido en el combustible a N₂, controlando así la generación de NO del combustible. Los productos de combustión de la primera etapa se dejan enfriar un poco, antes de introducir el aire restante para completar la combustión, obteniendo de esta manera una última temperatura de menor flama que la de un quemador normal, favoreciendo así la formación del NO térmico. Muchas veces este control se puede auxiliar recirculando los gases internamente en el quemador.

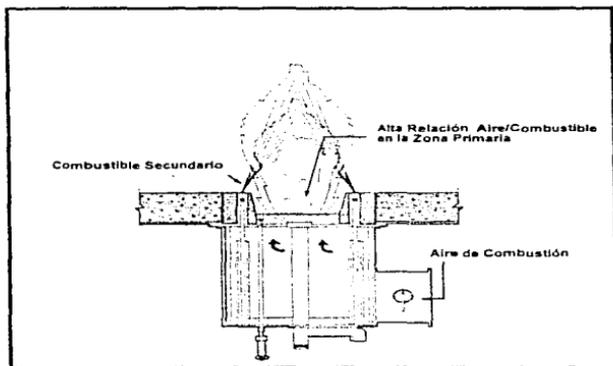
Como en la mayoría de los casos todo equipo implica ventajas y desventajas que radican directa o indirectamente en la operación del mismo, y una gran desventaja de este tipo de quemadores es que generan flamas más largas y anchas que otros quemadores, las cuales si alcanzan las superficies de transferencia, pueden causar esfuerzos térmicos y fatiga en los metales, y la mayor ventaja es que las paredes de la cámara de combustión están protegidas de las condiciones desfavorables producidas por una atmósfera rica en combustible(figura 13).

Figura 13. Quemador de aire en etapas



4.4.2 QUEMADORES DE COMBUSTIBLE EN ETAPAS.- Se ha probado que al añadir el combustible en etapas se obtiene un mejor control de NO_x . En este tipo de quemadores, una parte del combustible y la mayoría del aire se mezclan, en una atmósfera pobre en combustible. Conforme se incrementa la cantidad de aire de combustión en la zona primaria se reduce la temperatura de flama y por ende la formación de NO térmico (figura 14).

Figura 14. Quemador de combustible en etapas.

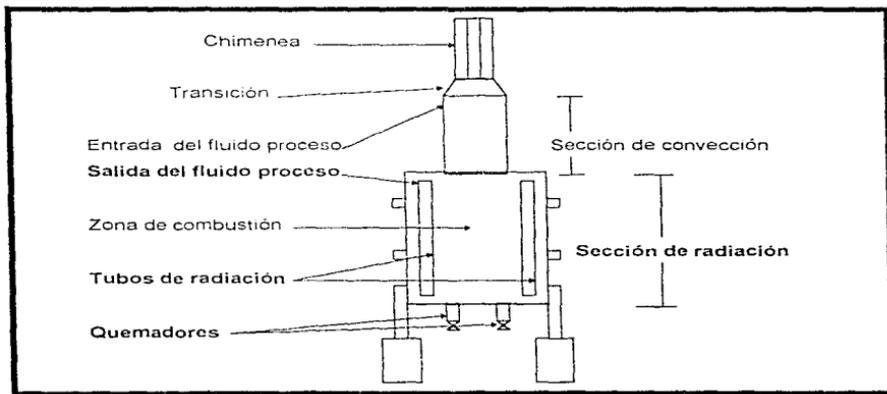


El combustible secundario se inyecta, después de haber cierta transferencia de calor, a alta presión, promoviendo así un rápido mezclado con los productos de combustión de la primera etapa estimulando la recirculación interna de los gases. De esta manera se produce una gran cantidad de radicales libres que reducen el NO proveniente de la primera etapa a N_2 , adicionando el aire restante en la tercera etapa para completar la combustión. Es más fácil controlar la distribución del combustible, que la del aire en un quemador, pues la inyección de combustibles en la segunda etapa en la zona de combustión se realiza por medio de una serie de boquillas localizadas alrededor del perímetro del quemador, mientras que el aire se difunde por todo el espacio disponible.

4.5 HORNOS O CALENTADORES A FUEGO DIRECTO

Los calentadores a fuego directo son equipos de transferencia de calor comúnmente usados en las refinerías petroquímicas. Sus dos funciones principales son: a) Calentar un fluido de proceso (calentadores convencionales) y proporcionar el calor necesario para que se lleve a cabo una reacción química dentro de los tubos del calentador (reactores). (figura 15) En ambos casos el calor liberado por la combustión del combustible se transfiere al fluido del proceso que pasa por el calentador, por medio de un serpentín de tubos. Los hornos conocidos también como calentadores a fuego directo o calentadores de proceso son requeridos cuando el fluido debe calentarse a temperaturas más altas que aquellas que se pueden alcanzar por otro medio de calentamiento. Se clasifican de acuerdo al arreglo de la sección de radiación como: cilíndricos o rectangulares y de tubos verticales u horizontales.⁴³

Figura 15. Esquema de un calentador a fuego directo.



CAPÍTULO 5

REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (RCS)

Cuando las emisiones de NO_x no se pueden controlar en los procesos de combustión es necesario instalar un sistema de tratamiento del efluente proveniente de la chimenea. El sistema más empleado para controlar dichas emisiones es precisamente la Reducción Catalítica Selectiva (RCS), tecnología que no es 100% eficiente puesto que para plantas industriales en operación, la concentración de NO_x se reduce alrededor de un 80 o 90%, y el resto se va a la atmósfera. Sin embargo los sistemas RCS se han instalado en más de 250 plantas comerciales en los últimos años, donde al menos existen 40 procesos que emplean carbón como combustible generando 11000 MWe (Mega Watts eléctricos) de capacidad.⁴⁴

Así mismo la experiencia con éstos sistemas nos muestra que los factores más importantes que se aplican en esta tecnología y que pueden afectar en su diseño, son la conversión de los NO_x , la emisión de NH_3 (que se verá en éste capítulo más adelante), la caída de presión, la vida del catalizador así como la oxidación de SO_2 a SO_3 . Porque estas restricciones pueden variar enormemente para una u otra instalación, los catalizadores RCS con diferentes propiedades químicas y físicas han sido desarrollados de acuerdo a las necesidades comerciales. En este capítulo se citarán algunos de los sistemas más usados en la industria.

5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Este método o sistema consiste en reducir la concentración de NO_x en los efluentes de las chimeneas por medio de una inyección de amoníaco en presencia de un catalizador originando como productos de reacción nitrógeno y agua. La reacción que se produce es selectiva y heterogénea y es el medio para la oxidación del amoníaco y la reducción de los NO_x .

Un esquema de los procesos RCS se muestra en la figura 16. En este proceso, el amoníaco (NH_3) que generalmente está diluido con aire o vapor, se inyecta a través de un sistema de rejillas colocado dentro del cañón de la chimenea en la corriente de salida del gas, por encima de la cama del catalizador.

En la superficie del catalizador, el amoníaco reacciona con los NO_x para formar nitrógeno molecular (N_2) y agua. Las principales reacciones que ocurren en presencia del catalizador son las siguientes:

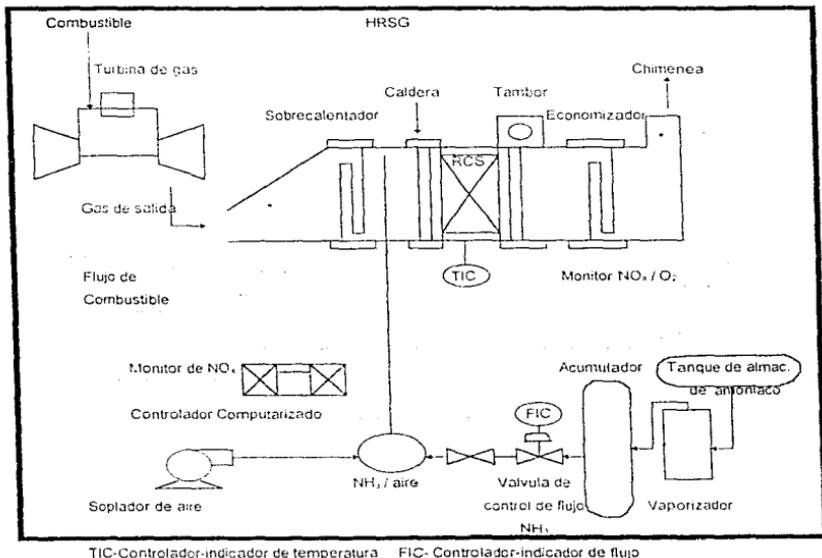


La reacción de NH_3 y NO_x es favorecida por la presencia de oxígeno en exceso (condiciones ricas de aire). La primer variable que afecta la reducción de NO_x es la temperatura. Para que ocurra una óptima reducción de NO_x la temperatura en la cama de catalizador debe estar entre 600° y 750° F (315.5 y 398.8° C) por ser conveniente, para una base de Vanadio o Titanio, y 470 - 510° F (243 y 265° C) para catalizadores de Platino. La función para un catalizador dado depende generalmente de la temperatura del efluente a tratar (ver figura 17).⁴⁵

Un catalizador dado funciona óptimamente dentro de un rango de temperaturas de $\pm 50^\circ$ F (10° C) para aplicaciones donde las concentraciones de oxígeno en el efluente son mayores al 1%.

REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

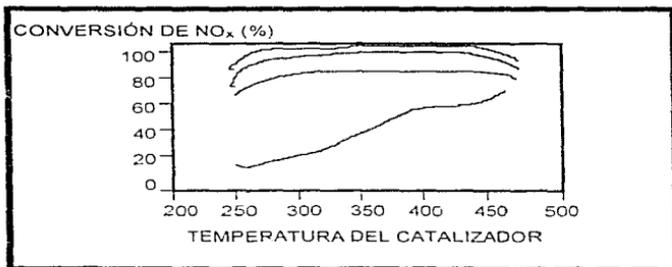
Figura 16. Diagrama de flujo de proceso de un sistema RCS para turbina de gas / Sistema HRSG: Heat Recovery Steam Generator (generador de vapor con recup. de calor).



REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Debajo de este intervalo, la actividad del catalizador se reduce notablemente, dando origen de esta manera al $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ ya que no reacciona todo el amoníaco y se escapa el que no reaccionó. Por encima de los 850°F (454°C), el amoníaco comienza a oxidarse, dando origen de esta manera a NO_x adicionales, conforme aumenta la temperatura. Es muy importante mantener condiciones de operación estables, principalmente la temperatura del efluente para así obtener un control de emisiones de NO_x más óptimo.

Figura 17. Efecto de la Temperatura y del oxígeno en la Conversión de NO_x



Pueden usarse diferentes tipos de catalizador, los cuales son a menudo paneles o estructuras de placas formadas de óxidos de metales de transición (Co, Fe, Ni, V, W que generalmente son muy reactivos a temperaturas superiores a los 250°C), zeolitas o metales nobles.

Es conveniente insistir que la temperatura del catalizador es muy importante para la reacción, sea cual sea la que ocurra, y la óptima está entre 300 y 400 ° C.

La actividad del catalizador también es importante para la reducción de los niveles de concentración de los NO_x , así como también lo es para otras reacciones tales como la oxidación del SO_2 . Normalmente entre más activo es un catalizador es menos selectivo. Dicha actividad depende principalmente de la composición del catalizador y de la temperatura del efluente.

La eficiencia de la reducción de NO_x está a su vez en función de diversos factores como:

- La concentración de NO_x a la entrada y salida de la cama de catalizador.
 - La temperatura del efluente
 - La cantidad de amoníaco inyectado y
 - Las propiedades del catalizador (velocidad espacial y área activa)
- (ver tabla 8)

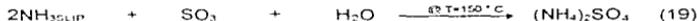
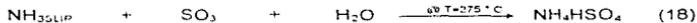
Un incremento en la inyección del amoníaco, incrementa la reducción de NO_x , pero como la cantidad de amoníaco que reacciona con los óxidos de nitrógeno depende de la actividad que tenga el catalizador, el amoníaco que no reacciona se libera por la chimenea denominándose $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ (término traducido como amoníaco libre o fugado pero para fines prácticos lo manejaremos con la palabra inglesa "SLIP") y esto ocurre generalmente por operar fuera de los intervalos de temperatura recomendados.

REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Tabla 8. Definiciones y Fórmulas para la RCS.

PARAMETRO	SIMBOLO	FORMULA	UNIDADES
Eficiencia de reducción	η	$\frac{\text{mol NO}_x \text{ ent} - \text{mol NO}_x \text{ sal}}{\text{mol NO}_x \text{ ent}}$	%
Relación estequiométrica	RS	$\frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol NO}_x \text{ entr}}$	-----
Volumen de catalizador	$V_{c,31}$	-----	m ³
Area superficial cataliz.	$A_{c,31}$	-----	m ²
Flujo del efuente	$V_{f,31}$	-----	m ³ /h
Velocidad espacial	VS	$V_{f,31} / V_{c,31}$	1/h
Area superficial cubierta	AV	$V_{f,31} / A_{c,31}$	m/h
Actividad de catalizador	K	$-\ln(1 - \eta) * (V_{f,31} / A_{c,31})$	m/h

Esto representa un problema no solo en las emisiones, si no en el mismo proceso, ya que el $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ puede reaccionar con SO_3 para formar bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) a temperaturas cercanas a los 275 ° C y sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) cerca de los 150 ° C ⁴⁵ mediante las reacciones:



Las sales de amonio formadas pueden ser depositadas en la superficie donde se transfiere calor, originando que la cantidad de calor que se transfiere sea menor y un aumento en la caída de presión, además de causar corrosión.

El $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ también puede reaccionar con ácido clorhídrico (HCl) o con cloro (Cl_2) para formar cloruro de amonio (NH_4Cl) a temperaturas cercanas a los 100 ° C. Que puede ser visible como una pluma de humo blanco en las chimeneas.

Por otra parte las principales características del catalizador son el volumen, área, velocidad espacial y selectividad. La velocidad espacial es considerada como un parámetro esencial para el diseño de un reactor RCS, y es una medida del tiempo de residencia de la mezcla del efluente (a T y P estándar) dentro del volumen del catalizador. Para calcular la velocidad espacial requerida para una aplicación dada se toman en cuenta los siguientes factores: eficiencia, temperatura, $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ permisible, análisis del efluente y análisis de polvos. En plantas de energía eléctrica de carbón combustible, la velocidad espacial normalmente oscila entre 1000 y 3000 h^{-1} .

Esta tecnología (RCS) consta de tres partes fundamentales, y son: el suministro de amoníaco, el catalizador y la sección del efluente, las cuales serán descritas a continuación.

5.2 SUMINISTRO DE AMONIACO (NH_3)

Para el suministro de amoníaco se requiere equipo para almacenamiento, vaporización, mezclado de aire, dosificación e inyección de amoníaco.

En algunos países como Alemania tienen ya medidas de seguridad muy estrictas para la transportación y manejo del amoníaco. Los sistemas presurizados, se usan normalmente para manejar y almacenar amoníaco concentrado.

Antes de inyectar el amoníaco en el efluente es vaporizado por agua caliente o vapor, y en plantas pequeñas por electricidad. El amoníaco evaporado se mezcla con aire en un mezclador especial. Una parte del flujo de aire para la combustión aproximadamente 1% en volumen, se usa para la mezcla. La mezcla contiene poco menos del 5% de amoníaco, ya que a concentraciones de éste de entre 15 y 27% puede ser explosiva al ponerse en contacto con aire.

La inyección de amoníaco se lleva a cabo a través de llaves de nariz, o puntas de manguera arregladas en una rejilla de tal manera que cubran por completo el ducto por donde sale el efluente. Generalmente se colocan de 30 a 40 narices (toberas) por metro cuadrado.⁴⁷

La distribución del amoníaco debe ser homogénea y proporcional al perfil de concentraciones de NO_x en el efluente gaseoso a la entrada del catalizador, para facilitar y permitir una mejor reducción de NO_x y así evitar que se genere el $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$. Esta disposición radica en separar el control de la inyección y tener así tantas válvulas de control de flujo como sea posible. Es muy importante tener una amplia sección de mezclado para el efluente y el amoníaco.

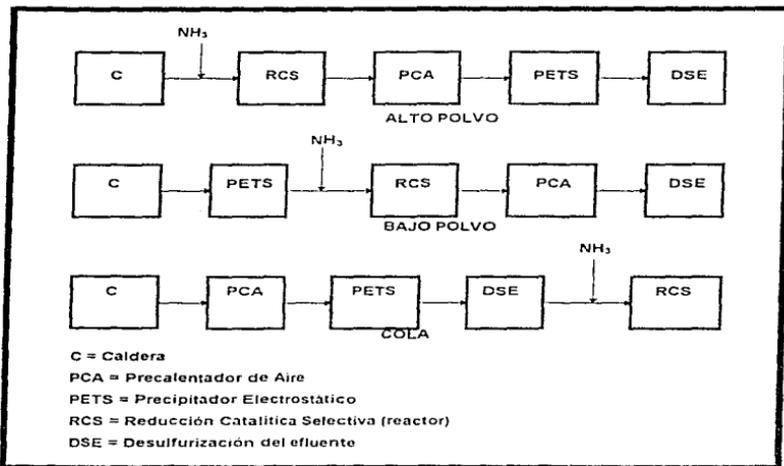
El amoníaco diluido en forma acuosa, como amoníaco cáustico (NH_4OH) a concentraciones de 25 a 32 % también se puede emplear pero, bajo estrictas normas de control. El amoníaco diluido se puede inyectar directamente dentro de la chimenea, mediante sistemas de toberas especiales o se puede evaporar en una parte del flujo y después inyectarse usando narices similares, las cuales se pueden poner en marcha con NH_3 concentrado.⁴⁸

En Alemania, son dos las plantas que utilizan el sistema de amoníaco cáustico. La primera es la Stardtwerke Duisburg's, Heizkraftwerke II, la cual opera desde 1988 y la segunda es la Hastedt, Stardtwerke Bremen, donde el vapor se usa para atomización y el aire como transporte.⁴⁹

5.3 CATALIZADOR

El catalizador se puede acomodar en tres diferentes formas en el flujo del efluente, región de alto contenido de polvo (alto polvo), región de bajo contenido de polvo (bajo polvo) y al final del sistema (cola) (figura 18).

Figura 18. Colocación del catalizador.



5.3.1 REGIÓN DE ALTO POLVO.- En la aplicación de alto polvo el catalizador se coloca entre el economizador y el aire precalentado, donde la temperatura del efluente es apropiada para muchos tipos de catalizadores. Los gases que salen pasan a través del catalizador conteniendo muchas cenizas y óxidos de azufre provenientes de la combustión; esto puede causar degradación del catalizador, originando así un decremento en la reducción de NO_x .

5.3.2 REGIÓN DE BAJO POLVO.- La región de bajo polvo significa, que el catalizador es colocado después del precipitador electrostático de gas caliente y antes del precalentador de aire. El efluente pasa por el catalizador que está casi libre de polvos pero que contiene SO_2 .

Los precipitadores de gas caliente, operando a temperaturas entre 300 y 400 °C raramente se consideran favorables, sin embargo se han instalado en Japón y en los USA.

5.3.3.- REGIÓN FINAL O COLA.- Los sistemas de región final o cola tienen el catalizador situado al final de la cadena de equipos que limpian al efluente, después de la planta de desulfurización. Los gases que circulan por la chimenea pasan por el catalizador, por lo que contienen pequeñas cantidades de óxidos de azufre y partículas dispersas. La temperatura del efluente después de la planta desulfuradora, es baja para muchos tipos de catalizadores por lo que es necesario recalentarlo. Estos gases son calentados primero, aprovechando el calor perdido de los gases limpiados después del catalizador, en un intercambiador de calor alternado o rotatorio. El calor adicional, es necesario para calentamiento directo o indirecto. Al recalentar los gases 50 ° C se requiere energía equivalente al 2 o 3 % de capacidad de la caldera. Para calentar directamente, se emplean quemadores de combustible tales como de gas combustible o aceite. La combustión debe estar completamente libre de hollín, para evitar cualquier posible acumulación adicional de gas limpio, así como también evitar la degradación del catalizador.

Las principales ventajas de ésta colocación son:

- Bajo riesgo de degradación del catalizador, por lo cual tiene mayor vida media.
- Con poco catalizador se puede obtener una gran actividad del mismo.
- No genera NH_3 SLIP
- y la mayor y principal desventaja es:
- Se requiere calentar el efluente.

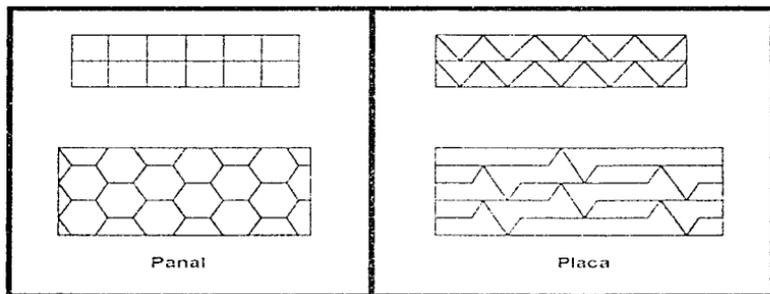
Un ejemplo de las plantas que operan éstos sistemas de calentamiento en Alemania son:

- Hafen Power Plant. ⁵⁰
- Sandereuth. ⁵¹
- Charlottenburg Plant. ⁵²

5.3.4.- GEOMETRÍA DEL CATALIZADOR.- Los catalizadores usados para plantas que queman carbón como combustible son diseñados principalmente para flujos paralelos y pueden ser caracterizados como uno de dos tipos: placa o lámina y panel. En algunas excepciones puede emplearse en forma granular en una cama de catalizador de carbón activado y zeolitas.

El catalizador de tipo placa tiene una malla metálica como soporte sobre el cual la substancia se aplica. Las placas son todas corrugadas como lo muestra la Figura 19. Los catalizadores tipo placa tienen una alta resistencia a la depositación y erosión comparados con los de tipo panel y son usados principalmente para las instalaciones de alto polvo. La especificación geometrica principal es la distancia entre las placas.

Figura 19 Configuración del catalizador (flujo paralelo).



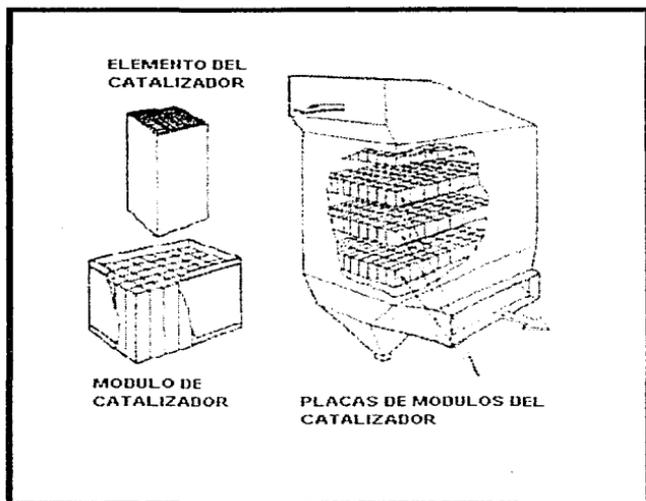
Los catalizadores tipo panel (llamado así por estar formados por hexágonos pequeños como un panel de abejas), pueden ser ubicados en cualquier región, sea de alto, bajo polvo o cola del catalizador. La especificación clave para el panel es generalmente la altura o pendiente, la cual debe ser larga en instalaciones de alto contenido de polvo, de esta manera no hay acumulación excesiva de cenizas en las zonas de mayor concentración de las mismas en el efluente.

Este tipo de catalizadores son fabricados en elementos separados, los cuales son distribuidos y colocados siempre de lado a lado dentro de un módulo de catalizador, lugar donde normalmente es transportado y maniobrado el catalizador dentro de un reactor, el cual a su vez está de manera tal que se puedan colocar módulos de placas de panel, formando así varias secciones de placas tipo panel de catalizador dentro del reactor (fig 20). El número de capas va a estar en función del área específica geométrica, normalmente se requieren pocas placas en la posición final o cola y en la región de alto polvo.

5.3.5 TIPOS DE CATALIZADOR.- Los catalizadores que se usan, pueden tener diferente composición química así como también distinta forma geométrica. Los más comunes y sus temperaturas de operación son:

A)-Base de óxido de Titanio	270-400 ° C
B)-Zeolita	300-430 ° C
C)-Base de óxido de hierro o metálica	380-430 ° C
D)- Carbón activado o Coque	100-150 ° C

Figura 20. Configuración del catalizador en el reactor por elemento, módulo y capas.



Algunos factores que determinan cual se va a usar son:

- La temperatura del efluente.
- La reducción requerida de NO_x .
- El $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ permisible
- La oxidación permisible de SO_2 .
- La concentración de contaminantes en la entrada del efluente con flujo homogéneo.
- El tiempo de vida media del catalizador

El volumen requerido del catalizador depende de las características del mismo (por ejemplo la actividad) y en condiciones de operación, el volumen del efluente estará en función de la cantidad de NO_x que se desean reducir, la composición del gas (por ejemplo la concentración de SO_2), la temperatura del efluente y la presencia del veneno del catalizador

A) Catalizador a base de óxido de titanio.- Los catalizadores de óxido de titanio en la actualidad dominan por completo el mercado de catalizadores para tecnologías RCS. La base del material es esencialmente óxido de titanio activado, pero también se le pueden añadir vanadio y tungsteno como componentes activos adicionales; la cantidad requerida depende de la composición del efluente y las condiciones de operación.

Los catalizadores con alto contenido de óxido de vanadio tienen mucha actividad, la que denota una reducción de NO_x rápida, pero que también tiene la desventaja de que se oxida rápidamente el SO_2 a SO_3 .

B) Catalizador de Zeolita.- Una zeolita es un sólido cristalino poroso que tiene una estructura definida y por tanto un área superficial o de contacto, muy amplia, se constituye principalmente de silicatos de aluminio. El uso de zeolitas para la RCS lo ha implementado Alemania, donde se fabrica en forma granular o en capas monolíticas, mismas que se pueden reutilizar en la producción de cerámica. ^{51, 52}

Es posible que se acumulen grandes cantidades de amoníaco en el catalizador, lo cual incrementa la producción de $\text{NH}_3^{\text{SLIP}}$

Los catalizadores de zeolita se han desarrollado en gran diversidad, los cuales son capaces de funcionar a temperaturas elevadas, siendo efectivo en el rango de 675 a 1075 ° F (357-579 °C) ^{53, 54, 55}

El catalizador de zeolita es empleado en 3 plantas RCS en Alemania, las cuales comenzaron a operar desde 1987 y tienen una cama de catalizador colocada al final (cola).

C) Catalizador de base metálica.- El catalizador de base metálica consiste en partículas de óxidos de hierro, con una superficie delgada y cristalina cubierta de fosfato metálico. Cuando el catalizador comienza a operar con el efluente sufre una transformación y ajuste en condiciones ambientales. El catalizador transforma el SO_2 a azufre, mientras esto ocurre el área específica y el tamaño de los poros del catalizador sufren una variación por posible acumulación de algunas partículas en el mismo. La transformación se completa después de 50 y hasta 300 horas de operación durante la cual la actividad del catalizador irá disminuyendo un 20% más. ^{56, 57}

Este tipo de catalizador se puede mezclar con óxido crómico, y también se ha desarrollado y probado en diversas plantas piloto en Alemania, y se produce en forma de placas o en forma de panal. Así las plantas comerciales que emplean catalizadores metálicos son: Datteln3, (Veba).175 Mwe que comenzó a operar en 1989 y Wilhelmshafen. 750 Mwe la cual opera desde 1988.

D) Carbón activado.- El carbón activado se usa esencialmente para desulfurizar y desnitrificar el efluente, ya sea que se hagan por separado o simultáneamente. En el proceso de desulfurización el carbón activado actúa como absorbedor de SO_2 ; por otra parte si el proceso que se emplea es el de desnitrificación o remoción de NO_x el carbón activado se coloca en la cola, después de la desulfurizadora, y actúa como absorbedor de NO_x . El efluente es recalentado aproximadamente a 120°C . Las partículas se deben remover del efluente antes de que el carbón activado entre al reactor, para evitar un aumento en la caída de presión en el mismo. (La concentración de partículas deberá ser no mayor de 50 mg / m^3). Si el efluente no se desulfuriza y contiene demasiado SO_2 existe el riesgo de que se produzca sulfato de amonio el cual destruye los gránulos de absorbedor (carbón activado) obstruyendo la entrada del reactor. Para evitar que esto ocurra los gases a tratar deberán contener no más de $50 \text{ mg SO}_2 / \text{m}^3$. Como la concentración ordinaria de SO_2 proveniente de la planta desulfurizadora es generalmente mayor 50 mg / m^3 , es necesario remover y eliminar el SO_2 residual antes de pasar a la etapa de RCS para reducir los NO_x . Esto se lleva a cabo pasando los gases por el reactor catalítico (carbón activado) de lecho móvil, en dos pasos similares a los empleados en los procesos combinados $\text{SO}_2 / \text{NO}_x$ que veremos más detalladamente en el capítulo 7 de este trabajo.

Una modificación del proceso se ha desarrollado para la reducción de NO_x usando carbón activado para producir carbón pardo (café). La base para este desarrollo es la experiencia con plantas piloto de NO_x que usan carbon activado, donde se han encontrado óxidos de azufre, cenizas y metales pesados en los gases tratados causando desactivación en el catalizador y pérdidas tanto químicas como mecánicas durante su regeneración. La gran ventaja de usar este catalizador de carbón café en lugar del carbón duro tradicional, es que es muy barato y no es necesaria la reactivación ni la desorción.

El carbón café activado se ha utilizado en plantas piloto DeNO_x (desnitrificadoras) desde 1985 empleando diferentes tipos de carbon y coque.

Por otra parte el carbón café tiene las siguientes características: Forma granular de 1-4 mm de diámetro, área específica de 275 m² / g y una densidad de 0.46 g / cm³.

El carbón duro activado se produce en forma de una bata cilíndrica, con diámetro de 5 mm, una longitud de 5-10 mm y un área superficial de 100 m² / g

5.3.6.- DEGRADACIÓN.- El tiempo de vida del catalizador es limitado por diferentes tipos de degradación, causando pérdidas en la actividad del mismo y en la eficiencia de reacción.

Las principales causas de degradación son:

- a)-Envenenamiento
- b)-Formación y deposición de sólidos
- c)-Incrustación y
- d)-Erosion

a) Envenenamiento.- El envenenamiento ocurre cuando un sitio activo del catalizador es bloqueado porque un compuesto es fuertemente fijado (químicamente hablando) al catalizador. Muchos compuestos del efluente y cenizas se han encontrado que son venenosos para el catalizador. Tales compuestos son: iones alcalinos (sodio, potasio, calcio y magnesio) y especialmente sulfatos entre muchos otros.

No obstante, existen 2 clases generales de venenos de los catalizadores **: *temporales y permanentes.*⁶⁶

** Ya que los venenos pueden diferenciarse en términos de la manera en que operan, se dispone de muchos resúmenes y referencias que incluyen diversos venenos clasificados en grupos ⁶⁶

En los temporales el envenenamiento tiene lugar en el periodo en que el veneno está en contacto con el catalizador, y en cuanto se remueve el veneno, se restaura la actividad del catalizador. Sin embargo en la mayoría de los casos, la disminución de dicha actividad se debe a la adsorción química ^{50, 60, 61} del veneno sobre la superficie del catalizador, misma que es lo suficientemente fuerte para que el reactivo pueda desplazarse por completo y por tanto se cubra la superficie total con una capa inactiva de veneno.

Por otra parte un envenenamiento permanente consta de un intercambio químico entre la superficie y el veneno para producir una superficie que es químicamente inerte. La actividad se reestablece por rejuvenecimiento químico, entre los venenos permanentes se encuentran los compuestos volátiles de silicio y azufre, que son fatales en la vida de muchos catalizadores, así mismo se encuentran los compuestos de arsénico y platino.

Existen materiales que se añaden a los reactantes para mejorar el desempeño de un catalizador, los cuales reciben el nombre de *aceleradores* y son lo contrario a los venenos. No obstante es sumamente importante mantener un control en los catalizadores empleados y realizar un análisis minucioso en los mismos para evitar que ocurra este fenómeno de degradación llamado envenenamiento, ya que a veces el contenido de arsénico en el carbón y de óxido de calcio (CaO) en las cenizas del efluente es alto. Para mayor información acerca de envenenamiento de catalizadores consultar la referencia 62.

b) Formación y deposición de sólidos.- Existen sólidos que se forman indeseablemente, o que ya los contiene el efluente éstos sólidos se depositan en la superficie del catalizador, causando obstrucción en los poros del mismo, lo cual puede ocurrir por condensación capilar o por la incrustación de partículas muy pequeñas de cenizas.

Una vez que el bisulfato de amonio se ha formado puede descomponerse al incrementarse la temperatura del proceso, (pero no existe la suficiente experiencia para indicar que tan completa es ésta descomposición). Cuando la temperatura está por encima de los 350 ° C, la rapidez de conversión de SO₂ a SO₃ se incrementa exponencialmente con la temperatura para la mayoría de los catalizadores. Las cenizas contienen sustancias solubles en agua; durante un período de enfriamiento después de la RCS, se sacan de la línea, el vapor de agua condensa en la superficie del catalizador. Esto permite que los constituyentes solubles de las cenizas se disuelvan y de esta manera se reduce la actividad del catalizador.

c) Incrustación.- Si la temperatura es también alta puede haber incrustación. Esto origina la destrucción de la microsuperficie del catalizador y reduce el volumen de los poros.

d) Erosión.- Los daños físicos del catalizador son causados por sólidos y partículas contenidas en las cenizas y en el efluente originando problemas de erosión.

5.3.7. VIDA MEDIA DEL CATALIZADOR.- La vida media del catalizador es de gran importancia, ya que los costos para la restitución de un catalizador son superiores a las de los costos de operación en una planta RCS. En la fabricación de los catalizadores se espera una vida media de uno a dos años. No obstante en experiencias realizadas en plantas que usan carbón como combustible en Japón, han mostrado un tiempo de vida promedio de tres años.

Así mismo algunas plantas europeas tienen garantizado un tiempo de vida de 12000 a 16000 horas de operación, para instalaciones con calderas de base seca y 12000 horas de operación para instalaciones con calderas en base húmeda con una cantidad de NH₃_{2SLIP} menor a 5 ppm al final de cada período.

En general se espera una vida media de cuatro años en instalaciones futuras para la colocación en la zona de alto contenido de polvo (alto polvo) y de 6 años para la instalación final o cola.

5.4 SECCIÓN DEL EFLUENTE

Las capas del catalizador se colocan siempre horizontalmente para que el efluente pase a través de ellas de forma perpendicular a éstas, es decir verticalmente hacia arriba.

Las condiciones a la entrada del catalizador son muy importantes, pues es aquí donde la concentración de contaminantes es mayor y están distribuidos en todo el gas tratar, tales condiciones son: temperatura, velocidad, concentración de NO_x , distribución y tamaño de partículas, contenido de cenizas, hollín, SO_x , CO , etc.

También, es importante mantener una distribución de partículas homogéneas (en la región de alto polvo) en términos de concentración y tamaño de partículas; para lograr que el flujo sea homogéneo en el catalizador, se usan aspas o vieletas guías y rectificadores. También son instalados en algunos casos sopladores de hollín para limpiar el catalizador de la formación de cenizas.

Los gases pasan a través del catalizador el cual debe mantenerse a la temperatura correcta y demás condiciones óptimas de operación, para asegurar una mejor eficiencia en la reducción de NO_x , y para evitar que el bisulfato de amonio producido se deposite en el catalizador, que puede ocurrir si la temperatura es demasiado baja, así como también es posible que la oxidación del SO_2 se incremente si la temperatura es demasiado alta.

Así mismo, para realizar un arranque rápido y obtener mejores condiciones de operación, se debe adaptar un "by-pass", que se usa por ejemplo, mientras se purga la caldera.

El procedimiento de arranque RCS equipado con un "by-pass", es el siguiente: el gas se hace pasar por el "by-pass", el cual se cierra cuando se alcanza una temperatura de 100 a 200 °C. La inyección de amoníaco comienza cuando el catalizador construido de acero tiene una temperatura de 300 a 350 °C (la temperatura óptima de operación depende de cada tipo de catalizador). Así mismo el tiempo de arranque antes de la inyección de amoníaco varía después de un corto paro, la inyección puede comenzar en dos horas y si es un tiempo de paro largo (un par de días) la inyección comienza en cinco horas.⁶²

Para instalaciones en la región de alto polvo, implica un riesgo, ya que el bisulfato de amonio puede condensar en la masa de el aire precalentado causando una notable caída de presión. Esto es más probable que ocurra en las áreas centrales de la superficie de calentamiento a temperaturas entre 150 y 250 ° C. Esta área central de la superficie del cambiador de calor debe por tanto ser protegida o esmaltada y debe tener secciones de fácil accesibilidad para su limpieza.

El soplador y equipo de lavado también debe cumplir con éstos requerimientos. El equipo suplementario ahora se puede adaptar a un precalentador de aire convencional en la recirculación (readaptación RCS).

5.5 INSTALACIÓN DE REACTORES CATALÍTICOS

La utilización de catalizadores para remover los NO_x de los combustibles fósiles procedentes de las calderas en las industrias, operan desde hace 20 años en Japón.

La instalación de estos catalizadores en las corrientes del gas entre la caldera y el precalentador de aire a temperaturas que oscilan entre los 300 y 400 °C permiten una buena operación y resultados más eficientes.

Como se vió en la sección 5.3 (fig. 18) los reactores catalíticos se pueden colocar entre diferentes posiciones a lo largo del sistema de control entre la chimenea y la cámara de combustión: alto, bajo polvo y cola.

Debido a la ausencia de partículas de polvo en la zona de reacción catalítica, los procesos de bajo polvo muestran las siguientes ventajas sobre los sistemas de alto polvo.⁶⁴

- No hay problemas de obstrucción por partículas que pudieran adherirse al panel del catalizador donde fluye el gas.

- No hay abrasión ni erosión en la superficie del catalizador por el transporte de partículas que pudiera haber en el efluente.

- Se evita contaminación producida por sales de amonio.

- No hay riesgo de envenenamiento o inactivación del catalizador.

A pesar de estos puntos, los procesos de alto polvo son preferidos en muchas ocasiones, por ejemplo:

- La aplicación de un precipitador electrostático de gas caliente no es muy conveniente, especialmente en Europa.

- Debido al incremento de la velocidad del gas a temperaturas altas, se requiere de unidades de una larga longitud para remover los polvos a temperaturas elevadas.

La instalación RCS entre el precalentador de aire y la caldera ofrecen una fácil disponibilidad para que las temperaturas del efluente se encuentren en el intervalo óptimo de actividad de muchos catalizadores, tanto compuestos de metales de transición, como de componentes activos.

Además de esto, las temperaturas de proceso son suficientemente altas, evitando así depósitos de sales de amonio que pudieran formarse, reaccionando el amonio con los constituyentes ácidos que contiene el efluente.

Debido a su relativamente alta estabilidad térmica, las sales de amonio de ácido sulfúrico ((NH₄)₂SO₄ sólido y NH₄HSO₄ diluido), son las sales que más probablemente se formen a altas temperaturas

Como podemos ver, al instalar los reactores catalíticos en distintas posiciones nos ofrecen diversas ventajas y desventajas con respecto al efluente y al catalizador mismo, razón por la cual podemos observar que es un método quizá delicado y no es cien por ciento eficiente pero sin embargo se evita en gran proporción la emisión de NO_x a la atmósfera.

5.6 REDUCCIÓN CATALÍTICA NO SELECTIVA (RCNS)

Los sistemas de reducción catalítica no selectiva son a menudo referidos como sistemas catalíticos de conversión de 3 vías, ya que ellos reducen los NO_x, los hidrocarburos y el CO simultáneamente, para operar con propiedad, los procesos de combustión deben tener una relación aire-combustible ligeramente rica en combustible estequiométricamente hablando

Bajo esta condición, en presencia del catalizador, los NO_x son reducidos por monóxido de carbono (CO) a nitrógeno y dióxido de carbono (CO₂) por medio de la siguiente reacción:



El catalizador empleado en ésta reacción generalmente es una mezcla de platino y rodio, cuyas temperaturas límite de operación son de 700 a 1500 ° F (371-815 ° C), siendo las más deseables de 800 a 1200 ° F (426-649 ° C).

A temperaturas superiores de los 150 ° F (65.6 °C), se originan incrustaciones en el catalizador, y por ende la degradación del mismo lo cual no es conveniente.

La conversión de NO_x en estos sistemas es del 80 al 95% con decrementos de CO y HC (hidrocarburos).

Los problemas asociados a la aplicación de la RCNS, puede ser por envenenamiento del catalizador por aceites, aditivos (fósforo P y Zinc Zn) y un sistema de control inadecuado ^{65, 9}

5.7 EXPERIENCIA EN LA APLICACIÓN DE ESTOS SISTEMAS

La tecnología RCS se ha venido empleando durante la década de los 70's, en la mayor parte de Europa y Japón. No obstante la primera planta de RCS con unidades de carbón combustible comenzó a operar a fines de 1980 en Japón. Así mismo en Europa el primer sistema RCS comenzó a operar a fines de 1985 en la entonces República Federal de Alemania, siendo Austria la segunda nación que implementó esta tecnología. ^{66, 67}

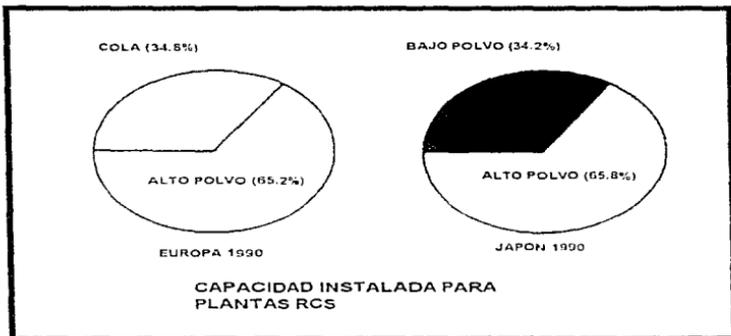
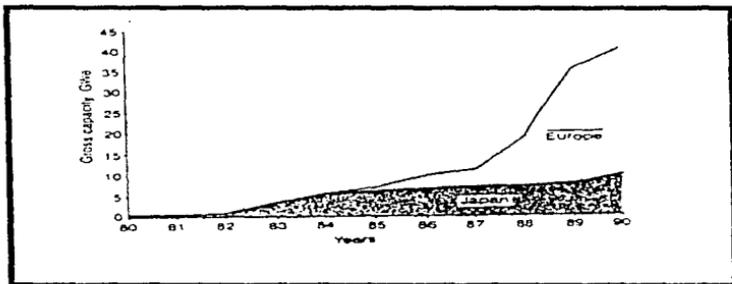
De igual manera en Holanda, Suecia y Dinamarca, se han puesto en operación plantas piloto desde 1987. En la figura 22a y 22b se muestra como se incrementó notablemente a fines de la década de los 80's el número de plantas en función de su capacidad. ^{68, 69, 70}

Las plantas japonesas principalmente usan carbón doméstico, pero también emplean carbón importado con un contenido máximo de azufre de 0.5%. Así mismo las emisiones oficiales en Japón son de 200 a 300 ppm de NO_x aproximadamente.

Dadas las circunstancias, se ha visto la necesidad de desarrollar, diversos programas de contingencias ambientales, así como también leyes, normas o reglamentos para de alguna manera llevar un control legislativo adicional de emisiones de contaminantes y en particular de los NO_x.

REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Figuras 21a y 21b Crecimiento y capacidad para plantas RCS.



Numerosas organizaciones se han encargado de implementar lo anterior, en todo el mundo y otras tantas de verificar que se cumpla lo establecido

En Alemania, un total de la capacidad instalada de 27 Gwe se equipó con tecnología RCS para fines de 1989, teniendo cerca de 16000 horas de operación.

Así, la experiencia con la RCS, en general, ha sido muy buena, y aunque no del todo eficiente, ya que las emisiones de NO_x se siguen encontrando en todas las plantas aunque en menor proporción.

Por otra parte todas las plantas en Alemania se han diseñado para el control de emisiones de NO_x en $200 \text{ mg} / \text{m}^3$, las cuales se han instalado en calderas de fondo húmedo, con velocidades espaciales de $2650\text{-}3000 \text{ h}^{-1}$, para región de alto polvo, $5500\text{-}6500 \text{ h}^{-1}$ para región final y $2000\text{-}4000 \text{ h}^{-1}$ para bajo polvo en Japón, garantizando un tiempo de vida del catalizador de $12000\text{-}16000$ horas de operación, como se vió anteriormente. Para instalaciones en calderas de fondo húmedo son diseñadas para una reducción de NO_x del 90% con velocidades espaciales de 2000 h^{-1} para alto polvo, del catalizador de 12000 horas de operación. La pendiente (pitch) del catalizador es normalmente de $7.0\text{-}7.4 \text{ mm}$ para instalaciones de alto polvo y 4.2 mm para instalaciones de bajo polvo.⁴⁷

5.7.1. PLANTAS PILOTO

Más de 60 plantas piloto se han puesto en operación en Alemania para la reducción y control de los NO_x . La tabla 7 muestra un resumen de los tipos de plantas piloto existentes en Europa y sus condiciones de operación.

Tabla 7. Plantas piloto DeNOX en Europa. ^{67, 65, 69}

	Base TiO ₂		Carbón activado	Zeolita	Otros
	Alto polvo*	cola*			
Hard Coal Fondo seco	8	9	1	0	1
Hard Coal Fondo húmedo	24	7	3	1	5
Hard Coal Spreader Stocker	0	0	2	0	0
Brown Coal Fondo seco	5	0	0	1	0
Total	41	16	6	2	6

* Las instalaciones de bajo polvo generalmente se realizan en Japon debido a que emplean altas temperaturas en el precipitador electrostático (PE) lo cual permite usar diferentes tipos de carbon.

Las principales características que debe tener un catalizador son:

- Eficiencia en la reducción de NO_x
- Actividad óptima
- Liberara poco NH_{3(g)}
- Rapidez en la oxidación del SO₂

Se ha encontrado que el NH_{3(g)} se origina en períodos cortos de tiempo cuando la relación estequiométrica es cercana a 0.8. Uno de los más importantes criterios de diseño y operación en la construcción de una planta piloto, es, mantener un flujo y un perfil de concentraciones homogéneo, así como también un sistema de inyección de amoniaco en sentido opuesto al perfil del efluente.^{70 67}

5.7.2 EQUIPO DE LIMPIEZA PARA EL CATALIZADOR.

Algunas plantas piloto son generalmente equipadas con sopladores de hollín, para remover posibles depósitos de partículas en el catalizador. Casi la mitad del total de éstas instalaciones (RCS) son de bajo polvo y la cantidad de cenizas contenidas en el carbón es muy baja. Así en muchas plantas los sopladores de hollín se han instalado pero se han empleado poco, en cambio en otras tantas se emplean hasta dos veces al día cuando existe una acumulación o un alto contenido de cenizas (30 g / m³) en el efluente. Sin embargo en la mayoría de los casos la concentración de partículas es generalmente baja.

5.8 SISTEMA DE CONTROL.

El control de los procesos RCS principalmente consiste en mantener regulada la inyección de amoníaco. La dosis de amoníaco es controlada por un lazo de control usando la concentración de NO_x a la entrada y el flujo del efluente en la carga del quemador, manteniendo una relación molar constante. La concentración de NO_x a la salida es también controlada por el lazo. La respuesta del sistema es bastante lenta; cuando se incrementa la carga de un 50 % a un 100 % se tiene que esperar cerca de una hora y media para obtener valores estables de emisiones de NO_x.⁶³

La tolerancia de diferentes parámetros tales como: concentración de NO_x, velocidad del efluente, inyección de NH₃SLIP, cuando el nivel de reducción de NO_x es superior a 80 % En los sistemas de instalación de cola, la temperatura del efluente a la entrada del catalizador también se ha podido controlar.

CAPÍTULO 6

REDUCCIÓN NO CATALÍTICA SELECTIVA (RNCS)

Las emisiones industriales de NO_x también se pueden controlar mediante reacciones térmicas usando reductores químicos apropiados. A este método se le llama Reducción No Catalítica Selectiva (RNCS) y es un método atractivo ya que no requiere catalizador.

Las instalaciones comerciales han comenzado a operar recientemente en diversas ciudades. Este método ofrece una reducción más baja que la RCS, y requiere un elevado consumo de reactivos químicos.

6.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Este sistema puede considerarse como varios métodos en los cuales se usan diferentes compuestos químicos, pero todos necesitan una temperatura específica que permita que ocurran las reacciones deseadas. El intervalo de temperaturas al cual estas reacciones toman lugar, se le llama "ventana de temperaturas". La ventana de temperaturas varía dependiendo de cual sea el compuesto químico que se use, para los más comunes es de 900 a 1100 ° C (1652 a 2012°F). A valores inferiores de la ventana de temperatura puede formarse amoníaco mientras que a valores superiores de la misma se pueden formar más NO_x y eso es no deseable.

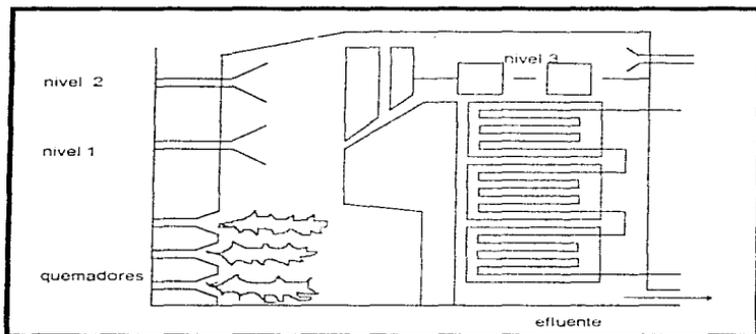
Las reacciones químicas que ocurren en este proceso son sumamente rápidas, pues oscilan alrededor de 0.1 segundos. La más comúnmente empleada en plantas a escala es la de amoníaco o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Así mismo se han probado otros químicos con los NO_x en el efluente, a la temperatura óptima de reacción, que es esencial para obtener una alta reducción de NO_x , pero no se ha tenido mucho éxito.

Por otra parte si las condiciones de reacción no son perfectas es probable que se genere una fuga de amoníaco, conocida como NH_3SLIP .

Para lograr que la ventana de temperatura sea correcta cuando hay un cambio en las condiciones de operación, por ejemplo, debido a las variaciones de carga en la caldera, es necesario realizar la inyección en distintos niveles (figura 22) .⁷¹

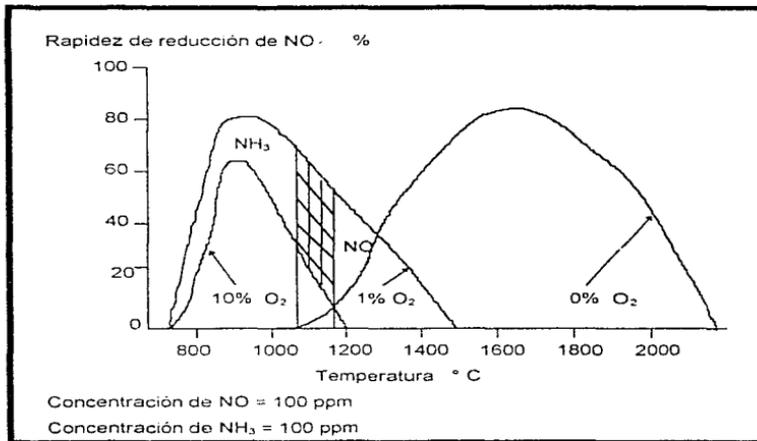
El principal problema es encontrar el punto o los puntos de inyección donde la temperatura es correcta bajo todas las condiciones de operación para los químicos empleados, los cuales hasta entonces deben ser mezclados muy bien con el efluente gaseoso para alcanzar la máxima reducción posible de NO_x sin producir las indeseables concentraciones de amoniaco como un producto. El amoniaco fugado ($\text{NH}_{3\text{SLIP}}$) de la RNCS puede causar algunos problemas, tal como ocurre en la RCS, pues se originan sales de amonio que causan obstrucción en el precalentador de aire, y acumulación de amoniaco en las cenizas de los procesos de desulfuración.

Figura 22. Inyección de múltiples niveles para la RNCS.



En la figura 23 se muestra un ejemplo de reducción de NO_x con amoníaco en función de la temperatura del efluente a diferentes concentraciones de oxígeno en el mismo.⁷²

Figura 23. Diagrama de "Ventana de temperaturas" que indica la rapidez de reducción de NO_x en la RNCS en función de la temperatura y concentración de O_2 .⁷²



El contenido de oxígeno afecta al intervalo de la ventana de temperatura así como también la eficiencia en la reducción de NO_x .

Así mismo pueden modificar la ventana de temperatura la concentración de CO, CO₂, SO₂, NO_x e H₂ contenidos en el gas a tratar, pues un alto contenido de CO (>1000 ppm) reduce la eficiencia de reducción y con alto contenido de SO₂ incrementa la temperatura de reacción.⁷³

6.2 AGENTES QUÍMICOS EMPLEADOS COMO REDUCTORES.

Se han probado diferentes compuestos químicos como agentes reductores en numerosas pruebas a escala, tales como: amoníaco concentrado o en solución (amoníaco caústico, NH₄OH) así como también urea con o sin adición de químicos.

La urea es mezclada con agua para formar una solución, disolviéndose fácilmente por lo que no representa problema de obstrucción en el sistema de inyección.

Generalmente tanto el NH₃ como el NH₄OH tienen temperaturas óptimas de reacción bajas en comparación con la urea, 950-1050 °C y 1000-1150 °C respectivamente. El uso de aditivos adicionados a la urea puede reducir la ventana de temperaturas y disminuir la concentración de NH₃SLIP. Usando aditivos apropiados, la ventana de temperaturas se puede ajustar a la región de 500 a 1200 °C.

Los procesos que siempre usan urea con aditivos son llamados NO_xOUT, y los procesos que usan amoníaco como agente reductor son patentados en diversas ciudades como procesos Exxon también llamados Thermal DeNO_x en los Estados Unidos y Thermal NO_x en Alemania.

En los procesos NO_xOUT se han reportado el uso de otros químicos adicionados que actúan como aditivos (enhancers) para modificar la ventana de temperaturas de reducción, por ejemplo H₂, H₂O₂ y C₂H₆ (etano).

Los riesgos, complicaciones y costos del manejo y abastecimiento del amoníaco concentrado, se establecen en las normas de seguridad involucradas de cada ciudad, indicando ser más favorable el uso de otros químicos o amoníaco caústico.

6.3 THERMAL DeNO_x (PROCESOS TDN)

Los procesos Thermal DeNO_x (TDN) desarrollados por Exxon, se han desarrollado para el control de NO_x, reduciéndolos a N₂ sin el uso de un catalizador. La figura 24 muestra un diagrama de flujo de proceso para sistemas TDN aplicados a aceites y gas combustibles en calderas. En los procesos TDN se inyecta NH₃ gaseoso para que reaccione con los NO_x en exceso de aire en el efluente. Las reacciones producidas son las siguientes:



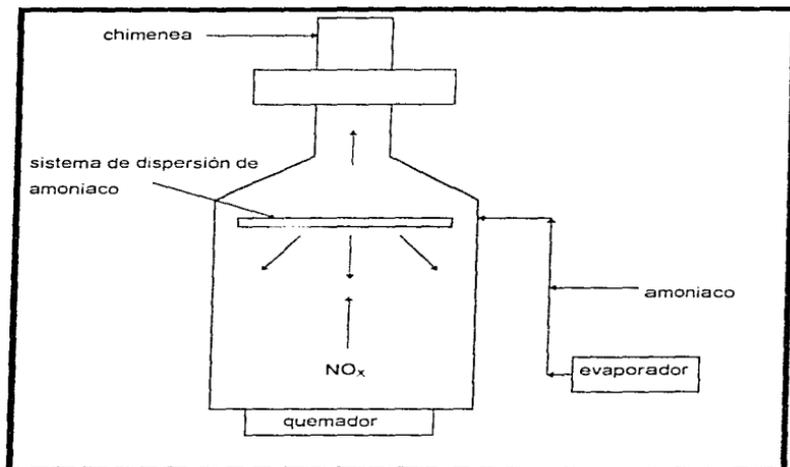
y



La temperatura es la variable primaria para controlar la selectividad de la reacción. En el intervalo de temperaturas de 1600 a 2200 °F (871-1204 °C), domina o controla (paso controlante) la primera reacción (21) resultando una reducción de NO_x. Por arriba de los 2200 °F domina la segunda reacción (22), originando un incremento en la producción de NO_x. La reducción de NO_x es maximizada en el relativamente corto intervalo de temperatura de 1600 a 1900 °F, con una temperatura óptima de aproximadamente 1750 °F (954 °C).⁷⁴

La relación inicial amoníaco inyectado-concentración de NO_x es otro parámetro de los procesos de control.

Figura 24. Diagrama esquemático para la reducción catalítica selectiva.



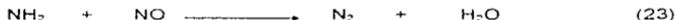
Las reducciones máximas de NO_x (40 a 60%) requieren una relación 1.5-2.0 $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ para la inyección de amoníaco. Estas relaciones pueden existir en la zona convectiva con significativas concentraciones de amoníaco, que causan corrosión por la formación de sales de amoníaco y/o amoníaco libre en la pluma de la chimenea. (Las emisiones de NH_3 que no reaccionan para un sistema Thermal De NO_x son generalmente altas en comparación con los sistemas RCS).

Hoy en día la aplicación de más sistemas TDN con inyección en rejillas está siendo reemplazada por inyectoros de pared.

Los perfiles de temperatura y velocidad, podrían cambiar en forma significativa con la carga. Esto implica la necesidad de emplear múltiples puntos de inyección de NH_3 que nos permitan obtener una reducción de NO_x más óptima a distintas condiciones de operación.

6.4 NO_x OUT

En los procesos NO_x OUT un compuesto de urea (o sales de aminas) se inyecta en una corriente rica en oxígeno por arriba del horno y / o en la sección de una caldera a altas temperaturas para reducir los NO_x mediante la siguiente reacción:



El mecanismo químico exacto que ocurre no es plenamente entendido, ya que la descomposición de la urea [$\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$] es complicada.^{75, 76}

Probablemente los productos intermedios son aminas (grupos NH_2). La reacción toma lugar a temperaturas de 1700 a 3000 °F (926-1649 °C).

Originalmente se ha desarrollado en el Electric Power Research Institute (EPRI) desde la década de los 70's, estos procesos que han sido previamente autorizados por la Fuel Tech, donde al emplear los aditivos apropiados, permiten una mejor reducción de NO_x en un intervalo de temperatura de 800 a 2100 °F (246-1149 °C). Así como en otros sistemas de control de NO_x , la temperatura es la variable primaria de control para las reacciones selectivas. Con esta tecnología se pueden obtener reducciones arriba del 80%.

La utilización de los procesos de inyección de urea es limitado por las características del gas a tratar, tales como, tiempo, flujo y temperatura, pues las reacciones son relativamente rápidas.

Por otra parte los costos de la inyección con urea tienden a ser menores que los de la inyección de amoníaco. La urea se inyecta en forma líquida, por lo que se elimina la necesidad de un compresor. Los riesgos para manejar y almacenar la urea son menores a los del amoníaco. Los procesos de inyección de urea se pueden acondicionar mejor a los cambios de las condiciones de operación, debido a la variación de cargas, además de los múltiples puntos de inyección para variar los requerimientos de temperatura y carga de urea.

6.5 PLANTEAMIENTO DE UNA PLANTA NO CATALÍTICA SELECTIVA

La planta RNCS consiste de equipos para el manejo y almacenamiento de los compuestos químicos empleados, como el equipo para mezclarlos, recipientes o tanques de mezclado y el sistema de inyección. El sistema de inyección consiste principalmente de toberas (llaves de nariz), instaladas en la pared del horno, estratégicamente situadas para llevar a cabo una mejor distribución sobre toda el área del horno.

Cuando los compuestos químicos son preparados en alguna solución, es importante tener toberas que produzcan gotitas finas de rocío, para fomentar la mezcla. La inyección dentro del horno puede ser emprendida por distintos caminos por diversas toberas, colocadas a cada lado de la caldera o por pocas toberas colocadas solamente en una pared del horno.

La rapidez de inyección del NH_3 es controlada principalmente por la carga de la caldera, es decir, en función de la cantidad y concentración del efluente.

Algunos sistemas también tienen medidas de control de temperatura para la selección de niveles de inyección. No obstante existen algunas dificultades en las calderas para encontrar la ubicación donde las condiciones son correctas o apropiadas para poder controlar el sistema de inyección.

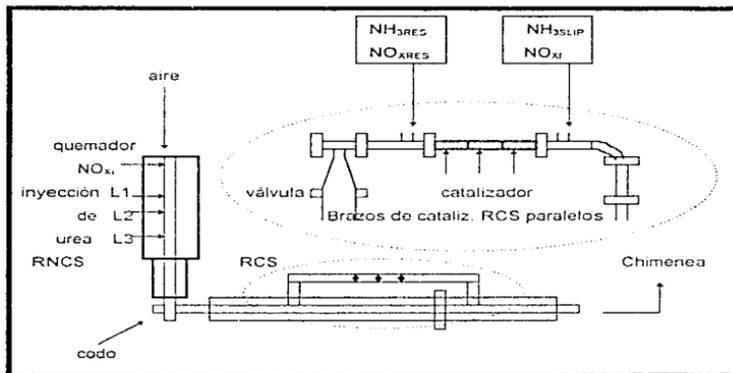
6.6 COMBINACIÓN CON LA RCS (RNCS/RCS)

En la ardua labor de erradicar el problema de emisiones de NO_x a la atmósfera, se han investigado y probado en plantas piloto, la combinación de ambas tecnologías vistas hasta ahora en este trabajo, la RCS y la RNCS, con el fin de encontrar un método más eficiente y económico para reducir una mayor cantidad de NO_x . Estos procesos "híbridos" pretenden obtener los NO_x extraídos de los procesos RNCS inicialmente y combinarlos con los NO_x extraídos de la corriente de salida del horno de RCS.^{77, 78}

Las pruebas RNCS / RCS han sido efectuadas en los Estados Unidos en la Agencia de Protección Ambiental (EPA, Environmental Protection Agency) con un innovativo horno de reacción (IHR), a una escala piloto de 14.7 KW (50,000BTU/Hr), y con un horno cilíndrico de gas natural combustible (figura 25).

El IHR tiene un diámetro interior de 15.2 cm y una longitud vertical de 4 metros, consta de varios puertos, colocados a unos 30 centímetros de espaciamiento aproximadamente, entre uno y otro, y localizados a lo largo de la altura del horno, es decir, en varios niveles para la inyección. Las concentraciones típicas en la operación son de aproximadamente 110 ppm de NO_x .

Figura 25. Esquema del horno innovativo de reacción (IHR).



El flujo total de gas en el IHR es de 391 L/min; estos valores son a condiciones estándar de temperatura a 0 °C y una atmósfera (STP) de presión, con un exceso de aire del 50%.

Todos los gases monitoreados son ajustados para considerar el tiempo de filtración del aire, que ocurre cerca del codo, resultando concentraciones típicas de oxígeno de entre 5.1 y 6.5% y una concentración de NO_x de alrededor de 95 ppm en la RCS. Se adicionan al IHR horizontal dos brazos de acero inoxidable, dos brazos de 4.72 cm de diámetro en paralelo para que dure la RCS.

El catalizador probado se coloca dentro de los brazos del horno en tres secciones de 20.32 cm, con un espaciamento de 2.5 cm entre cada pareja de secciones. El flujo en el horno correrá por uno o por ambos brazos del catalizador, los cuales se han aislado para mantener la temperatura requerida constante de 315 ° C.

Los gases en la chimenea horizontal del IHR se hacen pasar a través de líneas en los monitores de emisiones continuas (MEC's). Las muestras de NO_x (medio seco) tomadas se determinan por un método de luminiscencia y se reportan como concentraciones actuales de oxígeno

Los gases monitoreados como el CO₂, CO y O₂ se pasan a través de secadores de gas Hakinson, los cuales consisten en una lata secadora que contiene sulfato de calcio anhidro (CaSO₄). El desecador no se usa con el analizador de NO_x porque el sulfato de calcio absorbe los NO_x. Todos los MEC's se ajustan a cero antes y después de cada prueba diaria

Por otra parte la concentración de N₂O se determina por un cromatógrafo de gases (GC). La cromatografía de gases se usa para el análisis de las muestras antes y durante los monitoreos.

Las investigaciones realizadas en las plantas piloto han mostrado que los procesos RCS / RNCS pueden obtener hasta un 85% de reducción de NO_x con un contenido de 3 ppm de NH₃ en el aire a una velocidad espacial relativamente alta (18,000-32,000 h⁻¹)

Se han realizado diversas pruebas a escala aplicando la tecnología RNCS desde 1985 en Austria, Dinamarca, Alemania, Holanda y Suecia ⁹ (Tabla 10).

Así mismo se han realizado muchas pruebas en plantas donde las emisiones de NO_x ya han sido reducidas por modificaciones a los procesos de combustión para obtener una mejor eficiencia en la reducción de dichas emisiones. Las plantas en las que se han realizado estas pruebas se encuentran en Alemania y Austria principalmente.

6.7 EXPERIENCIA EN APLICACIONES DE ESTOS SISTEMAS

Las calderas de lecho fluidizado pueden ser también apropiadas para los procesos RNCS, porque las condiciones de combustión resultan ser ya, bajas en cuanto a emisiones de NO_x .

En Austria existen 3 plantas pertenecientes a la Osterreichischen Draukraftwerke(ODK), las cuales usan urea y amoníaco, tanto como concentrados como en solución. Mediante el uso de un aditivo el $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ se reduce y la temperatura de reacción es controlada.

En general es posible obtener una reducción de NO_x del 50% con concentraciones de $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$ de 10 mg / m^3 en 2 de las plantas (St. Andra y Voitsberg).

Ha sido prácticamente imposible obtener buenos resultados en la tercera planta (Zeltweg), debido a que las temperaturas en el horno son muy altas, y por tanto los puntos de inyección del amoníaco apropiados son más difíciles de encontrar.⁷³

Se han realizado también diversas pruebas en Suecia, en conexión con la desulfurización, usando inyección de sorbente en el horno. Se usan como sorbentes para eliminar azufre, dolomitas (finas partículas del suelo), las cuales se mezclan con polvos de ácido cianúrico ($\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$) y urea a temperaturas entre 450 y 800°C .⁶⁰

En Dinamarca se han tenido serios problemas, principalmente los concernientes a la distribución de amoníaco y de temperaturas. No obstante, los resultados han sido mejores que en Austria, pues se han obtenido reducciones de NO_x del 60% y 12 ppm de emisiones de $\text{NH}_{3\text{SLIP}}$, para bajas cargas del efluente, pero para cargas mayores la reducción es muy baja aproximadamente del 30%.^{70, 76, 82}

Tabla 10. Plantas de carbón combustible donde se ha probado la RNCS.

Planta	Unidades	Capacidad MWe	Combustible en caldera	Químicos usados	Periodo de prueba	País	Fuente
St. Andra	2	110	Carbon cefe	NH ₃ , Urea, NH ₃ sol	1986-1987	Austria	Zellinger y Tauschitz 1989
Redersbach	2	160	Mezcla carbon cefe y duro	urea + staged combustion*	1988	Austria	Gebel 1989
Voitsberg	3	330	Carbon cefe	urea	1988	Austria	Zellinger y Tauschitz
Zeltweg	3	137	Carbon duro	NH ₃ sol	1989	Austria	Zellinger y Tauschitz
Vendsyssel	1	130	Carbon duro	NH ₃	1988	Dinamarca	Jelcbak 1989
Mainz	1	127	Carbon duro	NH ₃ **	1986	Alemania	VGB 1988
Marl	1	80	Fondo nuncio Carbon duro	NH ₃ **	1986	Alemania	Willing 1988
Weisweiler	1	150	Carbon cefe	urea+activo**	1987	Alemania	Eppely 1988
Weisweiler	1	75	Carbon cefe	Urea+Staged comp	1989	Alemania	Gebel 1989
Weisweiler	1	150	Carbon Cefe	Urea+ Staged carb	1988	Alemania	Gebel 1989
Buggenum	6	210	Carbon duro	Urea	1989	Holanda	Kor 1989
Oresundsverket	1	50	Carbon duro	Urea+activo***	1987	Suecia	Fuel Tech 1989a
Vasteras	1	55	Carbon duro	ácido clorhídrico Urea	1988	Suecia	Aboni 1988

*Procesos DeNO_x

** Procesos Exxon

*** Procesos HSO₂Cl/Cl₂

En Holanda se han obtenido reducciones del 30%, con una mínima concentración de NH₃25.0₀.²¹

También Alemania ha tenido problemas en sus pruebas en cuanto a la distribución del amoníaco.

En Japón se ha utilizado un poco de aceite o petróleo y gas combustible para las calderas en sus instalaciones.

Así pues todas las pruebas mencionadas anteriormente muestran la importancia de tener bien claras las condiciones de temperatura y el flujo que debe poseer la caldera, además de encontrar los puntos correctos de inyección. De igual importancia es obtener un buen mezclado y distribución de los compuestos químicos en el efluente.

CAPÍTULO 7

COMBINACIÓN DE LOS PROCESOS SO_x / NO_x .

COMBINACIÓN DE LOS PROCESOS SO_x / NO_x

En las últimas décadas se han desarrollado numerosos procesos para combinar los efluentes procedentes de la desulfurización y de la desnitrificación. La combinación de estos procesos se ha considerado compleja y costosa. Muchos de estos procesos pueden operar como simples procesos de desulfurización sin la parte desnitrificadora, o consistir en 2 procesos independientes para desulfurización y desnitrificación.

A este tipo de procesos se les puede dividir en 2 sistemas secos y húmedos. La siguiente lista incluye algunos de los procesos que se han desarrollado rápidamente:

Procesos húmedos:

- Ion complejo
- Oxidación / absorción
- Amoníaco / ozono
- Oxido de nitrógeno / ácido sulfúrico

Procesos secos:

- Carbón activado
- Irradiación
- Catalítico / absorción
- Secado por atomizador

No obstante no todos ofrecen el mayor número de ventajas en la eficiencia de remoción de SO_x / NO_x , por lo cual analizaremos a grandes rasgos sólo los más empleados en medio seco

7.1 CARBÓN ACTIVADO

Los procesos de carbón activado pueden emplearse para la desulfurización y desnitrificación del efluente independientemente o combinando ambos procesos.

Al combinarse, ambos efluentes entran a la primera etapa del sistema de control de partículas, al ponerse en contacto con el carbón activado a temperaturas entre los 90 y 150 ° C.

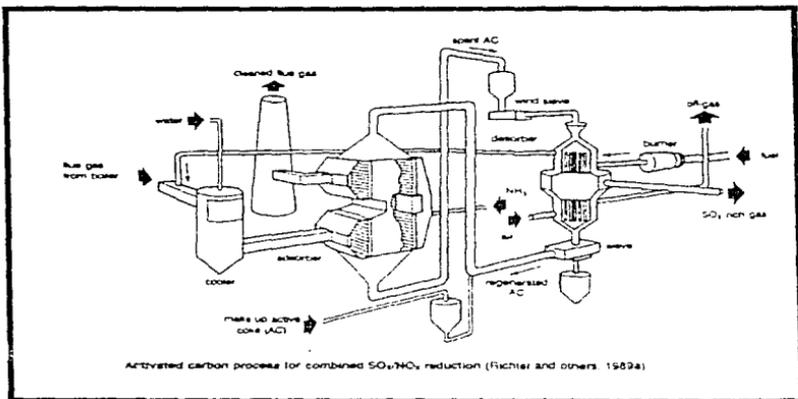
El dióxido de azufre se oxida catalíticamente con la humedad en el efluente formando ácido sulfúrico el cual se absorbe en el carbón activado. El amoníaco se inyecta en el efluente en una cámara mezcladora antes de que pase a la segunda etapa. En la segunda etapa el NO reacciona catalíticamente con el amoníaco para formar N_2 y H_2O . Estos procesos toman lugar en un reactor donde el carbón activado se transporta de arriba a abajo por un lecho móvil, mientras que el flujo del gas através de las capas, entra a la primera parte más baja del lecho.

La desorción del azufre cargado en el carbón se realiza térmicamente, por calentamiento indirecto a una temperatura de 400-450 °C. De esta manera el gas obtenido rico en SO_2 puede ser procesado adicionalmente para obtener azufre, ácido sulfúrico o SO_2 líquido (Figura 22).^{81, 92}

La primera planta piloto que usa carbón activado fue construida en Alemania la cual operó de 1973 a 1979. Por otra parte la primera planta comercial con reducción combinada de SO_x y NO_x comenzó a operar en Japón en 1984 en Omuta y en Alemania en 1987.

En diversas pruebas realizadas en planta piloto en Japón las eficiencias de remoción han sido cercanas al 98% para el SO_2 y arriba del 80% para los NO_x .

Figura 22. Proceso de carbón activado en la combinación SO_x/NO_x



Las dificultades operacionales que se han presentado son:

- Sobrecalentamiento del carbón activado.
- Corrosión y taponamiento (obstrucción) en el regenerador (obstrucción causada por $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl)).
- Corrosion por alta temperatura en el reactor reductor de SO_2 .

El buen funcionamiento de las plantas piloto depende principalmente de la temperatura del efluente, la concentración de NO_x y SO_2 a la entrada, cantidad de carbón activado transferido, relación de SO_x y NH_3 , velocidad espacial (volumen de gas tratado / carbón activado) y de la relación NH_3 / NO_x . A temperaturas de efluente mayores a $120^\circ C$ se han obtenido reducciones de NO_x superiores al 80%.⁸³

7.2 PLANTAS COMERCIALES

La primera planta construida en Europa fue Arzberg con 5 y 7 unidades (107 y 130 Mwe respectivamente) las cuales operan desde julio de 1987. La planta consiste de 2 absorbedores, 2 desorbedor, 2 unidades ricas en SO_2 gaseoso, y dos plantas de ácido sulfúrico. La planta es muy compleja en términos de variación y configuración de los modos de operación.^{84, 85, 86}

Los principales problemas que se han presentado son:

- El manejo y transporte del carbón del carbón activado, el sistema de transporte neumático causado por la abrasión del mismo carbón activado y la erosión en codos y puntos de ruptura en la tubería del sistema.
- El desorbedor y el refrigerador son operados insatisfactoriamente originando un sobrecalentamiento en el sistema.
- Distribución irregular del absorbedor.

COMBINACIÓN DE LOS PROCESOS SO_x / NO_x

La adaptación de éstos procesos en operación para plantas piloto han sido considerablemente más difíciles que lo esperado originalmente.

Otra planta que usa procesos SO₂ / NO_x (70 Mwe) y emplea carbón activado es Hoechst, una compañía química alemana, la cual opera desde 1989.

El carbón activado es transportado por bandas y elevadores de cubo, para minimizar la abrasión. El gas rico en SO₂, procedente del desorbedor es limpiado y usado como alimentación a una planta de ácido sulfúrico. ^{24.85.86}

7.3 PROCESOS DE ABSORCIÓN CATALÍTICA

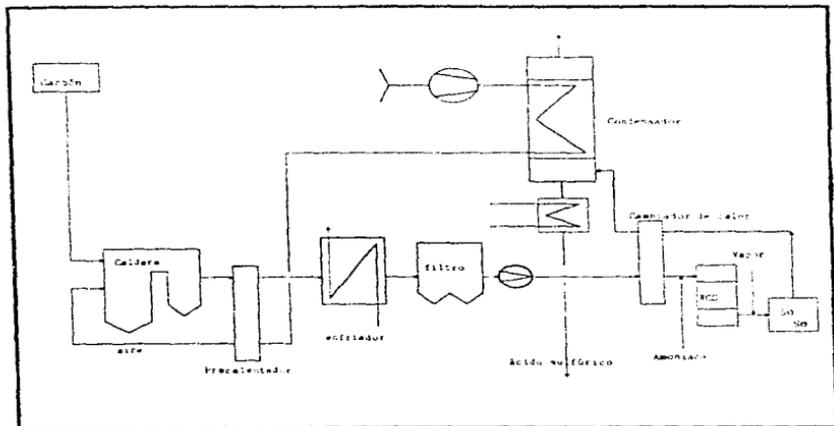
Los procesos de absorción catalítica son de dos tipos: desnitrificación y desulfurización, los procesos alemanes DESONOX y los procesos daneses SNOX usados para la combinación catalítica.

Estos procesos son diferentes, pero semejantes en el control de partículas del efluente dentro del reactor catalítico para la reducción de NO_x, similar al empleado en las plantas RCS. Los efluentes son precalentados a un intervalo de temperatura de 400 a 420 ° C antes de entrar al reactor para oxidar el SO₂ a SO₃. Considerando la parte desnitrificadora, la diferencia con una RCS ordinaria es la mayor reducción de NO_x que puede obtenerse. La razón para que esto ocurra es que una ligera alta concentración de NH₃ puede ser retenida, ya que el amoníaco se oxida a N₂ y NO en presencia de un catalizador de azufre. Posteriormente los efluentes son enfriados en un intercambiador de calor, mientras que el trióxido de azufre es hidratado a ácido sulfúrico y vapor de agua. Los efluentes se enfrían adicionalmente con aire en el condensador de ácido sulfúrico (H₂SO₄) El gas limpio contiene menos de 10 ppm de SO₂.

COMBINACIÓN DE LOS PROCESOS SO_x / NO_x

Se produce alrededor del 95% de ácido sulfúrico. El calor es recuperado del efluente así como también de la formación del ácido sulfúrico. Una descripción esquemática del proceso se presenta en la figura 23.

Figura 23. Proceso SNOX de absorción catalítica.



A diferencia de muchos otros procesos los costos de operación disminuyen con el incremento del contenido de azufre en el efluente. Esto es debido al incremento de la producción de H_2SO_4 y de las posibilidades de incrementar la recuperación de calor de la formación de ácido sulfúrico.

El Proceso DESONOX se han probado en una planta alemana llamada: La Stadtwerk Munster's Hafen 31 Mwe que opera desde 1988.^{89, 90, 91}

Los procesos SNO_x se han puesto a prueba en plantas piloto en Dinamarca y una planta full-scale (a escala completa) ha sido diseñada para unos 300 Mwe. usando carbón como combustible: la NEFO / Elsam y comenzó a operar en 1991.

7.4 OTROS PROCESOS

Existen otros procesos de sales complejas basadas en metales, EDTA y compuestos quelatos para la reducción de NO_x y SO_2 .

Sus índices de remoción de NO_x oscilan entre un 50 y 60% según pruebas realizadas por investigadores alemanes, por lo cual podemos ver la ineficiencia de estos procesos.⁹²

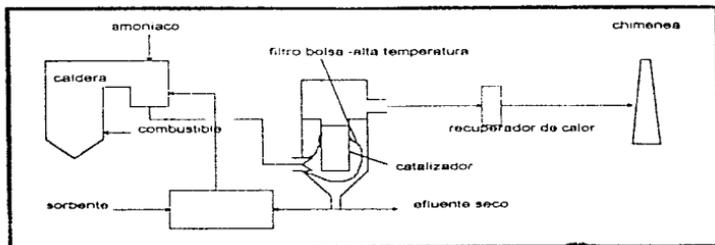
Otros procesos diseñados para plantas piloto en los Estado Unidos, son los procesos de óxido de cobre y los NO_xSO , los cuales trabajan de acuerdo con el principio de absorción / desorción. Los procesos NO_xSO se diseñaron para remover un 90 % de SO_2 y NO de los efluentes gaseosos. El carbonato de sodio se usa como sorbente por tener una área superficial muy grande. El sorbente es regenerado por medio de calentamiento. El óxido de azufre se convierte en una sal como producto. Los NO_x son desorbidos cuando el solvente se calienta. El aire caliente que contiene los NO_x se mezcla con el aire en la combustión, con el fin de recircular los NO_x y así poder tener una mayor reducción de los mismos, así como la disminución de la rapidez de producción neta de NO_x en la combustión del carbón.⁹³

En los procesos de óxido de cobre, el óxido de cobre se emplea como adsorbedor en un reactor de lecho fluidizado y continuamente es transferido a un desorbedor, donde es térmicamente regenerado. El gas rico en SO_2 es adicionalmente procesado para obtener como producto sales de azufre.

Los procesos SO_x, NO_x, RO_x, BO_x son una combinación de procesos para remover partículas, azufre y NO_x probados en el DOE programme, (Clean Coal Technology Program). Este proceso está diseñado para remover dichos contaminantes en una bolsa tipo filtro a altas temperaturas. El sorbente se inyecta para desulfurizar y el amoníaco para reducir los NO_x con la ayuda de un lecho de catalizador a base de Zeolita contenido en bolsas dentro del filtro.

Las eficiencias de remoción oscilan entre un 70 y un 90 % para el azufre, 90 % para los NO_x y 99 % para las partículas (Figura 24).^{54,55}

Figura 24 Proceso SO_x, NO_x, RO_x, BO_x con filtro de bolsa para la remoción de partículas y de SO_x/NO_x en la combinación de estos procesos.



CAPÍTULO 8
CONCLUSIONES

Como se pudo observar durante éste trabajo, son muchas las fuentes de contaminación por medio de las cuales se generan los óxidos de nitrógeno, y realmente poco lo que se hace, al menos en nuestro país y en muchos más, por erradicar o por lo menos controlar éste tipo de emisiones no deseables.

Se ha trabajado arduamente a nivel mundial por desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener una mejor reducción de este tipo de contaminantes para así mantener un control en las emisiones no sólo del sector industrial si no también del vehicular y demás sectores, que, como se sabe, contribuyen significativamente en las emisiones de los óxidos de nitrógeno. No obstante no se ha tenido mucho éxito en éste campo, debido primeramente a los altos costos que ésta tecnología representa, ya que se requiere de la instalación de un sistema de control previo a la chimenea, así como diversos tipos de catalizadores y sus distintas posiciones en el proceso. De esta manera se pueden considerar a dichos sistemas como una serie de subprocesos, es decir procesos menores (aunque no por ello simples), los cuales forman parte de uno mayor (un todo), con lo anterior podemos darnos una idea de la complejidad que presenta la instalación de éstos sistemas.

Dicho de otra forma, en una planta petroquímica, por ejemplo, se tendrían que reubicar las instalaciones de la misma en la zona precedente a la chimenea si se desea establecer uno de éstos sistemas de control, lo cual a su vez repercutiría en los demás procesos que pudieran estar involucrados en la misma planta.

Generalmente en México todas las plantas industriales poseen una sola chimenea por donde se purga toda la materia prima no recuperada del proceso involucrado, lo cual en cierta forma facilita una instalación de esta índole. Sin embargo, si se considera que las plantas siderúrgicas o petroleras por ejemplo, con enormes volúmenes de producción, requieren de sistemas de venteo y purga más sofisticados, entonces la instalación de un sistema de control se complica.

Por otra parte, los sistemas de control establecidos en éste trabajo son sumamente costosos no sólo por la materia prima que requieren, si no por la tecnología que se emplea en ellos, ya sean estos procesos RNCS o en el peor de los casos procesos RCS. Por tales motivos no se realizó una parte experimental en este trabajo, dado que nos se contó con los recursos necesarios para poder realizar alguna prueba de éste tipo.

Aunado a lo anterior, se puede decir que los sistemas de control de NO_x resultan poseer aún, una tecnología que no es cien por ciento confiable, ya que depende de muchos factores la eficiencia de su reducción y por ende el control de los mismos.

Así mismo, la constante demanda de combustibles, es también un obstáculo para la implantación de éstas tecnologías, puesto que, desde el punto de vista económico los recursos que se canalizan en nuestro país, son mínimos para la aplicación de estos sistemas de control e incluso para el desarrollo de nuevos y mejores combustibles. No obstante aunque los hubiera, tendrían que pasar algunos años, no sólo para su desarrollo si no también para la puesta en operación de dichos sistemas de control y la satisfacción de la gran demanda de los mismos en la industria mexicana.

De cualquier forma, existe gente en diversas partes del mundo que está trabajando arduamente en el desarrollo de nuevas y mejores tecnologías que en algún futuro próximo puedan suplir a éstas. De igual forma son muchas las organizaciones que contribuyen de manera directa o indirecta en el logro de tan ansiados objetivos, por lo que cabe señalar, que, el esfuerzo que se sigue realizando en todo el mundo por erradicar el grave problema de la contaminación ambiental, es grande, pero aún queda mucho camino que recorrer.

CAPÍTULO 9
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- **SPEDDING D. J. 1981.** "Contaminación atmosférica" Editorial Reverté Barcelona, España.
- 2.- **SEDUE 1992.** Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología / DDF Departamento del Distrito Federal Boletín Informativo: "La Contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México", México, D.F.
- 3.- **ROBINSON E. Y ROBBINS R. C. 1970.** "Gaseous sulphur pollutants from urban and natural sources". J. Air Pollut. Contr Assn 20,223-5.
- 4.- **PARKER A. 1983.** "Contaminación del aire por la industria" Edit. Reverté. S.A. España
- 5.- **PARKER A. 1983.** "Industrial Air Pollution Handbook" Edit. Mc Graw-Hill Book Company (RU) Londres.
- 6.- **WARK K. Y WARNER C. 1990.** "Contaminación del aire: Origen y Control" Edit. Limusa, México.
- 7.- **BAEZ P. A. 1989.** "Lluvia ácida: una realidad" Centro de Ciencias de la Atmósfera para la revista Ciencia y Desarrollo; pp 41-47; Julio-Agosto 1989
- 8.- **BAEZ P.A., PADILLA G.H. Y GONZÁLEZ G.O. 1986.** " Acid Rain over Mexico City and surrounding rural areas" Geof. Int. vol.25, num. 2, pp 315-346.
- 9.- **LESLIE L. SLOSS 1992.** "Nitrogen Oxides Control Technology" Fact Book, Noyes Data Corporation NDC Park Ridge, New Jersey, EEUUA
- 10.- **PNUMA 1989.** Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente" Acción por el ozono" Dr. Mostafa K. Tolba Director ejecutivo del PNUMA, publicación de la subsecretaría de Ecología, Centro de Información Documental México.
- 11.- **HELBING W. Y BURKART A. 1985.** "Tablas químicas para el laboratorio e industria". Edit Reverté, Barcelona España
- 12.- **PNUMA Y OMS 1980.** Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente /Organización Mundial de la Salud " Criterios de salud ambiental # 7: Oxidantes fotoquímicos" Organización Panamericana de la salud (OPS), México, D.F.

- 13.-**BUILTJES P. Y STERN R. 1988.** "Photochemical Process: emissions and atmospheric transport "In: European Conference on combustion Pollution Reduction New Techniques in Europe Berichte 690. Hamburgo, Alemania ; pp 27-47 May 1988.
- 14.-**LYON R. K., KRAMLICH J. C. Y COLE J. A. 1989.** "Nitrous Oxide : Sources, sampling, and science Policy" Environmental science and Technology: 23(4): 392-393
- 15.-**ZELKOVSKY-J. 1986.** "Kohleverbrennung. Brennstoff, Physik, Theori und Technik" (Coal combustion fuel, physics, theory and technology) Essen, Republica Federal de Alemania.
- 16.-**Us EPA 1990.** Environmental Protection Agency
- 17.-**LLOBERA R. 1955.** "Manual de gases combustibles" Edit. El Ateneo, Buenos Aires, Argentina.
- 18.-**CANEDO DELGADO J. A. 1972.** " Estudio analítico de los quemadores industriales" Tesis profesional . Facultad de Quimica, UNAM, México.
- 19.-**BROWN T. L. B. 1991.** "Química: la ciencia central " Edit. Prentice Hall , 3ra. edición.
- 20.-**GARY, J. H. Y HANDWERK G.E. 1986.** "Refino del petróleo" (Tecnología y economía) Editorial Reverté, España.
- 21.-**PEMEX 1993.** "Anuario Estadístico 1993". Oficina de computo y mecanización, México.
- 22.-**PERRY R. H. Y CHILTON C. H. 1990.** "Manual de Ingeniero Químico" sexta edición Edit. McGraw-Hill.
- 23.-**LECKNER B. Y HERSTAD S. 1986.** "Emissions from circulating fluidized bed boiler. A86-157. STEV-FBT-89-16, Estocolmo, Suecia, National Energy Administration; pp 21.
- 24.-**AMAND L. E. Y LECKNER B. 1988a** "Emissions of nitrogen oxide from a circulating fluidized bed boiler the influence of designe parameters. In: Proceedings of the 2nd international conference on circulating fluidized beds", Compiègne, France P.Basil, J.F. Large (eds), Oxford, Reino Unido, Pergamon Press, pp 451-464; 14-18 Mar 1988.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 25.-WAGENER L.G. Y KREMER H. 1989.** "Finding physical understanding of NO_x- reduction in fluidized bed combustion of high- ash- coal by regression analysis" Paper presented at the symposium on low-grade fuels with special emphasis on environmental aspects, Helsinki Finlandia, 12-16 Jun 1989, pp15.
- 26.-ZHAO J. Y GRACE J. R. 1989.** " NO_x emissions in a pilot scale circulating fluidized bed combustion" In: Proceedings of the joint EPRI / EPA 1989 Symposium on stationary combustion NO_x control, San Francisco, CA, EEUUA, 6-9 Mar-1989 EPRI-GS-6423-vol 2, Palo Alto, CA, EEUUA, Electric Power Research Institute, research report pp 6B93-6B,109.
- 27.-MINCHENER A. J. Y KELSALL G. J. 1988a** "Control of NO_x emissions from PFBC systems." In: The institute of Energy 4 international fluidized combustion conference: fluidized combustion practice: clean, versatile, economic? Vol 1, Reino Unido, Londres. 12-13 Dec 1988 pp 11/4/1-11/4/15.
- 28.-MINCHENER A. J. Y KELSALL G. J. 1988b** "Control of NO_x in pressurized fluidized bed systems." In : European Communities contractors meeting on fluidized bed combustor design, construction and operation, Bruselas Belgica, 18-9 May 1987 P f sens. J K Wilkinson (eds). EUR-11246, Reino Unido, Londres Elsevier Applied Sciences, pp 133-145 (1988b).
- 29.-PILLAI K. K. 1988.** "Downtown stockholm site for first PFBC power plant." Modernpower systems:8(7): 47-59 (Jul 1988)
- 30.-BUNTHOFF D. Y REHWINKEL H. 1989.** "Pressurized fluidized bed combustion and fluid combustion "Paper presented at the advanced power technology meeting". Helsinki, Finlandia, 10- oct 1989, pp 29.
- 31.-PATTERSON W. 1989.** "Coal come back as a gas". New scientist; 122 (162); 50-53, 29 april 1989
- 32.-ANGELLO L. Y LOWE P. 1989.** "Gas turbine nitrogen oxide (NO_x) control: current technologies and operating experiences" In: Proceedings of the joint EPRI/EPRA 1989 symposium on stationary combustion NO_x control, San Francisco, CA, EEUUA, Electric Power Research Institute, research reports USA, 6-9 Mar 1989, EPRI-gs-6423- vol2 , Palo Alto CA, EEUUA Electric Power Research Institute, research reports center; pp 9.19-9.34.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 33.-RIVERA VILLA C. 1994. "Metodología para estimar la generación de NO_x y aplicación de técnicas para reducir sus emisiones, en calentadores a fuego directo y calderas" Tesis profesional; Fac. Química, UNAM
- 34.-ULRICH G.D. 1988. "Procesos de Ingeniería Química" Edit Interamericana México, D.F.
- 35.-KERN D. Q. 1979. "Procesos de transferencia de calor" Edit. C.E.C.S.A. Décima tercera impresión.
- 36.-HOUGEN O. A., WATSON K. M. Y RAGATZ R. A. 1978. "Principios de los procesos químicos" parte 1. Balances de materia y energía y parte 2. Termodinámica edit. Reverté
- 37.-MENESES DEL ARCO C. 1984. "Modelo para el análisis dinámico de calderas de circulación forzada y circulación manual" Tesis profesional Facultad de Química, UNAM, México.
- 38.-SELMEC. 1989 "Manual para operadores de calderas". México.
- 39.-ALLEN, J. 1990. "Low NO_x burner systems", Energy World 2:13-15
- 40.-PRUCE, L. 1981. "Reducing NO_x emissions at the burner in the furnace and after combustion". Power 125 (1); 33-41
- 41.-SEEBOLD J.G. 1982. "Reduce heater NO_x in the burner" Hydrocarbon processing 61 (11): 183-186.
- 42.-COEN. 1987. "Introduction to COEN low NO_x burner techniques" Technical paper, COEN company, EEUUA.
- 43.-MARTIN R. R. Y JOHNSON W. M. 1993 "NO_x control in fired heaters". Technical paper, Jonh Zink company.
- 44.-SMITH J.C. 1991. "Selective Catalytic Reduction (SCR) controls to abate NO_x emissions", Industrial gas cleaning institute, Inc., Washington, DC.
- 45.-ANDO J. 1985. "NO_x abatement for stationary sources in Japan". PB86-110-186, EPA/600/7-85/040, Research Triangle Park, NC, EEUUA, Environmental Protection Agency; pp 15 (sep 1985)

- 46.-HURST, B. E. 1983. "Improved DeNO_x process for coal-fired utility boilers" Presented at 11th Annual stack gas/coal utilization meeting, Exxon Engineering Publication, Paducah, KY.
- 47.-SCHÖNBUCHER B. 1989. "Reduction anitrogen oxides from coal-fired power plants by using the SCR process: experiences in the Federal Republic of Germany with pilot and commercial scale DeNO_x plants": In proceeding of thriteh joint EPI/EPA 1989 symposium on stationary combustion NO_x control, San Francisco, CA EEUUA, 6-9 Mar 1989 EPRI-GS-6423-vol 2, Palo Alto CA EEUUA. Electric Power Research institute, Research Reports center. PP6a.1-6A 17
- 48.-FELWOR P. Y GRIMM J. 1989."Ammoniakversorgung mittels salmiakgeist (NH₄OH) für eine Reingas-Entstickungsanlage (Suministro de amoniaco caústico (NH₄OH) en plantas RCS de región final o cola)" VGB Kraftwerkstechnik:69(4); 365-369 apr 1989, Alemania.
- 49.- BRUCKS T. Y SCHNEIDER K. 1988. "Heizkraftwerk Hastedt Block 15 (intercambio de calor para la planta de poder Hastedt. unidad 15)" EVT/ register, 47 19-26 Alemania.
- 50.-BURMEISTER H., KLIMMER L. Y ZWAH R. H. 1988. "Erste Betriebsergebnisse der SCR Demonstrationsanlage nach REA im Heizkraftwerk Hafen, Block 2 (Primer experiencia para la demostración y operación de una planta RCS después del cambiador de calor combinado en la planta Hafen, unidad 2)" Bennisstoff-Warme-Kraft, 40(5):193-198 (Mai 1988) Alemania.
- 51.-ENERGIE SPEKTUM 1987. "Ein bischen strom... Simultane Rauchgasreinigung mit aktivkoks im Braunkohle-Kraftwerk Arzberg (Una pequeña cantidad de electricidad... Flujo simultaneo del efluente limpio con carbón activado en carbón combustible café en la planta Arzberg) Energie Spektrum (12); 16-19 Dec 1987, Alemania.
- 52.-WERKMANN H. J. 1988. "Nachrüstung: REA-und DeNO_x-Anlagen im HKW-Charlottenburg (recirculación desulfurizada de Efluente (DDE) (FGD)y procesos DeNO_x en la planta Charlottenburg)" Energie. 40(7); 14-20 (Jul-1988) Alemania.
- 53.-CER-NOX. 1988. Ceramic Molecular Sieve (SCR) "NO_x Abatement system steuler international corporation", Mertztown, P.A Undated.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 54.-STONE D.K. 1989. Comunicación personal. Radian Corporation, with S.M. Turner, Norton Company, september 27.
- 55.-WITKINS S. 1990. Comunicación personal. Radian Corporation, with S.M. K.Burns, Norton Company, August 17.
- 56.-BARNET W. H., VIJGEN H., KARANATSIOS I., BÜHLER H. E. Y KAINER H. 1989. "Zur Mechanismus der Desaktivierung von DeNO_x-Katalysatoren (Mecanismo de desactivación de catalizadores DeNO_x)" in: VGB Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1989 (Conferencia VGB para plantas de energía y el medio ambiente)" Essen, República Federal de Alemania.
- 57.-BÜHLER H. E., FLOCKENHAUS C., HAFERHAMP H., KEINER H., MIKAC, RÖTTGER J., STELLBRINK B., Y VEDDER B. 1989. "Betriebsverhalten von eisenoxid-Katalysatoren in der DeNO_x Großversuchsanlage des kraftwerkes Staudinger (Características de operación en catalizadores metálicos DeNO_x en pruebas a escala: plant Staudinger)" In: VGB Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1989 Essen, VGB Kraftwerstechnik pp 157-164, Alemania.
- 58.-MARON S.H. Y PRUTTON C.S.1993. "Fundamentos de fisicoquímica" Edit. Limusa-Noriega editores, vigésima reimpresión México, pag. 841-842
- 59.-SMITH J.M. 1980. "Ingeniería de las reacciones químicas" Edit. CECSA segunda edición México pag.368-369
- 60.-BRUNAUER S., EMMETT P.H. Y TELLER E.1938. "Teoría de B.E.T. Generalización de la teoría de Langmuir a la adsorción multicapa" Journal American Chem. Soc. 60, 309.
- 61.-GRIFFITH R.H. 1936. "The mechanism of contact catalysis", Oxford University Press, New York pag. 93, 1936, E.B. Maxted J.Soc Chem. Ind. (Londres), 67,93: 1948 - EMMETT P.H. (ed.), "Catalysis", vol 1, cap. 6. Reinhold Publishing Corporation New York, 1954.
- 62.-YUNG R.T. WEIMER R.C., Y MELTZER J.L.1989. "Catalyst poisoning in the Selective Catalytic Reduction reaction" In: Proceedings; 1989 joint symposium on stationary combustion NO_x control, San Francisco, CA, March 6-9 1989, vol. 2, EPA-600/9-89-062b, p.8-1 (NTIS PB89-220537) Junio 1989.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 63.-NOVAK M.Y RYCH H. G. 1989. "Design and operation of the SCR-type NO_x-reduction plants at the Durnrohr Power Station in Austria" In: Proceedings of the Joint EPRI/EPA 1989 Symposium on Stationary combustion NO_x control. San Francisco CO, CA,USA, 6-9 Mar 1989. EPRI- gs-6423-vol2. Palo Alto, CA EEUU, Electric Power Research Institute, Research Reports Center, pp 7A.1-7A.26.
- 64.-VANVELZEN D. 1991. "Sulphur dioxide and nitrogen oxides in industrial waste gases: emissions, legislation and abatement" Klumer Academic Publishers 1991 Bruselas and Luxemburgo (chemical and environmental science) vol.3 Eurocourses.
- 65.-THRING R.H. Y HULL R.W. 1988. "NO_x Control Technology Database for gas-fueled prime movers, phase 1" Gas Research Institute, Chicago, IL, report # GRI-87/0229. April 1988.
- 66.-IEA COAL RESEARCH 1990 "IEA coal reasarch-FGD and NO_x control installations database". Reino Unido, Londres.1990.
- 67.-WITTING S., PLATZER K.H. Y WILLIBALD U. 1988. "Secondary measures for NO_x reduction" In: Conference on pollution reduction-new techniques in Europe, Hamburgo, Alemania, May 1988. vdi-337. Dusseldorf, VDI Verlag Gmb H. pp 209-228 .
- 68.-HERRLANDER B. 1986. "Reduktion av Kvaveoxider i Flakts provanläggning" (Reducción de óxidos de nitrógeno en plantas piloto) Asea Tidning; (2), 12-15 Suecia Feb-1986.
- 69.-VGB 1988 "Stand der Stickoxidminderung durch Sekundarmassnahmen (status de la reducción de NO_x por medio de medidas secundarias) VGB Kraftwerkstechnik; 87(1); 60-68 Jan-1988, Alemania.
- 70.-STÄBLER K., SCHÖNBUCHER B. Y BILGER H. 1988. "NO_x-Minderung durch Sekundarmassnahmen; Erfahrungen aus Versuchs-und Grossanlagen"(Reducción de NO_x: experiencia en plantas piloto) VGB Kraftwerkstechnik; 68(7); 735-743 Alemania Jul 1988
- 71.-EPPERLY W.R., BRODERICK R.G. Y PETER-HOBLYN J.D. 1988. "Control of NO_x emissions from stationary sources" Paper presented at the 50th annual meeting of the American Power Conference, Chicago, IL, USA pp 5, 20 Apr-1988

- 72.-GEBEL K., MADLSPERGER G., HEIN K., Y BÖKENBRINK D. 1989. "Entwicklung eines Kombinations DeNO_x-Verfahrens enter Verminderung VON feuerungstechnischen, Minderungsmaßnahmen und Harstoff-SNCR-Technik".(Desarrollo de un proceso combinado DeNO_x usando urea con la tecnología SNCR) In VGB Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1989 Essen 26-27 Alemania, Apr 1989.
- 73.-ZELLINGER G. Y TAUSCHITZ J. 1989. "Betriebserfahrungen mit der nichtkatalytischen Stickoxidreuktion in der Dampf Kraftwerken der Osterreichischen Draukraftwerke AG" (Experiencia con plantas desnitrificadoras no cataliticas en plantas austriacas) Essen Alemania 26-27 Apr 1989.
- 74.-THERMAL DeNO_x PROCESS. Exxon Technology, Exxon Research and engineering Company Florham Park, N.J. undated
- 75.-HOFMANN J.E., VONBERGMANN J. Y BÖKENBRINK D. 1989. "NO_x control in a brown coal-fired utility boiler" In proceedings; 1989 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, San Francisco, CA, vol. 2, epa-600/9-89-062b (NTIS PB89-220537), p 7-53 March 6-9.
- 76.-FUEL TECH 1988a "The NO_xOUT process demonstration program on a 150 MW(t) pulverized coal-fired boiler in Sweden. (Summary report): Reino Unido, Londres, Fuel tech Europe ltd pp 9.
- 77.-GULLET B.K., GROFF P.W., LINDA LIN M. Y CHEN J.M. 1994. "NO_x removal with combined Selective Catalytic Reduction (SCR) and Selective Non-Catalytic reduction: Pilot scale test results" October 1994 vol.44 pp 1188-1194 Journal of Air & waste Management Association.
- 78.-JELSBK K. 1989. Elsamprojekt a/s, Fredericia, Denmark, Comunicación Privada 31-May 1989.
- 79.-KOK A. 1989. Sittard, The Netherlands, Novem. Comunicación Privada 27- Jan-1989.
- 80.-ÄBOM J. 1988. "Reduction of SO₂ and NO_x by use of injection mechanism". Gothenburg, Sweden, Chalmers University of Technology, Department of Machinery Systems, Division of systems technology for Thermal Power Plants, pp.70 1988.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 81.-NEWMANN U. 1987. "Flue gas treatment according to the BF/UHDE Process: In: Proceedings of the 2nd European conference on environmental technology, Amsterdam, The Netherlands 22-26 Jun-1987 TOGV01001450387, Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers
- 82.-RICHTER E., KNOBLANUCH K. Y WÜNNERBERG W. 1989. "Simultaneous SO_x and NO_x removal processes gain acceptance" Modern Power Systems, 9(4)21-25 Apr. 1989.
- 83.-MARNET C., KASSEBOHM B. Y ASMUTH P. 1987. "Use of lignite coke reduction of NO_x after flue gas desulphurisation" in "Proceedings of the fourteenth biennial lignite symposium on the technology and utilization of low-rank coals, Dallas TX, EEUU. Doc/METC-87/6081, Grand Forks, North Dakota University, pp 2 a 16 mayo 1987.
- 84.-SCHNEIDERS K. Y ZIMMERMANN J. 1988. "The under/ BF process first operational experience at the Arzberg Power Plant. TO6NO50028400888 Dortmund, Alemania, Uhde GmbH, pp 16
- 85.-RICHTER E., WÜNNERBERG W., SCHNEIDERS-K., BÄSSLER J. Y STECKEL H., 1989. "Erfahrungen mit aktivkoks-anlagen zur SO₂/NO_x Entfernung ans Ruchgasen (Experiencia con plantas piloto de carbón activado en la remoción de SO₂ y NO_x del efluente) VGB Konferenz Kraftwerk und Umweltschutz Alemania apr. 1989 pp 205-212.
- 86.-STECKEL H. 1988. "Kraftwerk Arzberg: Rauchgasreinigung nach dem BergbauForschung/uhde-verfahren (Arzberg power plant flue gas cleaning using the Bergbau-Forschung / uhde- process) Energiemirtschaftliche tagesfragen; 38 (3), 158-164 Alemania.
- 87.-LAURSEN J., BENDIXEN K. Y SCHOUBYE P. 1987. "Reinigung von gasen mit hohem SO₂- Gehalt (Purification of gases with high SO₂ content) Die chemische Produktion; 4(87), 16-27 Alemania apr.
- 88.-ANDREASEN J. 1988. Air pollution control by catalytic processes. Paper presented at the world Bank seminar, Washington, D.C. EEUU mar 1988; pp 24.
- 89.-BWK 1987. Gleichzeitige Abscheidung von NO_x und SO₂ aus Rauchgasen (Simultaneous cleaning of NO_x and SO₂ from flue gases). Brennstoffwarme-kraft; 39(11); 478 (nov 87) Alemania.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 90.-KUHR F., WEDIG C. Y DAVIDSON L. 1988. The status of new developments in the flue gas NO_x and simultaneous NO_x/SO₂ clean up. Paper presented at the 1988 joint power generation conference, Philadelphia, PA, EEUUA. 26-28 Sep 1988, pp 45.
- 91.-ENEL 1988. Research on electrostatic technologies for pollutant emissions control, Roma, Italia, Entre nazionale per l'energie elettrica, pp. 44.
- 92.-DINELLI G. CIVITANOL, REA M. 1988. Industrial experiments on pulse corona: simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas. Paper presented at the industry Applications Society meeting Pittsburg PA EEUUA 3-7 oct 1988, pp 8.
- 93.-HASLBECK J. L., NEAL L. G., MA W., YEH J., PENNLIN H. W. Y SOLAR J.P. 1989. Life cycle test of the NOXSO process. Simultaneous removal NO_x and SO₂ from flue gas. In: Proceedings of the sixth annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, EEUUA 25-29 sep 1989.
- 94.-KITTO J. B. 1989. The SO_x,NO_x,RO_x,BO_x Uses hot catalytic scrubbers. Modern power systems: 9(1)
- 95.-CHU P., DOWN S. Y HOLMES A. 1989. Status of the SO_x,NO_x,RO_x,BO_x (SNRB) Process simultaneous SO_x / NO_x / Particulate removal in a "hot" baghouse. In proceedings of the sixth annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, 25-29 sep 1989, greensburg, PA EEUUA Pittsburgh coal conference MEMS, vol. 2: pp 451-459.