

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

25

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS POSIBLES EMISIONES
CONTAMINANTES A LA ATMOSFERA DE EQUIPOS
QUE CONSUMAN BIOGAS GENERADO EN PLANTAS
DE TRATAMIENTO BIOLOGICO DE AGUAS
RESIDUALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

(P R O C E S O S)

P R E S E N T A
I.Q. JUAN JOSE BENVENUTA TAPIA



MEXICO, D. F.

1999

TESIS
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	DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA
Primer vocal	DR. ALFONSO DURÁN MORENO
Secretario	M. EN C. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
Primer suplente	DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ
Segundo suplente	M. EN C. JAVIER AUDRY SÁNCHEZ

Sitios donde se realizó el tema:

**UNAM, FACULTAD DE QUÍMICA
PLANTA DE PINTURAS DU PONT, S.A. DE C.V.
REFINERÍA INGENIERO ANTONIO M. AMOR, PEMEX REFINACIÓN**

SUSTENTANTE: I.Q. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA _____

ASESOR: DRA.-ING. MA. CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ _____

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F., 1999

RECONOCIMIENTOS

Esta tesis fue realizada en el marco del proyecto FIES-IMP (Fondo para las instituciones de educación superior) 95-94-II, intitulado "Acondicionamiento y disposición de lodos del proceso de tratamiento de efluentes de la Refinería de Salamanca, Gto.", por lo que se agradece el apoyo de complemento de beca otorgado por el Instituto Mexicano del Petróleo.

Asimismo, se agradece la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología para llevar a cabo los estudios de maestría.

Finalmente, se reconoce a la empresa Du Pont, S.A. de C.V., porque en el marco del convenio de cooperación que tiene con la UNAM se llevó a cabo la ejemplificación de parte de esta tesis con la información recabada en los equipos de combustión de su planta de pinturas.

Juan José Benvenuta Tapia, sustentante

Dra.-Ing. Ma. del Carmen Durán Domínguez, asesora

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
GLOSARIO	iii
RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	3
I.1 Expectativas globales del proyecto	5
I.2 Objetivos de esta fase específica del proyecto	7
I.3 Industria química usada como ejemplo	8
II. FUNDAMENTOS	12
II.1 Formación de NO _x	12
II.2 Termodinámica y cinética de la formación de NO _x	14
II.3 Reducción y control de las emisiones de NO _x	16
II.3.1 Modificación del proceso de combustión	16
II.3.1.1 Medidas operativas	16
II.3.1.2 Medidas de diseño	17
II.3.1.3 Modificación de quemadores	17
II.3.1.3.1 Quemadores en etapas-aire	18
II.3.1.3.2 Quemadores de bajo exceso de aire	18
II.3.1.3.3 Quemadores con recirculación	18
II.3.1.3.4 Quemadores de ultra-bajas emisiones de NO	19
II.3.1.4 Recirculación de gases de combustión	19
II.3.1.5 Combustión en dos etapas	20
II.3.2 Sistemas de control de post-combustión	21
II.3.2.1 Reducción catalítica selectiva	22
II.3.2.2 Reducción selectiva no catalítica	22
II.4 Selección de tecnología	23
II.5 Monóxido de carbono	26
II.5.1 Cinética de la formación del monóxido de carbono	26
II.5.2 Control de la formación del monóxido de carbono	27
II.6 Legislación ambiental	28
II.7 Medición de NO _x y CO	28
II.7.1 Quimoluminiscencia	28
II.7.2 Celdas electroquímicas	29
II.7.3 Instrumentos infrarrojos no dispersivos	30
II.8 Factores que afectan la eficiencia térmica de hornos y calderas	30

II.8.1 Exceso de aire	30
II.8.2 Temperatura de salida de los gases de combustión	31
III. METODOLOGÍA	32
III.1 Análisis de los registros históricos	32
III.2 Elaboración del plan monitorio	32
III.3 Selección de condiciones	33
III.4 Evaluación de condiciones ambientales y uso de energía	33
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
IV.1 Experimentos en una planta química	36
IV.2 Extrapolación a una planta de tratamiento de aguas residuales	52
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFÍA (DEL TEXTO)	61
ANEXO A. NORMATIVIDAD AMBIENTAL Y TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DE MEDICIÓN	68
A.1 NOM 085-ECOL-1994	68
A.2 Reglamentación 1146.1	70
A.3 Método 7 EPA	70
A.4 Contaminación atmosférica: Fuentes fijas determinación del flujo de gases en un conducto por medio de tubo pitot	74
A.5 Determinación de CO ₂ , CO y O ₂ en los gases de combustión	75
ANEXO B. DETERMINACIÓN DE EMISIONES CONTAMINANTES	78
B.1 Determinación de emisiones contaminantes	78
B.1.1 Memoria de cálculo para la determinación de emisiones contaminantes a flama alta	79
B.1.2 Memoria de cálculo para la determinación de emisiones contaminantes a flama alta	82
B.2 Análisis de varianza de las emisiones de NO _x a 50% E.A	85
B.3 Análisis de varianza de las emisiones de NO _x a diferentes excesos de aire	86
B.4 Aplicación de la prueba de rangos múltiples de Duncan	87
B.5 Comportamiento de las emisiones de NO _x en los equipos evaluados a diferentes relaciones aire-combustible	89

ANEXO C. BALANCES TERMODINÁMICOS Y MODELO CINÉTICO	91
C.1 Cálculo al equilibrio para la reacción $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	91
C.2 Procedimiento para calcular la concentración de equilibrio para las reacciones $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ y $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$	92
C.3 Mecanismo cinético de Zeldovich	94
C.4 Disociación de especies químicas en la combustión	97
C.5 Cálculo de las concentraciones de equilibrio de la combustión de una mezcla gaseosa incluyendo disociación de especies	10
ANEXO D. BALANCES DE ENERGÍA	106
D.1 Balances de energía para el procesamiento del fluido A	106
D.2 Balances de energía para el procesamiento del fluido B	109
D.3 Balances de energía para el procesamiento del fluido C	111
D.4 Balances de materia y energía para la combustión de gas natural	114
ANEXO E. EVALUACIÓN ECONÓMICA	119
BIBLIOGRAFÍA (DE LOS ANEXOS)	122

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Pág.
Tabla II.1.	Diferentes quemadores de bajas emisiones de NO _x utilizados en las industrias químicas y de proceso	18
Tabla II.2	Efecto de la recirculación de los gases de la combustión en la formación de NO _x	20
Tabla II.3	Selección de tecnología para el control del NO _x	24
Tabla III.1	Parámetros contemplados en el plan monitorio ambiental	32
Tabla III.2	Fluidos calentados (A)	33
Tabla III.3	Fluidos calentados (B)	33
Tabla III.4	Fluidos calentados (C)	33
Tabla IV.1.	Velocidad y caudal volumétrico de los equipos evaluados	36
Tabla IV.2	Concentraciones de NO _x pronosticadas al equilibrio	40
Tabla IV.3	Calentador Fulton	45
Tabla IV.4.	Calentador Konus	46
Tabla IV.5.	Caldera	46
Tabla IV.6.	Eclipse	47
Tabla IV.7	Reactor piloto	47
Tabla IV.8 ^a	Factores de emisión de óxidos de nitrógeno para este estudio	48
Tabla IV.9	Capacidades nominales de los equipos de combustión	49
Tabla IV.10.	Consumos máximos de energía horarios en el calentamiento de los fluidos procesados	49
Tabla IV.10.	Ahorro de combustible y aumento de carga propuesto	50
Tabla A.1	Especificaciones que debe cumplir el gas natural utilizado como combustible en los sistemas de calentamiento	68
Tabla A.2	Métodos de evaluación de contaminantes	68
Tabla A.3	Especificaciones que deben cumplir los equipos de combustión de fuentes fijas	69
Tabla B.1	Análisis de varianza (a)	85
Tabla B.2	Análisis de varianza (b)	86
Tabla B.3	Análisis de varianza (c)	87
Tabla C.1	Constantes de equilibrio y concentraciones predichas al equilibrio en función de la temperatura	93
Tabla C.1.a	Constantes de equilibrio y concentraciones predichas al equilibrio en función de la temperatura	93
Tabla C.2	Concentración al equilibrio de NO calculadas a diferentes temperaturas y a EA de 10%	89
Tabla C.3	Valores de la función de energía libre	98
Tabla C.4	Determinación de [NO]/[NO] _e a diferentes temperaturas y tiempos de residencia en la cámara de combustión	103
Tabla C.5	Determinación de [NO] a diferentes temperaturas a 40 E.A	104

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Título	Pág.
Fig. I.1	Proceso de producción reactores II y III	9
Fig. I.2	Diagrama de flujo de la planta usada como ejemplo (reactor continuo)	10
Fig. II.1	Reducción de NO _x en función de la recirculación	20
Fig. IV.1	Emisiones típicas de óxidos de nitrógeno vs exceso de aire	37
Fig. IV.2	Concentración de equilibrio para el NO _x a diferentes excesos de aire y en función de la temperatura	39
Fig. IV.3	Comportamiento de las emisiones de NO _x vs exceso de aire en el estudio monitorio	39
Fig. IV.4	Tasa de formación de NO vs tiempo de residencia para diferentes temperaturas	41
Fig. IV.5	Determinación de NO a 10% de exceso de aire a diferentes temperaturas en función del tiempo de residencia	42
Fig. IV.6	Comparación de las emisiones obtenidas por medición vs modelo	43
Fig. IV.7	Planta de tratamiento biológico de lodos activados de la Cd. de Salamanca	53
Fig. IV.7	Modificación propuesta para la Planta de tratamiento biológico de lodos activados de la Cd. de Salamanca	53
Fig. IV.9	Esquema de calentamiento del sistema de tratamiento anaerobio	58
Fig. A.1	Esquema del equipo "Orsat"	75
Fig. B.1	Comportamiento de las emisiones de NO _x vs exceso de aire en la caldera	89
Fig. B.2	Comportamiento de las emisiones de NO _x vs exceso de aire en el equipo Eclipse	89
Fig. B.3	Comportamiento de las emisiones de NO _x vs exceso de aire en el equipo Fulton	90
Fig. B.3	Comportamiento de las emisiones de NO _x vs exceso de aire en el equipo Konus	90
Fig. C.1	Tasa de formación de NO vs tiempo de residencia para diferentes temperaturas	105
Fig. C.2	Determinación de NO a 40% de exceso de aire a diferentes temperaturas en función del tiempo de residencia	105
Fig. D.1	Balance de materia	116
Fig. D.2	Balance de energía	116
Fig. D.3	Exceso de aire vs eficiencia	117
Fig. D.4	Valores de temperatura adiabática vs exceso de aire	118

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Término	Significado (unidades)
A	Absorbancia de la muestra (nm)
A	Área de la sección transversal del conducto (m ²)
A ₁ -A _t	Absorbancia estándar
A _{ch}	Área de la chimenea a la altura de puertos de muestreo (m ²)
AM	Absorbancia de la muestra (nm)
C	Concentración de NO _x (mg/L)
CC	Costo del combustible (\$/ kJ/h de poder calorífico)
CE	Costo del equipo (\$/kJ *h transferido)
CG	Consumo del gas combustible (kg/h)
cp	capacidad calorífica a presión constante (kJ/kg K)
EA	Exceso de aire en la combustión
F	Factor de dilución
F	Flujo de un gas a través de un conducto (m ³ /s)
f	Grados de significancia para el error
H _c	Poder calorífico del combustible empleado (MJ/kg)
H _N	Capacidad térmica del equipo de combustión (MJ/h)
I	Constante de integración
K _c	Factor de calibración del espectrofotómetro
m	masa (g)
m _{NO}	Masa de NO _x como NO ₂ en gas muestreado (µg)
N	Eficiencia actual del horno
n	número de moles
n	Número de observaciones
n _i	Moles de la especie química i
n _o	Moles iniciales
NO _e	Concentración de NO al equilibrio
n _T	Número total de mles
P	Presión (atm)
P _a	Presión estática (mmHg)
P _f	Presión absoluta final del matraz (mmHg)
P _i	Presión inicial absoluta (760 mmHg)
PM	Peso molecular (g/gmol)
P _{std}	Presión estándar absoluta (760 mmHg)
Q	Flujo de calor (kJ, MJ o Btu)
Q _{ch}	Flujo de los gases de chimenea (m ³ /s)
Q _t	Cargas térmicas
R	Constante de los gases ideales
R _p	Intervalos significativos
s _y	Error estándar de una media
T	Temperatura (K)
T _a	Temperatura ambiente (K)

Término	Significado (unidades)
T_f	Temperatura absoluta final del matraz (K)
T_i	Temperatura inicial absoluta del matraz (K)
T_{std}	Temperatura estándar absoluta (K)
V_s	Volumen de la solución absorbadora (25 mL)
V_{ch}	Velocidad de los gases de chimenea (m/s)
V_f	Volumen del matraz con la llave (mL)
V_s	Velocidad promedio del gas (m/s)
V_{sc}	Volumen de la muestra a condiciones estándar (mL)
W	Flujo másico (kg/h)
y_i	Fracción mol en un gas

Símbolos griegos

Término	Significado (unidades)
α	Nivel de significancia
ΔH_o	Calor de reacción estándar
ΔP	Presión dinámica (mmHg)
ε	Avance de reacción
φ	Número de horas de operación en que se paga un precalentador de aire
λ	Calor latente de vaporización (cal/kg)
ρ	Densidad del fluido (kg/m ³)
σ	Desviación estándar
Σ	Sumatoria

RESUMEN

La planta de tratamiento de aguas municipales de la ciudad de Salamanca, es de tipo aerobio de lodos activados. El problema de este tipo de plantas es la biomasa que es desechada del sistema, en el caso de la planta de tratamiento mencionada, los lodos en exceso se procesan en un estabilizador aerobio. Este tipo de reactores disminuye la cantidad de biomasa hasta en 50% pero no hay disminución de patógenos aerobios y requieren un gran gasto de aireación y de bombeo para proporcionar un mezclado conveniente. Por esta razón se necesitan opciones de estabilización más efectivas. Este proyecto propone la estabilización de estos lodos en un reactor de tipo anaerobio. El proyecto tiene dos partes a nivel de laboratorio, en las que se considera la generación de esta biomasa microbiana aerobia y su posterior transformación en biomasa anaerobia, que ya no contiene organismos patógenos o se encuentran en concentraciones menores a las que marca la legislación vigente en México y en biogás rico en metano, planteándose su uso preferentemente como combustible. Para ello, es importante saber las consecuencias de su uso como combustible en términos de generación de contaminantes gaseosos a la atmósfera. Dado que todavía se está en la parte de los estudios para corroborar la bondad de la generación de biogás en los reactores anaerobios, se planteó un estudio monitorio de las emisiones reales a la atmósfera, provenientes de equipos de combustión existentes en una planta productiva y que permita el análisis de los gases de salida y su comparación con los estándares de emisión previstos en la normatividad ambiental de México y de los Estados Unidos con la finalidad de tener un marco de contaminación atmosférica e indicar en qué casos las emisiones podrían ser críticas. Esto permitirá evaluar la conveniencia de usar el biogás como un combustible limpio. De los resultados del estudio, se observó que de manera general, los equipos se encontraban operando a condiciones de exceso de aire elevadas (de 80 a 140% de exceso). Tal situación se reflejó en el cálculo de eficiencia térmica de los diferentes equipos, encontrándose que, en general, operan a valores de eficiencia bajos (77-82%), cuando es posible operar a valores de aproximadamente 90%. Dado que la normatividad mexicana para equipos de pequeña capacidad no aplica límites para los valores de óxidos de nitrógeno (NOx), cuando el combustible es gaseoso, se compararon los valores encontrados durante el estudio monitorio con las normatividades de los Estados Unidos que sí consideran la capacidad de estos equipos. Se observó que los NOx se encuentran a valores cercanos a los límites establecidos por estas reglamentaciones que son de 33 ppm de NOx contra valores medidos de 30-40 ppm en los equipos estudiados. Para los valores de monóxido de carbono (CO), al tomar como base la normatividad estadounidense (400 ppm), se observó que las emisiones de los equipos son menores a los límites de emisión previstos en dicha normatividad (200-300 vs 400 ppm). Se consideró la necesidad de realizar balances de energía a las condiciones de procesamiento más críticas en los equipos que utilizan esta fuente de calor y evaluar en casos reales de reducción de excesos de aire, el efecto de esta variable para aumentar la eficiencia térmica de los equipos. Los resultados más idóneos que se lograron obtener fueron emisiones de CO menores a 400 ppm y NOx a factores de emisión relativamente bajos (50 ppm en promedio), lo que satisface en el primer punto la reglamentación de la EPA y sobrepasa ligeramente el límite para NOx. El

incremento de eficiencia se reflejó en el ahorro de combustible en los equipos (4-8%) y, en lo que es más importante, la obtención de niveles de emisión de contaminantes a valores bastante aceptables. Se planteó también la modificación del quemador de los equipos o su sustitución por equipos de tecnología reciente que hacen posible operar a bajos niveles de exceso de aire (altas eficiencias), sin generación considerable de emisiones contaminantes a la atmósfera. Se concluyó que no resulta posible adaptar un nuevo quemador de bajas emisiones a los equipos de calentamiento actuales, dado que esto implicaría demasiados cambios en el diseño de éstos. De los resultados obtenidos se observa la conveniencia de realizar la sustitución de los equipos por aquellos de tecnología que permiten bajos niveles de emisiones y altas eficiencias energéticas, ya que el período de recuperación económica en años resulta ser más rápido y además se tiene un mejor control de emisiones y del proceso. También se concluyó que no resulta conveniente un sistema de control de emisiones externo, en ninguna situación, ya que se tendrían costos de mantenimiento y operación considerables. Se sugiere controlar en sí la emisión de contaminantes con medidas operativas y, a futuro, realizar los cambios adecuados de equipos de combustión por aquellos de tecnología reciente y bajo nivel de emisiones.

Para el caso de la aplicación de esta información al sistema propuesto para la estabilización de los lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales se concluye lo siguiente: De los balances de materia y energía realizados al sistema de tratamiento de estabilización de lodos en un reactor de tipo anaerobio, se observa la posibilidad de utilizar el biogás generado para el precalentamiento del influente al sistema a fin de mantener una temperatura adecuada en el reactor (35°C). De manera preliminar puede decirse que es posible que el biogás generado en el sistema de tratamiento de digestión de lodos de la RIAMA, pueda proporcionar su requerimiento energético, obteniéndose además energía excedente que puede ser utilizada para la pasteurización de los lodos residuales. De los valores obtenidos del estudio monitorio a los equipos de combustión se considera que la utilización del biogás como combustible no representará un impacto ambiental considerable de contaminación atmosférica ya que la generación de contaminantes (NO_x, CO, etc), sería mínima, dado el volumen de biogás generado que sería quemado, además de que los combustibles gaseosos y en especial los ricos en metano permiten una combustión adecuada. Para la mejor utilización del biogás éste debe ser quemado en equipos de reciente tecnología que permitan su combustión con bajo exceso de aire sin que se tenga una emisión de contaminantes considerable u operando a condiciones de exceso de aire de 50% en equipos convencionales.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN

La causa principal de la contaminación del aire es la combustión y ésta es esencial para el hombre. El proceso de combustión es un fenómeno físico-químico en donde una sustancia llamada combustible se combina con el oxígeno (contenido en el aire), resultando gases de combustión y una cantidad de calor por el efecto térmico de la reacción. Cuando ocurre una combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el aire y el combustible o temperaturas de combustión demasiado altas o demasiado bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como CO, SO_x, NO_x, cenizas finas e hidrocarburos no quemados, los cuales son considerados contaminantes del aire.

Además, los procesos de combustión son los responsables de la mayor degradación de energía que se presenta en la sociedad (EPA, 1997), debido fundamentalmente a que (1) la reacción de combustión es muy irreversible, (2) la transferencia de calor de los gases calientes a los fluidos de proceso o vapor, se realiza con un gradiente de temperatura muy elevado y (3) los gases de combustión son finalmente arrojados al ambiente (Rivero, 1997).

Actualmente en la mayoría de los países se han implementado políticas tendientes a cuidar sus recursos energéticos derivados del petróleo y gas natural, debido principalmente a que estas fuentes de energía son recursos que no se renuevan y que ante su consumo masivo son cada día más escasos y caros. México, de acuerdo al Programa Nacional de Modernización Energética 1990-1994, (SEMIP, 1990), otorga máxima prioridad al ahorro y uso eficiente de la energía a través de esfuerzos integrales en los que participa toda la sociedad, como un medio para abatir los dispendios en el consumo de combustibles. De acuerdo con esta política, las empresas industriales deben implementar sus propios programas de ahorro de energía, básicamente dirigidos al ahorro en el consumo de gas natural. Comúnmente, el gas natural es utilizado como combustible en las diversas industrias de manera preferente sin importar su costo, debido principalmente a que no necesita un acondicionamiento previo para su quemado y su combustión es más fácil de controlar, más completa y genera una menor cantidad de contaminantes (CO, COVs, NO_x, SO₂ y partículas) (Kean, 1987; Kuskraa, 1982). Por estas razones, la tendencia a utilizar gas natural se ha incrementado, de manera tal que en nuestro país ha comenzado a escasear desde hace ya algunos años (Anaya et al., 1993).

Este combustible es quemado en hornos y calderas para generar vapor o calentar corrientes de proceso. Ahorrar energía significa quemar menos combustible en estos equipos, lo cual se logra mediante dos ideas generales (Bazúa, 1988):

- a) Disminuir los requerimientos de la energía térmica que debe proporcionar el combustible en la generación de vapor o en el calentamiento de las corrientes de proceso.
- b) Disminuir los requerimientos de combustible por unidad de energía térmica necesaria en el proceso.

El primer aspecto requiere de la toma de decisiones en el uso final de la energía como son: Evitar fugas de vapor, aislar tubería y equipos, instalar recuperadores de calor, generar vapor de alta presión en lugar de media o baja presión, etc. El segundo aspecto involucra la toma de decisiones concernientes a la forma de operar los hornos y calderas.

El modo de operar los hornos y calderas influye directamente sobre las emisiones atmosféricas y existe una estrecha relación entre éstas y la eficiencia de esos equipos de combustión. Por ejemplo, en muchas operaciones industriales se dispone frecuentemente de calor residual como ayuda para precalentar el aire que entra en un proceso de combustión. A pesar de que este proceso causa un ahorro apreciable de energía, la energía añadida aumenta la temperatura de la flama. Por tanto, aumentan las emisiones de NOx. Los datos de pruebas en gran escala en calderas indican un aumento triple en las emisiones de NOx cuando el aire se precalienta de 25 a 325°C.

Estudios atmosféricos han demostrado que la formación de ozono es el resultado de un complejo grupo de reacciones químicas que involucran compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno (NOx). Dichos estudios indican que se pueden reducir en muchas áreas urbanas los niveles ambientales de ozono, con relaciones de COVs/NOx mayores de 15:1, o sea con la reducción de solamente las emisiones de NOx. De ahí la importancia que tiene el mejoramiento de los equipos de combustión de las fuentes industriales y móviles a fin de disminuir tales emisiones.

Las emisiones de óxidos de nitrógeno descargadas a la atmósfera de la combustión de combustibles fósiles se ha significado en efectos adversos a la salud de los seres humanos y al ambiente, contribuyendo sustancialmente a la formación de ozono troposférico, depositación ácida con la consecuente degradación de materiales, eutroficación de cuerpos de agua y reducción de la visibilidad (Spengler et al., 1990; Gauri y Holdren, 1981). Para ayudar a resolver estos problemas son necesarias reducciones sustanciales de los niveles actuales de NOx.

La mayoría de las fuentes industriales de combustión no han sido examinadas directamente para establecer sus niveles de emisión de contaminantes atmosféricos. Es decir, las emisiones en tales unidades han sido simplemente estimadas por el uso de varios factores reportados a través de inventarios de emisiones, derivados de factores de emisión (como los de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados

Unidos de América). Sin embargo, las emisiones de las unidades de combustión son variables y dependen de las condiciones particulares del diseño, de operación y del tipo de combustible utilizado, por lo que los factores de emisión utilizados pueden resultar en estimaciones inexactas cuando se aplican a una fuente particular.

Por lo tanto, resulta importante examinar directamente cada fuente de combustión a fin de verificar las características de sus emisiones de óxidos de nitrógeno y demás contaminantes atmosféricos. El procedimiento básico consiste en seleccionar una fuente y realizar las mediciones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y oxígeno. La evaluación se lleva a cabo a condiciones que representen los intervalos de operación normal de la unidad (con bajo y alto exceso de oxígeno), examinando el comportamiento de las emisiones.

Los datos obtenidos durante el estudio monitorio son analizados y utilizados para estimar el impacto ambiental de una industria y definir la tecnología de reducción de emisiones aplicable a la fuente de combustión que debe ser modificada, además de proporcionar información para inventarios regionales de emisiones y proporcionar información para modelos de dispersión.

Un muy buen ejemplo de aplicación de los conceptos vertidos sería el caso de una industria química. Dado que este proyecto está inserto en un plan global de operación eficiente de una planta de tratamiento de aguas residuales de tipo municipal y que, dentro de sus labores de servicio social a la comunidad, Petróleos Mexicanos opera la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Salamanca en el estado de Guanajuato en México, se planteará el uso eficiente del biogás que podría ser generado en esa planta de tratamiento de aguas residuales, que es esencialmente gas metano, como una fuente de energía utilizando sistemas de combustión para proporcionar los requerimientos de energía térmica en sus equipos de reacción.

A continuación se presentan las expectativas globales del proyecto y las específicas de este trabajo con objeto de delimitar el alcance de este último.

1.1 Expectativas globales del proyecto

El proyecto del que este trabajo forma parte está enmarcado en un proyecto global denominado ACONDICIONAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE LODOS PROVENIENTE DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA REFINERÍA ING. ANTONIO M. AMOR (RIAMA), el cual fue promovido a través de un Fondo para las Instituciones de Educación Superior por el Instituto Mexicano del Petróleo (FIES-IMP). La principal finalidad de este fondo es formar profesionales de alto nivel en áreas específicas del conocimiento, especialmente de maestros y doctores.

Dentro de las tareas de servicio a la comunidad que lleva a cabo Petróleos Mexicanos y, en particular, la Refinería Ing. Antonio M. Amor, conocida por sus siglas como RIAMA, está la de operar la planta de tratamiento de aguas municipales de la ciudad de Salamanca. Esta planta es de tipo aerobio y usa el llamado sistema de lodos activados. Este proceso transforma el material orgánico disuelto biodegradable que se encuentra en el agua residual en biomasa microbiana y bióxido de carbono, principalmente. El problema de este tipo de plantas es precisamente la biomasa que es desechada del sistema, un semisólido con un 2 a 5% de sólidos. En el caso de la planta de tratamiento de aguas de la Ciudad de Salamanca, los lodos activados en exceso actualmente se procesan en un estabilizador aerobio. Este tipo de reactores disminuye la cantidad de biomasa hasta un 50% pero no hay disminución de patógenos aerobios y requieren un gran gasto de aireación y de bombeo para proporcionar un mezclado conveniente. Por esta razón se necesitan opciones de estabilización más efectivas.

El proyecto tiene dos partes a nivel de laboratorio, una con un reactor anaerobio que se lleva a cabo en las instalaciones de la Facultad de Química de la UNAM y otra con reactores aerobios que se realiza en la RIAMA. En ellas se considera la generación de esta biomasa microbiana aerobia y su posterior transformación en biogás rico en metano y biomasa anaerobia, que ya no contiene organismos patógenos o se encuentran en concentraciones menores a las que marca la legislación vigente en México.

El biogás generado en los reactores anaerobios como producto de la transformación del material orgánico presente en las aguas residuales, tiene un valor energético que muchas veces no es aprovechado (presenta un valor calorífico entre 22,000 y 26,000 kJ/m³, con un contenido en metano de 60 a 85%). Esto se debe a que su manejo resulta ser relativamente complicado ya que para ciertos usos se tienen que realizar algunos pasos de purificación antes de su almacenamiento y utilización. Estos pasos consisten en el lavado del biogás con el objeto de eliminar o disminuir el contenido de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono, hasta valores en los cuales su efecto corrosivo es mínimo.

Una vez obtenido un biogás rico en metano es posible aprovecharlo, ya sea para precalentar los propios lodos que serán digeridos o para otros usos como pueden ser aplicaciones de calentamiento, para lo cual puede emplearse directamente, con unidades de almacenamiento de baja presión, en quemadores de gas para estufas, alumbrado, etc, como se hace ampliamente en el Reino Unido, la India y China (Darby, 1990; Eastop y Croft 1990).

El proyecto plantea la opción de uso del biogás, preferentemente como combustible, dado su contenido de metano. Para ello, es importante saber las consecuencias de su uso como combustible en términos de su generación de contaminantes gaseosos a la atmósfera y analizar el impacto que causarían al ambiente, ya que no se desea depurar aguas residuales convirtiendo sus

contaminantes en lodos y estos a su vez transformarlos en gases si estos últimos contaminan el ambiente.

Esta última fase todavía no puede probarse ya que es necesario primero encontrar las mejores condiciones de operación del o los reactores anaerobios. Sin embargo, a nivel de gabinete es posible considerar que el biogás puede lavarse y obtenerse metano con características muy similares a las que proporciona el gas natural. Por ello, se parte de la base del uso de gas natural comercialmente suministrado por Petróleos Mexicanos para estudiar el impacto de su combustión en un sistema cualquiera; además, se utilizan datos de producción de biogás por carga orgánica alimentada a sistemas de tratamiento de digestión de lodos, reportados en la literatura y obtenidos a nivel de laboratorio. El biogás con un uso potencial como combustible secundario del propio sistema deberá cumplir con los mismos requerimientos de cualquier sistema de combustión:

- 1) Que las emisiones gaseosas producto de su combustión cumplan con la reglamentación ambiental actual y futura.
- 2) Que se contribuya a disminuir la contaminación por emisión de gases producto de la combustión.
- 3) Que se aproveche de manera eficiente el uso del gas natural de acuerdo a las necesidades reales de los procesos.

Con base en estas expectativas, esta fase específica del proyecto tendría los siguientes objetivos.

1.2 Objetivos de esta fase específica del proyecto

Consecuentemente, los objetivos de este trabajo son:

- 1) Realizar un análisis de la situación actual de los equipos de combustión de una planta química cualquiera que utilice metano como combustible en materia de emisiones contaminantes a la atmósfera, para lo cual se realizará un minucioso estudio monitorio de dichas emisiones a los diferentes escenarios posibles y se harán comparaciones, tanto con la normatividad ambiental mexicana como con la de otros países.
- 2) Proponer ajustes de los equipos mediante medidas operativas que hagan factible la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera y alcanzar un uso más eficiente de la energía.
- 3) Dar propuestas económicas de los esquemas de reducción de emisiones contaminantes y uso eficiente de energía.

- 4) Estimar el impacto ambiental que ocasionaría la utilización del biogás generado de un sistema de tratamiento biológico y proponer la óptima utilización de éste para que tal impacto sea el mínimo posible y se utilice eficientemente la energía desarrollada por este combustible.
- 5) Realizar un balance energético para corroborar el uso eficiente del biogás generado durante la transformación anaerobia de las sustancias contaminantes presentes en el lodo residual.

1.3 Industria química usada como ejemplo

En el presente proyecto se aplicarán los conocimientos adquiridos en los equipos de combustión de una planta química que consume gas natural para evaluar el posible impacto que tendría el uso de biogás rico en metano que se produjera en una planta de tratamiento de aguas residuales de tipo municipal.

La empresa que se tomó como ejemplo de estudio cuenta con varios sistemas de combustión a gas natural utilizados para proporcionar los diferentes requerimientos térmicos de sus equipos. En ella se tienen los siguientes sistemas:

1 Caldera de 2824 MJ/h (80 c.c)

4 Calentadores, 3 de ellos para aceite térmico "therminol 66" de capacidades de 5274.36 MJ/h, 4219.48 MJ/h, 527.43 MJ/h (5 MBTU, 4 MBTU y 0.5 MBTU), respectivamente. Adicionalmente se tiene otro calentador con una capacidad de 527.43 MJ/h (0.5 MBTU) que utiliza aire como fluido de calentamiento

A fin de conocer adecuadamente la utilización de los equipos generadores de emisiones durante el proceso productivo en estudio se describe a continuación brevemente su funcionamiento.

El área de reactores para la utilización de la energía obtenida a partir del gas quemado consiste de dos reactores intermitentes (tipo "batch") (Fig. 1.1), un reactor continuo (Fig. 1.2) y de un reactor de pruebas o piloto. Los reactores tipo "batch" y continuo utilizan como medio de calentamiento aceite térmico "therminol 66", una serie de bifenilos clorados de un alto contenido de cloro por lo que debe tenerse cuidado si existe una descomposición térmica ya que se forman polifenilos superiores y se libera HCl gaseoso lo que constituye una fuente generadora de sustancias altamente tóxicas (Perry et al., 1992). El reactor piloto utiliza como medio de calentamiento aire caliente.

Los reactores están identificados como reactor II y III (los "batch") que son calentados mediante dos equipos de combustión de las marcas Fulton y Eclipse, respectivamente. El reactor continuo (CSTR) utiliza el calentador conocido como Konus.

FIG.1.1 Proceso de producción (reactores II y III)

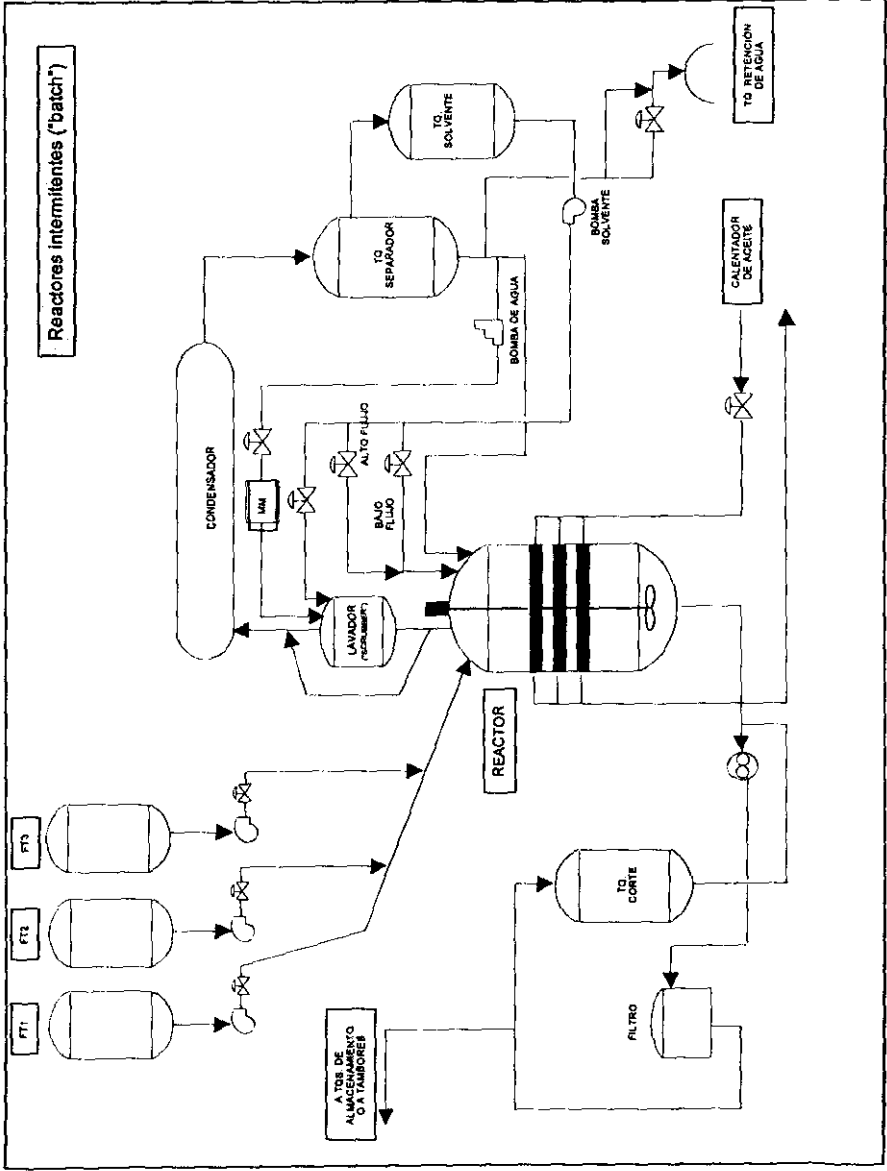
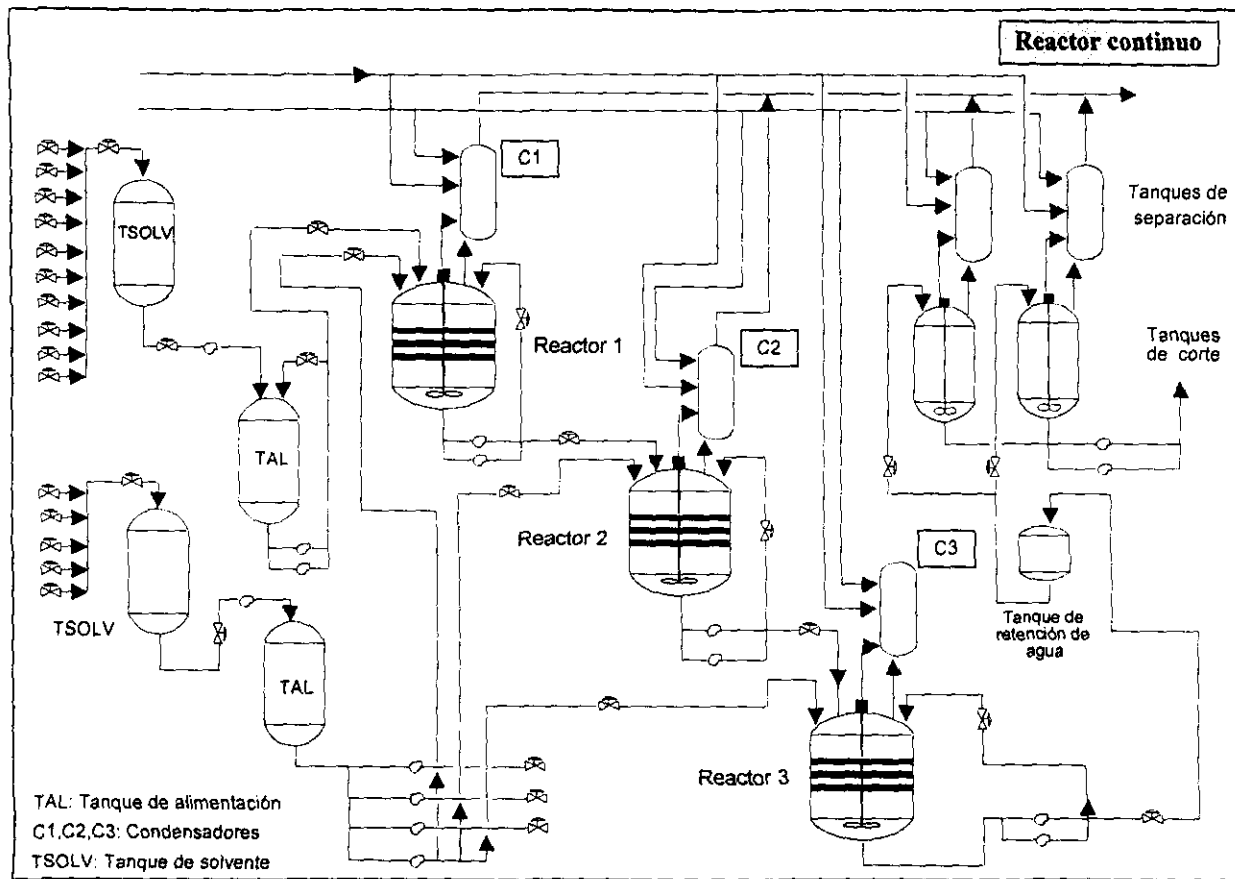


Fig.1.2 Diagrama de flujo para la producción de la planta usada como ejemplo



El sistema de calentamiento utilizando aceite térmico es un sistema cuya función es la de proporcionar los requerimientos de energía térmica a los reactores. Este método de calentamiento tiene la ventaja de proporcionar calor a determinada temperatura manejando presiones bajas del líquido de transferencia, respecto del vapor de agua, el que para tales temperaturas tendría una elevada presión. El sistema en general cuenta con dos bombas centrífugas con capacidad de 4.1 L/s a 490.5 kPa. Se tiene un quemador marca Eclipse de 5274.36 MJ/h, de capacidad de diseño, aunque en sus condiciones actuales la capacidad se encuentra a un 50% de este valor para mantener una rapidez apropiada del proceso.

El aceite es bombeado hacia el calentador y es circulado a través de los serpentines, entrando por la parte superior del calentador donde se inicia el incremento de temperatura. Los gases de combustión pasan a través de las camas de los tubos antes de llegar a la base de la chimenea y salir hacia la atmósfera.

Con el estudio de la combustión de gas natural usada en este sistema de calentamiento será evaluado el impacto de los gases generados hacia el ambiente cuando es usado un gas rico en metano.

En el siguiente capítulo se dan las bases o fundamentos para definir el plan de actividades que permita alcanzar los objetivos planteados en el inciso 1.2.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II

II. FUNDAMENTOS

A continuación, se analizan los diferentes factores que intervienen en la formación y control de emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono en fuentes fijas de combustión.

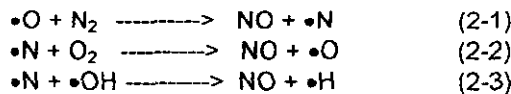
II.1 Formación de NOx

La expresión NOx suele usarse para indicar a uno o más óxidos de nitrógeno. Los más importantes en el proceso de combustión son NO y NO₂. De manera reciente ha crecido el interés en el conocimiento de N₂O. El NO y el NO₂ son importantes con respecto a la formación de lluvia ácida. Además, una vez liberado el NO a la atmósfera puede ser oxidado a NO₂ y cuando es iluminado por la luz solar reacciona con hidrocarburos gaseosos y O₂ para formar oxidantes fotoquímicos como el ozono y el nitrato de peroxiacetilo (Singh, 1987). Del N₂O se ha encontrado que presenta cierta influencia en el efecto de invernadero. Para un claro entendimiento de los diferentes métodos que pueden llevar a reducir las emisiones de NOx a niveles ambientales aceptables, es necesario familiarizarse con los principios básicos de su formación y destrucción. Básicamente pueden distinguirse tres maneras en las que los NOx se forman (Boss, 1990; Wood, 1994):

- a) Formación térmica de NOx, mediante reacción directa de los gases N₂ y O₂
- b) Formación de NOx a partir del combustible
- c) Formación puntual de NOx de N₂ vía productos intermediarios

a) Formación térmica de NOx

Esta formación de NOx se debe, como se mencionó, directamente de la combinación de O₂ y N₂. Las reacciones involucradas son las siguientes:



La importancia de cada reacción dependerá de las concentraciones relativas de los componentes involucrados. Por ejemplo, la concentración del radical •OH es relativamente alta en flamas de combustible ricas. Los parámetros más importantes

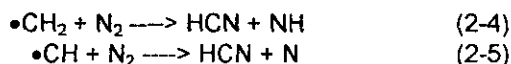
en estos mecanismos de reacción son la temperatura y el tiempo de residencia en la región de alta temperatura. La velocidad de reacción es dependiente de la temperatura de combustión en forma aproximadamente exponencial alrededor de 1550°C. Bajo un cierto mínimo de temperatura la formación de NO_x es menor.

b) Formación de NO del combustible

El nitrógeno del combustible origina NO a través de los enlaces químicos de N en el combustible. La transformación de N del combustible a NO procede a través de productos intermediarios como CHN, CN, NC, NCO, etc. El proceso inicia con la pirólisis del combustible. En esta etapa, la mayor parte del nitrógeno es convertido a HCN. Este compuesto puede transformarse a NO, N₂ y/o NH₃. Esta conversión de N a NO es altamente dependiente de la temperatura y la concentración de oxígeno es también un parámetro importante.

c) Formación puntual de NO

Las mediciones experimentales de las tasas de formación de NO_x cerca de la zona de la flama de combustión resultan ser mayores que los predichos por los modelos cinéticos desarrollados por Zeldovich (1946). Esta rápida formación de NO es referida como la formación "inmediata" o "prompt" de NO. La diferencia entre los valores de NO_x predichos con respecto de los medidos experimentalmente se atribuye a las simplificaciones consideradas en el modelo de Zeldovich, tales como la consideración de que en el equilibrio $O = 1/2O_2$. La primera etapa en este mecanismo de reacción es una reacción entre N₂ y radicales como •CH₂ y •CH (Zeldovich, 1946):



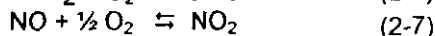
Los factores que influyen en la formación puntual de NO son: La concentración de átomos de •O (radicales) con altos excesos de aire (por ejemplo, en flamas ricas), que promueven fuertemente la producción de NO puntual y la temperatura, que presenta una influencia menor.

Para interpretar correctamente los datos, hacer sugerencias para la modificación de los equipos en uso y plantear el diseño y/o selección de nuevos equipos, se deberá tener un entendimiento básico de ambas, la termodinámica y la cinética de las reacciones entre el nitrógeno y el oxígeno, especialmente a altas temperaturas. Las cantidades de NO y NO_x que se forman en los sistemas de combustión no quedan explicadas adecuadamente sólo mediante un análisis termodinámico. Es necesario tener en cuenta la tasa de reacción. La aplicación de la cinética química a los procesos que contienen oxígeno y nitrógeno procedentes del

aire atmosférico han ayudado a elucidar la estructura del sistema de reacción química, que conduce a la formación de óxidos de nitrógeno.

II.2 Termodinámica y cinética de la formación de NO y NO₂

Las dos reacciones globales de importancia son aquellas que producen monóxido de nitrógeno, NO y dióxido de nitrógeno, NO₂. Las reacciones de equilibrio son las siguientes (Wark y Warner, 1990):



Para la primera reacción se tienen valores de la constante de equilibrio K_p (JANAF, 1965) extremadamente pequeños (<10E-04) para temperaturas por debajo de 750°C; a esta temperatura la presión parcial del NO y, por tanto, la cantidad en equilibrio de NO, sería muy pequeña. Por encima de esta temperatura se podrían formar cantidades apreciables de NO. De experimentaciones realizadas se ha logrado establecer que la formación en equilibrio de NO aumenta rápidamente con la temperatura para condiciones de aire ligeramente mayores que las estequiométricas.

De los valores para K_p para la segunda reacción (Anexo C), se observa que la constante de equilibrio para la formación de NO₂ disminuye con el aumento de temperatura. Por tanto, la formación del NO₂ se ve favorecida por temperaturas bajas, pero el NO₂ se disocia nuevamente a NO a temperaturas más altas. Según la temperatura se eleva por encima de 750°C, la formación del NO₂ se hace cada vez menos probable en condiciones de equilibrio.

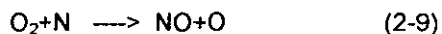
En los procesos reales de combustión, las reacciones 2-6 y 2-7 ocurren simultáneamente. Con base solamente en datos termodinámicos, existirá la siguiente situación para las reacciones globales que incluyen el NO y el NO₂: Se formará poco NO o NO₂ a la temperatura ambiente. Cualquier cantidad de NO que se forme se convertirá en NO₂. En el intervalo de 550°C las cantidades presentes serán todavía despreciables, a pesar de que la cantidad de NO sobrepasa ahora a la de NO₂. No obstante, a las altas temperaturas convencionales de combustión (> 1500°C) es posible una formación apreciable de NO, con cantidades despreciables de NO₂ presentes. Sin embargo, todos los gases se enfrían finalmente. Por ejemplo, en una planta de energía eléctrica, el enfriamiento se deberá a la transferencia de calor del gas a vapor en la caldera, sobrecalentador, economizador y calentador de aire. La temperatura decreciente desplazará la composición de equilibrio del NO y el NO₂. Si estuviera presente un exceso de oxígeno, según se enfríe el gas se preferirá la conversión del NO al NO₂ (reacción 2-7). La termodinámica pronostica entonces que el gas algo enfriado que sale de un proceso de combustión consistirá principalmente de NO_x en la formación de NO₂.

Esto no es lo que sucede en la realidad. A pesar de que la forma ambiental o global del contaminante NO_x sea NO₂, los gases de combustión que salen de la mayoría de los procesos de combustión contendrán principalmente NO. Aproximadamente, del 90 al 95% del NO_x emitido en los procesos de combustión aparecerá bajo la forma de NO. Se ha visto que el NO en los gases de combustión es termodinámicamente inestable según entra al ambiente y cae su temperatura. No obstante, tanto la descomposición del NO en NO₂ y O₂, como la reacción del NO con el O₂ para formar NO₂, están limitadas cinéticamente. Según cae la temperatura por debajo de 1350°C, las tasas de estas reacciones se hacen muy pequeñas. Por tanto, la concentración final de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión se queda esencialmente bloqueada a los valores hallados durante su formación a temperaturas más altas. Como ya se ha indicado, la formación de NO₂ a temperaturas por debajo de 1250°C será bastante pequeña; por lo tanto, el NO formado en los gases de combustión a temperaturas más altas es arrastrado a la atmósfera. El volumen de la reacción de oxidación del NO en N₂ y O₂ está limitada por la alta energía de activación (aproximadamente 375 kJ/g mol) de la reacción, la que limita la tasa. Por tanto, el NO formado a altas temperaturas, forma preferentemente NO₂ a temperaturas bajas, antes que descomponerse.

El mecanismo cinético de la reacción para la formación de NO₂ a partir de N₂, no es tan simple ni tan sencillo como el presentado por las ecuaciones globales 2-6 y 2-7. En primer lugar, existe la evidencia (Rosenberg y Larson, 1967) de que se puede formar una cantidad considerable de NO₂ en la zona de precalentamiento que precede a la zona principal de la flama. Parte de este NO₂ se descompone en NO en la zona de flama. Además, las reacciones globales se obtienen por medio de un complicado conjunto de reacciones cinéticas que pueden incluir cierto número de especies intermedias (Kenneth, 1986). Por ejemplo, se considera que, por lo general, la tasa a la que se forma el NO (Caretto et al., 1968) está controlada por la reacción:



Como complemento a esta reacción, también se podrían encontrar las siguientes reacciones dentro del esquema global de reacción:



donde M representa un elemento que no reacciona. Por tanto, debe reconocerse que, a pesar de que se trata específicamente de la formación del NO y el NO₂ en las reacciones de combustión, la química que interviene resulta compleja y está abierta todavía a discusión. Esto enfatiza la importancia de dos parámetros en la formación de NO_x (temperatura y tiempo). Básicamente a temperaturas elevadas, mayores a

1700°C tanto la termodinámica como la cinética favorecen la formación del NO. Por lo tanto, se deberán evitar los picos de temperatura. Un resultado de estos métodos sería limitar a un mínimo el tiempo de residencia a la temperatura pico. Si la temperatura en la zona de combustión se puede disminuir, las tasas de reacción se convertirán entonces en el factor limitante. En este caso, el perfil de temperatura contra tiempo de mezclado reactivo controla la composición última de los gases de combustión según salen del equipo.

II.3 Reducción y control de las emisiones de NOx

Existen numerosos caminos para reducir las emisiones industriales de NOx. Estas medidas pueden distinguirse entre los llamados métodos primarios y los secundarios. Por métodos primarios se entienden aquellos métodos que afectan directamente al proceso de combustión; esto es, medidas mediante las cuales el proceso de combustión es modificado de tal manera que se puedan alcanzar reducciones de NOx a la salida del quemador sin la adición de sustancias químicas, que no sean el combustible, aire y gas de chimenea. Los métodos secundarios son aquellos que "limpian" el gas que sale de la chimenea, removiendo los NOx de éste sin afectar directamente el proceso de combustión. Esto es realizado frecuentemente mediante la adición de sustancias químicas al quemador o después de que se termina el proceso de combustión para reducir los NOx a N₂; esto puede realizarse o no de manera catalítica (Kokkinus et al., 1991).

II.3.1 Modificaciones del proceso de combustión

Existen en la literatura (Billinge et al., 1990; Boss, 1990) diferentes métodos para realizar modificaciones al proceso de combustión a fin de disminuir las emisiones de NOx, pero se considera, en general, que los más relevantes son los que se describen a continuación.

II.3.1.1 Medidas operativas

El primer paso para reducir las emisiones de NOx es a través de medidas operativas. Se pueden alcanzar reducciones significativas en muchos casos, implementando sistemas adecuados de control y balanceando las relaciones aire-combustible en los quemadores (Cooke y Pragnell, 1990; Stoss et al., 1992). A niveles de oxígeno en la chimenea por arriba del 6% (aproximadamente 40% de exceso de aire), las emisiones de NOx se incrementan en aproximadamente 6-9% por cada 1% que se incrementa el oxígeno, por arriba del nivel de 9% (aproximadamente 70% de exceso de aire) las emisiones de NOx tiende a disminuir pero la eficiencia térmica es menor (Allen y Rosselet, 1997). El exceso de aire puede reducirse lo más posible en la medida de que no se causen problemas de una combustión inestable, corrosión e incremento de carbono no quemado. Cuando se reduce el exceso de aire la formación de NOx disminuirá, pero existe un límite en el cual la formación de carbón sin quemar como de monóxido de carbono en los gases

de chimenea y partículas de carbón sin quemar pueden empezar a incrementarse. El exceso del nivel de aire en este punto varía para los diferentes combustibles, diseño de los equipos y condiciones operativas.

II.3.1.2 Medidas de diseño

El diseño del sistema de combustión presenta un mayor impacto sobre la formación de NO_x. Sin embargo varios factores de diseño que afectan las condiciones para la formación de NO_x son muy difíciles para cambiar sobre un equipo existente (como la geometría del horno, la cantidad de espacio disponible para una zona de requemado, así como también el espacio apropiado para cambios en los ductos para el aire y combustible). Tres tecnologías han demostrado su efectividad en el control de las emisiones de NO_x que son: quemadores de bajas emisiones de NO_x, combustión fuera de estequiometría y la reducción de temperatura por recirculación de los gases de chimenea. Las dos primeras son aplicables a todos los tipos de combustible y la tercera sólo es aplicable al gas natural y combustibles de bajo contenido de nitrógeno. A continuación se discuten brevemente las posibles tecnologías a utilizar.

II.3.1.3 Modificación de quemadores

Los sistemas de combustión tangenciales han sido tradicionalmente los más "amigables" para minimizar la generación de NO_x. En la combustión tangencial los quemadores se disponen en bancos verticales en las esquinas de un horno cuadrado y se dirigen hacia un círculo imaginario en el centro del horno lo que da como resultado la formación de un gran vórtice con su eje en la línea central vertical. Es posible realizar inclinaciones de hasta 30° respecto al plano horizontal para permitirle al operador controlar el sobrecalentamiento y utilizar selectivamente las superficies de absorción de calor del horno (Perry et al., 1992).

En los quemadores circulares la flama entra formando ángulos rectos a la pared concentrando los gases calientes y elevando la temperatura adiabática y consecuentemente generando más NO_x. Actualmente, los nuevos tipos de quemadores de flujo circular pueden alcanzar emisiones de NO_x más bajas. Existen varios tipos de quemadores de baja generación de NO. La meta principal en el desarrollo de estos quemadores es suprimir la formación de NO_x, principalmente, retrasando la combustión y dividiendo la flama dentro de una zona de combustible rica y una pobre, con lo que parte del proceso de combustión procede bajo condiciones ricas en combustible y el pico de temperatura en la flama es reducido (Bell y Warren, 1983). Con quemadores basados en este principio se alcanzan niveles de reducción de aproximadamente 40%. Una segunda generación de este tipo de quemadores utiliza reacciones en la flama para reducir las emisiones de NO_x (Brooks, 1986; Boss, 1990). En la tabla II.1 se pueden observar los diferentes tipos de quemadores de baja generación de emisiones de NO_x, utilizados en las

industrias química y de proceso así como los porcentajes de reducción de estas emisiones alcanzados en dichos equipos.

Tabla II.1. Diferentes quemadores de bajas emisiones de NOx utilizados en las industrias química y de proceso (Ashutosh y Garg, 1994)

Tipo de quemador	*Reducción de NOx (%)
Quemador de etapas-aire	25-35
Quemador de etapas-combustible	40-50
Quemador de bajo exceso de aire	20-25
Quemador con recirculación de gas externa	50-60
Quemador con recirculación de gas interna	40-50
Quemador de etapas aire o gas combustible con recirculación interna	55-75
Quemador de etapas aire o gas combustible con recirculación externa	60-80

*Reducciones con criterio de comparación a un quemador estándar

II.3.1.3.1 Quemadores en etapas-aire

En este quemador, el aire de combustión es dividido y dirigido para crear zonas ricas y pobres en combustible. El gas combustible es inyectado dentro de la zona de combustión en dos etapas, creando una zona pobre en combustible y retrasando la terminación del proceso de combustión. El combustible suministrado es dividido en combustible primario y secundario en una relación que depende del nivel de NOx requerido. Un quemador de este tipo es ideal para la combustión de gas con aplicaciones con tiro natural.

II.3.1.3.2 Quemadores de bajo exceso de aire

Estos quemadores reducen las emisiones de NOx utilizando el menor exceso de aire posible para el proceso de combustión, usualmente no mayor de 5-8% ya que un incremento en el exceso de aire se traduce en un incremento en las emisiones de NOx. La mayoría de los quemadores con tiro forzado tienen la capacidad de operar a muy bajos niveles de exceso de aire.

II.3.1.3.3 Quemadores con recirculación de gas de chimenea

En estos quemadores el 15-25% del gas de chimenea es recirculado con el aire de combustión. El gas de chimenea actúa como diluyente, reduciendo la temperatura de flama y suprimiendo la presión parcial del oxígeno, lo cual conduce a la reducción de la formación de NOx. La recirculación externa del gas de chimenea puede ser utilizada con quemadores de tiro natural aunque es más ampliamente utilizada con quemadores a tiro forzado con precalentadores de aire. En algunos nuevos diseños de los quemadores la recirculación del gas es interna usando la

energía de presión del gas combustible o del aire de combustión. Esto hace la operación del quemador sencilla y elimina la ventilación del gas de recirculación y su control (Ashutosh y Garg, 1994).

II.3.1.3.4 Quemadores de ultra-bajas emisiones de NOx

Existen hoy en día varios diseños disponibles que combinan dos etapas de reducción de NOx en un sólo quemador sin necesidad de equipos externos. Estos quemadores generalmente incorporan quemadores en etapas-aire o quemadores en etapas-combustible con recirculación interna del gas de chimenea. Dentro del diseño, el combustible es mezclado con parte del aire de combustión creando una zona rica en combustible. La alta presión de atomización del combustible crea la recirculación del gas de chimenea. El aire secundario es inyectado por medio de puertos en el quemador para completar la combustión y optimar el perfil de la flama.

II.3.1.4 Recirculación de los gases de la combustión

La recirculación de los gases de la combustión es un importante método que se emplea en el control de NOx de fuentes estacionarias (y fuentes móviles) y esencialmente consiste en disminuir el nivel de aire disponible a través de la dilución (Sloss et al., 1992). Parte del flujo de gas de la chimenea es separado del flujo principal corriente abajo del precalentador, comúnmente después del sistema de control particular. Este flujo de gas puede ser mezclado con aire de combustión en el quemador, con aire primario, aire de otras etapas y puede ser también inyectado en la zona de combustión separadamente a través de puertos en el horno como una alternativa (Boss, 1990). Este gas adicional actúa como un sumidero térmico y reduce la temperatura de combustión global.

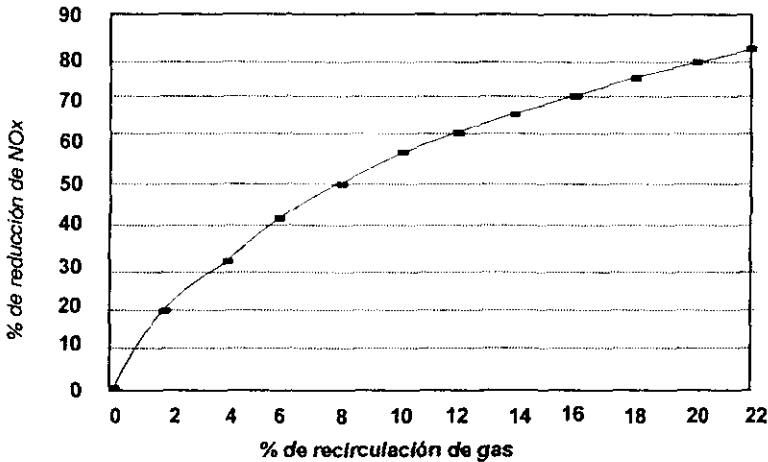
La recirculación del gas de chimenea conduce a tiempos de residencia cortos en el horno debido al gran flujo a través del calentador. Además, se reduce la concentración de oxígeno. Estos efectos favorecen una reducción de las emisiones de NOx. Las desventajas que se tienen son el mayor costo del conjunto de ductos (especialmente cuando se tienen grandes volúmenes de gas) y, además, se tienen mayores consumos de energía.

La recirculación de gas de chimenea puede reprimir la formación térmica de NOx por lo que, este método es muy útil para quemadores a gas (Lyon, 1987). Para quemadores a gas pueden alcanzarse reducciones de 60% o más en NOx dependiendo de la cantidad de gas recirculado y el nivel de exceso de aire alimentado para la combustión. A manera de ejemplo, en la tabla II.2 y en la figura II.1 puede apreciarse el efecto combinado de la recirculación y el exceso de aire sobre la formación de NOx. La máxima cantidad de gas de chimenea que puede adicionarse al quemador dependerá de la estabilidad de la flama. En cantidades de hasta 25%, el gas recirculado tiene un efecto insignificante sobre el desarrollo de la flama (Cooper et al., 1964; Muzio et al., 1974; Turner et al., 1971)

Tabla II.2 Efecto de la recirculación de los gases de la combustión en la formación de NOx en el caso de la combustión de carbón (Wark y Warner, 1990)

Exceso de aire %	Volumen de recirculación %	Cantidad de NOx (libra NOx/ 10 ⁶ Btu)	Cantidad de NOx (kg/MJ)
20	0	0.80	0.000344
20	10	0.75	0.000322
20	15	0.72	0.000309
20	20	0.65	0.000279
15	0	0.70	0.000301
15	15	0.67	0.000288
15	20	0.61	0.000262

Fig.II.1 Reducción de NOx en función de la recirculación (Wood, 1994).



II.3.1.5 Combustión en dos etapas

El principio de la combustión en etapas (o combustión fuera de estequiometría) es reducir el nivel disponible de oxígeno en zonas que son críticas para la formación de NOx. La combustión en etapas comúnmente es realizada en dos etapas, en las que el aire para la zona de combustión es reducido e introducido después de la zona de combustión para completar la combustión. El aire puede ser

introducido en diferentes lugares en el horno (a través de aberturas separadas) en las diferentes etapas de la combustión. La combustión en dos etapas es muy efectiva en la reducción de las emisiones de NO_x para quemadores que emplean gas ya que pueden alcanzarse reducciones de 50 a 60% (Cooke y Pragnell, 1990).

La combustión en dos etapas es muy efectiva en la reducción de las emisiones de NO_x para quemadores que emplean gas ya que pueden alcanzarse reducciones de 50 a 60%. Usualmente, se introduce en el quemador junto con el combustible de 85 a 95% de los requerimientos totales de aire (que varían por lo general de 110 a 130% de los valores estequiométricos). Debido a la combustión incompleta y, probablemente al aumento simultáneo de la transferencia de calor radiante, la temperatura del gas se mantiene baja en esta primera etapa de la combustión, disminuyendo así la formación de NO. Inyectando aire secundario corriente abajo se obtiene la combustión completa que consume el CO y los hidrocarburos remanentes de la primera etapa. Ya entonces, la temperatura es suficientemente baja para que la formación de NO esté cinéticamente limitada.

Existen datos recopilados para la combustión de dos etapas en los que se observa que la reducción a 95% de la estequiométrica de la reacción en la primera etapa es muy beneficiosa para reducir las emisiones de NO_x. Se ha observado, por ejemplo, que con el efecto combinado de la combustión de dos etapas y una recirculación del 15% de los gases de combustión, se disminuyó la concentración de NO_x de 275 ppm (sin recirculación) a 90 ppm con recirculación. El valor original era de 1,425 ppm sin utilizar ninguna de las dos técnicas (Barr y James, 1972; Barret et al., 1983).

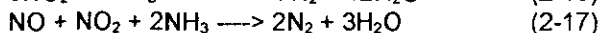
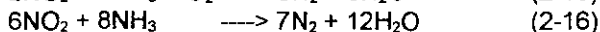
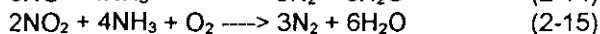
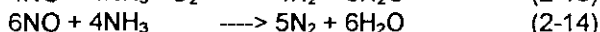
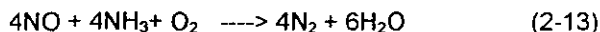
II.3.2 Sistemas de control post-combustión

El control de las emisiones de NO_x por el tratamiento de los gases de combustión es una tarea formidable. Una razón es que el gasto volumétrico de los gases de combustión que requiere tratamiento es muy considerable para cualquier instalación dada y, además, se tiene que dadas las grandes cantidades, las soluciones para el tratamiento de los NO_x representan un grave problema de disposición de residuos cuando se utilicen técnicas de absorción o adsorción. En la mayoría de los casos, el tratamiento de los gases de combustión se deberá solamente considerar cuando sea posible recuperar productos útiles o valiosos de la solución residual y se recircula el medio adsorbente o absorbente.

Entre las posibles técnicas de remoción de los NO_x están la descomposición catalítica, la reducción catalítica, la adsorción y la absorción. Existen dos tecnologías para el control de las emisiones de NO_x después de su formación en el proceso de combustión: La reducción catalítica selectiva y la reducción selectiva no catalítica. Ambos sistemas han tenido aplicaciones limitadas en las fuentes de combustión fijas (a diferencia de los nuevos vehículos automotores que cuentan con ellos).

II.3.2.1 Reducción catalítica selectiva

En la reducción catalítica selectiva una mezcla gaseosa de amoníaco con un gas acarreador (típicamente aire comprimido), es inyectada corriente arriba de un reactor catalítico operando a un intervalo de temperaturas entre 250 y 400°C (Wood, 1994; Cooke y Pragnell, 1990). Las reacciones químicas en la presencia de un catalizador producen nitrógeno y vapor de agua; a continuación se muestran las reacciones involucradas (Soung, 1994).



Se ha observado que la reacción número uno es la dominante. La eficiencia del sistema de control de NOx es alrededor de 70-90% dependiendo del tipo de catalizador, la cantidad de amoníaco inyectada, el nivel inicial de NOx y la edad del catalizador. La operación de una unidad de reducción catalítica selectiva puede resultar compleja y costosa. Además del almacenamiento del amoníaco, la preparación y requerimientos de sistemas de control se tienen que realizar modificaciones significativas para instalar ductos (Heck y Farrauto, 1995).

II.3.2.2 Reducción selectiva no catalítica

En este sistema se inyecta amoníaco (o reactivos basados en urea), dentro del horno en la región cercana a la salida del quemador, en donde la temperatura se encuentra en el intervalo de 900-1100°C (Lyon, 1987; Cooke y Pragnell, 1990). La eficiencia de este proceso depende de la temperatura del gas, la mezcla de reactivos con el gas, el tiempo de residencia y la cantidad de reactivo inyectado con relación a la concentración de NOx presente. La temperatura óptima para la reacción es alrededor de 950°C y las desviaciones de esta temperatura se significan en una baja eficiencia en la reducción de NOx.

La aplicación de la tecnología de reducción selectiva no catalítica debe ser cuidadosamente evaluada dado que su eficiencia es muy dependiente del diseño y condiciones de operación del equipo de combustión (Wood, 1994). Además puede ser que el NH₃ no sea totalmente consumido en el proceso, por lo que se tendrían emisiones al ambiente de este compuesto.

Tales condiciones han motivado a investigar nuevas tecnologías para la remoción de NOx de corrientes gaseosas. Una de ellas tiene su origen en los años setenta y consiste en la oxidación de NO utilizando un haz de electrones. La base de

este método es inicialmente generar por medio de una ionización y un haz de electrones, radicales en fase gaseosa como O, OH y HO. Posteriormente, se llevan a cabo reacciones subsecuentes de estos radicales para oxidar al NO para formar HNO₃. El HNO₃ resultante puede ser químicamente neutralizado a NH₄NO₃ inyectando NH₃ formando un aerosol consistente de nitrato de amonio el cual puede ser filtrado y ser utilizado como un fertilizante de gran calidad (Mätzing y Paur, 1992).

Aunque la oxidación de NO utilizando haces electrónicos es bastante eficiente en la remoción de NO, es altamente costosa y peligrosa en su manejo (utilización de rayos X), lo que ha motivado investigaciones en otros métodos para generar los radicales en fase gaseosa tal como la remoción de NO de corrientes gaseosas vía barreras de descargas dieléctricas, una técnica que muestra un elevado potencial como tecnología de control post-combustión dado su menor costo, peligrosidad y alta remoción de NO_x (del orden de 90%) (Chang-Moo et al., 1992).

II.4 Selección de tecnología

La selección más adecuada de la tecnología de control depende del tipo de combustible y de los factores de diseño y de operación. La tabla II.3 puede ser utilizada para identificar la tecnología de control potencial para calentadores y procesos de calentamiento.

Es posible realizar combinaciones de los diferentes mecanismos explicados. La combinación de cualquiera de estos métodos depende de las condiciones locales particulares, por ejemplo, de la reglamentación ambiental existente, calentadores existentes, tipo de combustible, etc. Generalmente, puede decirse que el primer método a ser considerado será el de operar con quemadores de baja generación de NO_x. Para el segundo mejor método se puede elegir entre la combustión en dos etapas y/o la recirculación de gas de chimenea.

Para la combustión de combustibles que contienen N (aceite pesado, carbón) la combustión en dos etapas es lo más efectivo. Para quemadores a gas natural la recirculación de gas es una buena opción. Con la combinación de quemadores de bajo NO_x, la combustión en dos etapas y la recirculación de gas de chimenea para quemadores a gas pueden alcanzarse niveles de emisión de NO_x muy bajos. Para instalaciones nuevas, las dimensiones del horno pueden ser diseñadas de acuerdo a los niveles de NO_x deseados.

El desarrollo apunta a disminuir las emisiones de NO_x solo mediante modificaciones a los quemadores, lo cual evitará invertir en los costos de recirculación de gases de chimenea (costos de inversión y operación de ventiladores de mayor potencia).

Tabla II.3. Selección de tecnologías potenciales de control de NOx (Wood, 1994)

Técnica	Descripción	Ventajas	Desventajas	Impactos a considerar	Aplicabilidad	Reducción de NOx %
Bajo exceso de aire	Se disminuye la disponibilidad de oxígeno	Fácil modificación operativa	Bajo potencial de la reducción de NOx	Altas emisiones de CO, estabilidad y longitud de la flama	Todos los combustibles	1-15
Combustión fuera de estequiometría	Combustión en etapas, creando zonas ricas y pobres en combustible	Bajo costo de operación	Se tienen relativos altos costos de capital	Longitud de la flama, mayor capacidad del ventilador	Todos los combustibles	30-60
Quemadores de bajas emisiones	Se reduce el pico de temperatura y la disponibilidad de oxígeno	Bajo costo de operación, compatibilidad con la recirculación para alcanzar una máxima reducción de NOx	Moderadamente altos costos de capital, la aplicación depende del tipo de combustible y equipo de combustión	Incremento de la capacidad del ventilador de tiro forzado, longitud de la flama, compatibilidad del diseño	Todos los combustibles	30-50
Recirculación de gas	Una recirculación de hasta 20-30% con el aire de combustión, disminuye el pico de temperatura de la flama	Alta reducción de NOx sobre todo para combustibles gaseosos o de bajo contenido de N ₂	Moderadamente altos costos de capital, moderadamente altos costos de operación afectación a la transferencia de calor y la presión del sistema	Incremento de la capacidad del ventilador de tiro forzado, presión del horno, estabilidad de la flama	Combustibles gaseosos y de bajo contenido de N ₂	40-80
Inyección de agua	Inyección de vapor o agua al quemador con lo que se disminuye la temperatura de flama	Costos de capital moderados, reducción de NOx similar a la de la recirculación	Mayor potencia de los ventiladores para incrementos en la masa de flujo	Estabilidad de la flama	Combustibles gaseosos y de bajo contenido de N ₂	40-70

Cont. tabla II.3

Técnica	Descripción	Ventajas	Desventajas	Impactos a considerar	Aplicabilidad	Reducción de NOx
Reducción del precalentamiento de aire	Modificación al precalentador para reducir el precalentamiento, disminuyendo la temperatura de la flama	Elevado potencial de reducción de NOx	Pérdidas significativas en la eficiencia de transferencia de calor (1% por 40°F)	La capacidad del ventilador	Combustibles gaseosos y de bajo contenido de N ₂	25-65
Reducción catalítica selectiva	Localización del catalizador en la corriente de gas combustible promueve la reacción de amoníaco con NOx	Alta remoción de NOx	Altos costos de capital y de operación, se requieren de eliminación del sulfato de amonio del aire de calentamiento, tratamiento de aguas para el aire caliente de lavado, volumen grande del reactor	Requerimientos de espacio, disposición de residuos peligrosos	Combustibles gaseosos y de bajo contenido de N ₂	70-90
Reducción selectiva no catalítica inyección de urea	Inyección de urea en el horno para reaccionar con NOx para formar N ₂ y H ₂ O	Bajo costo de capital, sistema relativamente simple, moderada reducción de NOx, químicos no tóxicos	Dependencia con la temperatura, la reducción de NOx puede disminuir a bajas cargas	Geometría del horno, perfil de temperatura, tiempo de residencia	Todos los combustibles	25-50
Reducción selectiva no catalítica inyección de amoníaco	Inyección de amoníaco en el horno para reaccionar con NOx para formar N ₂ y H ₂	Bajos costos de operación, moderada reducción de NOx	Costos de capital moderados, manejo adecuado del almacenamiento de amoníaco	Geometría del horno, perfil de temperatura, tiempo de residencia	Todos los combustibles	25-50

II.5 Monóxido de carbono

Este compuesto se forma como un producto de la reacción química entre combustibles carbonosos y el oxígeno. Cuando se provee una cantidad insuficiente de oxígeno (mezclas ricas) tiende a producirse monóxido de carbono como producto final de la combustión (Mycok y McKenna, 1995). En mezclas pobres se produce CO por algunas de las siguientes razones:

- A) Puede haber una mezcla defectuosa del combustible y el aire en la zona de reacción de manera que las regiones de dicha zona se comportan como ricas en combustible, a pesar de que la mezcla global sea pobre.
- B) El monóxido se puede originar en regiones a altas temperaturas de la zona de combustión en donde el equilibrio químico impone que deberá ocurrir la disociación del CO₂ en CO, aunque, de valores que se han reportado se observa que es a partir de 1725°C cuando ya no puede considerarse despreciable la disociación del CO₂.

II.5.1 Cinética de la formación del monóxido de carbono

Se considera que las etapas para la formación de CO deben preceder a las del CO₂ y, lamentablemente, es probable que el primero esté menos bien delineado. En la mayoría de los estudios sobre los procesos de oxidación a alta temperatura para hidrocarburos como el metano, los investigadores incluyen con frecuencia la reacción del radical metilo (CH₃) con el O₂ :



como una reacción intermedia principal. Se ha propuesto entonces que el monóxido de carbono se forma principalmente por la siguiente reacción:



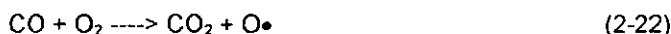
a pesar de que otra posibilidad podría ser la reacción



La conversión de CO a CO₂, está bastante bien establecida, la reacción principal, que es intrínsecamente rápida, se considera de la siguiente forma:



Otra ruta es la de la reacción de oxidación directa



Sin embargo, esta etapa es relativamente lenta y probablemente no es demasiado importante; no obstante, su exclusión tiene una importante ramificación. En las flamas pobres, siempre está presente un exceso de oxígeno. Por tanto, es desconcertante que se encuentren cantidades apreciables de CO en los gases enfriados. Pero ante la evidencia de la cinética experimental, parece ser que la oxidación directa no es la ruta preferida, a pesar del exceso de oxígeno. Además, también domina la reacción 2-21. Si éste es verdaderamente el mecanismo, entonces la concentración de $\bullet\text{OH}$ en diversas regiones del proceso de combustión, controla el grado de CO consumido en dichas regiones.

II.5.2 Control de la formación del monóxido de carbono

El mejor método para el control del monóxido de carbono es el control de su formación, lo cual no es nada simple debido a que deben reducirse simultáneamente las emisiones de NOx y CO. Lamentablemente, las estrategias de control de cada uno de estos gases están básicamente en conflicto. Lo que se ha logrado en los motores de combustión interna (convertidores catalíticos de dos pasos) resulta económicamente inviable en fuentes fijas. Por tanto, cada tipo importante de equipo de combustión se deberá analizar en términos de éstos y otros contaminantes según sus características particulares. El método más efectivo y práctico de reducir la emisión de CO de fuentes fijas de combustión consiste en el diseño, instalación, operación y mantenimiento adecuado del equipo de combustión (Wark y Warner, 1990; Vesilind, et al.;1988).

II.6 Legislación ambiental

La legislación ambiental mexicana establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de sustancias contaminantes en su norma 085 (NOM, 1994). Asimismo, establece las condiciones de operación de los equipos de combustión la medición y análisis que deben realizarse, así como los métodos que deben emplearse.

Sin embargo, dicha normatividad no contempla un límite de emisiones para equipos de capacidades pequeñas (menores a 4,500 MJ). Solamente establece un valor para el exceso de aire que debe de ser de 50% (Anexo A, Tabla A.3), con el que se considera que las emisiones de monóxido de carbono serían mínimas y que a este exceso de aire introducido, la temperatura de flama será disminuida de tal manera que la emisión de NOx por efectos térmicos sea mínima, por lo que la emisión global dado que el combustible es gaseoso (con bajo contenido de nitrógeno) también lo será.

Sin embargo, previendo cambios en la reglamentación de acuerdo a las tendencias de control de la contaminación en el mundo, es importante revisar las normatividades de países más avanzados en la protección al ambiente. En particular, dos de las legislaciones más avanzadas en protección al ambiente son las de la República Federal de Alemania y la de los Estados Unidos de América. Esta última, por ejemplo, sí contempla un límite de emisiones para equipos de capacidades pequeñas (menores a 4,500 MJ), siendo éste de 33 ppm para los NO_x y de 400 ppm para CO. Para la legislación de la RFA el límite para el CO es de 100 mg/m³ (aproximadamente 120 ppm).

II.7 Medición de los NO_x y CO

Para la determinación de la cantidad de contaminantes presentes en una corriente de gases de escape o en el ambiente atmosférico, se requiere mucho cuidado, dado que las operaciones de muestreo pueden contribuir a errores en la determinación. Además, resulta necesario el uso de una instrumentación sensible puesto que, en cualesquiera de los casos, la concentración del contaminante que interesa, es pequeña (Lawrence, 1990). Se utilizan principalmente los principios de la coulometría, electroquímica, quimioluminiscencia y absorción infrarroja no dispersiva, visible y ultravioleta. Para el control monitorio de las emisiones provenientes de fuentes estacionarias resulta adecuada la utilización de la quimioluminiscencia, la celda electroquímica y la absorción infrarroja no dispersiva, ultravioleta y visible (Lodge, 1991).

Para la determinación de los NO_x, uno de los principales métodos utilizados es el de Jacobs-Hocheiser, método adoptado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, (EPA, por sus siglas en inglés), el cual consiste en hacer pasar la muestra de aire por una solución acuosa de hidróxido de sodio, de manera que se forma el ión nitrito a partir del NO₂ (Jacobs y Hochheiser, 1958). El tratamiento con peróxido de hidrógeno elimina la interferencia de SO₂ y luego se acidifica la solución mediante el ácido nitroso producido por el acoplamiento "diazotizante" al utilizar una sal de diazonio (Sickles II, 1992).

La medición del monóxido de carbono^{*} se realiza con mayor frecuencia empleando el principio de la absorción infrarroja no dispersiva, la cromatografía gaseosa combinada con un detector de ionización de flama y la oxidación catalítica. La técnica recomendada por la EPA y por la NOM-085 para la determinación del CO, es la espectropía infrarroja no dispersiva.

II.7.1 Quimioluminiscencia

Los analizadores quimioluminiscentes se emplean para medir las cantidades de los óxidos de nitrógeno u oxidantes, medidos como ozono (Nielsen, 1992; Wark y Warner, 1990). Cuando el NO reacciona con el ozono, se produce una cierta

cantidad de especies excitadas de NO_2 , las que luego pasan al estado básico por la emisión de energía de radiación. La energía radiante es medida por un tubo fotomultiplicador cuya salida eléctrica es amplificada y alimentada a dispositivos adecuados de lectura directa. Las reacciones químicas son (Stevens y Hudgeson, 1973):



Alrededor del 5 al 10% de la cantidad total de NO_2 es producida por la segunda reacción. Luego ocurre la siguiente reacción



El tubo fotomultiplicador recibe la radiación $h\nu$. La intensidad de la radiación es proporcional a la cantidad original de NO que está presente en la muestra de gas.

Otra reacción aplicable a la detección de óxidos de nitrógeno es la que se lleva a cabo con el oxígeno atómico (Stevens y Hudgeson, 1973):



Cualquier NO_2 presente es rápidamente convertido a NO vía reacciones con los átomos de oxígeno, esta reacción puede ser aplicable para la detección de NO_x a altas concentraciones, como puede ser en una fuente de emisiones.

La quimioluminiscencia es una técnica analítica altamente específica comparada a las técnicas de medición convencionales como la coulometría y la colorimetría.

II.7.2 Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas se emplean para medir la corriente inducida electroquímicamente de una selección de contaminantes del aire, en un electrodo sensor. El gas que se ha de detectar - SO_2 , NO_x , o CO - se difunde a través de una membrana semipermeable hasta pasar a la celda. La tasa de difusión es proporcional a la concentración de la especie por la que se tiene interés. Cuando se emplea un electrólito oxidante en la celda se liberan electrones en el electrodo sensor, por la reacción electroquímica de oxidación, la producción de electrones causa que el electrodo esté a un potencial bajo en relación con el contraelectrodo. Fluirá una corriente de electrones, la que se puede amplificar por un equipo adecuado.

II.7.3 Instrumentos infrarrojos no dispersivos

Se pueden utilizar fenómenos físicos más bien que características químicas para inferir la concentración de los contaminantes gaseosos del aire. Un ejemplo es el dispositivo infrarrojo no dispersivo, utilizado para medir los gases que absorben las radiaciones infrarrojas, como el monóxido de carbono. En este dispositivo se utilizan como autodetectoras las especies por medir. El método de medición se basa en el principio de absorción selectiva. Una determinada longitud de onda de energía infrarroja, específica a un gas dado, será absorbida por dicho gas, mientras que se transmitirán otras longitudes de onda, por ejemplo, la banda de absorción del monóxido de carbono se encuentra entre 4.5 y 5 micrómetros.

II.8 Factores que afectan la eficiencia térmica de los hornos y calderas

La eficiencia térmica de un horno se define como el cociente entre el calor absorbido por la corriente de proceso y el calor máximo que podría haber suministrado el combustible si se eliminaran todas las fugas de energía hacia la atmósfera. Este calor máximo se obtiene multiplicando la cantidad de combustible por su poder calorífico bajo. La cantidad de combustible necesaria para proporcionar la carga térmica a la corriente de proceso es inversamente proporcional a la eficiencia térmica del horno; en consecuencia, para reducir el consumo de combustible es necesario aumentar la eficiencia térmica del horno lo cual requiere que se disminuyan las pérdidas de energía a la atmósfera y el calor contenido en los gases de chimenea. A continuación se analizan los factores relacionados con las pérdidas de energía y su influencia en la eficiencia del horno y en el consumo de combustible.

II.9.1 Exceso de aire

Un exceso de aire es necesario para lograr una combustión completa y prevenir la formación de residuos carbonosos y mezclas explosivas; sin embargo, un aumento en el exceso de aire significa mayores pérdidas de energía con los gases de chimenea y, por consiguiente, una reducción en la eficiencia del horno y aumento en el consumo de combustible. Al reducir el exceso de aire se tiene un incremento en la temperatura de flama, con lo cual se favorece la transferencia de calor en el hogar de la caldera y se reduce la temperatura de salida de los gases de chimenea, con la consiguiente disminución de las pérdidas de energía con los gases de chimenea. Al disminuir el exceso de aire se reducen, tanto el volumen de gas manejado en el horno, como las pérdidas de tiro y las cargas a los ventiladores.

Del análisis de los ahorros de combustible logrados con la reducción del exceso de aire, se entiende que este parámetro debe ser controlado continuamente. Todas las calderas y hornos deberán operarse con el mínimo exceso de aire permisible por el tipo de combustible y quemador. Sin embargo, debe recordarse que una reducción excesiva del exceso de aire puede traer consigo un efecto

negativo al no disponer el combustible de suficiente oxígeno para su combustión completa. Con objeto de detectar la combustión incompleta, es necesario analizar periódicamente los gases de chimenea para poder cuantificar posibles cantidades de combustible sin quemar.

II.8.2 Temperatura de salida de los gases de combustión

La temperatura de salida de los gases de combustión presenta una gran influencia sobre la eficiencia del horno. Nuevamente, un incremento en la eficiencia del horno trae aparejada una reducción en el consumo de combustible. El límite práctico al cual se puede reducir la temperatura de los gases de combustión es su temperatura de rocío, la cual depende del contenido de humedad de los gases de combustión y de la presión atmosférica. La temperatura de salida de los gases de chimenea se puede reducir instalando economizadores y precalentadores de aire, lo cual puede representar un ahorro de combustible.

En caso de utilizar un precalentador de aire para reducir la temperatura de los gases de chimenea, en general, se puede esperar que por cada 100°C que se reduzca la temperatura de los gases de chimenea, el aire se precalentará unos 115-120°C. La temperatura de los gases de combustión se puede reducir transfiriendo energía a otra corriente de proceso en un economizador. En este caso, se puede recuperar energía, al reducir la temperatura desde la temperatura de entrada al economizador hasta la temperatura de salida del economizador.

Un cálculo rápido de la conveniencia de instalar precalentadores de aire se puede efectuar considerando el tiempo en que se pagaría este equipo con el combustible ahorrado. Si ϕ es el número de operación en que se paga el precalentador de aire, CE el costo de equipo en pesos por cada kJ/h transferido y CC el costo del combustible en pesos por cada kJ/h de poder calorífico, entonces se tiene la siguiente relación:

$$\phi = N * CE/CC \quad (2-28)$$

donde N es la eficiencia actual del horno.

Cuando se considera el consumo interno nacional y no que el excedente energético puede ser exportado, se tiene una baja rentabilidad de los proyectos que requieren inversión para ahorrar energía debido al bajo costo de los energéticos en el mercado nacional comparado con el internacional. Esta situación explica el por qué la industria nacional no hace esfuerzos de consideración para ahorrar energía.

Una vez revisados los aspectos más relevantes de control de la contaminación y eficiencia energética de los sistemas de combustión, se procede ahora a describir la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos en el presente estudio.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Para alcanzar las expectativas propuestas en este trabajo se procedió de la siguiente manera:

III.1 Análisis de los registros históricos

Para la realización y ejecución de este tipo de estudio se requiere de un análisis detallado de los registros históricos de las condiciones de operación de los equipos de combustión, incluyendo la información sobre volúmenes manejados o procesados y consumos de energía-producto. La información obtenida se compara con la obtenida directamente en campo (por medición y control), contra los valores de diseño, con el objeto de obtener las variaciones de eficiencia (Ambriz y Romero, 1990; Rivero, 1988).

Para conseguir esta información se plantearon visitas técnicas a una planta química, en las que se realizó una revisión detallada de bitácoras de operación y se estableció contacto con los responsables de la operación y el proceso.

III.2 Elaboración del plan monitorio

Con base en los tiempos de operación y condiciones del sistema encontrados se elaboró un plan monitorio, para cada equipo generador de emisiones a la atmósfera, mediante el cual es posible seguir de cerca el comportamiento de éstas en cada fase del proceso.

Específicamente, el plan, contempla la medición de los parámetros presentados en la tabla III.1 con los métodos que se indican, de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas para la emisión de contaminantes de fuentes fijas (NOM, 1994).

Tabla III.1 Parámetros contemplados en el plan monitorio ambiental

Parámetro	Método de medición
Monóxido de carbono (CO)	Celda electroquímica (equipo EcoMac) y analizador Orsat
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	Método de referencia 7 de la EPA y equipo EcoMac (éste solo mide monóxido de nitrógeno)
Oxígeno (O ₂)	Celda electroquímica (equipo EcoMac) y analizador Orsat
Bióxido de carbono (CO ₂)	Celda electroquímica (equipo EcoMac) y analizador Orsat

Además, se realizó la medición de temperatura (T, termopar), presión (P, manómetros en U), medición de velocidad por medio de tubos pitot (Qg) y toma de lectura de los consumos de gas natural para cada una de las etapas del proceso.

III.3 Selección de condiciones

Debido a que los equipos, que proporcionan requerimientos térmicos a los reactores, trabajan a muy variadas condiciones dependiendo del producto que se quiera obtener en los diversos reactores, se eligieron las condiciones de operación más representativas, siendo éstas las condiciones de temperaturas más extremas y la frecuencia de producción (Tablas III.2 a III.4).

Tabla III.2 Fluidos calentados (A)

Código	No. de lotes/mes	"Set-point" del quemador °C
RC-16026	72	280
RC-16012	52	280

Tabla III.3 Fluidos calentados (B)

Código	No. de lotes/mes	"Set-point" del quemador °C
RC-3554	63	150
RC-10048	33	170

Tabla III.4 Fluidos calentados (C)

Código	No. de lotes/mes	"Set-point" del quemador °C
RC-03601	7	280
RC-03646	4	280

III.4 Evaluación de condiciones ambientales y uso de energía (térmica)

Con los datos obtenidos se procedió a realizar lo siguiente:

- Cálculo del exceso de aire en los equipos a las diferentes condiciones encontradas en las mediciones (a flama alta y baja).

Esto se realizó de acuerdo a los métodos dados por las Normas Mexicanas y Americanas (propuestos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, EPA) (Anexos A y C).

- Determinación de las concentraciones de contaminantes

Se determinaron primeramente la velocidad de los gases de chimenea y el área de la(s) chimenea(s). Con esta información se estimó el caudal a condiciones de chimenea.

Posteriormente, se determinaron las concentraciones de óxidos de nitrógeno en ppm (de acuerdo al método 7 de la EPA) y con el caudal de flujo a condiciones de chimenea, se determinó el flujo de NO_x en kilogramos por hora (Anexo C). Con esta información se determinó el factor de emisión para los equipos de combustión de este estudio. Se procedió en forma análoga para las emisiones de CO.

Con fines de comparación e interpretación de resultados se realizaron balances termodinámicos conjuntamente con estudios cinéticos (solución del modelo de Zeldovich), para la determinación de las concentraciones de NO_x a diferentes condiciones de temperatura, relaciones de N₂ y O₂ y tiempos de residencia.

Además se realizó la comparación de las emisiones de los diferentes equipos de combustión evaluados a fin de analizar diferentes comportamientos utilizando herramientas de tipo estadístico.

- Balances de materia y energía, a fin determinar la eficiencia térmica a la que operan los equipos

Esto se realizó mediante balances de reacción química y utilizando un método basado en la utilización de constantes características; en ambos casos se utilizó como composición del gas natural, la informada por PEMEX para un gas típico. Se determinaron eficiencias térmicas y temperaturas de flama adiabáticas suponiendo que la reacción de combustión se lleva a cabo en forma completa a todas las condiciones de exceso de aire (en el caso de bajas relaciones de exceso de aire también se consideró la disociación de especies químicas), tipo de flama, temperatura de los gases de chimenea etc, que se encontraron en el estudio monitorio y a las condiciones recomendadas.

Se determinaron además la temperatura de precalentamiento y de rocío y el calor recuperado en el caso de que pudieran utilizarse economizadores.

- Se realizaron cálculos de ahorro de combustible (incremento de carga) al llevar a los equipos a condiciones óptimas de combustión, desde el punto de vista energético y ambiental

- Se realizaron también balances de energía globales al proceso a fin de verificar que la energía utilizada corresponda adecuadamente con las condiciones de proceso y para poder establecer sugerencias de la mejor utilización de los equipos (Anexo D)
- Con la información obtenida y dadas las condiciones del proceso en la planta química se realizó una evaluación económica de las medidas recomendadas y de las que son posibles de implantarse.
- Balances de energía y materia a un sistema de digestión de lodos con la finalidad de verificar si el biogás generado pudiera ser utilizado para precalentar el sistema, usando datos publicados por Meza (1998).
- Análisis del impacto que se tendría al utilizar el biogás (utilizando los resultados obtenidos del estudio monitorio).

Con esta metodología se obtuvieron los resultados que se discuten a continuación.

Finalmente, con base en una revisión bibliográfica exhaustiva de los sistemas de control de contaminación y normatividades; se realizó la comparación y análisis de los resultados obtenidos en el estudio monitorio.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

IV.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Experimentos en una planta química

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la ejecución del plan monitorio, los cuales se analizan y comparan con los estándares de emisión previstos en la Normatividad Ambiental Mexicana (NOM, 1994), con las normas emitidas en los Estados Unidos de América y, en el caso del monóxido de carbono, con la normatividad alemana, con la finalidad de tener un marco y panorama internacional de contaminación atmosférica e indicar en qué casos las emisiones medidas durante el plan son críticas, desde el punto de vista de dichas normatividades. Con la finalidad de obtener valores más cuantitativos, las emisiones contaminantes se reportan además de las típicas concentraciones de ppm y mg/m³ en kg/h, para lo cual se utilizan las condiciones de velocidad y caudal volumétrico que se tienen en la chimenea (Tabla IV.1).

Tabla IV.1 Velocidad y caudal volumétrico de los equipos evaluados

Equipo	Velocidad chimenea (m/s)	Caudal volumétrico (m ³ /h)
Fulton	3.7960	0.801
Konus	4.0361	0.183
Caldera	4.0842	0.819
Eclipse	2.8570	0.197
Reactor piloto	2.7823	0.181

Inicialmente debe decirse que las Normas Oficiales Mexicanas no tienen contemplado más parámetro que el exceso de aire de combustión, para las capacidades de diseño de los equipos de combustión en cuestión ya que estos pertenecen a la primera clasificación que hace la NOM-085-ECOL-1994 (Anexo A), que aplica a equipos con capacidad hasta 5,250 MJ/h.

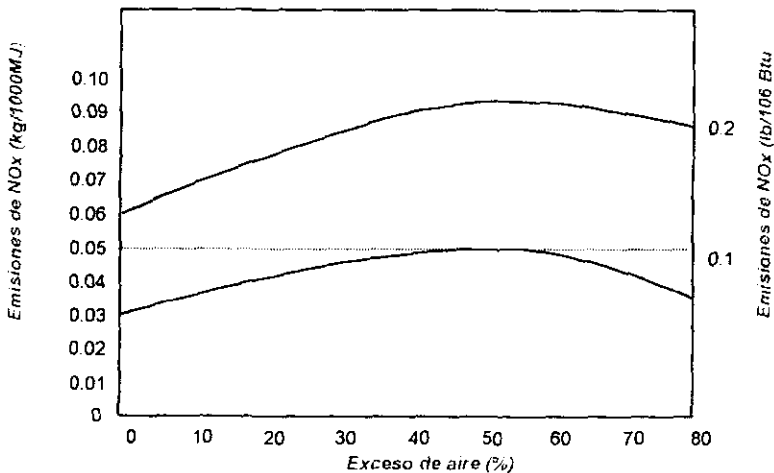
El estudio monitorio consistió en la obtención de muestras puntuales utilizando equipo de medición semicontinuo. Para determinar la cantidad de muestras representativas se tomó como base a la normatividad mexicana en el aspecto referente a frecuencia de medición. Se tomaron 4 muestras por hora durante 2 horas en un periodo de 7 días para cada equipo (tablas IV.3 a IV.6).

De los resultados del estudio monitorio puede verse de manera general que los equipos se encontraban operando a condiciones de exceso de aire bastante elevadas, ya que los valores medidos van desde valores mínimos promedio de 70% hasta valores máximos promedio de 140%. Las condiciones de operación que están

a valores de exceso demasiados altos son especialmente las de los equipos Eclipse y reactor piloto (Tablas IV.5 y IV.6).

Fundamentalmente, la presencia de un exceso de aire afecta, tanto la temperatura como la concentración de oxígeno de los gases en la zona de poscombustión. Existe la tendencia de que, al disminuir el exceso de aire se dé una disminución global de formación de NOx la cual va acompañada por una disminución en la eficiencia de combustión. Esta tendencia se informa en la literatura (Fig. IV. 1).

Fig. IV.1 Emisiones típicas de óxidos de nitrógeno vs exceso de aire (Barret et al, 1981)



Se calculó la eficiencia térmica de los diferentes equipos, encontrándose que, de manera general, éstos trabajan a valores relativamente bajos, con eficiencias térmicas que oscilan entre 78 y 82% (Tablas IV.3 a IV.7), cuando es posible operar a valores cercanos al 90%. Estas condiciones de eficiencia pueden ser logradas reduciendo el exceso de aire a valores de aproximadamente 20% con un incremento de la eficiencia térmica de 5 a 10% aumentando el aprovechamiento de energía y disminuyendo los consumos de combustible.

Debe decirse que al hablar de eficiencias térmicas el término "relativamente" está correctamente empleado, dado que la determinación de éstas sólo se basa en la primera ley de la termodinámica. De ahí que pudiera parecer que se opera a eficiencias altas (70-94%) y, sin embargo, éstas no puedan ser tan adecuadas. Lo que sucede es que este tipo de balance de energía (entálpico), al no utilizar la segunda ley de la termodinámica no considera las "irreversibilidades" (degradación de la energía) que se tienen en el proceso, especialmente en la reacción química, en

este caso de combustión; si se aplican los conceptos de primera y segunda ley en forma combinada, las eficiencias serían mucho menores. No obstante, el primer enfoque constituye un primer acercamiento para lograr las mejores condiciones de operación y ofrece resultados atractivos, sobre todo desde el punto de vista operativo.

Como se mencionó antes, la normatividad mexicana no aplica límites para los valores de óxidos de nitrógeno (NOx) dada la pequeña capacidad de los equipos. Sin embargo, al comparar los valores encontrados durante el estudio monitorio a las diferentes condiciones de operación de los equipos con la normatividad mexicana para la categorías superiores que si contemplan la emisión de NOx se puede observar que en general los equipos e encuentran muy por debajo de los valores contemplados, diferencias que van de 20-35 ppm en los equipos evaluados a 100 ppm en los equipos de la norma mexicana. Si se comparan los valores obtenidos con la normatividad de los Estados Unidos del estado de California, que sí considera la capacidad de estos equipos, se observa que los NOx se encuentran en general de acuerdo con el valor de emisión reportado (33 ppm o 0.037 libras de NOx por millón de Btu) contra valores de 35-20 ppm en los equipos evaluados. Sin embargo esto se debe al elevado exceso de aire suministrado en la combustión en estos equipos con lo que se tiene un dispendio considerable de energía.

Para una adecuada interpretación de los resultados y hacer sugerencias para la modificación de los equipos resulta importante aplicar los conocimientos de termodinámica y cinética química (Wark y Warner, 1990; Rao, 1991; Kenneth, 1986). Para obtener los valores de óxidos de nitrógeno resulta necesario resolver las ecuaciones al equilibrio conjuntamente con los balances atómicos de las especies reaccionantes involucradas. El cálculo puede considerar una reacción directa del oxígeno con el nitrógeno o tomar en cuenta disociaciones y la intervención y formación de otras especies químicas. Ambos procedimientos de cálculo se muestran en el anexo C y, los datos obtenidos se grafican para el primero en la figura IV.2 y se se tabulan en la tabla IV.2 para el segundo. El segundo esquema de solución puede ser utilizado conjuntamente con un balance de energía a fin de determinar la temperatura adiabática de flama en forma adecuada ya que se considera la disociación de las especies químicas, el procedimiento de cálculo es tedioso y relativamente complicado por lo que generalmente es necesario recurrir a herramientas computacionales, en este estudio se recurrió al uso de MathCad 7.0 y la secuencia de cálculo puede consultarse en el mismo anexo.

En general, las cantidades pronosticadas de NOx por la termodinámica resultan ser bastante elevadas respecto de los valores medidos directamente (Fig. IV.3) sin embargo el esquema de comportamiento en ambos casos es similar siguiendo una tendencia aproximadamente exponencial.

Fig. IV. 2 Concentración de equilibrio para el NO a diferentes excesos de aire (EA) y en función de la temperatura

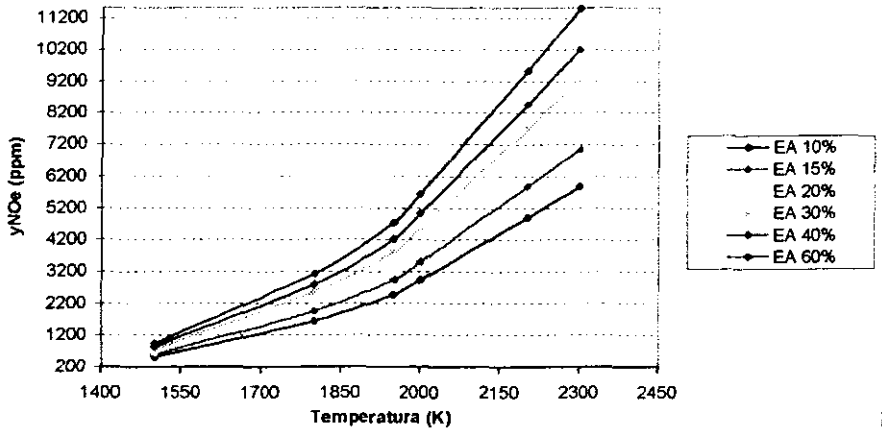


Fig. IV.3 Comportamiento de las emisiones de NOx vs exceso de aire en estudio monitorio

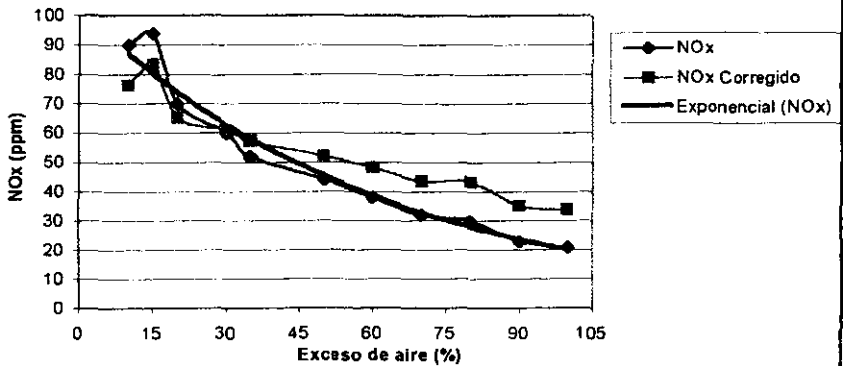


Tabla IV.2 Concentraciones pronosticadas al equilibrio ($Y_i \times 10^6$) en función de la temperatura para distintas relaciones de O_2-N_2

T(K)	Constantes de equilibrio		$Y_i \times 10^6$ a EA estequiométrico				$Y_i \times 10^6$ a EA 10%			
	K_{C1}	K_{C2}	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂
1000	8.549×10^{-5}	1.1×10^{-1}	0.018	4.63×10^{-2}	0.055	0.947	9.583	0.1391	4.175×10^{-3}	1.149×10^{-4}
1500	3.225×10^{-3}	1.1×10^{-2}	19.28	0.0015	68.1	51.1	359.6	0.5196	3.36	2.525
1800	1.081×10^{-2}	4.12×10^{-3}	213.4	0.0205	859.5	443.5	1194.9	0.6406	142.5	73.1
1900	1.487×10^{-2}	3.8×10^{-3}	401.4	0.0487	1657.5	784.6	1639.9	0.8096	379.0	177.6
2000	1.981×10^{-2}	3.5×10^{-3}	707.6	0.1047	2972.3	1312.4	2189.7	0.9983	905.3	393.1
2200	3.251×10^{-2}	2.37×10^{-3}	1850.9	0.2969	7750.4	3227.2	3709.5	1.1864	3727.2	1501.3
2300	4.034×10^{-2}	2.25×10^{-3}	2820.5	0.5274	11898.8	4736.1	4786.7	1.5106	6840.2	2609.2
2400	4.912×10^{-2}	2.04×10^{-3}	4087.3	0.861	16942.7	6800.2	6137.2	1.93	11113.2	4245.4
2500	5.887×10^{-2}	2×10^{-3}	5705.3	1.3344	23014.9	9503.6	7821.6	2.4929	16651.9	6513.6

Tabla IV.2.A Concentraciones pronosticadas al equilibrio ($Y_i \times 10^6$) en función de la temperatura para distintas relaciones de O_2-N_2

T(K)	Constantes de equilibrio		$Y_i \times 10^6$ a EA 15%				$Y_i \times 10^6$ a EA 20%			
	K_{C3}	K_{C4}	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂
1000	6.23×10^{-11}	8.709×10^{-11}	11.52	0.2008	3.34×10^{-5}	9.19×10^{-5}	13.07	0.2579	2.38×10^{-5}	7.81×10^{-5}
1500	5.07×10^{-6}	1.903×10^{-6}	432.7	0.751	2.691	2.01	491.1	0.9655	2.28	1.71
1800	2.13×10^{-4}	5.463×10^{-5}	1438.8	0.9271	113.8	58.4	1633.8	1.1934	96.6	49.5
1900	5.67×10^{-4}	1.325×10^{-4}	1972.4	1.1691	303.3	142.0	2239.0	1.5039	257.5	120.5
2000	1.36×10^{-3}	2.94×10^{-4}	2642.8	1.4319	727.8	316.6	2975.8	1.8374	619.0	268.2
2200	6.03×10^{-3}	1.173×10^{-3}	4364.1	1.6389	3068.7	1229.7	4097.2	2.0686	2640.4	1054.7
2300	1.20×10^{-2}	2.142×10^{-3}	5534.6	2.0155	5756.5	2177.1	6169.4	2.4999	5012.9	1885.1
2400	2.18×10^{-2}	3.724×10^{-3}	6960.5	2.4772	9582.3	3616.2	7674.9	3.0061	8469.1	3168.7
2500	3.78×10^{-2}	6.207×10^{-3}	8702.3	3.0788	14705.9	5663.4	9481.3	3.6473	13209.2	5028.3

donde:

$$K_{C1} = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}^2 \times P_{O_2}^2}$$

$$K_{C2} = \frac{P_{NO_2}}{P_{NO}^2 \times P_{O_2}^2}$$

$$K_{C3} = \frac{P_{CO} \times P_{O_2}^2}{P_{CO_2}}$$

$$K_{C4} = \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^2}{P_{H_2O}}$$

Tabla IV.2.B Concentraciones pronosticadas al equilibrio ($Y_i \times 10^6$) en función de la temperatura para distintas relaciones de O_2-N_2

T(K)	Constantes de equilibrio		$Y_i \times 10^6$ a EA 30%				$Y_i \times 10^6$ a EA 40%			
	K_{C1}	K_{C2}	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂
1000	8.549×10^{-5}	1.1×10^{-1}	15.47	0.3605	2.23×10^{-3}	6.14×10^{-5}	17.31	0.4499	1.86×10^{-3}	5.14×10^{-5}
1500	3.225×10^{-3}	1.1×10^{-2}	581.8	1.3509	1.79	1.34	651.1	1.6871	1.50	1.12
1800	1.081×10^{-2}	4.12×10^{-3}	1937	1.6725	75.9	38.9	2168.7	2.091	63.4	32.5
1900	1.487×10^{-2}	3.8×10^{-3}	2654.4	2.1074	202.5	94.7	2972.0	2.6351	169.3	79.2
2000	1.981×10^{-2}	3.5×10^{-3}	3524.9	2.5703	487.5	211.0	3945.7	3.2124	407.9	176.4
2200	3.251×10^{-2}	2.37×10^{-3}	5772.9	2.8542	2102.0	836.4	6444.7	3.548	1767.8	701.8
2300	4.034×10^{-2}	2.25×10^{-3}	7198.7	3.3931	4040.9	1508.7	8007.7	4.1875	3420.0	1271.3
2400	4.912×10^{-2}	2.04×10^{-3}	8856.6	3.99	6942.2	2568.2	9646.8	4.872	6175.2	2275.4
2500	5.887×10^{-2}	2×10^{-3}	10795.2	4.7119	11046.8	4137.9	11862.3	5.6732	9546.1	3537.9

Tabla IV.2.C Concentraciones pronosticadas al equilibrio ($Y_i \times 10^6$) en función de la temperatura para distintas relaciones de O_2-N_2

T(K)	Constantes de equilibrio		$Y_i \times 10^6$ a EA 50%				$Y_i \times 10^6$ a EA 60%			
	K_{C3}	K_{C4}	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂	ppmNO	ppmNO ₂	ppmCO	ppmH ₂
1000	6.23×10^{-11}	8.709×10^{-11}	18.78	0.5285	1.61×10^{-5}	4.45×10^{-5}	20.09	0.5983	1.43×10^{-3}	3.94×10^{-5}
1500	5.07×10^{-6}	1.903×10^{-6}	706.6	1.9829	1.301	0.9763	752.1	2.2451	1.15	0.8645
1800	2.13×10^{-4}	5.463×10^{-5}	2354.5	2.4595	54.96	28.18	2508.8	2.7864	48.66	24.95
1900	5.67×10^{-4}	1.325×10^{-4}	3227.1	3.1	146.5	68.77	3438.7	3.5126	129.7	60.71
2000	1.36×10^{-3}	2.94×10^{-4}	4284.0	3.7788	353.2	152.7	4564.8	4.2816	312.8	135.2
2200	6.03×10^{-3}	1.173×10^{-3}	6986.9	4.1626	1535.3	608.5	7440.8	4.7097	1362.1	539.3
2300	1.20×10^{-2}	2.142×10^{-3}	8666.4	4.894	2981.6	1105.1	9217.4	5.5247	2651.8	980.7
2400	2.18×10^{-2}	3.724×10^{-3}	10575.0	5.6603	5198.4	1899.9	11227.0	6.3666	4641.3	1690.0
2500	3.78×10^{-2}	6.207×10^{-3}	12748.8	6.5368	8433.9	3102.1	13449.01	7.3133	7571.0	2768.9

donde:

$$K_{C1} = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}^2 \times P_{O_2}^2}$$

$$K_{C2} = \frac{P_{NO_2}}{P_{NO}^2 \times P_{O_2}^2}$$

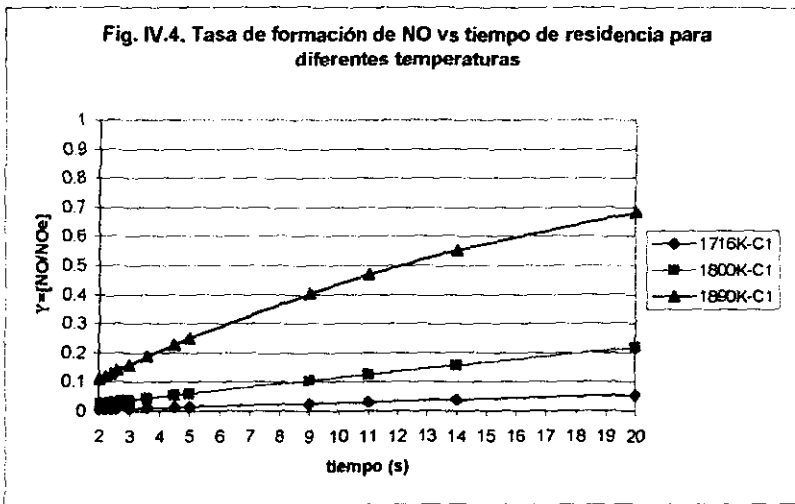
$$K_{C3} = \frac{P_{CO} \times P_{O_2}^2}{P_{CO_2}}$$

$$K_{C4} = \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^2}{P_{H_2O}}$$

En un proceso de combustión no se alcanza el equilibrio ya que el gas no permanece el tiempo suficiente en la cámara de combustión por lo que las concentraciones de NOx resultan ser mucho menores. Las cantidades de NOx que se forman en los sistemas de combustión no quedan explicadas adecuadamente sólo mediante un análisis termodinámico, la cinética ha ayudado a elucidar la estructura del sistema de reacción química. Uno de los formatos posibles de la ecuación de tasa para la formación del NO en los procesos de combustión es (Kenneth, 1986).

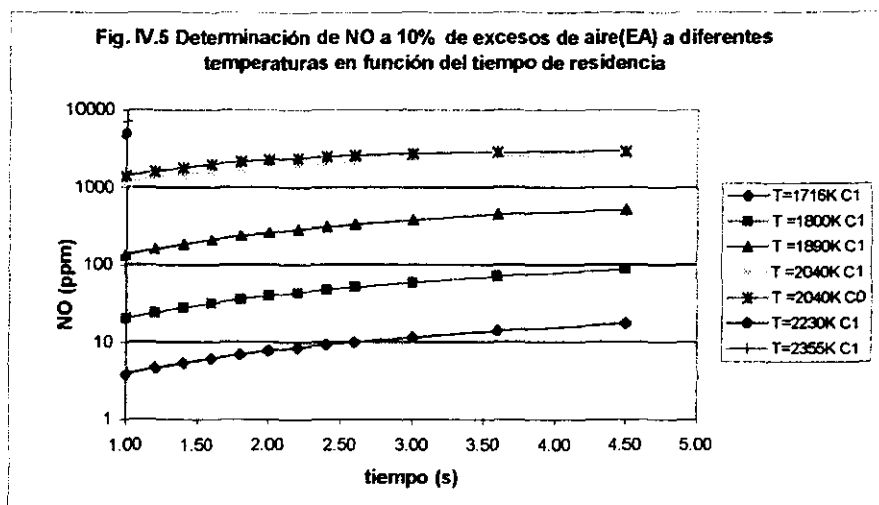
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{2K_4[\text{O}][\text{N}_2] \{1 - ([\text{NO}]^2 / K_{p,\text{NO}} [\text{N}_2][\text{O}_2])\}}{1 + (K_4[\text{NO}]K_5[\text{O}_2])} \quad (4-1)$$

La determinación del NO formado en cualquier tiempo t se encuentra por la integración de la ecuación 4-1 (Anexo C). Para temperaturas del orden de más de 2000K se puede formar una cantidad apreciable de NO en menos de 0.1 segundos. A temperaturas menores se formarán una cantidad pequeña de NO después de un intervalo de 1 segundo (Fig IV.4). La pendiente de cada línea representa la tasa de formación de dicha condición.



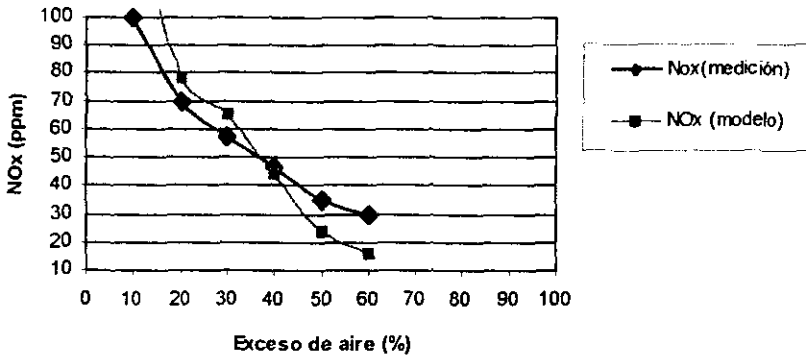
A) utilizar los datos de equilibrio termodinámico obtenidos con los datos cinético es posible construir gráficas para estimar el tiempo requerido para alcanzar varios niveles de concentración de NO a diferentes temperaturas (Anexo C), por ejemplo se construye la Figura IV.5 a 10% de exceso de aire. Es obvio el drástico efecto de la temperatura en el tiempo necesario para alcanzar el nivel de NO dado. Una disminución de 2,230K a 1890K permite un aumento de 250 veces en el tiempo

antes que se exceda el límite de 100 ppm. Al comparar los resultados obtenidos se aprecia que existe similitud en el comportamiento y a altos excesos de aire los valores son relativamente aproximados. Se tienen algunas discrepancias con los valores medidos a excesos de aire menores a 15%, debido principalmente a la fuerte dependencia de la tasa de formación de NOx con la temperatura.



Dado que a altas temperaturas se tiene disociación de las especies químicas, no se alcanza la temperatura de flama adiabática calculada, por lo que la concentración al equilibrio y la tasa de reacción de NO son significativamente menores y, por ende, la concentración final de NO. Por ejemplo, para una relación estequiométrica de CH₄ y aire, la temperatura adiabática sin disociación es de 2333 K mientras que si se incluye la disociación de especies químicas será de 2240K. Esto puede corregir las estimaciones, sobre todo a relaciones de aire menores a 15%, dada la dependencia con la temperatura a relaciones mayores las constantes de equilibrio resultan ser mucho menores con lo que la disociación deja de desempeñar un papel importante. Además, debe tenerse en cuenta la fracción de mezclado y la consideración de concentración del oxígeno atómico que puede ser varios órdenes de magnitud diferente que los valores de equilibrio, de acuerdo con Wark y Warner (1990); Rao (1991) y Kenneth (1986). Teniendo en cuenta lo anterior se grafican los resultados del estudio vs los valores obtenidos al resolver el modelo de Zeldovich y utilizando los datos termodinámicos (Fig. IV.6). Puede observarse que el modelo predice valores superiores del orden de 30% a los medidos directamente a 10% de exceso de aire. Se obtienen valores adecuados a 20-50% de exceso de aire y bajos valores a más de 50% de exceso de aire. Por lo tanto debe decirse que la solución del modelo puede ser una herramienta adecuada de predicción de las concentraciones de NOx en fuentes fijas de combustión a utilizarse sobretodo cuando no se tienen condiciones para la medición directa de la fuente.

Fig. IV.6 Comparación de las emisiones obtenidas por medición vs las obtenidas por la solución del modelo



Dentro del estudio se planteó la posibilidad de disminuir el exceso de aire gradualmente y observar el comportamiento de las emisiones de oxígeno y de óxidos de nitrógeno (anexo B), con la finalidad de encontrar un punto óptimo para cada equipo. Los valores obtenidos para cada equipo se muestran en las dos últimas columnas de las tabla IV.3 a IV.7. De estos valores se demostró estadísticamente que sólo se tienen pequeñas diferencias en el comportamiento de los equipos, que las emisiones de óxidos de nitrógeno siguen un modelo aproximadamente exponencial o potencial, lo que confirma que, en este caso, para la formación de NOx el parámetro más importante es la temperatura y que la formación térmica sigue un comportamiento aproximadamente exponencial dadas las constantes de equilibrio.

Por lo tanto con base en los resultados obtenidos en el estudio y a lo informado en la literatura (condiciones termodinámicas y cinéticas), puede decirse que es posible controlar la generación de emisiones de NOx balanceando adecuadamente las relaciones aire-combustible con la finalidad de mantener temperaturas de flama adiabáticas bajas teniendo el cuidado de no aumentar las emisiones de CO dado que se trata de otro contaminante y además se disminuye la eficiencia térmica de los equipos. Esta situación tiene un más relevante papel en el caso de combustibles gaseosos en donde la formación de NOx es principalmente térmica.

Para los valores de monóxido de carbono se observa que los equipos en general cumplen con los límites de la normatividad para el Estado de California (400 ppm como límite para el CO) y sobrepasan los valores previstos en la normatividad alemana (100 mg CO/m³) para CO (Tablas IV.3 IV.7).

Esto se debe a los elevados excesos de aire (mezclas pobres). En el caso de altas concentraciones de monóxido de carbono a altos exceso de aire como en el caso de los equipos Fulton y Eclipse (Tablas IV.5 y IV.6), éstas pueden deberse a una mezcla defectuosa del combustible y el aire en la zona de reacción de manera que las regiones de dicha zona se comportan como ricas en combustible, a pesar de que la mezcla global sea pobre.

Por lo tanto, los efectos del cociente de combustible a aire y el grado de mezcla pueden llevar a una formación significativa de CO en la parte caliente de la zona de combustión, por lo que en este caso debe procederse a una carburación adecuada de los equipos de combustión siguiendo las recomendaciones en la literatura, manuales de operación y la normatividad internacional.

En cuanto a emisiones de óxidos de azufre (SOx), se partió de la base de que generalmente el gas natural es un combustible prácticamente libre de azufre; por lo tanto, no se tiene generación de SOx. Sin embargo, dado que es una práctica común adicionar pequeñas cantidades de mercaptano al gas con fines de detección es probable encontrar cantidades vestigiales de SOx como producto de la combustión del gas, en el orden de 9.6 kg/10⁶ m³ de combustible quemado (Kean, 1987; Wayne y Arijit, 1992). Por lo tanto, tomando en cuenta este factor de emisión se generarían en la combustión de 200 m³ de gas natural (máxima capacidad de los equipos evaluados), una cantidad muy pequeña de 0.001 kg. Como comparación para estas mismas condiciones se generan 0.32 kg de NOx; es decir, el porcentaje de SOx con respecto al NOx que se genera es de tan solo 0.6%. Al llevarse a la práctica medidas de ajuste para los diferentes equipos se observó lo siguiente:

Como ya se mencionó, se planteó ajustar los equipos disminuyendo el exceso de aire gradualmente y observando el comportamiento de las emisiones de NOx y CO. Se realizaron ajustes al equipo Fulton, con la finalidad de aprovechar al máximo el combustible empleado (gas natural) buscando, además, generar el mínimo posible de emisiones de NOx y CO. Sin embargo, se presentaron algunos inconvenientes al intentar disminuir el exceso de aire, ya que se incrementan considerablemente las emisiones de monóxido de carbono. Los resultados más adecuados que se lograron fueron los que a continuación se mencionan.

El menor valor posible de exceso de aire es de 50%, al que las emisiones contaminantes a la atmósfera son aceptables, con concentraciones de monóxido de carbono menores a 400 ppm y de óxidos de nitrógeno de aproximadamente 45 ppm (Tabla IV.3). Si se comparan los valores obtenidos con reglamentaciones como las del Estado de California, EEUUA, los valores de NOx estarían un poco altos pero la

disminución del exceso de aire al valor ajustado traería ahorros de combustible del orden del 4%. En el equipo Eclipse se lograron ajustes de exceso de aire hasta aproximadamente 40%, con un mínimo nivel de emisiones (se procedió de manera análoga al equipo Fulton). Se tendrán ahorros del orden de 6%, al pasar del 135% de exceso de aire con que se trabajaba antes de los ajustes a 40% de exceso de aire al ajustar (Tabla IV.6)

Los equipos Konus y caldera se ajustaron aproximadamente a 25% de exceso de aire ya que estos equipos operan satisfactoriamente a valores de exceso de aire adecuados (20-30%) sin que se tenga considerables emisiones de CO (Tablas IV.5 y IV.6), por lo que se observa que es posible que con un quemador como el de estos equipos se obtengan emisiones contaminantes no considerables y eficiencias térmicas altas.

En todos los casos, al ajuste final se adicionó de 0.5 a 2% del mínimo nivel de O₂ encontrado, como margen por las variaciones de carga, condiciones atmosféricas y no repetibilidad en los controles automáticos. Debido a que los ajustes de control de la velocidad de quemado pueden afectar las condiciones de operación, no es posible establecer el óptimo del nivel de oxígeno a todas las velocidades. En este caso, se colocan los controles del quemador de manera tal que se tenga una mejor actividad en el intervalo de estas velocidades. Si una velocidad predomina puede realizarse el ajuste de condiciones óptimas a esta velocidad.

Tabla IV.3. Emisiones medidas en el equipo Fulton

Capacidad: 4219.5 MJ/h

Parámetro	7	6.2	7.1	6.8
CO ₂ (% volumen)	7	6.2	7.1	6.8
O ₂ (% volumen)	8.4	9.8	8.2	8.7
Exceso de aire (%)	80.78	91.82	46.82	51.60
Desviación estándar (σ)	1.4676	1.6780	1.6831	1.4321
Intervalo de confianza (95%)	79.69-81.87	90.58-93.06	45.57-48.07	50.54-52.66
Eficiencia térmica (%)	82.82	81.860	85.78	85.41
ppm NOx *	30.67	23.67	66.7859	58.99
***Desviación estándar (σ)	1.5055	2.3380	1.5723	1.3822
Intervalo de confianza (95%)	29.55-31.79	21.94-25.4	65.62-67.94	57.97-60.01
Concentración NOx (mg/m ³)	57.58	44.44	125.38	110.75
Emisión de NOx (kg/h)	0.1490	0.1150	0.3245	0.2866
ppm CO **	250	260	350	300
Concentración de CO (mg/m ³)	285.71	297.14	380	342.8
Emisión de CO (kg/h)	0.8238	0.8567	1.1534	0.9884

*Norma EPA-USA. 30 ppm NOx. 400 ppm CO

**Norma Decreto 130.. RFA. 100 mg CO/m³

Tabla IV.4. Emisiones medidas en el equipo Konus

Capacidad: 527.436 MJ/h

CO ₂ (% volumen)	4.9	3.9	6.2	4.6
O ₂ (% volumen)	12.2	13.9	9.8	12.7
Exceso de aire (%)	88.28	94.78	24.82	30.63
***Desviación estándar (σ)	1.2198	1.5733	1.4517	1.8130
Intervalo de confianza (95%)	87.38-89.18	93.61-95.95	23.74-25.90	29.29-31.97
Eficiencia térmica	83.79	83.28	88.81	88.35
ppm NOx *	27.25	24.08	59.87	53.17
***Desviación estándar (σ)	1.33322	1.3570	1.2917	1.4187
Intervalo de confianza (95%)	26.26-28.24	23.07-25.09	58.91-60.83	52.12-54.22
Concentración NOx (mg/m ³)	51.16	45.21	112.40	99.82
Emisión de NOx (kg/h)	0.0337	0.0297	0.0740	0.0657
ppm CO **	45	33	200	232
Concentración de CO (mg/m ³)	51.42	37.71	228.57	265.14
Emisión de CO (kg/h)	0.0338	0.0248	0.1505	0.1746

*Norma EPA-USA, 30 ppm NOx, 400 ppm CO

**Norma Decreto 13o., RFA, 100 mg CO/m³

Tabla IV.5. Emisiones medidas en la caldera

Capacidad: 2824 MJ/h

CO ₂ (% volumen)	6.5	6.3	9.7	7.4
O ₂ (% volumen)	9.3	9.7	3.5	7.8
Exceso de aire (%)	70.14	78.57	24.91	32.57
***Desviación estándar (σ)	1.3138	1.6183	1.2934	1.6215
Intervalo de confianza (95%)	69.17-71.11	77.37-79.77	23.95-25.87	34.37-36.77
Eficiencia térmica	85.90	85.26	89.31	88.74
ppm NOx *	35.83	33.50	60.51	53.7
***Desviación estándar (σ)	1.7224	1.2820	1.3101	1.5318
Intervalo de confianza (95%)	34.55-37.11	32.55-34.45	59.54-61.48	52.57-54.83
Concentración NOx (mg/m ³)	67.27	62.89	113.61	100.82
Emisión de NOx (kg/h)	0.1741	0.1627	0.2940	0.2609
ppm CO **	40	40	100	95
Concentración de CO (mg/m ³)	45.71	45.71	114.28	108.57
Emisión de CO (kg/h)	0.1347	0.13477	0.3369	0.3201

*Norma EPA-USA, 30 ppm NOx, 400 ppm CO

**Norma Decreto 13o., RFA, 100 mg CO/m³

Tabla IV.6. Emisiones medidas en el equipo Eclipse

Capacidad: 2637.18 MJ/h

Parámetro	13.03.2013	13.04.2013	13.05.2013	13.06.2013
CO ₂ (% volumen)	4.5	3.2	5.5	2.7
O ₂ (% volumen)	12.9	15.3	11.1	16.1
Exceso de aire (%)	121.55	135.71	41.22	46.71
***Desviación estándar (σ)	1.7047	2.4299	1.3321	1.5470
Intervalo de confianza (95%)	120.3-122.8	133.9-137.5	40.23-42.41	45.56-47.86
Eficiencia térmica	79.88	78.68	88.60	86.25
ppm NOx *	14.81	13.16	51.29	47.19
***Desviación estándar (σ)	1.3272	1.1690	1.5718	1.6671
Intervalo de confianza (95%)	13.83-15.79	12.29-14.03	50.13-52.45	45.96-48.42
Concentración NOx (mg/m ³)	27.80	24.70	96.29	88.60
Emisión de NOx (kg/h)	0.01971	0.0175	0.06828	0.0628
ppm CO **	114	95	350	321
Concentración de CO (mg/m ³)	130.28	108.57	400	366.85
Emisión de CO (kg/h)	0.09239	0.07699	0.2836	0.26014

*Norma EPA-USA, 30 ppm NOx, 400 ppm CO

**Norma Decreto 13o., RFA, 100 mg CO/m³

Tabla IV.7. Emisiones medidas en el reactor piloto

Capacidad: 527.4 MJ/h

Parámetro	13.03.2013	13.04.2013	13.05.2013	13.06.2013
CO ₂ (% volumen)	4.8	4.8		
O ₂ (% volumen)	12.4	12.8		
Exceso de aire (%)	128.94	140.57	25.42	29.87
***Desviación estándar (σ)	1.4367	1.678	1.2133	1.3123
Intervalo de confianza (95%)	127.9-130	139.3-141.8	24.52-26.32	28.9-30.84
Eficiencia térmica	82.78	81.97	90.04	89.72
ppm NOx *	12.91	10.12	60.18	52.17
***Desviación estándar (σ)	1.3230	1.3214	1.4765	2.1023
Intervalo de confianza (95%)	11.93-13.89	9.14-11.10	59.09-61.27	50.61-53.73
Concentración NOx (mg/m ³)	24.23	19.00	112.99	97.95
Emisión de NOx (kg/h)	0.0157	0.0123	0.07321	0.06347
ppm CO **	97	86	325	310
Concentración de CO (mg/m ³)	110.85	98.28	371.4	354.28
Emisión de CO (kg/h)	0.07302	0.0647	0.2446	0.2333

*Norma EPA-USA, 30 ppm NOx, 400 ppm CO

**Norma Decreto 13o., RFA, 100 mg CO/m³

Una vez ajustados los equipos, presentan factores de emisión para óxidos de nitrógeno muy por debajo para equipos de categorías inmediatas superiores en la normatividad mexicana y exceden ligeramente los límites de emisiones delineados en normatividades más rigurosas como las del Estado de California (Tabla IV.8). Los valores de emisiones de NOx obtenidos son, en general, similares a los factores de emisión obtenidos por la EPA (EPA, 1993) y por otros autores (Muhlbaier, 1981, Barret et al., 1983) (Tabla IV.9). Para monóxido de carbono los valores son menores a los límites del Estado de California y superiores a la Norma Decreto 13o. de la RFA. Los valores de emisión de contaminantes de los equipos resultan, en general, bajos. Esto, aunado a las pequeñas capacidades de los equipos y a la utilización de gas natural, que es el combustible más "limpio" con que actualmente puede contarse (Wayne y Arijit, 1992), dan la pauta para ver el lado positivo del uso del biogás rico en metano como combustible en equipos pequeños de combustión.

Tabla IV.7 Factores de emisión de óxidos de nitrógeno para este estudio

Equipo	Factor de emisión (lb/10 ⁶ Btu)	Factor de emisión (kg/kJ)
Caldera	0.0238694	0.0214825
Eclipse	0.0201009	0.0180908
Fulton	0.0507773	0.044253
Konus	0.0217833	0.0251346
Reactor piloto	0.0217100	0.0197363

Tabla IV.8 Emisión de 20 calentadores operados a 80% de carga y 10% CO₂ en el gas de chimenea (Barret et al., 1983)

Factor de emisión	Monóxido de carbono	Óxidos de nitrógeno	CO ₂
Emission promedio	0.01636 lb/10 ⁶ Btu 0.00703 kg/kJ	0.10388 lb/10 ⁶ Btu 0.04466 kg/kJ	68
Factor de emisión sugerido	0.01960 lb/10 ⁶ Btu 0.00842 kg/kJ	0.0980 lb/10 ⁶ Btu 0.0421 kg/kJ	65

También se calculó, de acuerdo a la NOM-085 la capacidad térmica real de operación de los equipos de combustión (capacidad nominal), encontrándose que todos están muy por debajo de la capacidad para la cual fueron diseñados sobre todo en ciertas etapas del proceso (Tabla IV.9). La capacidad nominal de los equipos fue calculada por el método que recomienda la norma oficial mexicana NOM-085-ECOL-1994:

$$H_N = H_C \cdot V \quad (4-2)$$

H_N: Capacidad térmica del equipo de combustión (MJ/h)

H_C: Poder calorífico del combustible empleado (MJ/kg)

V: Consumo de combustible (kg/h)

Tabla IV.9 Capacidades nominales de los equipos de combustión

Equipo	Poder calorífico del combustible (MJ/kg)	Consumo de combustible (kg/h)
Caldera	2824.00	406.6816
Eclipse	2637.18	624
Fulton	4219.50	1560
Konus	527.43	213
Reactor piloto	527.43	156

De dichos valores se observa que es necesario optimar la operación de estos equipos realizando balances de energía a las condiciones de procesamiento más críticas: altas temperaturas, velocidades de proceso, tipo de carga y frecuencia de producción, cuidando siempre de mantener la calidad de los productos.

Al realizar dichos balances puede observarse (Anexo C) que la cantidad máxima de energía requerida por hora (valor crítico horario, Tabla IV.10) corresponde al procesamiento de un fluido A (1265.84 MJ/h, 1.2 MBTU). Se tiene entonces que la mayor demanda de energía se daría en el proceso simultáneo de dos fluidos de este tipo en los reactores II y III (2531.69 MJ/h, 2.4 MBTU). Dado que los equipos de calentamiento Fulton y Eclipse tienen una capacidad de diseño de 4219.48 MJ/h y 5274.35 MJ/h, respectivamente (4 MBTU/h y 5 MBTU/h), es entonces posible un esquema en el que un solo calentador proporcione los requerimientos energéticos para el procesamiento combinado, independientemente del fluido de proceso.

Tabla IV.10. Consumos máximos de energía horarios en el calentamiento de los fluidos procesados

Equipo	Nombre del fluido	Consumo de energía (MJ/h)	Consumo de energía (MBTU/h)
Fulton	A1/RC16026	0.9192	969.6383
Fulton	A2/ RC16012	1.2376	1305.5095
Fulton	B1/ RC3601	0.6387	673.7467
Fulton	B2/ RC3646	0.5205	549.0608
Eclipse	C1/ RC3554	0.4751	501.1696
Eclipse	C2/ RC10048	0.3119	329.0145

Dada la cercanía de los equipos, la interconexión física de éstos sería factible; sin embargo, al analizar el posible nuevo esquema de calentamiento y

considerar el amplio intervalo de condiciones de operación (variaciones de temperatura), se observa la posibilidad de que se presenten problemas en el sistema de alimentación de aceite térmico. Esto puede ocurrir dado que en algunas etapas de proceso, los "set points" estarían al valor más alto y se tendrían diferencias de temperaturas de casi 200°C, lo que podría ocasionar reacciones fuera de control. Por tanto, si se quisiera utilizar un esquema de un solo equipo de calentamiento, tendrían que modificarse los sistemas de control existentes para mantener condiciones de operación seguras.

Finalmente se calculó con base en los resultados de eficiencia obtenidos y propuestos, el ahorro de combustible y el aumento de carga que se tendría a tales condiciones (Tablas IV.11).

Tabla IV.11. Ahorros de combustible y aumentos de carga obtenidos al realizar el balance de las relaciones aire-combustible

Equipo	Relación	Ahorro de combustible		Relación
	Actual	Propuesta	%	Propuesta
Fulton	3.4531	3.5821	4.1564	4.3367
Caldera	3.1992	3.3040	4.5334	4.7487
Eclipse	9.9030	10.9914	9.6215	8.7768
Konus	6.2278	6.6414	5.1634	5.4456
R. piloto	8.0638	8.7702	8.6379	9.4546

% Ahorro de combustible= % incremento en eficiencia/ nueva eficiencia

% Aumento en la carga= % aumento en la eficiencia/ eficiencia anterior

Si se considera que en la planta química se tiene un consumo total anual de combustible de 510,400 m³ y si se toman como base las horas de operación promedio observadas durante la operación de los equipos de calentamiento y los balances de energía del proceso se puede estimar la cantidad anual de combustible utilizada en cada equipo de calentamiento. Al multiplicar dicho valor por los porcentajes de ahorro de combustible calculados para cada equipo en particular, al aumentar la eficiencia de los equipos se tendría un ahorro global de aproximadamente 25,000 m³ de gas natural (5% del total consumido).

De los resultados presentados se plantea la posibilidad de modificar el quemador de los equipos Fulton y Eclipse que presentan problemas en el control de monóxido de carbono si se quisiera aumentar la eficiencia térmica o sustituirlos por equipos de tecnología reciente que hacen posible operar a bajos niveles de exceso de aire (altas eficiencias térmicas), sin generación considerable de emisiones contaminantes a la atmósfera.

Con este objetivo se realizaron consultas y cotizaciones en el mercado de equipos de combustión, de las cuales se concluyó que no resulta posible adaptar un nuevo quemador de bajas emisiones a los equipos de calentamiento actuales, dado que esto implicaría demasiados cambios en el diseño de éstos, además de que estos equipos prácticamente ya han dado su vida útil.

Por lo tanto, se analizó la conveniencia de sustituir los equipos de calentamiento, tanto por un equipo estándar como por uno de bajas emisiones a la atmósfera (con un costo de 25% más al estándar) y calcular el tiempo de recuperación económica por ahorro de energía (Anexo E). Debe decirse que, de acuerdo a los balances de energía (Anexo C), se cotizó un equipo de menor tamaño, mucho más acorde con las necesidades energéticas reales de los procesos.

De los resultados obtenidos se observa la conveniencia de realizar cambios de equipos por aquéllos cuya tecnología que permita bajos niveles de emisiones contaminantes y altas eficiencias energéticas, ya que el período de recuperación económica en años resulta ser 20% menor y además se tiene un mejor control de las emisiones y del proceso.

De los datos termodinámicos y cinéticos se observa la fuerte influencia de la temperatura en la formación de NOx. Además, según lo presentado en el capítulo II de este estudio, la formación de NOx de combustibles gaseosos es fundamentalmente térmica, por lo que si las tendencias de control de la contaminación atmosférica de fuentes fijas apunta a la aplicación de límites de emisión para equipos de combustión con capacidades menores de 5250 MJ/h, el sistema de control preferente a implantarse sería, para el caso analizado, la recirculación de gases y de acuerdo a lo reportado en la literatura una recirculación de 15% de los gases de chimenea sería suficiente para lograr reducir las emisiones a valores adecuados manteniendo la estabilidad de la flama y no afectando significativamente la transferencia de calor.

Para el caso en que se incrementan considerablemente las emisiones de monóxido de carbono, se consideró evaluar un sistema de control en particular para este contaminante (lavado de gases por ejemplo) y considerar los ahorros de energía (combustible) que se lograrían como un beneficio económico si se mantuviesen los niveles de exceso de aire encontrados antes de los ajustes. Sin embargo, este contaminante no se presta para las técnicas de remoción para los gases de escape.

El método adecuado y práctico de reducir las emisiones de monóxido de carbono de fuentes estacionarias de combustión consiste en un diseño, instalación, operación y mantenimiento adecuado del equipo de combustión es, como ya se ha señalado, el control de su formación.

IV.2 Extrapolación a una planta de tratamiento de aguas residuales

Los resultados obtenidos previamente pueden ser aplicados a la problemática planteada de la utilización del biogás generado en la digestión de lodos producidos en la planta de la planta de tratamiento aerobio de aguas residuales municipales de lodos activados de la ciudad de Salamanca, Guanajuato, México.

En dicha planta, el agua residual a tratar pasa inicialmente por un desarenador, posteriormente a un aireador y enseguida a un reactor de lodos activados en donde los microorganismos se adhieren unos con otros para formar flocúlos que son lo suficientemente pesados para que al suspender la aireación y/o agitación sedimenten fácilmente en un sedimentador secundario. Para mantener una concentración constante en el reactor una parte de ellos se recircula. El efluente del reactor es tratado en un clorador. Los lodos generados actualmente son tratados en un estabilizador aerobio y mandados a una fosa (Fig. IV.7).

Dentro del marco de este estudio se plantea la posibilidad de sustituir el sistema de tratamiento de lodos, con un digestor o estabilizador (Fig. IV.8), el cual involucra de manera general tres pasos (Durán , 1994).

- a) Degradación de las moléculas de mayor tamaño a sustancias de menor peso molecular (hidrólisis)
- b) Degradación de tales sustancias a ácidos volátiles y
- c) Utilización de los ácidos volátiles como substrato para la producción de metano y CO_2 .

Los requerimientos de energía de un digestor consisten fundamentalmente en determinar la cantidad necesaria de energía para elevar la temperatura del lodo a la temperatura requerida en el tanque de digestión, la energía necesaria para compensar las pérdidas a través de las paredes, fondo y techo del digestor y las pérdidas que ocurren en el bombeo del lodo a través del intercambiador de calor y recirculación al tanque. En este sentido la idea de utilizar el biogás generado del tratamiento anaerobio se centra en el primer punto, en usar la energía generada por la combustión del biogás para precalentar la alimentación de lodos al reactor a fin de mantener una temperatura adecuada del reactor (35°C), utilizando un intercambiador de calor externo para satisfacer los requerimientos de energía (Metcalf y Eddy, 1992).

Para esta última posibilidad, se realiza a continuación un balance de energía al sistema de tratamiento de estabilización de lodos en un reactor de tipo anaerobio.

Fig. IV.7 Planta de tratamiento biológico de lodos activados de la Cd. de Salamanca

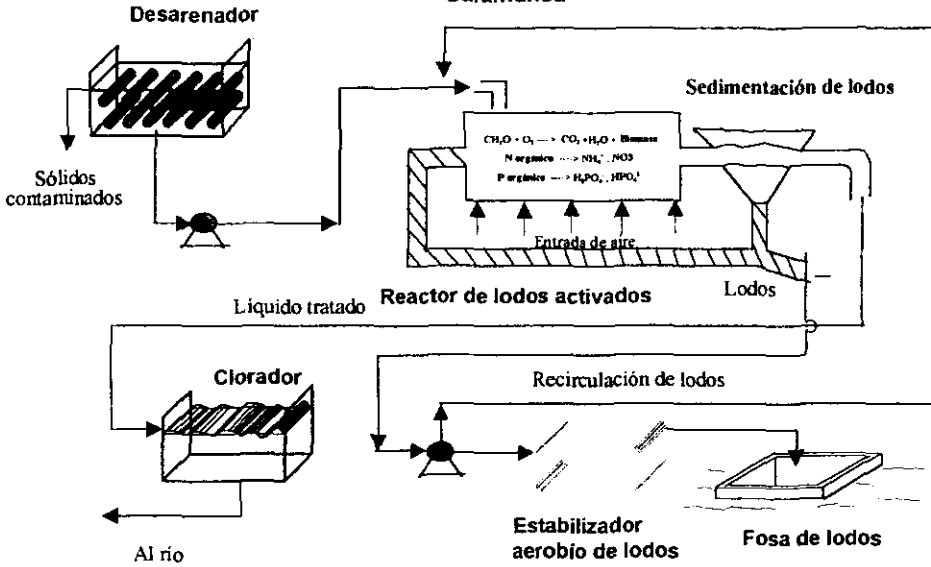
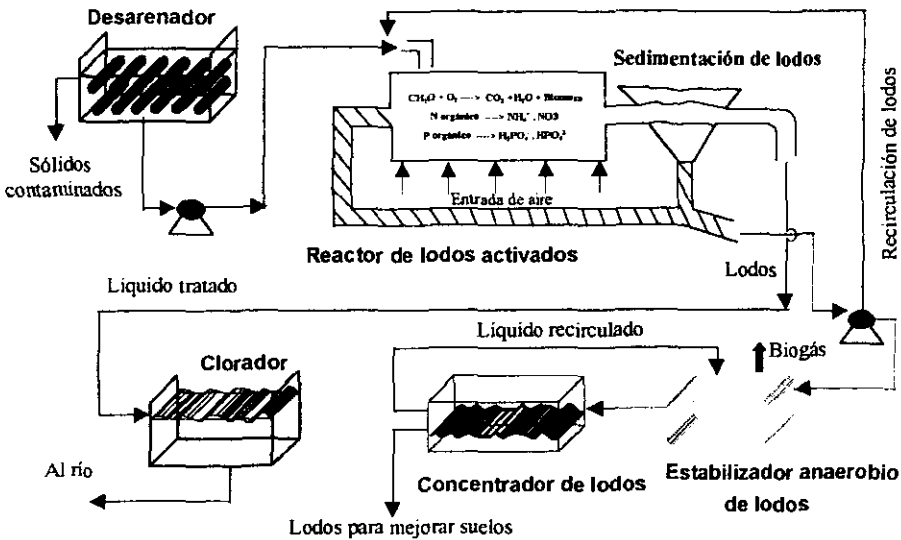
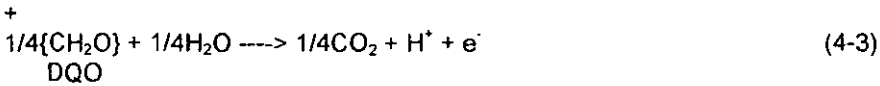
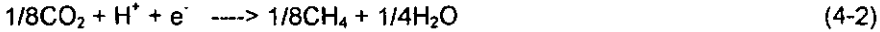


Fig. IV.8 Modificación propuesta para la Planta de tratamiento biológico de lodos activados de la Cd. de Salamanca



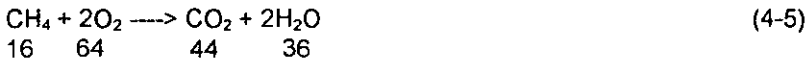
La forma sintetizada para ejemplificar las reacciones de degradación anaerobia de la materia orgánica biodegradable (DQO), por las bacterias metanogénicas es siguiente (Manahan, 1997).



Estas ecuaciones definen un proceso "redox" en el que los agentes oxidantes y reductores son sustancias orgánicas. De este esquema de reacciones se obtiene una reacción global de la forma siguiente:



La potencial producción de metano está directamente relacionada con la concentración de materia orgánica (medida como DQO) y la eficiencia de remoción de ésta en el sistema. La máxima producción teórica de metano (a condiciones estándar) es de 0.35 m³ CH₄/kg DQO., este valor no se alcanza en un proceso de tratamiento por razones como la toxicidad o a la naturaleza refractaria de algunas de las especies orgánicas involucradas. Parte de la desviación del valor teórico se debe a la conversión de algunas sustancias a compuestos que no son oxidados bajo las condiciones de una prueba de DQO. Debido a que toda la demanda química de oxígeno removida en un proceso anaerobio es convertida a metano, es necesario determinar la DQO equivalente de metano. Ésto se realiza calculando la cantidad de oxígeno requerido para oxidar completamente una mol de CH₄ a condiciones estándar de temperatura y presión. La reacción balanceada es la siguiente:



La DQO de metano es 64 g de O₂/16 g de CH₄ o 4.00 g/g. El completo metabolismo de 1.00 kg de DQO producirá 0.25 kg de CH₄. El número de moles de CH₄ producidas será de 250 g/16 g = 15.6 moles. El volumen de una mol de gas es de 22.4 L. El volumen total de gas producido a condiciones estándar de temperatura y presión es:

$$V = 22.4 \text{ L/mol} \times 15.6 \text{ moles} = 349 \text{ L} \cong 0.35 \text{ m}^3$$

El valor estequiométrico de la producción de biogás a cualquier condición de temperatura y presión puede obtenerse de la siguiente manera (Visser, 1995): De la ecuación 4-5 se observa que la equivalencia de metano y oxígeno es que se necesitan 2 moles de oxígeno (64 g) por mol de metano (16 g). Para calcular el volumen simplemente se sustituyen las moles necesarias en la ecuación de estado para gases ideales dado que se trabajan a bajas presiones cercanas a la presión

atmósferica. Sustituyendo a T como la temperatura de 35°C que es la de operación del reactor de digestión se tiene lo siguiente:

$$V = ((nRT)/P) \times 1000 = \{(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/molK})(308.15 \text{ K})\} / 101325 \text{ Pa} = 25.28 \text{ L}$$

por lo que se obtiene que 0.3950 L (25.28/64) de CH₄ equivalen a 1g de DQO de material degradado (0.3950 m³ CH₄/kg DQO). En la literatura se reportan datos de producción de biogás del orden de 0.37 a 0.5 m³ CH₄/kg de DQO removido con un contenido promedio de metano de 70% (Souza et al., 1992; Vlissidis y Zouboulis, 1993) a casi 90% (Moreno et al., 1993; Amaya, 1993; Boophaty, 1992).

Ahora bien, si se considera que para el presente estudio la DQO de los lodos alimentados al digestor es de 6 g/L y el flujo de 120 m³/día entonces la cantidad alimentada de materia orgánica sería de 720 kg/día. medidos como DQO. Con esta información y si se utiliza la relación estequiométrica a las condiciones de operación del digestor se calcula enseguida la producción de metano. La ecuación siguiente puede ser utilizada para determinar la cantidad de metano producido de la digestión de materia orgánica (Droste, 1997)

$$Q_m = Q(S_{T_o} - S_{T_e})M = QEMST_o \quad (4-6)$$

Con los datos del estudio se tiene:

Q_m = Es la cantidad de metano por unidad de tiempo

Q = Flujo del influente, 120 m³/día

S_{T_o} = DQO total del influente, 6 g/L

Ef = Factor de eficiencia de remoción de DQO (0 a 1), 0.85

S_{T_e} = DQO total del efluente, (1-Ef)(6)

M = Volumen de CH₄ producido por unidad de DQO removida, 0.3950 m³ CH₄/kg

sustituyendo en la ecuación 4-6 se tiene lo siguiente:

$$Q_m = (120 \text{ m}^3/\text{día}) (0.85) (0.3950 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}) (6 \text{ mg/L}) (1 \text{ kg}/10^6 \text{ mg}) (1000 \text{ L}/\text{m}^3) \\ = 241.74 \text{ m}^3/\text{día}$$

Se obtendría una producción de 241.74 m³/día de biogás compuesto de un 100% de metano si se considerara una eficiencia de 85% en la remoción de DQO. En un experimento a nivel de laboratorio para la estabilización de lodos provenientes de la planta de tratamiento en estudio ubicada en la cd. de Salamanca, utilizando 5 cámaras en cascada con un flujo de 3L/ día de lodo con una materia orgánica medida como DQO en el influente de 10,000 mg/L y con una remoción de aproximadamente 75% de DQO, se obtuvo un biogás con un porcentaje promedio de metano del 87.7% y una producción de biogás de 0.29 m³/kg de DQO removido (Cruz e Iriarte, 1998), con esta información el volumen de metano producido sería de 208.8 m³/día de biogás.

El metano producido de una digestión puede usualmente satisfacer los requerimientos de energía del residuo. El calentamiento del influente, cuando es requerido, es usualmente la principal entrada de energía en el sistema anaerobio. El procedimiento para estimar si el biogás generado puede aportar mediante su combustión la energía calorífica requerida por los lodos para que la metanización se realice a 35°C, consiste en calcular el calor que éste puede desarrollar. Para el caso de una remoción de 100% de DQO a condiciones de operación del digestor y considerando el poder calorífico del calor desarrollado se calcula como sigue:

$$\text{Poder calorífico (MJ/m}^3\text{)} \times \text{m}^3 \text{ de biogás/d} = 50 \times 241.74 = 12087 \text{ MJ/d}$$

Este valor sería entonces la capacidad nominal del equipo de combustión que debe utilizarse si la finalidad de utilizar el biogás es de calentamiento. El valor horario sería de 503.6 MJ por lo que podría utilizarse un equipo de 527.4 MJ/h (0.5 MBTU/h); un equipo de esta capacidad se encontraría en la primera categoría de la norma NOM-085-ECOL-1994 para equipos de combustión de fuentes fijas al igual que los equipos analizados en este estudio

Con la información anterior es posible ahora verificar si el sistema puede autoproporcionarse sus requerimientos energéticos y proponer la mejor utilización del biogás. Utilizando la capacidad calorífica de los lodos tratados en el sistema y los requerimientos de temperatura puede estimarse la cantidad de energía requerida y/o la cantidad de lodos que podrían ser calentados con el calor generado por la combustión del biogás considerando que la mayor parte de los requerimientos de energía son de calor sensible para mantener el reactor a una temperatura adecuada de 35°C. El calor cedido por la combustión del gas (12087 MJ) sería el absorbido por los lodos.

En el cálculo de la energía requerida para calentar el lodo a la temperatura del digestor, se supone que el calor específico de la mayoría de los lodos es esencialmente la misma que el agua. Con una densidad de los lodos de 1012 kg/m³ se obtendrían 192.49 m³ que podrían ser calentados. De manera preliminar, considerando que el volumen de lodos a tratar es de 120 m³ puede observarse que es posible que el biogás generado en el sistema de tratamiento pueda proporcionar prácticamente todo el requerimiento energético del calentamiento. Además la energía excedente puede ser utilizada para pasteurizar los lodos residuales o de purga los cuales serían del orden de 10-13% lo cual significaría un volumen de 15.6 m³. En resumen los requerimientos energéticos serían:

$$Q_{\text{calentamiento}} = \text{volumen} \cdot \delta \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (4-7)$$

$$Q_{\text{pasteurización}} = \text{volumen} \cdot \delta \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (4-8)$$

$$Q_{\text{calentamiento}} = (120)(1012)(4.186)(35-20)(1 \times 10^{-3}) = 7625.21 \text{ MJ}$$

$$Q_{\text{pasteurización}} = (15.6)(1012)(4.186)(80-35) 1 \times 10^{-3} = 2973.83 \text{ MJ}$$

La suma de requerimientos térmicos sería:

$$Q_{\text{calentamiento}} + Q_{\text{pasteurización}} = 10599.01 \text{ MJ}$$

Considerando que la combustión del biogás generará 12087 MJ, puede decirse que es posible satisfacer todo el requerimiento de energía del sistema. Así el esquema final de calentamiento sería el mostrada en la figura IV.9

Las pérdidas de calor a través de las paredes y fondo del digestor se calculan utilizando los coeficientes de transferencia de calor que pueden ser evaluados para el sistema en particular mediante la siguiente expresión:

$$q = UA\Delta T \quad (4-9)$$

q= Pérdidas de calor, (W)

A= Área de la sección transversal a la transferencia de calor, (m^2)

U= Coeficiente total de transferencia de calor, ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)

ΔT = Gradiente de temperatura a través de la superficie en cuestión ($^\circ\text{C}$)

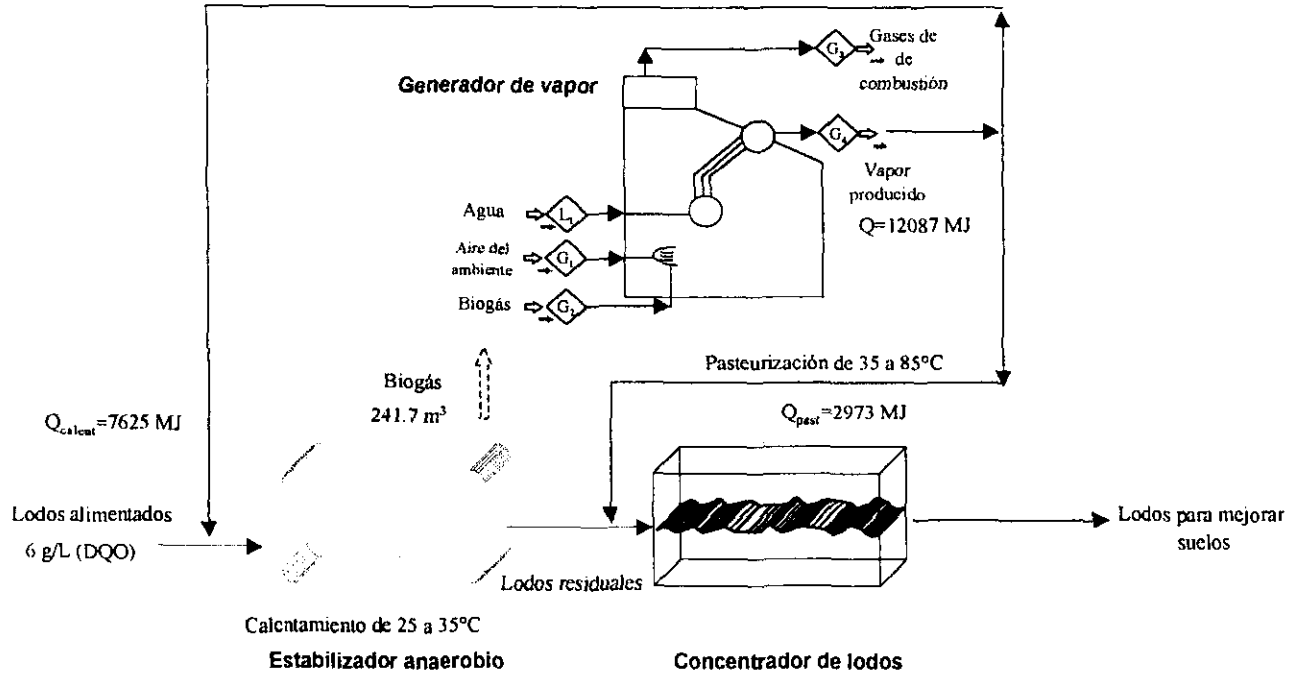
También es posible usar los reportados en la literatura para diferentes superficies incluyendo para la pared, fondo y alto del digestor.

Ha sido reportado en la literatura que en un sistema de digestión la producción de energía neta es positiva dado que generalmente el sistema produce más energía de la que consume. Sin embargo, en este caso el balance tendría que ser ajustado considerando el calor de reacción que se genera en el tratamiento de los lodos, la eficiencia real del sistema de combustión, las pérdidas en la transferencia de calor y, obviamente, obteniendo datos de producción de gas a escala piloto ya que los que se usaron en estos cálculos fueron de un reactor anaerobio de laboratorio de 15L (Meza, 1998; Cruz e Iriarte, 1998).

De los resultados obtenidos en el presente estudio monitorio de los equipos de combustión ya expuestos puede observarse que, para una adecuada utilización del biogás generado de la digestión de lodos en la que se utilice al máximo el contenido energético del mismo; y asimismo se minimice el impacto de contaminación atmosférica por emisiones gaseosas (NO_x y CO principalmente) que pudiera ocurrir, se hace necesario que la combustión de este biogás se lleve a cabo manteniendo relaciones adecuadas de aire-combustible.

De los valores obtenidos del estudio monitorio a los equipos de combustión se considera que la utilización del biogás como combustible no representa un impacto ambiental de contaminación atmosférica ya que la generación de contaminantes (NO_x , CO, etc), sería mínima dado el volumen de biogás generado que sería quemado y a que los combustibles gaseosos y, en especial los ricos en metano permiten una combustión adecuada (Innes y van Warmer, 1990).

Fig. IV.9 Esquema de calentamiento del sistema de tratamiento anaerobio de lodos



CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para plantear la utilización del biogás rico en metano obtenido de la estabilización de lodos en exceso de una planta de tratamiento de aguas se estudió un sistema real de combustión de metano.

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas de esta fase del proyecto:

- a) Cuando los equipos de combustión se encuentran operando a condiciones de excesos de aire muy considerables, parte de la energía producida durante la combustión se usa en calentar el aire que es inyectado. Tal situación acarrea grandes pérdidas de calor por los gases de chimenea además de la que se pierde por paros o funcionamiento a capacidades bajas. Esta situación ocurre frecuentemente ya que los operadores de calentadores y calderas industriales mantienen generalmente el exceso de aire más alto de lo necesario, de acuerdo a su experiencia empírica, para que la chimenea no expulse gases con humo negro u hollín (Huante, 1991; Innes y van Warmer, 1990)
- b) Las condiciones señaladas hacen que la eficiencia térmica sea relativamente baja (del orden de 80%) cuando es posible operar a valores del orden de 90% de eficiencia sin emisiones considerables de NOx y CO
- c) Dado que las capacidades de los equipos son pequeñas, cuando el combustible utilizado es gas natural, los factores de emisión de contaminantes resultan ser también relativamente bajos al compararse con diferentes normatividades. De la comparación de los datos medidos directamente en la fuente de combustión durante el estudio versus los obtenidos del modelo de Zeldovich, puede observarse que existen desviaciones del comportamiento de los valores medidos en especial a excesos de aire muy elevados y, se tienen adecuadas estimaciones en el intervalo de 20-50% de exceso de aire. Por lo tanto debe preferirse la medición directa de los datos y utilizar los datos proporcionados por el modelo como un acercamiento así como un importante medio de entender la cinética y termodinámica de formación para la implantación de medidas
- d) Es importante que los equipos de combustión se encuentren operando a capacidades reales cercanas a las de diseño y en su caso un análisis de las condiciones del proceso a fin de plantear mejoras o cambios (por ejemplo como en este estudio con la interconexión de equipos, una programación

adecuada, etc.), que den como resultado una mejor utilización de la energía y menores daños al ambiente

- e) De acuerdo con esto, es posible que el biogás generado en el sistema de tratamiento de digestión de lodos de la RIAMA, pueda proporcionar el requerimiento energético del mismo sistema sin contaminar por emisiones de monóxido de carbono u óxidos de nitrógeno
- f) De los valores obtenidos del estudio monitorio a los equipos de combustión y considerando la reglamentación ambiental existente, se considera que la utilización del biogás como combustible no representa un impacto ambiental de contaminación atmosférica ya que la generación de contaminantes (NOx, CO, etc) sería mínima dado el volumen de biogás generado que sería quemado, además de que los combustibles gaseosos y, en especial, los ricos en metano permiten una combustión adecuada

Resulta importante considerar un problema de contaminación en forma global y tomar en cuenta todos los posible impactos al agua, suelo y aire con la finalidad de no crear un nuevo problema al tratar de resolver otro. En el caso de esta planta de tratamiento de aguas residuales municipales, con base en los resultados de esta fase del proyecto, se recomienda lo siguiente:

- a) Una vez encontrado el mejor esquema de conversión de lodos biológicos a biogás, evaluar el contenido de metano y la productividad de biogás con respecto a DQO removida para afinar los balances de energía y materia necesarios para evaluar el poder calorífico del biogás generado
- b) Realizar experimentos conducentes al "enriquecimiento" en metano del biogás para mejorar sus características de combustión y garantizar la minimización de las emisiones de CO y NOx en el sistema de combustión seleccionado a partir de los balances de materia y los de costo-beneficio
- c) Hacer el estudio técnico-económico completo de la opción de digestión de lodos para entregar a PEMEX el paquete completo de ingeniería conceptual.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA (DEL TEXTO)

Allen, T. y Rosselet, K.S. (1997). **Pollution prevention for chemical process: Prevention of nitrogen oxides emissions from process heaters**. Ed. Wiley Interscience. Nueva York, EEUUA.

Amaya, R. (1993). *Diseño y operación de un sistema experimental para la obtención de gas metano a partir de desechos agrícolas*. **Biología para el aprovechamiento de los desperdicios orgánicos**. Ed. A.G.T. México, D.F. México.

Ambriz, C.J. y Romero, R.H. (1990). **CONADE**. Diplomado en administración y ahorro de energía. Pp. 8-11. México, D.F. México.

Anaya, A., Allende, T., Caltenco, J. y Escárcega, C.A. (1993). Implicaciones al diseño, operación y generación de contaminantes debidas a la utilización de gases residuales de bajo poder calorífico en calentadores de proceso y calderas. **En Memorias de la Convención Nacional del IMIQ**. Pp. 68-80. Villahermosa, Tabasco, México.

Andrews, R.L., Levine, D.G y Siegmund, C.W. (1968). Effect of flue recirculation on emissions. **Paper 68-21, 61st Annual Meet., Air Pollution Control** Pittsburgh, Pennsylvania, EEUUA.

Ashutosh, G. y Garg, A. (1994). *Specify better low-NOx burners for furnaces*. **Chem. Eng.**, **90**(1):46-47.

Barr, W.H. y James, D.E. (1972). Nitric oxide control- a program of significant accomplishments. Paper. 72-Wa/Pwr-13. **ASME Annual Winter Meeting**, Nueva York, EEUUA.

Barret, R., Engdahl, R.B. y Locklin, D.W. (1981). Space heating and steam generation. **Nitrogen Oxides Control Technology Factbook**. Pp. 425-465. Noyes Corp. Nueva Jersey, EEUUA.

Barret, R., Miller, S.E. y Locklin, D.W. (1983). Field investigation of emissions from combustion equipment for space heating. **EPA-R2-73-084a**. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, EEUUA.

Bazúa, E. (1988). **Cálculos energéticos en hornos, calderas y calentadores a fuego directo**. En material didáctico del Diplomado: Bases termodinámicas para el uso eficiente de energía. Pp. 15-20, 41-47. Facultad de Química, UNAM. México, D.F. México.

Bell, C. y Warren, W. (1983). **Experience with burner NOx reduction. Hydrocarbon Processing**, 62(9):145-147.

Billinge, B.H., Dillon, A.F. y Tidy, D. (1990). The disposal of solid combustion products from power stations. En The Proceedings of a symposium organized jointly by the inorganic chemical group and the environment group of the industrial division of the Royal Society of Chemistry. **Royal Society of Chemistry**. Ed. J. Dunderdale. Cambridge, Inglaterra.

Boopathy, R. (1992). Pelletization of biomass in a hybrid anaerobic baffled reactor (HABR) treating acidified wastewater. **Biores. Technol.**, 40:101-107.

Boss, H.G. (1990). **Sulphur dioxide and nitrogen oxides in industrial waste gases: Emission, legislation and abatement**. Euro-Courses. Chem. Environm. Sci., 3:205-221. Ispra, Italia.

Brooks, W. (1986). The reduction of NOx emissions from tangentially fired boilers. **VGB Conference Strasbourg**, sept. Estrasburgo, Francia.

Burghardt, M.D. (1984). **Engineering Thermodynamics with Applications**. Ed. Harper and Row Publishers. Nueva York, EEUUA.

Busey, E. (1986). **The economic analysis of industrial projects**. Prentice Hall. Washington, EEUUA.

Caretto, L.S., Sawyer, R. y Starkman, E. (1968). The formation of nitric oxides in combustion processes. University of California (Berkeley) **Report No. Ts-68-1**. 1968. Berkeley, EEUUA.

Cooke, M.D. y Pragnell, R.J. (1990). Control of emissions from stationary sources of fossil fuel combustion. En The proceedings of a symposium organized jointly by the inorganic chemicals group and the environment group of the industrial division of the Royal Society of Chemistry. **Royal Society of Chemistry**. Ed. J. Dunderdale. Cambridge, Inglaterra.

Cooper, R.W., Kamo, R., Marek, C.J. y Solbrig, C.W. (1964). Recirculation and fuel-air mixing as related to oil-burner design. Pub. 1723, **Amer. Petrol. Inst.** Washington, D.C. EEUUA.

Cruz, M.A. e Iriarte, R. (1998). Arranque y operación dinámica de un reactor anaerobio a escala de laboratorio: Pruebas usando lodos de una planta de tratamiento biológico de aguas residuales. **Tesis profesional**. UNAM, Facultad de Química. México, D.F. México.

Chang-Moo, B., Kushner, M. y Road, M. (1992). Gas-phase removal of NO from gas streams via dielectric barrier discharges. **Environm. Sci. Technol.**, **26**(4):777-781.

Darby, R.S. (1990). Renewables and Conservation. The proceedings of a symposium organized jointly by the inorganic chemicals group and the environment group of the industrial division of the Royal Society of Chemistry. Edit. J. Dunderdale. **Royal Society of Chemistry**. Cambridge, Inglaterra.

Droste, R. (1997). **Theory and practice of water and wastewater treatment**. Ed. J. Wiley Interscience. Nueva York, EEUUA.

Durán, M.C. (1994). Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso. Depto. de Alimentos y Biotecnología División de Ingeniería y Programa de Ing. Química Ambiental y Química Ambiental. **Facultad de Química, UNAM**. Cd. Universitaria, México, D.F. México.

Eastop, T.D. y Croft, O. (1990). **Energy efficiency for engineers and technologists**. Ed. Longman Sci. Techn. and John Wiley. Pp. 28-38. Nueva York, EEUUA

EPA, (1993). **Emission factor documentation for AP-42 section 1.4-Natural Gas Combustion**. Environmental Protection Agency U.S. Tech. Support Division, Office of Air Quality Planning Standards. Washington, D.C. EEUUA.

EPA (1997). Reporte especial: Develop environmental options for the energy system. **Environm. Sci. Technol.**, **31**(1):125A.

Espitia, A., Falcón, Y., Galindo, M.A. y Puerta, P. (1991). Control de contaminantes atmosféricos provenientes de calderas y generadores de vapor a través de la "optimización" de los procesos de combustión. **En Memorias de la Convención Nacional del IMIQ**. Pp.14-34. México, D.F. México.

Forman, A. (1993). **Combustion theory: The fundamental theory of chemically reacting flow systems**. Addison-Wesley Publishing Company. Redwood City CA, EEUUA.

Gauri, K.L. y Holdren, G. (1981). Pollutant effects on stone monuments. **Environm. Sci. Technol.**, **15**(4):386.

Huante, L. (1991). Soluciones a bajo costo para el incremento de la eficiencia en calentadores y calderas industriales. **En Memorias de la Convención Nacional del IMIQ**. Pp. 166-174. México, D.F. México.

Heck, R.M. y Farrauto, R.J. (1995). **Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology International**. Ed. Thomson Publishing. Nueva York, EEUUA.

Innes, R.Mc. y van Warmer, M.B. (1990). Cleaning up NOx emissions. **Chem. Eng.**, **90**(1):106-107.

Jacobs, M. y Hochheiser, S. (1958). Continuous sampling and ultramicro determination of nitrogen dioxide in air. **Anal. Chem.**, **30**:426-428.

JANAF. (1965). Thermochemical Tables. Dow Chemical Company. **Joint Army Navy Air Force**. Government Clearinghouse. Washington, D.C. EEUUA.

Kean, J. (1987). **Natural gas applications for air: The role of natural gas in worldwide environmental protection**. Ed. Prentice Hall. Nueva York, EEUUA.

Keating, E. y Dekker, M. (1993). Applied Combustión. Ed. John Wiley and Sons (Wiley Interscience). Nueva York, EEUUA.

Kenneth, K. (1986). **Principles of combustion**. Ed. John Wiley and Sons (Wiley Interscience). Nueva York, EEUUA.

Kokkinus, A., Cichanowiz, R. y Sedmon, C. (1991). Control technology stationary of the 1991 Symposium. **J. Air Waste Manag. Assoc.**, **41**(9):1252-1259.

Kuskraa, V. (1982). **Advances in energy system and technology**. Ed. Academic Press. Nueva York, EEUUA.

Lawrence, K. (1990). Environmental sampling: A summary. **Environm. Sci. Technol.**, **24**(5):610.

Lyon, R.K. (1987). Thermal DeNOx: Controlling nitrogen oxides by a noncatalytic process. **Environm. Sci. Technol.**, **21**(3):231.

Lodge, J. (1991). **Methods of Air Sampling and Analysis**. Ed. Lewis Pub. Inc. Michigan, EEUUA.

Manahan, S.E. (1997). **Environmental Science Technology**. Edit. Lewis Publishers. Nueva York, EEUUA.

Mätzing, H. y Paur, H.R. (1992). Chemical mechanisms and process parameters of flue gas cleaning by electron beam. Ed. John Wiley and Sons. **Wiley Series in Advances in Environmental Sciences and Technology**, **24**:307-308. Nueva York, EEUUA.

Metcalfe y Eddy. (1992). **Wastewater engineering treatment disposal and reuse**. Ed. McGraw-Hill. Barcelona, España.

Meza, R. (1998). **Informe de proyecto FIES-IMP 95-94-II**. UNAM, Facultad de Química, Ciudad Universitaria. México D.F. México.

Moreno, R.G., Espinoza, A. y Briones, R. (1993). **Tratamiento anaerobio de aguas residuales**. Notas para curso. Pub. IMTA, Cuernavaca Mor., e Instituto de Ingeniería, UNAM. México. D.F. México.

Mycok, J.C. y McKenna, J.D. (1995). **Handobook of air pollution control engineering and technology**. Ed. Louis Theodore y Lewis Publishers. Nueva York, EEUUA.

Muhlbaier, J.L. (1981). Particulate and gaseous emissions from natural gas furnaces and water heaters. **J. Air Poll. Ctrl. Asoc.**, 41(3):21.

Muzio, L.J., McComis, C. y Wilson, R.P. (1974). Package boiler flame modifications for reducing nitric oxide emissions. EPA-R2-73-292-b. **Environmental Protection Agency U.S.**, Research Triangle Park, North Carolina, EEUUA.

NAPCA. (1970). **Control techiques for nitrogen oxides from stationary sources**. AP-67. Washington, D.C. EEUUA.

Nielsen, G. (1992). **Gas Mixtures: Preparation and control**. Ed. Lewis Pubs. Boca Ratón, EEUUA.

NOM-085-ECOL-1994. (1994). **Norma Oficial Mexicana** Contaminación atmosférica sobre protección ambiental, Primera Sección. Diario Oficial de la Federación, pp. 6-18. México, D.F. México.

Parkhurst, D.F. (1998). Data analysis: Arithmetic versus geometric means for environmental concentration data. **Environm. Sci. Technol.**, 32(1):92A.

Perry, R. Green, D.W. y Maloney, J. (1992). **Manual del Ingeniero Químico**. Tomo I. Ed. McGraw Hill. México, D.F. Mexico.

Rao, C.S. (1991). **Environmental pollution control engineering**. Ed. John Wiley and Sons. Nueva York, EEUUA.

Rivero, R. (1988). Innovaciones tecnológicas en la administración de energía. **En Memorias del Coloquio Regional de Ciencia y Tecnología sobre Ahorro y Conservación de Energía**. 21 p. México, D.F. México

Rivero, R. (1997). Las celdas de combustible y sus perspectivas de aplicación en procesos de refinación de petróleo. **Rev IMIQ**, 12:19.

Rosenberg, R. y Larson, D.H. (1967). Basic Research Symposium. **Institute of Gas Technology**. Chicago, EEUUA.

SEMIP. (1990). **Programa Nacional de Modernización Energética: 1990-1994**. Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal. Pp. 36-46, 52-55. México, D.F. México.

Sickles II, J.E. (1992). Sampling and analysis for ambient oxides of nitrogen and related species. Ed. Jhon Wiley and Sons. **Wiley Series in Advances in Environmental Sciences and Technology**, 24:51-54. Nueva York, EEUUA.

Singh, H.B. (1987). Reactive nitrogen in the troposphere: Chemistry and transport of NO_x and PAN. **Environm. Sci. Technol.**, 21(4):320

Sloss, L., Campbell, L., Hjalmarsson, A.K., Markussan, J., Soud, H. y Stone, D.K. (1992). **Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book**, pp. 65,79. Noyes Corporation. Nueva Jersey, EEUUA.

Sommerland, R.E., Pai, R.H. y Wolden, R.P. (1971). Nitrogen oxides emission, an analytical evaluation of test data. En 33th. Annual Meeting, **The American Power Conference**, Chicago, EEUUA.

Soung, M. Ch. (1994). Properly apply selective catalytic reduction for NO_x removal. **Chem. Eng.**, 90(1): 39-45.

Souza, M.E., Fuzaro, G. y Polegao, A.R. (1992). Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in a pilot plant UASB reactor. **Wat. Sci. Tech.**, 25(7):213-222.

Spengler, J.D. Braver, M. y Koutrakis, P. (1990). Acid air and health. **Environm. Sci. Technol.**, 24(7):946

Stevens, R.K. y Hudgeson, J.A. (1973). Applications of chemiluminescent reactions of the measurement of air pollutants. **Anal. Chem.**, 45(4):443A.

Stivalet, R.P. y Valiente, B. (1991). **Problemas de balances de materia y energía**. Ed. Alhambra Mexicana. Pp. 532-535, 543-547. México, D.F. México.

Thumann, H. (1992). **Handbook of energy audits**. Library of the Congress, cataloging in publication data. 3a. Ed. Nueva York, EEUUA.

Turner, D.W., Andrews, R.L. y Siegmund, C. (1971). Influence of combustion modification and fuel nitrogen content on nitrogen oxide emissions from fuel oil combustion. **En Winter American Institute of Chemical Engineers Meeting**, San Francisco, EEUUA.

Vesilind, A., Pierce, J. y Weiner, R. (1988). **Environmental Engineering**. Ed. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing). Pp. 443. Boston, EEUUA.

Visser, A. (1995). The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. **Tesis Doctoral**. Wageningen Agricultural University. Wageningen, Holanda.

Vlissidis A. y Zouboulis A.I. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. **Biores. Technol.**, **43**:131-140.

Wayne, T.D. y Arijit, P. (1992). **Air pollution engineering manual**. Eds. A. J. Buonicore, W. Davis. Air and Waste Management Association. Nueva York, EEUUA.

Wark, K. y Warner, C. (1990). **Contaminación del aire: Origen y control**. Ed. Limusa. Pp. 467-499, 390-416. México D.F. México.

Wood, S. (1994). Select the right NOx control technology. **Chem. Eng.**, **90** (1):33-37.

Zeldovich, J. (1946). The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. **Acta Physiochim.**, **21**:577.

ANEXO A

ANEXO A. NORMATIVIDAD Y TÉCNICAS ANALÍTICAS DE MEDICIÓN

La legislación aplicable sería la siguiente norma oficial mexicana.

A.1 NOM-085-ECOL-1994

Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles, sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas, suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

Requisitos para la operación de los equipos de combustión

Llevar una bitácora de operación y mantenimiento de los equipos de combustión, que contemple la medición y análisis de emisiones, según la frecuencia y métodos señalados en la tabla A.2, y certificados de calidad del combustible empleado (en el caso del gas natural deben cumplirse las especificaciones de la tabla A.1).

Tabla A.1. Especificaciones que debe cumplir el gas natural utilizado como combustible en los sistemas de calentamiento

Propiedad	Unidad	Métodos	Especificación
Humedad	dm ³ /m ³	Determinación del punto de rocío con higrómetro	0.140 máximo
Poder calorífico	MJ/m ³	ASTM-D1826-88	35.428 mínimo [1]
H ₂ S	dm ³ /m ³	ASTM-D4468-89 o tubos detectores con analizador portátil	0.012 máximo
Azufre total	dm ³ /m ³	ASTM-D4468-89	0.32 máximo
CO ₂ + N ₂	% volumen	ASTM-D-1945-81 cromatográfico	3 máximo

Observaciones [1] calculado con base en la composición

Tabla A.2. Métodos de evaluación de contaminantes

Contaminante	Método de evaluación	Método equivalente
Densidad de humo	huella o mancha de hollín, opacidad	-
Partículas suspendidas totales	isocinético	-
Óxidos de nitrógeno	Quimioluminiscencia	Infrarrojo no dispersivo
Óxidos de carbono	Infrarrojo no dispersivo, Orsat Celdas electroquímicas	-
Oxígeno	Celdas electroquímicas, paramagnéticas	Orsat, Óxidos de zirconio (celdas electroquímicas)
SO ₂	Medición indirecta a través de certificados de calidad	vía húmeda, infrarrojo no dispersivo, celdas electroquímicas

TABLA. A.3 Especificaciones que deben cumplir los equipos de combustión de fuentes fijas (1o. de Enero de 1998 en adelante)

Capacidad del equipo de combustión (MJ/h)	Tipo de combustible empleado	Densidad del humo	PST Partículas			Bióxido de azufre			Óxidos de nitrógeno			Exceso de aire de combustión
		Número de mancha u opacidad	mg/m ³	(kg/10 ⁶ kcal)		ppm V	kg/10 ⁶ kcal		ppm V	(kg/10 ⁶ kcal)		% volumen
			ZMCM	ZC	RP	ZMCM	ZC	RP	ZMCM	ZC	RP	
	Combustible o gasóleo	3	NA	NA	NA	1100 (4.08)	2100 (7.80)	2600 (9.81)	NA	NA	NA	50
Hasta 5,250	Otros líquidos	2	NA	NA	NA	1100 (4.08)	2100 (7.81)	2600 (9.81)	NA	NA	NA	
	Gaseosos	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
De 5,250 a 43,000	Líquidos	NA	75 (0.108)	350 (0.497)	450 (0.639)	550 (2.04)	1,100 (4.08)	2,200 (8.16)	190 (0.507)	190 (0.507)	375 (1.0)	40
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	190 (0.486)	190 (0.486)	375 (0.959)	
De 43,000 a 110,000	Líquidos	NA	60 (0.085)	300 (0.426)	400 (0.568)	550 (2.04)	1,100 (4.08)	2,200 (8.16)	110 (0.294)	190 (0.294)	375 (1.0)	30
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)	
Mayor de 110,000	Sólidos	NA	60 (0.090)	250 (0.375)	350 (0.525)	550 (2.16)	1100 (4.31)	2200 (8.16)	110 (0.309)	110 (0.309)	375 (1.052)	25
	Líquidos	NA	60 (0.085)	250 (0.355)	350 (0.497)	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)	
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)	

A.2 Reglamentación 1146.1 (EPA, 1997)

Esta reglamentación de la Agencia de Protección Ambiental de los EEUA (EPA) se aplica a calentadores, generadores de vapor y calentadores de proceso con capacidad mayor de 2 MJ/h pero menor a 5 MJ/h utilizada en cualquier industria, institución u operación comercial.

Requerimientos

El propietario u operador de cualquier unidad deberá operar su unidad de manera tal que las descargas de ésta(s) a la atmósfera no sean mayor que 30 ppm de emisiones de NOx o 0.037 libras de NOx/MBtu de entrada de calor y además no se deberá sobrepasar de 400 ppm de monóxido de carbón para poder operar. Para cada unidad puede realizarse una selección para la forma de operar entre ppm de NOx o libras de NOx/MBtu.

A.3 Método 7-EPA (1990) para la determinación de NOx

Principio de aplicabilidad

La muestra es colocada en un matraz al vacío conteniendo una solución absorbidora de ácido sulfúrico diluido-peróxido de hidrógeno, y NOx de la muestra, excepto NO. Los NOx son medidos colorimétricamente usando el procedimiento de ácido fenolsulfónico. Este procedimiento es aplicable para la medición de NOx emitidos por fuentes estacionarias. El intervalo del método ha sido determinado de 2 a 400 mg de NOx (como NO₂) por m³ de aire seco, sin tener que diluir la muestra.

Equipo utilizado

El equipo utilizado para absorber los gases de NOx, consta de:

Sonda
Matraz de bola de dos litros con llave
Termómetro
Manómetro tipo "U"
Bomba de vacío

Para el análisis se requieren los siguientes reactivos:

Solución estándar de KNO₃: Se disuelven exactamente 2.198 g de KNO₃ previamente secado en agua destilada y se afora a 1 litro.

Solución estándar de trabajo de KNO₃. Se diluyen 10 mL de la solución estándar en 100 mL de agua destilada. Un mL de la solución estándar de trabajo es equivalente a 100 µg de NO₂.

Solución de ácido fenolsulfónico: Se disuelven 25 g de fenol puro en 150 mL de H_2SO_4 concentrado en baño de vapor. Se enfría y agregan 75 mL de H_2SO_4 fumante. Posteriormente se calienta a $100^\circ C$ durante 2 horas.

Solución absorbedora. Para preparar la solución absorbedora, se agregan cuidadosamente 2.8 mL de H_2SO_4 concentrado en 1 L de agua destilada. Se mezcla bien y si agregan 6 mL de peróxido de hidrógeno al 3%. Esta solución se usará dentro de la semana de preparación y no debe exponerse a temperaturas extremas y/o a la luz solar directa.

Procedimiento

Muestreo

Se adiciona un volumen de 25 mL de la solución absorbedora (V_a) en un matraz de bola de 3 bocas. Se inserta la válvula en el matraz en la posición "purge". Se gira la válvula del matraz y la válvula de la bomba a la posición "evacuate" para evacuar el matraz a 755 mmHg de presión absoluta o menos, una vez evacuado se girar la válvula de la bomba a la posición "vent" y se apaga la bomba de vacío.

Para purgar se gira las válvula del matraz y bomba a la posición "purge". Se registra el volumen del matraz (V_f), la temperatura del matraz (T_i) y la presión manométrica. Además se purgan la sonda y el tubo de vacío usando el bulbo de succión. Si ocurre condensación en la sonda y en el matraz, se calienta la sonda y se purga hasta que la condensación desaparezca. Después se gira la válvula de la bomba a la posición "vent" y la del matraz en el sentido de las manecillas del reloj en la posición "evacuate" y se registra la diferencia de niveles del manómetro. La presión interna absoluta en el matraz (P_i) es igual a la presión barométrica menos la lectura del manómetro.

Inmediatamente se gira la válvula del matraz a la posición "sample" permitiendo la entrada de gases al matraz hasta que las presiones del matraz y la línea de muestra se igualen. Esto requerirá aproximadamente 15 seg, un período mayor indicará un taponamiento en la sonda. Después de colectada la muestra, se gira la válvula a la posición "purge" y se desconecta el matraz del tren de muestreo.

Recuperación de la muestra

Se deja la muestra reposando en el matraz durante 16 h y después se agita el matraz durante 2 minutos. Se conecta el matraz al manómetro y se abre la válvula del matraz al manómetro registrando la temperatura del matraz (T_f), la presión barométrica y la diferencia de niveles en el manómetro. La presión interna absoluta en el matraz (P_f) es la presión barométrica menos la lectura del manómetro. Enseguida se transfiere el contenido del matraz a una botella de polietileno. Se enjuaga el matraz agua destilada y se adiciona el agua de lavado a la botella. Finalmente se ajusta el pH a 9-12 agregando NaOH 1N (25-35 gotas).

Análisis

Antes del análisis, se transfiere el contenido del frasco de transporte a un matraz volumétrico de 50 mL enjuagando dos veces con 5 mL de agua destilada, se agrega esta agua al matraz volumétrico y se afora a la marca con agua destilada.

Se toma una alícuota de 25 mL; vaciándola en un recipiente de porcelana para evaporar. Se evapora hasta sequedad en un baño de vapor, una vez enfriada se agregan 2 mL de la solución de ácido fenolsulfónico, al residuo seco y se tritura en un mortero de porcelana, asegurándose que la solución haga contacto con todo el residuo. Se agrega 1 mL de agua destilada y 4 gotas de H_2SO_4 concentrado. Se calienta la solución en un baño de vapor durante 3 minutos con agitación ocasional. Se enfría y agregan 20 mL de agua destilada, se mezcla vigorosamente y se agrega NH_4OH gota a gota con una agitación constante hasta que el pH sea de 10. Si la muestra contiene sólidos, éstos deberán ser removidos por filtración. La solución se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora con agua destilada. Se mezcla el contenido del matraz y se mide la absorbancia de la muestra a la longitud de onda óptima usando una solución blanco como cero de referencia.

Si la absorbancia de la muestra, A excede la absorbancia estándar de 400 μm de NO_2 se diluyen la muestra y el blanco por un factor de dilución F.

Calibración

Calibración del volumen del matraz

Se arma el matraz con las llaves y llenar con agua, se verifica si el volumen es de dos litros y se registra el volumen.

Calibración del espectrofotómetro

Se utiliza una longitud de onda de 410 nm como la óptima para la medición de la absorbancia de la muestra y el estándar. Si el espectrofotómetro es de doble haz, el espectro estará entre 400 y 415 nm, usando una solución estándar de 200 microgramos de NO_2 en la celda muestra y una solución blanco en la celda de referencia. Cuando el pico se obtiene dentro de un intervalo de 400 a 415 nm, la longitud de onda será la óptima para la medición de la absorbancia de ambas muestras (estándar y muestra). Para un espectrofotómetro de un solo haz, el procedimiento es el mismo al anterior, la diferencia es que las celdas se analizan por separado. La longitud de onda óptima será la diferencia máxima entre la estándar y el blanco.

Determinación del factor de calibración Kc del espectrofotómetro

Se agregan 0.0 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, y 8 mL de la solución estándar de trabajo de KNO_3 en una serie de 5 matraces volumétricos de 50 mL. En cada matraz se adicionan 25 mL de la solución absorbadora, 10 mL de agua destilada y $NaOH$ 1N hasta que el pH esté entre 9 y 12. Posteriormente se diluye hasta la marca con agua destilada. Se mezcla completamente y se toma una alícuota de 25 mL para cada solución, se vierten por separado en un recipiente de porcelana para evaporar.

Se continua con la evaporación seguida por el proceso de análisis anterior, hasta que la solución ha sido transferida a un matraz volumétrico de 100 mL y diluido hasta la marca. Finalmente se mide la absorbancia de cada solución en la longitud de onda óptima. Este procedimiento de calibración se repite cada día que se analicen muestras. Se calcula el factor de calibración de la siguiente forma

$$Kc = 100 * \frac{A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4}{A_1^2 + 2A_2^2 + 3A_3^2 + 4A_4^2}$$

donde:

A_1 = Absorbancia de 100 $\mu\text{g NO}_2$

A_2 = Absorbancia de 200 $\mu\text{g NO}_2$

A_3 = Absorbancia de 300 $\mu\text{g NO}_2$

A_4 = Absorbancia de 400 $\mu\text{g NO}_2$

Cálculos

Volumen de la muestra en base seca corregida a condiciones estándar

$$V_{sc} (\text{mL}) = -T_{std}/P_{std} (V_f - V_a) [P_f/T_f - P_i/T_i] = K1(V_f - 25 \text{ mL}) [P_f/T_f - P_i/T_i]$$

donde:

P_{std} = Presión estándar absoluta, 760 mm Hg

T_{std} = Temperatura estándar absoluta, 293 K

$K1$ = 0.3858K/mm Hg, unidades métricas y 17.65R/in Hg, unidades inglesas

Masa de NOx como NO₂ en el gas muestreado

$$\mu\text{g de NO}_2 \text{ totales (m)} = 2KcAF$$

Nota: Si se utilizó otro factor de alicuota diferente a 25 mL, el factor de 2 deberá ser reemplazado por el factor correspondiente.

Concentración de NOx en la muestra, en base seca, corregida a condiciones estándar en mg/L.

$$C = K2(m/V_{sc})$$

donde:

$K2 = 10^3(\text{mg}/\text{m}^3)/(\mu\text{g}/\text{mL})$ para unidades métricas y

$6.243 \cdot 10^{-5}(\text{lb}/\text{ft}^3)/(\mu\text{g}/\text{mL})$ para unidades inglesas

A.4 Contaminación atmosférica: Fuentes fijas, determinación de flujo de gases en un conducto por medio de tubo pitot

Esta norma mexicana establece el método para determinar el flujo de gases en un conducto por medio del tubo de pitot. El método es aplicable para velocidades de gases superiores a 3m/s (9.84 ft/s) en promedio, y conductos con diámetros internos iguales o mayores a 10 cm (3.94 in).

Fundamento

El flujo de un gas (F) a través de un conducto, es función directa de la velocidad promedio del gas (V) y del área de la sección transversal del conducto (A).

$$F = V \times A \quad (A-1)$$

Siendo la velocidad función directa de la presión dinámica (ΔP) y la densidad del fluido (ρ).

$$V = [(2 * \Delta P) / \rho]^{1/2} \quad (A-2)$$

Este método se basa en la propiedad del sistema tubo de pitot-manómetro, de ser capaz de medir las presiones totales, dinámica y estática del gas en el conducto.

Procedimiento

Seleccionar y marcar en el tubo de pitot el número de puntos a medir.

Comprobar que las paredes interiores del manómetro no presenten escurrimiento de aceite antes de ser nivelado.

Conectar y nivelar el manómetro con las válvulas abiertas protegiendo las boquillas de corrientes de aire, ajustando la escala del manómetro a cero.

Introducir el tubo pitot al primer punto de medición cuidando de que no haya obstrucciones parciales o totales en el mismo.

Tapar los claros que quedaron en el puerto de muestreo asegurándose que no haya infiltraciones de aire o fugas de gases

Asegurarse que la boquilla de presión dinámica del tubo pitot se mantenga en sentido opuesto al flujo, dando tiempo a que se estabilice la lectura.

Anotar la lectura del manómetro de cada uno de los puntos seleccionados. En caso de que se presenten fluctuaciones, se tomarán tres lecturas en cada punto y se utilizará el promedio de éstas como valor real de medición.

Anotar el valor de la presión estática, tomada en el punto más representativo del promedio de las presiones de velocidad, con la boquilla del tubo pitot tipo "s" perpendicular al flujo, desconectando una de las mangueras y para el tubo pitot de tipo "L" se desconectará la manguera de presión dinámica y se tomará la lectura.

Retirar el tubo pitot del conducto y comprobar el ajuste inicial del manómetro.

Flujo de gases

El flujo de gases se debe determinar con la siguiente expresión:

$$F = V \cdot A \quad (A-3)$$

donde:

F = Flujo en (m^3/s o ft^3/s)

V = Velocidad en (m/s o ft/s)

A = Área en (m^2 o ft^2)

La determinación del flujo de gases a través de un conducto como función directa de la presión de velocidad (ΔP), es factor importante en la cuantificación de emisiones contaminantes a la atmósfera de las fuentes fijas, por lo que su medición deberá efectuarse en flujos laminares. Para el efecto se requiere de distancias mínimas de ocho diámetros de conductos corriente arriba del flujo y dos diámetros corriente abajo, siendo ésta la posición de los puertos de muestreo. En caso de existir flujos turbulentos o ciclónicos se deberán modificar a laminares mediante la prolongación de conductos, rejillas o deflectores entre otros.

A.5 Determinación de CO_2 , CO y O_2 en los gases de combustión

Esta norma establece el método para determinar por absorción las proporciones de bióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno contenidos en los gases de combustión. Su campo de aplicación comprende equipos y sistemas de combustión, por ejemplo ejemplo, emisiones de chimenea y motores de combustión interna estacionarios.

Reactivos

Solución de hidróxido de potasio:

Se pesan 66 g de KOH y se disuelven en 200 mL de agua destilada.

Solución de pirogalato:

Se pesan 10 g de ácido pirogálico ($C_6H_6O_3$), y se disuelven en 30 mL de agua destilada; enseguida se pesan 60 g de KOH y se disuelven en 170 mL de agua destilada. Finalmente, las dos soluciones anteriores se mezclan entre sí.

Solución ácida de cloruro cuproso ($CuCl$):

Se pesan 12 g de $CuCl$ y se disuelven en 200 mL de HCl concentrado a 30 % aproximadamente.

Aparatos y accesorios

Un analizador de gases que debe constar como mínimo de una sonda de muestreo, medio filtrante, bureta(s), dispositivos para succión, burbujeo y medición de los gases muestreados y dispositivos para medir los volúmenes de gases absorbidos.

Muestreo

Se toman los gases del punto de muestreo (E), por medio de un tubo con diámetro interior aproximado de 6 mm y longitud suficiente para penetrar en la corriente de gases, se obtiene una muestra representativa de los mismos y se conducen al equipo analizador. El aparato se coloca en una posición tan cercana al punto de muestreo como lo permitan las condiciones de operación. Para evitar el paso de partículas sólidas, la muestra se hace pasar a través de un medio filtrante F, se toma el volumen de muestra M_i por analizar evitando la entrada de aire.

Determinación del CO_2

Se pone en contacto íntimo la muestra del gas con la solución de KOH ó de NaOH hasta absorción completa (AS), el porcentaje de CO_2 se determina por lectura directa o indirecta (L)

Determinación del CO

Se procede en la misma forma que en la determinación de CO_2 , pero utilizando como reactivo la solución de cloruro cuproso y se determina el porcentaje de CO por lectura directa o indirecta (L).

Determinación del O_2

Para determinar el contenido de O_2 en la muestra de gas, se utiliza como reactivo la solución de pirogalato y se procede en la misma forma que en procedimiento para determinar CO_2 . Siguiendo estrictamente el método establecido e instructivo del equipo empleado, se alcanza una precisión de 99.5 a 99.8 %.

Procedimiento "Orsat" para muestreo y medición de los gases de combustión

Se nivelan los reactivos colocados en P', P'', y P''' (Fig. A.1) hasta la marca que está a la mitad entre la parte superior de la pipeta y el tubo de hule, lo cual se consigue abriendo toda la llave "d", sacando luego el frasco nivelador A y bajándolo hasta que el reactivo suba al nivel indicado. La bureta B se llena con agua, abriendo la llave "d" y subiendo el frasco nivelador (purga del aparato). De esta manera todo el dispositivo está listo para recibir la muestra de gas. El muestreo se efectúa como se menciono anteriormente.

Determinación del CO_2

El CO_2 se pasa por P' (que contiene KOH) que absorbe el CO_2 , operación que se lleva a cabo abriendo la llave E y subiendo el frasco nivelador A (Fig. A.1), el gas desplaza al reactivo y regresa cuando ocurre la absorción. El gas es forzado hacia el tubo T, subiendo y bajando el frasco nivelador, volviendo a subir el reactivo hasta cerca de la marca , se deja escurrir la bureta y se toma la lectura cerrando la llave E y colocando al mismo nivel el agua contenida en el frasco y en la bureta; para

asegurar la completa absorción del bióxido de carbono se vuelve a pasar el gas por segunda vez por la pipeta y se toma la lectura que no debe variar arriba de 0.1 %; esto recibe el nombre de lectura de comprobación.

La diferencia entre el volumen inicial y el volumen final representa el porcentaje de CO_2 presente en la muestra inicial.

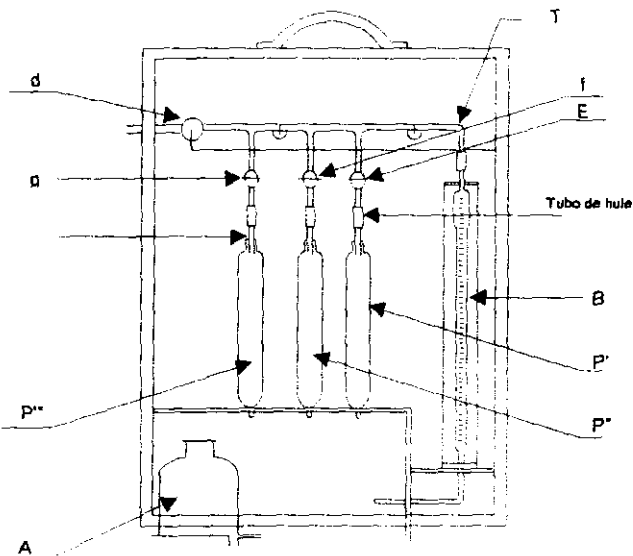
Determinación de O_2

El gas residual después de la absorción del CO_2 , se hace pasar a la pipeta "P" abriendo la llave "f" (Fig. A.1), que contiene la solución de pirogalato. Cuando la absorción es completa se repite la operación descrita para la determinación del CO_2 . La diferencia entre la lectura obtenida después de absorber el oxígeno con el gas libre de CO_2 dará el porcentaje de oxígeno presente.

Determinación de CO

El gas que queda después de absorber el oxígeno se pasa a la pipeta P'' que contiene la solución de cloruro cuproso hasta que ya no se absorbe más gas. La diferencia entre la lectura así obtenida y la del gas libre de CO_2 y de O_2 representa el porcentaje de CO presente.

Fig. A.1 Esquema del equipo "Orsat"



ANEXO B

ANEXO B. Determinación de emisiones contaminantes en el estudio monitorio

B.1 Determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera

Para la determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera se procedió de acuerdo a la NOM-085, en el caso de equipos con capacidad comprendida entre 5250-43000 MJ/h, tomando 3 muestras puntuales cada hora durante 2 horas durante siete días para cada equipo. Los métodos de evaluación son los señalados en el *anexo anterior*.

Para la realización de los cálculos de los flujos de emisiones de los diferentes equipos se elaboró un programa macro en Excel, el cual a continuación se muestra para el caso del calentador Fulton.

Con la información obtenida se realizó un breve estudio estadístico con la finalidad de una mejor interpretación de los resultados y poder realizar inferencias sobre los mismos.

Se realizaron los cálculos típicos de medidas de tendencia central como la media aritmética, medidas de variabilidad o dispersión: La desviación estándar definida como la raíz cuadrada del valor medio de todas las desviaciones elevadas al cuadrado con respecto a la media, una función que mide la variabilidad en unidades originales de la variable de interés; la varianza definida con el promedio de los cuadrados de las desviaciones con respecto a la media, el nivel de significancia e intervalo de confianza para la media de los resultados en los diferentes equipos (Parkhurst, 1998).

Se realizó, además, para la comparación de los diferentes equipos, el análisis de varianza, un tipo de análisis que divide la variabilidad total de los datos contenidos en la muestra en dos componentes y se basa en la comparación de dos estimaciones independientes de la varianza de la población.

Sin embargo, aunque el análisis de varianza puede indicar que la hipótesis nula debe rechazarse (equipos significativamente diferentes), lo que implica diferencias entre las medias de los tratamientos, no puede decir exactamente qué medias son diferentes. Resulta obvio que en una situación de este tipo se garantice la comparación adicional de las medias de los tratamientos. Los procedimientos para comparar las medias de cada tratamiento en el análisis de varianza usualmente se conocen como métodos de comparación múltiple. En este análisis se utilizó el método de contrastes ortogonales de la prueba de intervalos múltiples de Duncan (Montgomery y Runger, 1996).

Los métodos estadísticos señalados se comprenden mejor al observar su aplicación en los datos del estudio y se presentan en los puntos siguientes.

B.1.1 Memoria de cálculo para la determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera (flama alta)

Industria Química Ejemplo

Dirección: Tlalnepantla, Edo. de México

Equipo:

Fulton

Dimensiones del ducto o chimenea

Área de la chimenea a la altura de los puertos (m ²)	0.178	Achim
Diámetro interior base (m)	0.48	Di
Salida (m)	0.47625	Sal
Puertos: Diámetro interior (cm)	12.70	Pdi
Longitud (m)	0.16	L

Datos del muestreo de gases (a flama alta)

Presión dinámica (Pa)	P _d	7.47
Presión estática (Pa)	P _e	9.96
Presión barométrica (Pa)	P _b	77911.86
Presión en la chimenea (Pa)	P _{ch}	77921.82
Fracción de gas CO ₂	CO ₂	0.0645
Fracción de gas CO	CO	2.00E-06
Fracción de gas O ₂	O ₂	0.0993
Fracción de gas N ₂	N ₂	0.8330
Exceso de aire en la combustión (%)	EA	81.32
Temperatura promedio en la chimenea (K)	T _{mch}	813.30
Temperatura ambiente (k)	T _a	287.15
Absorbancia estándar 1	A ₁	0.22
Absorbancia estándar 2	A ₂	1.20
Absorbancia estándar 3	A ₃	1.92
Absorbancia estándar 4	A ₄	2.41
Absorbancia de la muestra	A _M	0.24
Presión manométrica inicial (inHg)	P ₁	6.20
Presión manométrica final (inHg)	P ₂	0.50
Temperatura inicial (K)	T ₁	298.15
Temperatura final (K)	T ₂	293.15
Volumen del matraz y válvula (mL)	V _f	2202.00
Volumen de la solución absorbidora (mL)	V _s	25.00
Consumo de combustible (m ³ /h)	CB	160.00

Peso molecular promedio de los gases

Gas	P.M.	Fracción mol	P.M.parcial
CO2	44	0.061	2.684
O2	32	0.106	3.392
CO	28	2.00E-06	0.0001
N2	28	0.833	23.324
PM_G =		29.400	g/gmol

Cálculo de la velocidad promedio

Raíz de la presión-velocidad promedio ($\Sigma PV^{0.5}/\text{No. Puntos}$)

Puntos No.	Factor	Marcado (m)	PV C.A	PV ^{0.5}
1	0.044	0.181	0.02	0.141
2	0.147	0.231	0.02	0.141
3	0.295	0.302	0.02	0.141
4	0.705	0.498	0.03	0.158
5	0.853	0.569	0.03	0.158
6	0.956	0.619	0.02	0.141
7	0.044	0.181	0.02	0.141
8	0.147	0.231	0.02	0.141
9	0.295	0.302	0.02	0.141
10	0.705	0.498	0.02	0.141
11	0.853	0.569	0.02	0.141
12	0.956	0.619	0.02	0.141
PV^{0.5}_{prom}				0.144

Presión en la chimenea y velocidad en la chimenea:

$$P_{chim} = P_b + P_e = \boxed{77921.82} \text{ Pa}$$

$$V_{chim} = 2031 \cdot \text{FTP} \cdot (T_{chim}/PM_G \cdot P_{chim})^{0.5} \cdot PV_{prom}^{0.5} = \boxed{5.518} \text{ m/s}$$

Gasto volumétrico a condiciones de chimenea

$$Q_{chim} = V_{chim} \cdot A_C \quad \boxed{Q_{chim} =} \quad \boxed{0.982} \text{ m}^3/\text{s}$$

Determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera

Emisión total de monóxido de carbono

C= Concentración de monóxido de carbono (mg/m³)

$$C = \frac{\text{ppm (CO)} * 28}{24.5} \quad C = 2.29 \quad \text{mg/m}^3$$

$$Et = Qch * C * 3.6E-3 = \boxed{Et = 0.01 \quad \text{kg/h}}$$

Emisión de óxidos de nitrógeno (NOx)

$$K_1 = A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4$$

$$K_2 = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2$$

$$K_C = K_1/K_2$$

$$K_C = 1.6398305$$

$$P_i = P_b - P_1$$

$$P_i = 426.99198 \quad \text{mmHg}$$

$$P_f = P_b - P_2$$

$$P_f = 571.77807 \quad \text{mmHg}$$

$$K = 0.3858 \quad \text{K/mmHg}$$

$$K_3 = 10^3 \quad (\text{mg/m}^3)/(\text{mg/mL})$$

$$V_{sc} = K * (V_f - V_a) * ((P_f/T_2) - (P_i/T_1))$$

$$V_{sc} = 435.33369 \quad \text{mL}$$

$$m = 2 * K_C * AM * F$$

$$m = 19.759958 \quad \text{mg NOx-NO}$$

$$C_{NOx} = K_3 * m/V_{sc}$$

$$\boxed{C_{NOx} = 45.390371 \quad \text{mg/m}^3}$$

$$\boxed{\text{ppm}_{NOx} = 24.175306 \quad (\text{como NO}_2)}$$

Emisión de NOx

$$E_{NOx} \text{ (kg/h)} = (C_{NOx}/1000000) * Q_s * 3600 =$$

$$\boxed{E_{NOx} = 0.160507 \quad \text{Kg/h}}$$

B.1.2 Memoria de cálculo para la determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera (flama baja)

Industria Química Ejemplo

Dirección: Tlalnepantla, Edo. de México

Equipo:

Fulton

Dimensiones del ducto o chimenea

Área de la chimenea a la altura de los puertos (m ²)	0.178	Achim
Diámetro interior base (m)	0.48	Di
Salida (m)	0.47625	Sal
Puertos: Diámetro interior (cm)	12.70	Pdi
Longitud (m)	0.16	L

Datos del muestreo de gases (a flama baja)

Presión dinámica (Pa)	P _d	7.47
Presión estática (Pa)	P _e	9.96
Presión barométrica (Pa)	P _b	77911.86
Presión en la chimenea (Pa)	P _{ch}	77921.82
Fracción de gas CO ₂	CO ₂	0.061
Fracción de gas CO	CO	2.00E-06
Fracción de gas O ₂	O ₂	0.106
Fracción de gas N ₂	N ₂	0.8330
Exceso de aire en la combustión (%)	EA	91.84
Temperatura promedio en la chimenea (K)	T _{mch}	813.30
Temperatura ambiente (k)	T _a	287.15
Absorbancia estándar 1	A ₁	0.22
Absorbancia estándar 2	A ₂	1.20
Absorbancia estándar 3	A ₃	1.92
Absorbancia estándar 4	A ₄	2.41
Absorbancia de la muestra	A _M	0.24
Presión manométrica inicial (inHg)	P ₁	6.20
Presión manométrica final (inHg)	P ₂	0.50
Temperatura inicial (K)	T ₁	298.15
Temperatura final (K)	T ₂	293.15
Volumen del matraz y válvula (mL)	V _f	2202.00
Volumen de la solución absorbadora (mL)	V _a	25.00
Consumo de combustible (m ³ /h)	CB	160.00

Peso molecular promedio de los gases

Gas	P.M.	Fracción mol	P.M.parcial
CO2	44	0.061	2.684
O2	32	0.106	3.392
CO	28	2.00E-06	0.0001
N2	28	0.833	23.324
PM_G =		29.400	g/gmol

Cálculo de la velocidad promedio

Raíz de la presión-velocidad promedio ($\Sigma PV^{0.5}/No. Puntos$)

Puntos No.	Factor	Marcado (m)	PV C.A	PV ^{0.5}
1	0.044	0.181	0.02	0.141
2	0.147	0.231	0.02	0.141
3	0.295	0.302	0.02	0.141
4	0.705	0.498	0.03	0.158
5	0.853	0.569	0.03	0.158
6	0.956	0.619	0.02	0.141
7	0.044	0.181	0.02	0.141
8	0.147	0.231	0.02	0.141
9	0.295	0.302	0.02	0.141
10	0.705	0.498	0.02	0.141
11	0.853	0.569	0.02	0.141
12	0.956	0.619	0.02	0.141
PV^{0.5}_{prom}				0.144

Presión en la chimenea y velocidad en la chimenea:

$$P_{chim} = P_b + P_e = \boxed{77921.82} \text{ Pa}$$

$$V_{chim} = 2031 * FTP * (T_{chim} / PM_G * P_{chim})^{0.5} * PV_{prom}^{0.5} = \boxed{5.518} \text{ m/s}$$

Gasto volumétrico a condiciones de chimenea

$$Q_{chim} = V_{chim} * A_c \quad \boxed{Q_{chim} = 0.982} \text{ m}^3/\text{s}$$

Determinación de emisiones contaminantes a la atmósfera

Emisión total de monóxido de carbono

C= Concentración de monóxido de carbono (mg/m³)

$$C = \frac{\text{ppm (CO)} \cdot 28}{24.5} \quad C = 2.29 \quad \text{mg/m}^3$$

$$Et = Qch \cdot C \cdot 3.6E-3 = \boxed{Et = 0.01 \quad \text{kg/h}}$$

Emisión de óxidos de nitrógeno (NOx)

$$K_1 = A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4$$

$$K_2 = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2$$

$$K_C = K_1/K_2$$

$$K_C = 1.6398305$$

$$P_i = P_b - P_1$$

$$P_i = 426.99198 \quad \text{mmHg}$$

$$P_f = P_b - P_2$$

$$P_f = 571.77807 \quad \text{mmHg}$$

$$K = 0.3858 \quad \text{K/mmHg}$$

$$K_3 = 10^3 \quad (\text{mg/m}^3)/(\text{mg/mL})$$

$$V_{sc} = K \cdot (V_r \cdot V_a) \cdot ((P_f/T_2) - (P_i/T_1))$$

$$V_{sc} = 435.33369 \quad \text{mL}$$

$$m = 2 \cdot K_C \cdot AM \cdot F$$

$$m = 19.759958 \quad \text{mg NOx-NO}$$

$$C_{NOx} = K_3 \cdot m/V_{sc}$$

$$\boxed{C_{NOx} = 45.390371 \quad \text{mg/m}^3}$$

$$\boxed{\text{ppm}_{NOx} = 24.175306 \quad (\text{como NO}_2)}$$

Emisión de NOx

$$E_{NOx} \text{ (kg/h)} = (C_{NOx}/1000000) \cdot Q_s \cdot 3600 =$$

$$\boxed{E_{NOx} = 0.160507 \quad \text{Kg/h}}$$

B.2 Análisis de varianza de las emisiones de NOx a 50% y 10% de E.A

Observaciones NOx (a 50% EA)

Equipo	1	2	3	4	5	6	7
Fulton	47	44	44	43	42	44	46
Eclipse	40	38	40	39	42	42	41
Konus	41	42	43	40	40	41	40
Caldera	42	43	43	41	41	42	41.5

Resumen	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
	Fulton	7	310	44.285714	2.90476
	Eclipse	7	282	40.285714	2.2381
	Konus	7	287	41	1.33333
	Caldera	7	293.5	41.928571	0.70238

TABLA B.1 Análisis de varianza

Origen de variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	Probabilidad	F	*V.C. para F
Entre grupos	63.7411	3	21.2470	0.000059	11.8391	3.0088
Dentro de los grupos	43.0714	24	1.7946			
Total	106.8125	27				

*V.C Valor crítico para F

Observaciones NOx (a 10% EA)

Equipo	1	2	3	4	5	6	7
Fulton	90	92	90	88	93	90	89
Eclipse	87	86	87	90	91	87	86
Konus	92	93	92	89	94	92	93
Caldera	88	91	92	92	90	91	93

Resumen	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
	Fulton	7	632	90.285714	2.90476
	Eclipse	7	614	87.714286	3.90476
	Konus	7	645	92.142857	2.47619
	Caldera	7	637	91	2.66667

TABLA B.2 Análisis de varianza

Origen de variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	Probabilidad	F	*V.C. para F
Entre grupos	74	3	24.6667	0.000601	8.2550	3.0088
Dentro de los grupos	71.7143	24	2.9881			
Total	145.7143	27				

De la tabla V del anexo del libro de Montgomery y Runger (1996) se leen los valores para $F_0 = f_{0.05}(3,24) = 3.21$, al contrastar el valor obtenido de la tabla de varianza F con el valor de F crítico se infiere que existen diferencias en cuanto al comportamiento de los equipos además, la observación de que la probabilidad del análisis de varianza (0.0006) es diferente al valor del nivel asumido (0.05) confirma lo anterior.

B.3 Análisis de varianza para el comportamiento de emisiones de NOx de los equipos a diferentes excesos de aire

Tabla B.3 Exceso de aire versus emisiones de NOx

EA	NOx			
	Caldera	Fulton	Eclipse	Konus
10	91	90	87	90
15	96	94	90	95
20	70	70	68	67
30	54	60	59	52
40	47	52	47	44
50	42	44	40	41
70	38	32	29	34
80	34	30	27	31
90	31	23	25	26
100	27	21	23	23

Resumen	Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
	Caldera	10	530	53	609.556
	Fulton	10	516	51.6	704.933
	Eclipse	10	495	49.5	644.944
	Konus	10	503	50.3	661.789

TABLA B.3 Análisis de varianza

Origen de variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de Cuadrados	Probabilidad	F	V.C
Entre grupos	70.6	3	23.5333	0.9907	0.0359	2.8663
Dentro de los grupos	23591	36	655.3056			
Total	23661.6	39				

*V.C.=Valor crítico

De la tabla V del anexo del libro de Montgomery y Runger (1996) se leen los valores para $F_0 = f_{0.05}(3,24) = 2.87$. Al contrastar el valor obtenido de la tabla con el valor F derivado del análisis de varianza se infiere que existen diferencias en cuanto al comportamiento de los equipos además, la observación de que la probabilidad del análisis de varianza (0.9907) es diferente al valor del nivel supuesto (0.05) confirma lo anterior.

Dado que el análisis de varianza indica que existen diferencias entre las medias de los pero no indica exactamente entre qué medias, se realiza la comparación de dichas medias

usando la prueba de intervalos múltiples de Duncan. Para la aplicación de la prueba de Duncan de muestras del mismo tamaño se acomodan las medias de los tratamientos en forma ascendente y se determina el error estándar de cada media. A continuación de la tabla de intervalos de significancia de Duncan se obtienen los valores $r_{\alpha}(p, f)$ en donde α es el nivel de significancia, f los grados de libertad para el error para $p=2,3 \dots a$.

Enseguida se convierten dichos intervalos en un conjunto de intervalos (R_p para $p=2,3 \dots a$) menos significativos y se prueban los observados entre medias comenzando con la más comenzando con la más grande contra la más pequeña lo que se compara con el intervalo menos significativo R_a . Después se calcula el intervalo de la más grande y el de la segunda más pequeña y se compara el intervalo menos significativo R_{a-1} .

Las comparaciones continúan hasta que todas las medias hayan sido comparadas. Si un intervalo observado es mayor que el intervalo menos significativo se concluye entonces que los pares de media bajo prueba son significativamente diferentes.

B.4 Aplicación de la prueba de intervalos múltiples de Duncan a los datos de NOx obtenidos en el estudio monitorio, aplicación a 50 y 10% EA

Valores medios de NOx a 50% EA

x_4	44.28
x_3	41.9
x_2	41
x_1	40.28

Valores medios de NOx a 10% EA

x_4	92.14
x_3	91
x_2	90.28
x_1	87.71

$MSE = SSE/a(n-1) = 1.7946$
 $n = \text{núm. de observaciones} = 7$

$MSE = SSE/a(n-1) = 2.988$
 $n = \text{núm. de observaciones} = 7$

Error estándar de cada media
 $s_y = (MSE/n)^{1/2} = 0.50633$

Error estándar de cada media
 $s_y = (MSE/n)^{1/2} = 0.65334$

De la tabla de intervalos significativos (tabla XII del apéndice, del libro de Montgomery y Runger (1996) para 24 grados de libertad y $\alpha(\alpha) = 0.05$ se tiene lo siguiente:

Los intervalos menos significativos son:

$r_{0.05}(2,24) =$	2.926	$R_2 = r_{0.05}(2,24) \cdot S_y =$	1.48153
$r_{0.05}(3,24) =$	3.076	$R_3 = r_{0.05}(3,24) \cdot S_y =$	1.55748
$r_{0.05}(4,24) =$	3.156	$R_4 = r_{0.05}(4,24) \cdot S_y =$	1.59798

Las comparaciones entre las medias de los tratamientos para 50% EA son las siguientes:

$$x_i - x_j \quad \dots \quad x_i - x_j$$

$$4 \text{ contra } 1 \quad x_1 - x_4 = \quad 4 \quad > \quad R_4(1.59)$$

	$x_i - x_j$			
4 contra 2	$x_4 - x_2 =$	3.28	>	$R_3(1.55)$
4 contra 3	$x_4 - x_3 =$	2.38	>	$R_2(1.48)$
3 contra 1	$x_3 - x_1 =$	1.62	>	$R_3(1.55)$
3 contra 2	$x_3 - x_2 =$	1.62	>	$R_2(1.48)$
2 contra 1	$x_2 - x_1 =$	0.72	<	$R_2(1.48)$

Análogamente para 10 % EA

	$x_i - x_j$			
4 contra 1	$x_1 - x_4 =$	4.43	>	$R_4(1.59)$
4 contra 2	$x_4 - x_2 =$	1.86	>	$R_3(1.55)$
4 contra 3	$x_4 - x_3 =$	1.14	<	$R_2(1.48)$
3 contra 1	$x_3 - x_1 =$	3.29	>	$R_3(1.55)$
3 contra 2	$x_3 - x_2 =$	0.72	<	$R_2(1.48)$
2 contra 1	$x_2 - x_1 =$	2.57	>	$R_2(1.48)$

Del análisis de la prueba puede inferirse en forma general que no existen diferencias significativas en las emisiones de los diferentes equipos (medias de los tratamientos). Las diferencias menos pequeñas se observan entre las medias de 2 y 1 para 50% EA lo que indica que el comportamiento de los equipos Eclipse y Konus debe ser bastante similar.

Para el caso de 10% de exceso de aire las diferencias menos significativas se tienen entre las medias 3-2 (Fulton- caldera) y 4-3 (Konus-caldera). Este tipo de análisis presenta una gran utilidad como puede observarse y puede extenderse a diferentes situaciones.

B.6 Comportamiento de las emisiones de NOx en los equipos evaluados, a diferentes relaciones aire-combustible

A continuación se presentan gráficamente los resultados obtenidos al realizar el estudio monitorio a los equipos de la planta química utilizada como ejemplo. NOx se refiere a las emisiones de óxidos de nitrógeno medidas directamente, NOx corregido son estas las mismas emisiones corregidas a 5% de oxígeno. Se aprecia que, en general, en todos los equipos las emisiones siguen un comportamiento de tipo exponencial o de potencial, lo cual se relaciona con la dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio en forma aproximadamente exponencial.

Fig. B.1 Comportamiento de las emisiones de NOx vs exceso de aire en la caldera

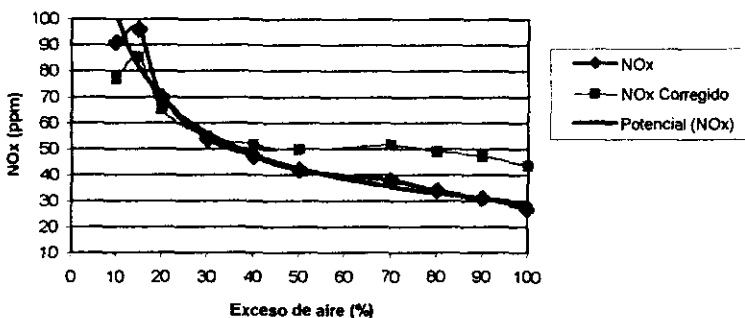


Fig. B.2 Comportamiento de las emisiones de NOx vs exceso de aire en el equipo eclipse

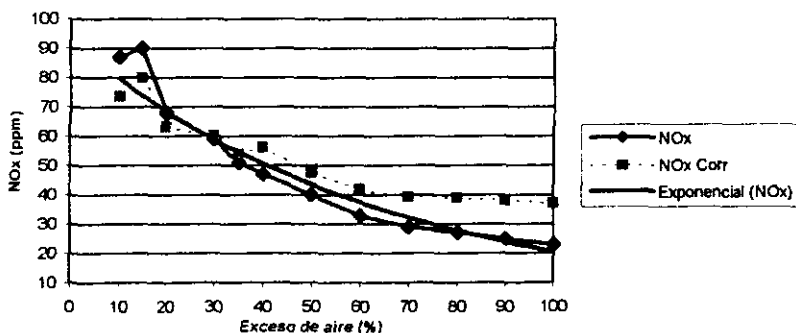


Fig. B.3 Comportamiento de las emisiones de NOx vs exceso de aire en el equipo fulton

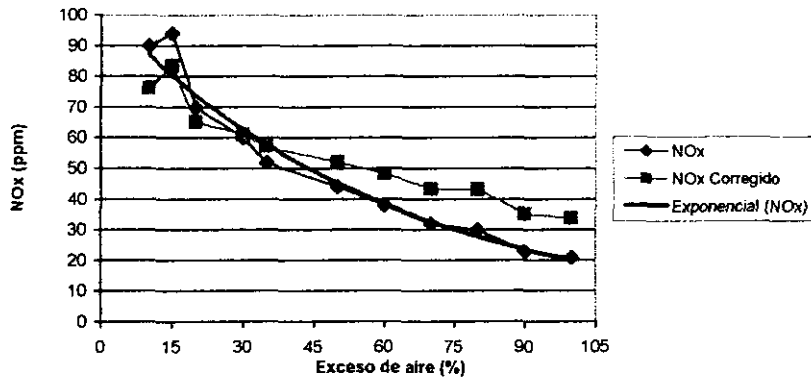
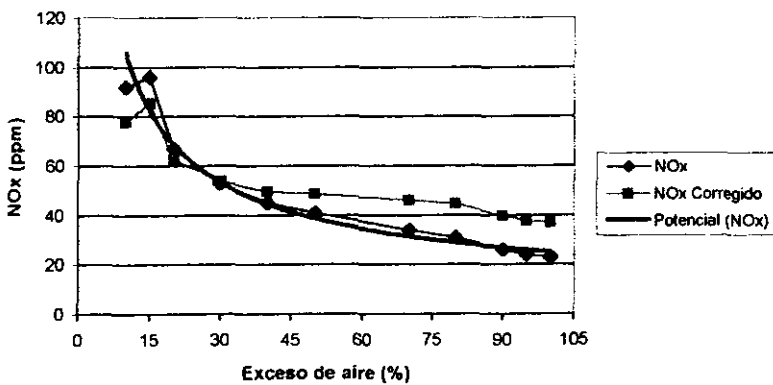


Fig. B.4 Comportamiento de las emisiones de NOx vs exceso de aire en el equipo konus



ANEXO C

ANEXO C. Balances termodinámicos y modelo cinético

C.1 Cálculo al equilibrio para la reacción $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

A continuación se resuelve la ecuación de equilibrio $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ para determinar la cantidad teórica de NO, para una relación N_2/O_2 de 4:1.



si se considera que:

n_o = moles iniciales

v_i = coeficiente estequiométrico

n_i = moles de la especie química i al equilibrio

ϵ = coordenada de reacción

n_T = moles totales

K_p = constante de equilibrio

Balance de materia

<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	fracción mol (yi) = n_i/n_T
n_{i0}	$n_i = n_{i0} + \epsilon v_i$	
$n_{oN_2} = 4$	$n_{N_2} = 4 - \epsilon$	$y_{N_2} = 4 - \epsilon/5$
$n_{oO_2} = 1$	$n_{O_2} = 1 - \epsilon$	$y_{O_2} = 1 - \epsilon/5$
$n_{oNO} = 0$	$n_{NO} = 2\epsilon$	$y_{NO} = 2\epsilon/5$
	$n_T = \sum n_i = 5$	

Ecuación de equilibrio

$$K_{p6} = \frac{[pNO]^2}{[pN_2][pO_2]} = \frac{4\epsilon^2}{\epsilon^2 - 5\epsilon + 4} \quad (C-1)$$

Se procede a sustituir los diferentes valores de las constantes de equilibrio, se resuelve la ecuación cuadrática resultante para ϵ tomando la raíz significativa y despreciando la raíz que no representa significado físico. Seguidamente se sustituye el valor de ϵ en las ecuaciones para encontrar las fracciones resultantes en el equilibrio. En las tabla C-1 y C-1a pueden observarse los valores típicos de la

constante de equilibrio para la reacción 1 (JANAF, 1965; Wark y Warner, 1990), además se muestran las concentraciones de NO calculadas para distintas relaciones de O₂/N₂. El procedimiento se aplicó además para diferentes relaciones N₂/O₂ en una mezcla gaseosa del producto, aproximadamente representativa de la combustión de hidrocarburos con 10- 60% de aire.

C.2 Procedimiento para calcular la concentración al equilibrio para las reacciones simultáneas:



Resolviendo para una relación típica de 3.3% O₂ y 76% de N₂

Balance de materia

Entrada

$$n_{\text{O}_2} = 76$$

$$n_{\text{N}_2} = 3.3$$

$$n_{\text{NO}} = 0$$

$$n_{\text{NO}_2} = 0$$

Salida

$$n_i = n_o + \varepsilon v_i$$

$$n_{\text{N}_2} = 76 - \varepsilon_1$$

$$n_{\text{O}_2} = 3.3 - \varepsilon_1 - 0.5\varepsilon_2$$

$$n_{\text{NO}} = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$n_{\text{NO}_2} = \varepsilon_2$$

$$n_T = \sum n_i = 79.3 - 0.5\varepsilon_2$$

fracción mol ($y_i = n_i/n_T$)

$$y_{\text{N}_2} = (76 - \varepsilon_1) / (79.3 - 0.5\varepsilon_2)$$

$$y_{\text{O}_2} = (3.3 - \varepsilon_1 - 0.5\varepsilon_2) / (79.3 - 0.5\varepsilon_2)$$

$$y_{\text{NO}} = (2\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (79.3 - 0.5\varepsilon_2)$$

$$y_{\text{NO}_2} = (\varepsilon_2) / (79.3 - 0.5\varepsilon_2)$$

Sustituyendo y simplificando el denominador se tiene

$$K_{p,6} = \frac{[2\varepsilon_1 - \varepsilon_2]^2}{[76 - \varepsilon_1] [3.3 - \varepsilon_1 - 0.5\varepsilon_2]} \quad (C-3)$$

$$K_{p,7} = \frac{[\varepsilon_2] (79.3 - 0.5\varepsilon_2)^{1/2}}{[2\varepsilon_1 - \varepsilon_2] [3.3 - \varepsilon_1 - 0.5\varepsilon_2]^{1/2}} \quad (C-4)$$

Ahora bien, el sistema de ecuaciones resultantes es no lineal por lo que puede ser resuelto utilizando el método de Newton. Dada la cantidad significativa de cálculos es preferible utilizar un programa de cómputo. En la tabla C-2 se muestran los valores de las constantes de equilibrio para la reacción 2 y los valores obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones del sistema termodinámico de las dos

reacciones, para una relación de 10% de exceso de aire (EA).

Tabla C.1 Constantes de equilibrio y concentraciones pronosticadas al equilibrio en función de la temperatura para distintas relaciones de O₂-N₂

(2-6) N ₂ + O ₂ ⇌ 2NO		EA 60%		EA 40%		O ₂ -N ₂ 1.4	
T(K)	K _p	ε	Y _{NO} x10 ⁶	ε	Y _{NO} x10 ⁶	ε	Y _{NO} x10 ⁶
1500	1.1 x10 ⁻⁵	0.00628	949.4	0.00479	846.7	0.00330	1323.9
1800	1.22 x10 ⁻⁴	0.02078	3140.9	0.01585	2798.8	0.011	4400
1950	2.8 x10 ⁻⁴	0.03134	4734.9	0.02389	4216.6	0.01655	6623.8
2000	4x10 ⁻⁴	0.03735	5643.3	0.02846	5023.9	0.01975	7901
2200	1.17 x10 ⁻³	0.06310	9533.8	0.04802	8474.7	0.03348	13395.5
2300	1.72 x10 ⁻³	0.07603	11487.3	0.05781	10203.5	0.04042	16168.1
2400	2.54 x10 ⁻³	0.09169	13852.9	0.06966	12293.1	0.04888	19540.3
2500	3.5 x10 ⁻³	0.10682	16139.7	0.08108	14309.3	0.05703	22815.1

EA: Exceso de aire

Tabla C.1a. Constantes de equilibrio y concentraciones pronosticadas al equilibrio en función de la temperatura para distintas relaciones de O₂-N₂

T(Kp)	EA 15%		EA 10%		EA 20%		EA 30%	
	ε	Y _{NO} x10 ⁶	ε	Y _{NO} x10 ⁶	ε	Y _{NO} x10 ⁶	ε	Y _{NO} x10 ⁶
1500	0.00265	594.1	0.00212	500.6	0.0313	665.7	0.00400	771.2
1800	0.00876	1957.5	0.00697	1646.3	0.0103	2196.0	0.01322	2547.2
1950	0.01317	2942.3	0.01047	2470.9	0.0155	3303.6	0.01990	3835.6
2000	0.01567	3500.8	0.01244	2937.5	0.0185	3932.6	0.02371	4568.5
2200	0.02627	5871.0	0.02080	4908.2	0.0311	6609.7	0.03946	7696.1
2300	0.01354	7047.5	0.02492	5880.8	0.0374	7941.9	0.04806	9259.6
2400	0.03786	8459.7	0.02984	7043.1	0.0449	9546.0	0.05785	11146.5
2500	0.04391	9811.8	0.03454	8150.5	0.0522	11086.0	0.06728	12963.8

EA: Exceso de aire

De los resultados, obtenidos puede apreciarse la fuerte dependencia de la formación de NO con la temperatura

Tabla C.2. Concentración al equilibrio de y_{NO} calculadas a diferentes temperaturas y a una relación de exceso de aire de 10%

T(K)	NO + 1/2O ₂ ⇌ NO ₂ (2-6)		N ₂ + O ₂ ⇌ 2NO (2-7)	
	K ₆	K ₇	YNO ₂ x10 ⁶	YNO x10 ⁶
1000	7.50 x10 ⁻⁹	1.1 x10 ⁻¹	0.22	13.14
1500	1.10 x10 ⁻³	1.1 x10 ⁻²	0.84	500
1800	1.22 x10 ⁻⁴	6.5 x10 ⁻³	1.60	1646
2000	4.00 x10 ⁻⁴	3.5 x10 ⁻³	2.30	2936

C.3 Mecanismo cinético de Zeldovich (1946)

Una vez que se hayan formado los átomos de oxígeno por el proceso de disociación del oxígeno diatómico se asume que existe equilibrio entre el O y el O₂. Las reacciones primarias que interesan, según los mecanismos de cadenas de radicales libres de Zeldovich, son (Hansen, 1984):



Estas reacciones son las más importantes en términos de la formación de NO en las flamas pobres y moderadamente ricas. La reacción C-5 es la que controla por lo general la tasa dado que la ruptura del enlace del N₂ es la etapa más difícil del mecanismo. Se puede deducir una ecuación para la tasa de formación del NO con base en las reacciones elementales. Uno de los enfoques básicos para el pronóstico de las tasas de formación del NO consiste en primero restringir el desarrollo de las reacciones C-5 y C-6. La tasa neta de formación del NO por medio de la reacción C-5 sería:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_5[O][N_2] - k_5[N][NO] \quad (C-7)$$

El orden de la reacción con respecto a cada especie se ha tomado como igual a la unidad. La ecuación de la tasa general para el NO será

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_5[O][N_2] - k_5[N][NO] + k_6[N][O_2] + k_6[O][NO] \quad (C-8)$$

Si se supone que existe una concentración uniforme de átomos de N

$$\frac{d[N]}{dt} = k_5[O][N_2] - k_5[NO][N] + k_6[NO][O] - k_6[N][O_2] \quad (C-9)$$

En estado estacionario $[dN]/dt = 0$ por lo tanto

$$[N]_{ss} = \frac{k_5[O][N_2] + k_6[NO][O]}{k_5[NO] + k_6[O_2]} \quad (C-10)$$

sustituyendo C-10 en C-8

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2[O] \frac{k_5[N_2] - \{k_5 \cdot k_6 \cdot [NO]^2 / k_6[O_2]\}}{1 + \{k_5[NO] / k_6[O_2]\}} \quad (C-10)$$

Queda por realizar una simplificación final. Si las constantes de equilibrio para las reacciones C-5 y C-6 son k_5 y k_6 respectivamente se tiene

$$K_5 K_6 = (k_5/k_{5'}) (k_6/k_{6'}) = [\text{NO}]^2/[\text{N}_2][\text{O}_2] = K_{p,\text{NO}} \quad (\text{C-11})$$

donde $K_{p,\text{NO}}$ es la constante de equilibrio para la reacción



La sustitución de la ecuación C-11 en la C-10 dá como resultado

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{2K_5[\text{O}][\text{N}_2] \{1 - ([\text{NO}]^2 / K_{p,\text{NO}} [\text{N}_2][\text{O}_2])\}}{1 + (K_5[\text{NO}]K_6[\text{O}_2])} \quad (\text{C-12})$$

Este es uno de los formatos posibles de la ecuación de tasa para la formación del NO del N_2 presente en los procesos de combustión. La determinación del NO formado en cualquier tiempo t se encuentra por la integración de la ecuación C-12. Generalmente, el valor de $[\text{N}_2]$ se fija como equivalente a su valor de equilibrio a la temperatura dada. Además, es necesario deducir una ecuación para $[\text{O}]$. Se hace la suposición de que $[\text{O}]$ se puede fijar como igual a su valor de equilibrio $[\text{O}]_e$ en los productos calientes de la reacción siguiente.



El valor de $[\text{O}]_e$ se obtiene de la constante de equilibrio $K_{p,o}$ para la reacción anterior, por lo tanto

$$\text{donde } K_{p,o} = \frac{p_o}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{[\text{O}]_e RT}{[\text{O}_2]_e^{1/2} (RT)^{1/2}} = \frac{[\text{O}]_e (RT)^{1/2}}{[\text{O}_2]_e^{1/2}}$$

obteniendo

$$[\text{O}]_e = \frac{[\text{O}_2]_e^{1/2} K_{p,o}}{(RT)^{1/2}} \quad (\text{C-14})$$

Si se utilizan las ecuaciones C-14 y C-11 se puede escribir la ecuación C-12 como

$$\frac{dY}{dt} = \frac{M(1-Y^2)}{2(1+CY)} \quad (\text{C-15})$$

y

$$M = \frac{4K_5 K_{p,o} [\text{N}_2]^{1/2}}{(RT)^{1/2} (K_{p,\text{NO}})^{1/2}} \quad (\text{C-16})$$

$$C = \frac{k_5 (K_{p,NO})^{1/2} [N_2]^{1/2}}{k_2 [O_2]^{1/2}} \quad (C-17)$$

$$Y = \frac{[NO]}{[NO_x]} \quad (C-18)$$

Si se considera la zona de postcombustión en donde se forma el NO como una región de temperatura constante (Hansen, 1984), la ecuación C-15 se puede integrar directamente dando como resultado una ecuación que relaciona la fracción de NO formada (Y) con el tiempo t en términos de los parámetros C y M.

$$(1-Y)^{C+1} (1-Y)^{C-1} = \exp(-Mt) \quad (C-19)$$

Se ha demostrado que la relación entre Y y t no depende en gran medida de los valores de C los que son representativos de las condiciones de combustión después de la flama. M representa un importante parámetro que influye marcadamente en la ecuación C-19. La expresión que define M se puede escribir como sigue:

$$M = \frac{4k_5 K_{p,O} P^{1/2}}{RTK_{p,NO}} \quad (C-20)$$

Con base en los datos experimentales de K_4 , y los datos de K de las tablas de JANAF se ha estimado el valor de M como:

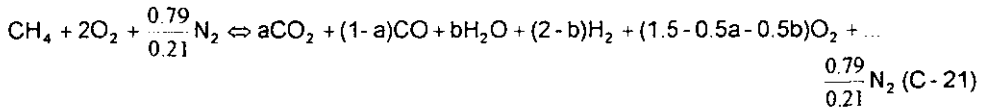
$$M = 5.7 \times 10^{15} T^{-1} P^{1/2} \exp(-58,400/T)$$

donde M está expresada en las unidades: s^{-1} , P en atm. y T en K.

Con base en este modelo, los valores de M en el intervalo de 0.1 a 100 (temperaturas de 1800 a 2400 K) serán los de mayor importancia en términos de las temperaturas prácticas de combustión a presión atmosférica. Al final del anexo en las tablas C.5 a C.7 se muestran los datos obtenidos de $Y=[NO]/[NO_x]$, en función del tiempo de residencia en la cámara de combustión y a diferentes temperaturas (valores M), utilizando valores de $C=0$ y $C=1$.

C.4 Disociación de especies químicas para la combustión

La siguiente reacción química considera la disociación de especies químicas para la combustión de metano y aire a una relación estequiométrica.



Observando el lado derecho de la ecuación se tienen 5 especies químicas desconocidas (n_{CO_2} , n_{CO} , n_{O_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ y n_{H_2}) por lo que resulta necesario generar un sistema de 5 ecuaciones para poder encontrar sus concentraciones al equilibrio. El procedimiento generalmente consiste en plantear los balances atómicos y las ecuaciones de equilibrio para las especies que se disocian. El balance atómico es:

$$\begin{aligned} \text{C:} & \quad 1 = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \\ \text{O} & \quad 4 = 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CO}_2} \\ \text{H} & \quad 4 = 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

Las especies disociadas son H_2O y CO_2 por lo que las ecuaciones de equilibrio son

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (\text{C-22})$$

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{C-23})$$

Si además se tiene que $p_i = n_i P / n_T$ donde n_i es el número de moles de la especie i , P es la presión total del sistema y n_T el número total de moles del sistema y si consideramos que la presión es igual a 1 atm y el número total de moles no difiere significativamente de la reacción en la que no existe disociación el valor de n_T es por lo tanto 3 se tiene lo siguiente:

$$\text{C:} \quad \frac{1}{3} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} \quad (\text{C-24})$$

$$\text{O:} \quad \frac{4}{3} = 2p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{CO}_2} \quad (\text{C-25})$$

$$\text{H:} \quad \frac{4}{3} = 2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} \quad (\text{C-26})$$

Por lo tanto, se tiene un sistema no lineal de 5 ecuaciones (C-22 a C-26) con 5 incógnitas (p_{O_2} , p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO_2} y p_{H_2}). El sistema puede ser resuelto en un programa

que utilice el método de Newton antes descrito, en este trabajo en particular se utilizó Mathcad 7.0. Para calcular la temperatura adiabática tomando en cuenta la disociación de especies químicas en los productos de la combustión el procedimiento consiste en tomar un valor de temperatura (una adecuada estimación puede ser la temperatura adiabática calculada sin considerar la disociación), se consideran las constantes de equilibrio a tal temperatura y se resuelve el sistema de ecuaciones no lineales para encontrar las moles al equilibrio. Con esos valores se procede a realizar el balance de energía. Si el balance no se cumple se procede a tomar un nuevo valor de temperatura se calculan las K_p se resuelve el sistema y nuevamente el balance de energía. Las ecuaciones de equilibrio pueden ser tomadas, si es posible, de tablas como las de la JANAF (1965). En caso de no contar con tal información se puede realizar la evaluación de las constantes de equilibrio utilizando dos constantes de equilibrio conocidas y generando una expresión general para k_p en función de la temperatura. Este procedimiento se ilustra brevemente a continuación. Las constantes pueden obtenerse a partir de datos estadísticos (Glasstone y Lewis, 1960). La ecuación que permite realizar el cálculo es

$$\Delta F^0 = TA (F^0 - H^0)/T + \Delta H^0 \quad (C-27)$$

El primer término del lado derecho puede ser determinado de tablas de la función de energía libre de Gibbs a varias temperaturas. Para la reacción de



se tienen los siguientes valores:

Tabla C.3 Valores de la función de energía de Gibbs (Glasstone, 1980)

Especie	1000K	1500K	ΔH_f^0 kcal
	$-(F^0 - H^0/T)$ cal deg ⁻¹ mol ⁻¹	$-(F^0 - H^0/T)$ cal deg ⁻¹ mol ⁻¹	
CO ₂	54.109	58.481	-93.9686
O ₂	50.697	53.808	0
CO	48.860	51.864	-27.2019

a 1500 K por ejemplo para la reacción del CO₂ (reacción C-29)

$$-\Delta(F^0 - H^0/T) = [n_{O_2}(F^0 - H^0/T)_{O_2} + n_{CO}(F^0 - H^0/T)_{CO}] - [n_{CO_2}(F^0 - H^0/T)_{CO_2}] = -20.287 \text{ cal grado}^{-1}$$

Análogamente para la entalpía de esta reacción

$$\Delta H_r^0 = 0.5 \cdot 0 + (-27.201) - (-93.9686) = 66.7667 \text{ kcal}$$

y la energía de Gibbs estándar de esta reacción a 1500 K sería

$$\Delta F^0_{1500} = 1500 \cdot (-20.87) + 66.7667 \times 10^3 = 36336.2 \text{ cal}$$

$$\text{Sustituyendo en: } -RT \ln K_p \quad k_{p1500} = 5.08469 \times 10^{-6} \text{ a } 1000K: k_{p1000} = 6.3350 \times 10^{-11}$$

Con los dos valores de constantes de equilibrio es posible generar una ecuación general $K_p(T)$ de la forma siguiente (Smith y Van Ness, 1980):

$$\ln K = \frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{A}{R} \ln(T) + \frac{B}{2R} T + \frac{C}{6R} T^2 + I \quad (C-29)$$

donde K es la constante de equilibrio, T la temperatura, R la constante de los gases ideales y A, B y C son las constantes para la capacidad calorífica expresada en un polinomio de la forma: $C_p = A + BT + BT^2$ e I es una constante de integración. El procedimiento en general consiste en resolver la ecuación tomando un valor de K conocido a una temperatura conocida, T, sustituir las moles y los valores de A, B y C, obteniéndose una expresión con incógnitas en ΔH_o e I. Se toma otro valor de K conocido igualmente a una temperatura T y se obtiene una nueva ecuación con incógnitas también en ΔH_o e I. Las dos ecuaciones se resuelven simultáneamente encontrando ΔH_o e I. Al utilizar el procedimiento descrito se obtienen las siguientes expresiones para las reacciones de disociación del CO_2 y el H_2O en una reacción de combustión de metano y aire.

$$\ln K = \frac{-66932.5}{RT} - \frac{0.2}{R} \ln(T) - \frac{0.62 \times 10^{-3}}{2R} T + \frac{1.75 \times 10^{-6}}{6R} T^2 + 10.9074 \quad (C-30)$$

$$\ln K = \frac{-57872.2}{RT} - \frac{2.8}{R} \ln(T) - \frac{1.63 \times 10^{-3}}{2R} T - \frac{0.08 \times 10^{-5}}{6R} T^2 - 3.29343 \quad (C-31)$$

Estas ecuaciones pueden ser utilizadas para resolver el sistema de ecuaciones no lineales en el cálculo de la temperatura adiabática. Resolviendo el sistema para una reacción estequiométrica de CH_4 y aire la temperatura adiabática resultó ser de 2333 K sin incluir la disociación. Al tomar en cuenta la disociación solo del CO la temperatura fue de aproximadamente 2260K al incluir la disociación del H_2O y del NO la temperatura alcanzó un valor de 2424K es decir una diferencia de 91K ($^{\circ}C$). A valores de exceso de aire de 10% la temperatura adiabática calculada sin considerar la disociación es de 2190K al tomar en cuenta la disociación resulta ser 2090K. Es decir la diferencia de temperaturas al incluir la disociación a altas temperaturas puede ser significativa e influir en el cálculo la tasa de reacción y por ende en la concentración final de NO. A valores de exceso de aire de 40 y 60% se tienen temperaturas adiabáticas teóricas de 1700K y las constantes de equilibrio a estas temperaturas son del orden de 10^{-5} por lo que la disociación es mucho menor y la temperatura adiabática es aproximadamente igual a la temperatura calculada sin incluir la disociación. La secuencia de cálculo en el software Mathcad Professional 7.0, se muestra a al final del capítulo para el caso de disociación de NO, CO_2 y H_2O en la combustión del CH_4 , así mismo se incluyen en el capítulo IV, en forma tabular las composiciones de las especies químicas obtenidas al resolver el sistema

C. 5 Cálculo de las concentraciones de equilibrio de la combustión de una mezcla gaseosa incluyendo disociación de especies químicas

Se tiene la combustión de metano con oxígeno del aire atmosférico con un exceso correspondiente al 10% de aire requerido estequiométricamente

El balance combinado de materia y energía con el fin de encontrar la temperatura adiabática de flama consiste básicamente en suponer una temperatura para evaluar las constantes de equilibrio y enseguida resolver el sistema de ecuaciones del balance atómico. Las moles calculadas se usan en el balance de energía buscando satisfacer la igualdad $\Delta H_r = \Delta H_{\text{gases de combustión}}$. Si esto no se cumple se procede a elegir una nueva temperatura. A continuación se muestra el método detalladamente.

$$\text{Exceso de aire EA} = 10 \quad \text{O}_2 = 4 \cdot \left(1 + \frac{\text{EA}}{100} \right) \quad \text{O}_2 = 4.4 \quad \text{N}_2 = \text{O}_2 \frac{0.79}{0.21} \quad \text{N}_2 = 16.6$$

O₂ son las moles de oxígeno N₂ son las moles de nitrógeno

Guess values

Estimaciones iniciales

pCO ₂ = 0.7	pO ₂ = 0.05	pH ₂ = 0.05	kpNO = 2.9335 · 10 ⁻²	kpNO ₂ = 2.6525 · 10 ⁻³
pCO = 0.3	pNO = .00009	pNO ₂ = 0.00001	kpH ₂ O = 9.5325 · 10 ⁻⁴	T = 2150K K
pH ₂ O = 1.9	pN ₂ = 7.3	ntsup = 11.4762	kpCO ₂ = 4.8625 · 10 ⁻³	To = 298.15

p: Presión parcial del componente en la mezcla kp: Constante de equilibrio

Given

Sistema de ecuaciones no lineales

$$p\text{CO}_2 + p\text{CO} = \frac{1}{\text{ntsup}} \quad \text{Ec. 1}$$

$$2 \cdot p\text{CO}_2 - p\text{CO} + p\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot p\text{O}_2 + p\text{NO} + 2 \cdot p\text{NO}_2 = \frac{\text{O}_2}{\text{ntsup}} \quad \text{Ec. 2}$$

$$2 \cdot p\text{H}_2\text{O} - 2 \cdot p\text{H}_2 = \frac{4}{\text{ntsup}} \quad \text{Ec. 3}$$

$$p\text{NO} + 2 \cdot p\text{N}_2 + p\text{NO}_2 = \frac{\text{N}_2}{\text{ntsup}} \quad \text{Ec. 4}$$

$$p\text{CO}_2 + p\text{CO} + p\text{H}_2\text{O} + p\text{O}_2 + p\text{NO} + p\text{N}_2 + p\text{H}_2 + p\text{NO}_2 = 1 \quad \text{Ec. 5}$$

$$p\text{CO} \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}} = k_{p\text{CO}_2} \cdot p\text{CO}_2 \quad \text{Ec. 6}$$

$$p\text{N}_2^{\frac{1}{2}} \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}} \cdot k_{p\text{NO}} = p\text{NO} \quad \text{Ec. 7}$$

$$p\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}} = k_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot p\text{H}_2\text{O} \quad \text{Ec. 8}$$

$$p\text{NO} \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}} \cdot k_{p\text{NO}_2} = p\text{NO}_2 \quad \text{Ec. 9}$$

$0 \leq p\text{CO}_2 \leq 1$	$0 \leq p\text{CO} \leq 1$	$0 \leq p\text{H}_2\text{O} \leq 1$	$0 \leq p\text{O}_2 \leq 1$	Restricciones
$0 \leq p\text{NO} \leq 1$	$0 \leq p\text{NO}_2 \leq 1$	$0 \leq p\text{H}_2 \leq 1$	$0 \leq p\text{N}_2 \leq 1$	

$$\text{Sol} = \text{Find}(\text{pCO}_2, \text{pCO}, \text{pH}_2\text{O}, \text{pO}_2, \text{pNO}, \text{pN}_2, \text{pH}_2, \text{pNO}_2, \text{ntsup})$$

0.083898528
0.003051842
0.172669422
0.017869143
0.003322667
0.717955902
0.001231318
1.178132367·10 ⁻⁶
11.500813619

Matriz solución Sol =

□ Sol - 1 = 11.5

Cálculo del número de moles de los componentes al equilibrio

$nt = \text{Sol}_{8,0}$	$nt = 11.5$
$n\text{CO}_2 = \text{Sol}_{0,0} \cdot nt$	$n\text{CO}_2 = 1.0$
$n\text{CO} = \text{Sol}_{1,0} \cdot nt$	$n\text{CO} = 3.5 \cdot 10^{-2}$
$n\text{H}_2\text{O} = \text{Sol}_{2,0} \cdot nt$	$n\text{H}_2\text{O} = 2.0$
$n\text{O}_2 = \text{Sol}_{3,0} \cdot nt$	$n\text{O}_2 = 0.2$
$n\text{NO} = \text{Sol}_{4,0} \cdot nt$	$n\text{NO} = 3.8 \cdot 10^{-2}$
$n\text{N}_2 = \text{Sol}_{5,0} \cdot nt$	$n\text{N}_2 = 8.3$
$n\text{H}_2 = \text{Sol}_{6,0} \cdot nt$	$n\text{H}_2 = 1.4 \cdot 10^{-2}$
$n\text{NO}_2 = \text{Sol}_{7,0} \cdot nt$	$n\text{NO}_2 = 1.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{ppmNO} = \text{submatrix}(\text{Sol}, 4, 4, 0, 0) \cdot 1 \cdot 10^6$	$\text{ppmNO} = 3322.667$
$\text{ppmCO} = \text{submatrix}(\text{Sol}, 1, 1, 0, 0) \cdot 1 \cdot 10^6$	$\text{ppmCO} = 3051.842$
$\text{ppmH}_2 = \text{submatrix}(\text{Sol}, 6, 6, 0, 0) \cdot 1 \cdot 10^6$	$\text{ppmH}_2 = 1231.3185$
$\text{ppmNO}_2 = \text{submatrix}(\text{Sol}, 7, 7, 0, 0) \cdot 1 \cdot 10^6$	$\text{ppmNO}_2 = 1.1781$

Comprobación del balance

$$2 \cdot n\text{N}_2 + n\text{NO} + n\text{NO}_2 = 16.6$$

$$n\text{CO} + n\text{CO}_2 = 1.0$$

$$n\text{CO}_2 + n\text{CO} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{O}_2 + n\text{NO} + n\text{N}_2 + n\text{H}_2 + n\text{NO}_2 = 11.50081$$

$$2 \cdot n\text{O}_2 + n\text{NO} + 2 \cdot n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO} + 2 \cdot n\text{NO}_2 = 4.4$$

$$2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2 = 4$$

Balance de energía

Se tiene la siguiente expresión para el Cp Cp=A+BT+CT²+DT²

$$\int_{T_0}^T C_p dT = A(T - T_0) + B \frac{(T^2 - T_0^2)}{2} + C \frac{(T^3 - T_0^3)}{3} - D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

donde A,B,C y D son constantes de cada componente y se enlistan a continuación

$i = 1..8$

Componente_i = A_i = B_i = D_i = C_i = 0

nCO2	5.457	1.045 · 10 ⁻³	- 1.157 · 10 ⁻⁵
nCO	3.376	0.5570 · 10 ⁻³	- 0.031 · 10 ⁻⁵
nH2O	3.470	1.450 · 10 ⁻³	0.1210 · 10 ⁻⁵
nO2	3.639	0.5060 · 10 ⁻³	0.2270 · 10 ⁻⁵
nNO	3.387	0.629 · 10 ⁻³	0.0140 · 10 ⁻⁵
nN2	3.28	0.593 · 10 ⁻³	0.0400 · 10 ⁻⁵
nH2	3.249	0.422 · 10 ⁻³	0.0830 · 10 ⁻⁵
nNO2	4.982	1.195 · 10 ⁻³	- 0.792 · 10 ⁻⁵

Por tanto los Δ son los siguientes:

$$\Delta A = nCO2 \cdot A_{1,0} + nCO \cdot A_{2,0} + nH2O \cdot A_{3,0} + nO2 \cdot A_{4,0} + nNO \cdot A_{5,0} + nN2 \cdot A_{6,0} + nH2 \cdot A_{7,0} + nNO2 \cdot A_{8,0}$$

$$\Delta B = nCO2 \cdot B_{1,0} + nCO \cdot B_{2,0} + nH2O \cdot B_{3,0} + nO2 \cdot B_{4,0} + nNO \cdot B_{5,0} + nN2 \cdot B_{6,0} + nH2 \cdot B_{7,0} + nNO2 \cdot B_{8,0}$$

$$\Delta C = 0$$

$$\Delta D = nCO2 \cdot D_{1,0} + nCO \cdot D_{2,0} + nH2O \cdot D_{3,0} + nO2 \cdot D_{4,0} + nNO \cdot D_{5,0} + nN2 \cdot D_{6,0} + nH2 \cdot D_{7,0} + nNO2 \cdot D_{8,0}$$

$$\Delta A = 40.2814$$

$$\Delta C = 0.0$$

$$T = 2150 \text{ K}$$

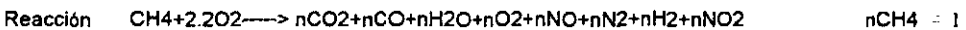
$$\Delta B = 8.9 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta D = -5.9 \cdot 10^4$$

$$T_0 = 3.0 \cdot 10^2 \text{ K}$$

$$CP = 8.314 \cdot 10^{-3} \left[\Delta A \cdot (T - T_0) + \frac{\Delta B}{2} [T^2 - (T_0)^2] + \frac{\Delta C}{3} [T^3 - (T_0)^3] - \Delta D \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad CP = 787.2056$$

Cálculo del calor liberado por la reacción química a tales condiciones



Entalpías de formación

$$\Delta H_f CH_4 = -74.520$$

$$\Delta H_f H_2O = -241.818$$

$$\Delta H_f CO_2 = -393.509$$

$$\Delta H_f NO = 90.250$$

$$\Delta H_f CO = -110.525$$

$$\Delta H_f NO_2 = 33.180$$

Así el ΔHr

$$\Delta H_r = (nCO_2 \cdot \Delta H_f CO_2 + nH_2O \cdot \Delta H_f H_2O + nCO \cdot \Delta H_f CO + nNO \cdot \Delta H_f NO + nNO_2 \cdot \Delta H_f NO_2) - (nCH_4 \cdot \Delta H_f CH_4)$$

$$\Delta H_r = -785.819 \text{ kJ}$$

En este caso se tiene que con suficiente aproximación el balance se satisface a la temperatura de 2150 K, por lo que puede considerarse a ésta como la temperatura adiabática de flama para la combustión de metano con 10% de exceso de aire con disociación de las especies químicas.

$$\Delta H_r = -785.819 \text{ kJ} \quad \text{versus} \quad CP = 787.2056 \text{ kJ}$$

La diferencia puede evaluarse como sigue

$$Dif = 1 \cdot \frac{-\Delta H_r}{CP} \quad Dif = 0.0018$$

Tabla C.4 Determinación de la $Y = \frac{[NO]}{[NO]_p}$ a diferentes temperaturas y tiempos de residencia en la cámara de combustión (a la presión de 1 atmósfera)

*M	0.0051	0.0244	0.1148	1	1	10.81728	10.81728	41.1261
**C	1	1	1	1	0	1	0	1
T(K)	1716	1800	1890	2040	2040	2230	2230	2355
t(s)	Y=[NO]/[NO] _p							
4.00E-02	-	0.0004	0.0023	0.0198	0.0200	0.1945	0.2130	0.5607
6.00E-02	-	0.0007	0.0034	0.0296	0.0300	0.2771	0.3136	0.7088
7.00E-02	-	0.0008	0.0040	0.0344	0.0350	0.3152	0.3615	0.7629
8.00E-02	-	0.0009	0.0046	0.0392	0.0459	0.3512	0.4076	0.8070
1.00E-01	-	0.0012	0.0057	0.0488	0.0500	0.4178	0.4936	0.9202
2.00E-01	-	0.0024	0.0114	0.0952	0.0997	0.6610	0.7938	0.9836
4.00E-01	-	0.0049	0.0227	0.1813	0.1974	0.8851	0.9739	0.9997
6.00E-01	-	0.0073	0.0339	0.2592	0.2913	0.9610	0.9970	1.0000
8.00E-01	0.0022	0.0097	0.0449	0.3297	0.3799	0.9868	0.9997	1.0000
1	0.0028	0.0121	0.0558	0.3935	0.4621	0.9955	1.0000	1.0000
1.2	0.0033	0.0145	0.0666	0.4512	0.5370	-	-	-
1.4	0.0038	0.0169	0.0772	0.5034	0.6044	-	-	-
1.6	0.0044	0.0193	0.0877	0.5507	0.6664	-	-	-
1.8	0.0049	0.0217	0.0982	0.5934	0.7163	-	-	-
2	0.0055	0.0241	0.1085	0.6321	0.7616	-	-	-
2.2	0.0060	0.0265	0.1186	0.6564	0.8005	-	-	-
2.4	0.0066	0.0289	0.1287	0.6988	0.8337	-	-	-
2.6	0.0071	0.0312	0.1386	0.7275	0.8617	-	-	-
3	0.0082	0.0359	0.1582	0.7769	0.9051	-	-	-
3.6	0.0099	0.0430	0.1867	0.8347	0.9468	-	-	-
4.5	0.0123	0.0534	0.2142	0.8946	0.9780	-	-	-
5	0.0137	0.0592	0.2914	0.9179	0.9866	-	-	-

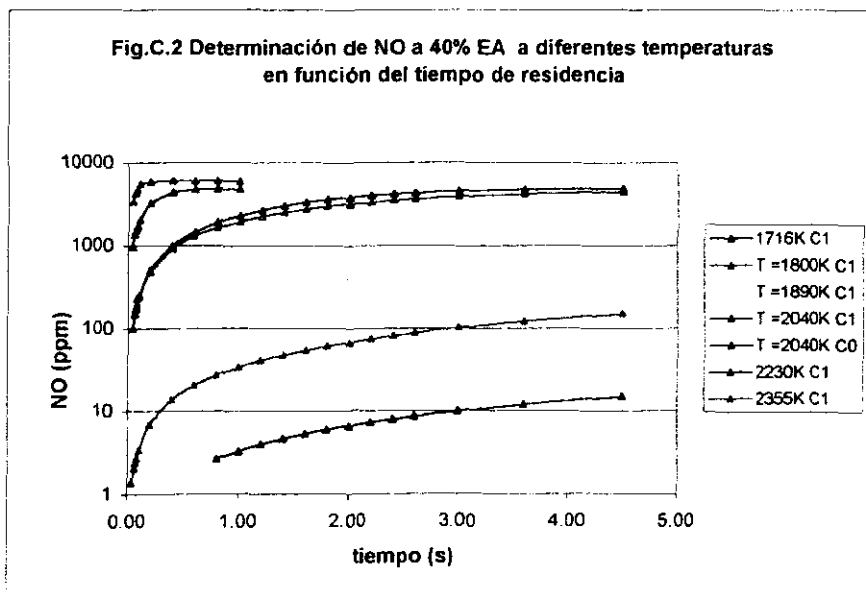
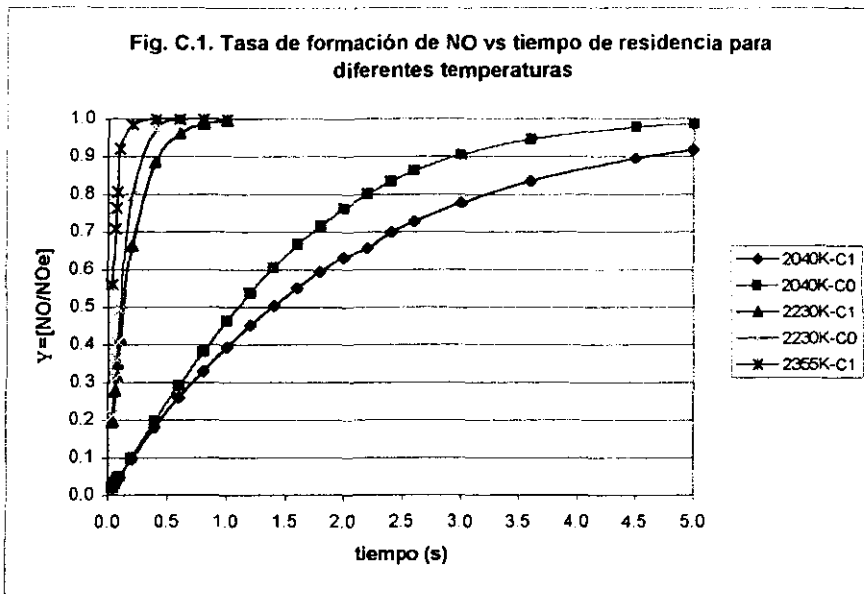
*M se calcula a partir de las ecuaciones C-20 y C-21

**C el valor de C se calcula con las ecuaciones descritas en la página 92

Tabla C.5 Determinación de la concentración de NO a diferentes temperaturas y tiempos de residencia a un exceso de 40% de aire

**C	1	1	1	1	0	1	1
NOe(ppm)	1730	2168	2780	4502	4502	6880	8820
T(K)	1716	1800	1890	2040	2040	2230	2355
t(s)	[NO]						
4.00E-02	-	0.87	6.37	89.14	90.04	1338.46	4945.18
6.00E-02	-	1.52	9.53	133.05	135.02	1906.62	6251.70
7.00E-02	-	1.73	11.15	154.84	157.51	2168.47	6729.07
8.00E-02	-	1.95	12.74	176.53	206.59	2416.52	7117.70
1.00E-01	-	2.60	15.91	219.57	224.91	2874.15	8116.33
2.00E-01	-	5.28	31.73	428.42	448.71	4547.62	8675.66
4.00E-01	-	10.55	63.10	816.07	888.58	6089.30	8817.64
6.00E-01	-	15.81	94.11	1166.84	1311.49	6611.89	8819.82
8.00E-01	3.81	21.06	124.77	1484.22	1710.53	6789.13	8819.92
1	4.76	26.29	155.08	1771.40	2080.45	6849.23	8820.00
1.2	5.71	31.51	185.04	2031.25	2417.80	-	-
1.4	6.66	36.72	214.66	2266.37	2720.87	-	-
1.6	7.61	41.91	243.94	2479.12	3000.15	-	-
1.8	8.56	47.09	272.89	2671.62	3224.77	-	-
2	9.51	52.26	301.51	2845.81	3428.70	-	-
2.2	10.45	57.42	329.80	2955.31	3603.85	-	-
2.4	11.40	62.56	357.76	3146.02	3753.11	-	-
2.6	12.35	67.69	385.41	3275.06	3879.48	-	-
3	14.24	77.91	439.77	3497.47	4074.98	-	-
3.6	17.07	93.16	518.99	3757.82	4262.52	-	-
4.5	21.32	115.81	595.53	4027.49	4403.07	-	-
5	23.67	128.30	809.97	4132.45	4441.74	-	-

**C el valor de C se calcula con las ecuaciones descritas en la página 92



ANEXO D

ANEXO D. Balances de energía

D.1 Balances de energía para el procesamiento del fluido A

Reactor III

Calentador: **Fulton**

DATOS

	Aceite térmico	Fluido calentado	Unidades
Capacidad calorífica Cp	0.48	0.5	cal/g °C)
Flujo másico (W)	Incógnita	13600	kg/h
Temp. inicial (T _i)	20	20	°C
Temp. final (T _f)	215	215	°C
Agua formada (A _{form})		0.0383	% de W (kg)
Densidad del aceite (r)		986.8383	kg/m ³
Calor latente de vaporización del agua (λ _{H2O}) =		980	Btu/lb

BALANCES PARCIALES

Balance 1) Etapa de calentamiento inicial

Durante esta etapa se adicionan aceites y polialcoholes los cuáles representan un 58.8% del peso total del lote (13600 kg) y enseguida se procede a calentar a 150 °C.

W=	7996.8 kg	Q _t =	Requerimiento térmico
T _f =	150	t=	Tiempo en minutos
T _i =	20	T=	Temperatura en °C
		t _f =	03:25
		t _{total} =	100

$$Q_t = W \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = \boxed{Q_{t1} = 519792 \text{ kcal}} \quad \boxed{2.0627 \text{ MBTU}}$$

Q_{t1} es el requerimiento en toda la etapa, en una hora Q_{t h} es: 1.2376 MBTU/h

Determinación del flujo de aceite térmico: Q_{entregado} = Q_{absorbido}

$$W_{\text{aceite}} \cdot C_p_{\text{aceite}} \cdot (T_{\text{ent aceite}} - T_{\text{sal aceite}}) = W_{\text{carga reac}} \cdot c_p_{\text{carga}} \cdot (T_f - T_i)$$

T _{ent aceite}	278.9	Flujo de aceite W _{aceite} :	53.4765	kg/h
T _{sal aceite}	254.6		0.0542	m ³ /h

Flujo de aceite W_{aceite} : 0.9032 L/min

Balance 2) Carga térmica debida al solvente

Una vez alcanzada la temperatura de 150 °C, se inicia la recirculación de solvente (para evitar la sublimación del anhídrido ftálico y se procede a calentar a 215 °C.

Recirculación de solvente (R_{solvente}): 15 L/min 675 kg/h
 $\lambda_{\text{solvente}}$: 110 Btu/lb 61.1122 kcal
 ρ_{solvente} : 0.75 kg/m³

$$Q_1 = R_{\text{solvente}} \cdot \lambda_{\text{solvente}} \cdot \rho_{\text{solvente}} = 0.1637 \text{ MBTU/h} \quad 4.125E+07 \text{ kcal/h}$$

Ahora bien si el tiempo de recirculación es de aproximadamente 4 horas se tiene:

$$\text{Carga térmica al recircular } 4h = Q_{t \text{ solvente}} = 0.6548 \text{ MBTU/h}$$

Carga térmica por calentamiento (150-215 °C)

$Q_t = W \cdot Cp \cdot (T_f - T_i)$ $T_f = 217$ $t_i = 03:25$
 $T_i = 172.3$ $t_f = 07:00$
 $t_{\text{total}} = 215$

$$Q_{t \text{ calentamiento}} = 3.040E+05 \text{ kcal} \quad 1.2062 \text{ MBTU}$$

$$\text{Por hora } Q_{t \text{ h}}: 0.3366113 \text{ MBTU/h}$$

$Q_{t_2} =$	$Q_{t \text{ solvente}} + Q_{t \text{ calentamiento}} =$	1.8610 MBTU
-------------	--	-------------

$$Q_{t \text{ etapa/h}} = 0.5003 \text{ MBTU/h}$$

Determinación del flujo de aceite durante la etapa:

$T_{\text{ent aceite}} = 278.9$ Flujo aceite: 3562.6447 kg/h
 $T_{\text{sal aceite}} = 254.6$ 3.6102 m³/h
 60.1693 L/min

Balance 3)

Cálculo del calor utilizado para remover el agua formada durante la reacción (para evitar la reacción reversible)

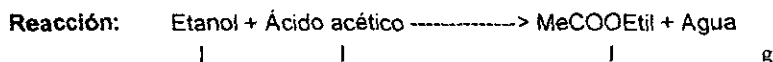
$$\text{Agua formada } (A_{\text{form}}) = 520.88 \text{ kg}$$

$$\lambda_{H_2O} = 980 \text{ Btu/lb} \quad 5.445E+05 \text{ cal/kg}$$

$$Qt_3 = \lambda * A_{form} = 2.836E+05 \text{ kcal} \quad 1.1254 \text{ MBtu}$$

Balance 4)

Balance de reacción química



Calores de formación:	Etanol	-277	kJ/mol	CH ₃ CH ₂ OH
	Ácido acético	-482.2	kJ/mol	CH ₃ COOH
	Ester	-486.6	kJ/mol	CH ₃ COOC ₂ H ₅
	Agua	-241.82	kJ/mol	H ₂ O

Calor de reacción: calores de formación de productos -calores de formación de reactivos

$$(-486,6 + -241,82) - (-277,0 + -482,2) = 30.78 \text{ kJ/mol} \quad 31.0938 \text{ Btu/mol}$$

$$\text{Reacción ligeramente endotérmica} \quad 0.32267 \text{ Btu/lb react}$$

Esta resina utiliza alcohol pentaerythritol (cuatro grupos OH) y dado que cada grupo OH del alcohol reacciona estequímicamente con 4H del ácido se formarán 4 moléculas de agua; por tanto, se multiplica el valor obtenido de calor de reacción por 4 para el balance.

$$0.32267 * 4 = 1.29068 \text{ Btu/lb reactante}$$

Por el lote (libras alimentadas de reactivo):

$$29982.892 * 1.29068 \text{ Btu/lb reactivo} = 38698.319 \text{ Btu}$$

Requerimiento de energía por reacción:

$$Qt_4 = 0.0387 \text{ MBTU}$$

El requerimiento total de energía sería el requerido en las diferentes etapas como puede observarse a continuación:

Carga térmica total:

$$Qt_{tot} =$$

$$Qt_1 + Qt_2 + Qt_3 + Qt_4 =$$

$$5.0877 \text{ MBTU}$$

D.2 Balances de energía para el procesamiento del fluido B

REACTOR II

Calentador: Eclipse

DATOS

	Aceite térmico	Fluido calentado	Unidades
Capacidad calorífica Cp	0.48	0.5	cal/g °C
Flujo másico (W)	Incógnita	3122.22	(kg/h)
Temp. inicial (Ti)	20	26.6	°C
Temp. final (Tf)	250	140	°C
Agua evaporada		0	kg
Densidad	986.8383	-	kg/m ³
Calor latente de vaporización del agua (λ_{H_2O}) =		980	Btu/lb

Balances parciales

Balance 1) Etapa de calentamiento inicial

Se carga el reactor con aproximadamente 61.22% del peso total del lote y se calienta a reflujo.

W= 5000*0.612=	3122.22	kg	t= tiempo en minutos
			T= Temperatura en °C
T _r =	96.7	t _r =	22:55
T _i =	20	t _r =	23:55
		t _{total} =	70
			Q _t = Requerimiento térmico

$Q_t = W * C_p * (T_f - T_i) =$ Q_t= 119737.14 kcal 0.4751 MBtu

Q_t es el requerimiento en toda la etapa, en una hora Q_t h es:

$Q_{t\ h} = 0.3240$ MBtu/h

Determinación del flujo de aceite térmico:

Q_{entregado} = Q_{absorbido}

$W_{aceite} * C_p_{aceite} * (T_{ent\ aceite} - T_{sal\ aceite}) = W_{carga\ reac} * c_p_{carga} * (T_r - T_i)$

T _{ent aceite}	152.7	Flujo de aceite W _{aceite} :	36.1525	kg/h
T _{sal aceite}	145.8		0.0366	m ³ /h

0.6106 L/min

Balance 2)

Se agregan ahora 1507 kg al reactor conservando la temperatura a 105°C durante 1 h

W= 1507.05 kg
 $Qt = W \cdot Cp \cdot (T_f - T_i)$ $T_f = 105$ $t_f = 23:25$
 $T_i = 20$ $t_f = 00:28$
 $Qt = 64049.625$ cal $t_{total} = 53$

$Qt_2 =$	0.2542	MBtu	Por hora:	$Qt_h =$	0.2877	MBtu/h
----------	--------	------	-----------	----------	--------	--------

Determinación del flujo de aceite:

$T_{ent\ aceite} =$	170.4	Flujo de aceite:	13.4785	kg/h
$T_{sal\ aceite} =$	160.5		0.0137	m ³ /h
			0.2276	L/min

Balance 3)

Se carga nuevamente al FT-2 y se adiciona al reactor durante 1 hora una carga de aproximadamente 10.18% del lote total (519.18kg).

W= 519.18 kg $T_f = 140$
 $T_i = 20$

Carga térmica por hora $Qt_h = 31150.8$ kcal 0.1236 MBtu/h

En tres horas:

$Qt_3 =$	0.3708	MBtu
----------	--------	------

Carga térmica total:

$Qt_1 + Qt_2 + Qt_3 =$

1.1002	MBtu
--------	------

En este caso solo se toma en cuenta el calor necesario para el calentamiento de la carga a las condiciones más adecuadas de proceso debido a que este tipo de resinas reaccionan exotérmicamente además de que no es necesario la eliminación de H₂O.

D.3 Balances de energía para el procesamiento del fluido C

REACTOR III

Calentador: FULTON

DATOS

	Aceite térmico	Fluido calentado	Unidades
Capacidad calorífica Cp	0.48	0.5	cal/g °C)
Flujo másico (W)	Incógnita	8000	kg/h)
Temp. Inicial (T _i)	40	9.4	°C
Temp. Final (T _f)	250	230.3	°C
Agua formada (A _{form})		0.07	% de W (kg)
Calor latente de vaporización del agua (λ _{H2O})		980	Btu/lb
Densidad (ρ _{aceite})	986.8383		kg/m ³
Qt: Requerimiento térmico			

BALANCES PARCIALES

Balance 1) Etapa de calentamiento

Se alimenta al reactor una carga de 22.7% del total de un lote y enseguida se calienta a 110°C.

$$W_{carga} = 1820 \text{ kg}$$

Qt= Requerimiento térmico
t= tiempo en minutos
T= Temperatura en °C

$$T_f = 110.3 \quad t_f = 19:35$$

$$T_i = 20 \quad t_i = 21:38$$

$$t_{total} = 123$$

$$Qt = W_{carga} \cdot Cp_{carga} \cdot (T_f - T_i) = \quad Qt_f = 82173 \quad \text{kcal}$$

Qt _f =	0.3261	MBtu
-------------------	--------	------

Por hora: 0.1591 MBtu/h

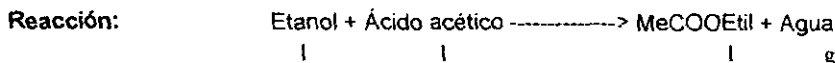
Determinación del flujo de aceite térmico: Q_{entregado} = Q_{absorbido}

$$W_{aceite} \cdot Cp_{aceite} \cdot (T_{ent\ aceite} - T_{sal\ acei}) = W_{carga} \cdot Cp_{carga} \cdot (T_f - T_i)$$

T_{ent aceite} = 145 Flujo de aceite W_{aceite}: 34.2388 kg/h

Balance 5)

Balance de reacción química



Calores de formación:	Etanol	-277	kJ/mol	CH ₃ CH ₂ OH
	Ácido acético	-482.2	kJ/mol	CH ₃ COOH
	Ester	-486.6	kJ/mol	CH ₃ COOC ₂ H ₅
	Agua	-241.82	kJ/mol	H ₂ O

$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{f\text{ productos}} - \Delta H_{f\text{ reactivos}} = 30.78 \text{ kJ/mol} \quad 31.0938 \text{ Btu/mol}$
 0.32267 Btu/lb reactivo

Se multiplica por 3 (Trimetilol propano): 0.96801 Btu/lb reactivo

Ahora bien por el peso total del lote: 17636.995 * 0.96801 = 0.0171 MBtu (Qt₅)

Representa un valor muy pequeño, aproximadamente 1.37% del calor de vaporización del agua removida. El requerimiento total de energía sería la suma del requerido en las diferentes etapas.

$Qt_{tot} = Qt_1 + Qt_2 + Qt_3 + Qt_4 = 5.1290 \text{ MBtu}$

De los balances de energía anteriores puede observarse lo siguiente:

Fluido procesado	Qt total MBtu	Qt _h máxima MBtu/h	Etapas para Qt _h máxima
A	5.0877	1.2376	Calentamiento inicial
B	1.1002	0.324	Calentamiento inicial
C	5.129	1.2099	Etapas reaccionante

De la información anterior se observa que cualquier combinación de los máximos requerimientos de energía de los fluidos procesados (Qt_h máxima), puede satisfacerse por la energía proporcionada de un solo equipo de calentamiento (Fulton o Eclipse) ya que cualquiera de dichos equipos tiene la capacidad de proporcionar una cantidad de energía superior a la combinación mencionada.

D.4 Balance de materia y energía para la combustión de gas natural

A continuación se presenta la secuencia de cálculo utilizada para calcular la eficiencia térmica de los equipos de combustión bajo estudio así como para determinar temperatura adiabática alcanzada durante la combustión a las condiciones de operación de dichos equipos.

Flujos de alimentación de gas al quemador

$G_s = 20 \text{ m}^3/\text{h}$ consumo de combustible
 $\rho = 0.65689 \text{ kg/m}^3$ densidad del gas
 $G_m = 13.1378 \text{ kg/h}$ flujo másico

Tabla D.1 Composición del gas natural (típica)

compuesto	%mol	y	PM
CH ₄	84.7	0.847	16.04
C ₂ H ₆	8.9	0.089	30.05
C ₃ H ₈	2.3	0.023	44.1
C ₄ H ₁₀	4.02	0.0402	58.12
CO ₂	0.08	0.0008	44.01

$(PM)_{mez} = 19.646262 \text{ kg/kgmol gas}$
 $G' = 668.72 \text{ g/mol gas/h}$

PM= Peso molecular [kg/kgmol]
 G'= Flujo molar g/mol gas/h

Tabla D.2 Balance de materia

compuesto	Entrada	Salida	$n_{O_2 \text{consumido}}$	$n_{CO_2 \text{generado}}$	$n_{H_2O \text{formada}}$
CH ₄	566.4038	0	1592.751437	839.10677	1507.2893
C ₂ H ₆	59.5159	0			
C ₃ H ₈	15.3805	0		$n_{\text{aire esteq.}}$	
C ₄ H ₁₀	26.8824	0		7620.8203	
CO ₂	0.5350	$70.534 + n_{CO_2 \text{generado}}$			
O ₂	$0.209 \cdot n_{\text{aire}}$	$0.209 \cdot n_{\text{aire}} - n_{O_2 \text{consumido}}$		$n_{\text{aire}} =$	11431.23
N ₂	$0.791 \cdot n_{\text{aire}}$	$0.209 \cdot n_{\text{aire}}$			
H ₂ O	-----	$n_{H_2O \text{formada}}$			

% E.A 50

E.A= Exceso de aire
 n= Moles

Tabla D.3 Gases de combustión

compuesto	n= moles	% mol	% mol base seca
O ₂	796.3757	6.54	7.46
N ₂	9042.1033	74.20	84.68
CO ₂	839.6417	6.89	7.86
H ₂ O	1507.2893	12.37	-----
Σ=	12185.4101 mol totales/h		

Tabla D.4 Balance de energía

	(ΔH) _f [kJ/mol]	a	b	c	d
CH ₄	-74.84				
C ₂ H ₆	-84.667				
C ₃ H ₈	-103.85				
C ₄ H ₁₀	-124.73				
O ₂	0	6.0756	3.65E-03	-1.71E-06	3.13E-10
N ₂	0	6.8937	-3.75E-04	1.93E-06	-6.85E-10
CO ₂	-393.51	5.3082	1.43E-02	-8.35E-06	1.78E-09
H ₂ O _(v)	-241.826	7.69	4.59E-04	2.52E-06	-8.58E-10

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \text{ [cal/mol}^\circ\text{K]}$$

Reacción	(ΔH) _{reacción}	ΔH ₁ =	-642319.66 kJ/h
1	-802.322 kJ/mol	ΔH ₂ =	22265472 cal/h
2	-1427.831 kJ/mol	T=	540.15 K
3	-2043.984 kJ/mol	T _o =	293.15 K
4	-2658.44 kJ/mol	ΔH ₂ =	93158.735 kJ/h

T _{comb} (°C)
267

Σ(n _i *a _i)	Σ(n _i *b _i)	Σ(n _i *c _i)	Σ(n _i *d _i)	ΔH ₁ +ΔH ₂ =
83220.049	12.1901	0.0129	-5.7434E-06	-549160.92 kJ/h

Con este balance es posible calcular la temperatura adiabática de flama sin disociación de especies químicas el procedimiento consiste en suponer un valor de temperatura y satisfacer el balance de energía ΔH₁=ΔH₂. Para el cálculo de la eficiencia térmica de los equipos se introduce el valor correspondiente al exceso de aire, además se debe proporcionar el valor de T_{comb}. En el presente ejemplo se tiene un E.A de 50% y una T_{comb} de 267 °C. A continuación se calcula la eficiencia térmica dichas condiciones.

$$Q_{\text{máx}} = -6.423E+05 \text{ kJ} \qquad Q_{\text{cedido}} = 549.2E+3 \text{ kJ}$$

$$\text{Eficiencia térmica en \% } (E_T) = [Q_{\text{ced}}/Q_{\text{máx}}] * 100 = \boxed{85.497}$$

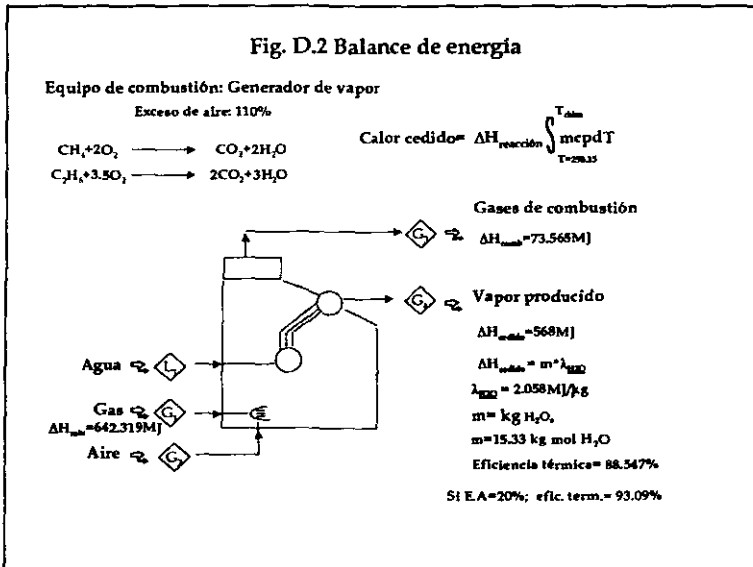
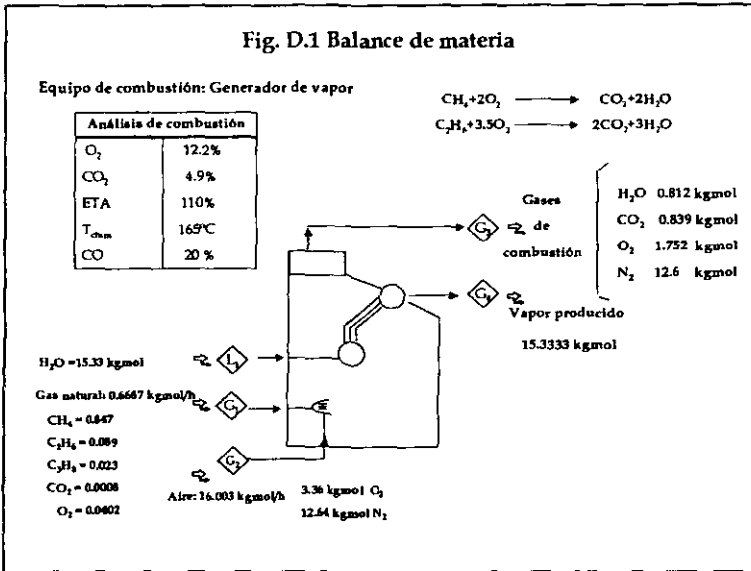


Fig. D.3 Exceso de aires vs eficiencia térmica a diferentes temperaturas de los gases de combustión

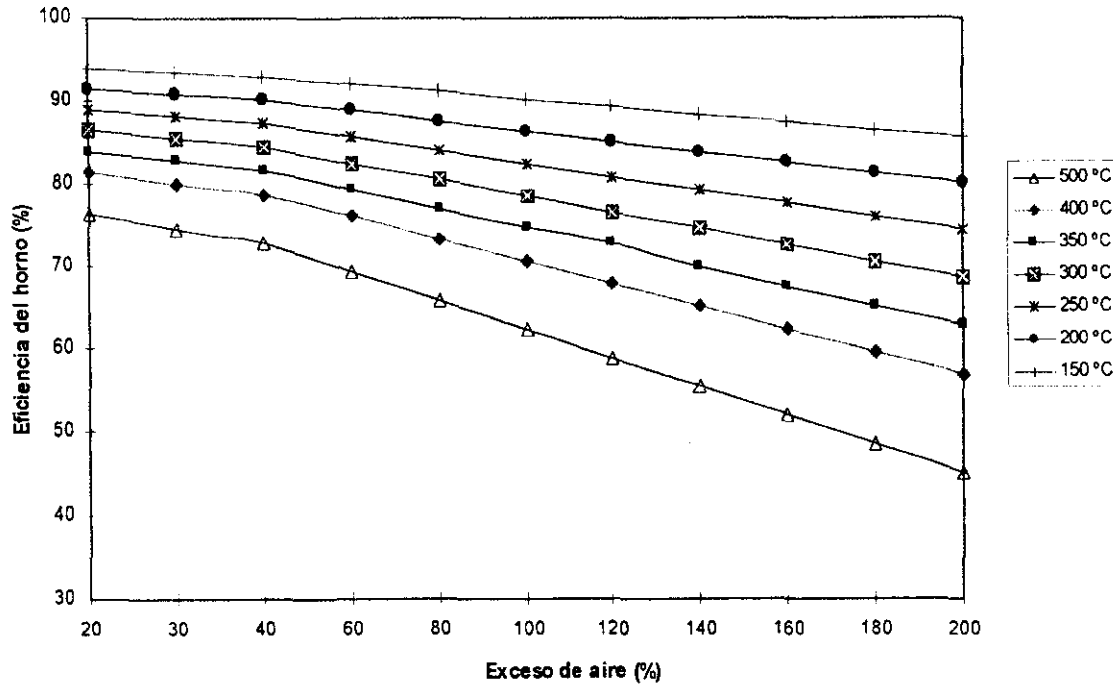
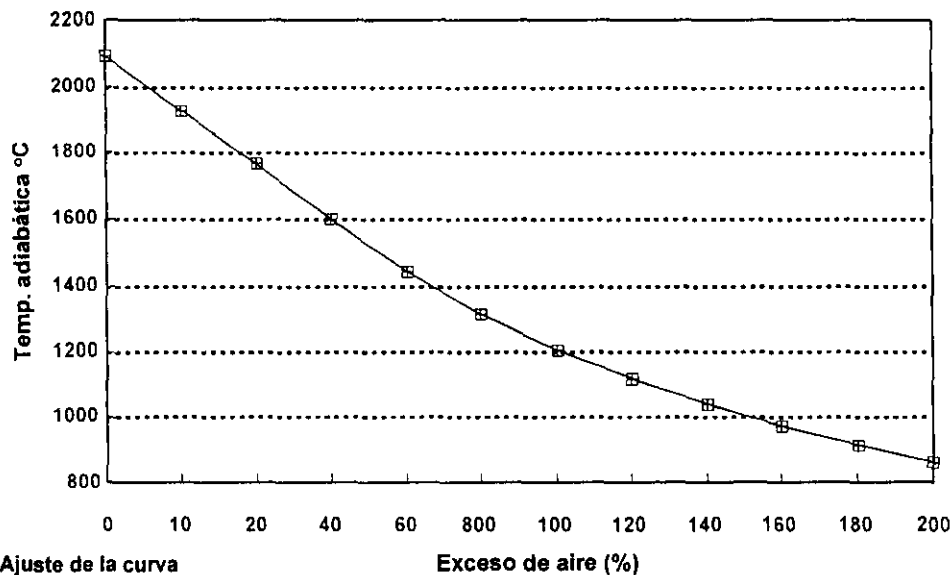


Fig.D4 Valores de temperatura adiabática vs exceso de aire (gas natural)



Ajuste de la curva

Polinomial
 $y = 0.045x^2 - 12.839x + 2048.5$
 $R^2 = 0.9995$

Exponencial
 $y = 1992.3e^{(-0.0052x)}$
 $R^2 = 0.9939$

ANEXO E

ANEXO E. EVALUACIÓN ECONÓMICA

De las consultas con los proveedores de equipos de calentamiento, se llegó a la conclusión de que no es posible, realizar una adaptación de un quemador de bajas emisiones a los actuales sistemas de calentamiento. Esto se debe a que la entrada es mucho mayor y, se tendrían que realizar demasiados cambios (serpentin) y considerando que los equipos ya han prácticamente dado su vida útil tales cambios no serían rentables para la Planta. Por lo tanto a futuro la planta tendrá que cambiar los equipos actuales de calentamiento, en este sentido se discute la mejor opción de cambio, considerando a un calentador con quemador de tipo estándar y uno de bajas emisiones contaminantes a la atmósfera. Para analizar el aspecto económico que traería la sustitución del cambio de equipo de calentamiento se utiliza a continuación el método del período de recuperación económica, la ecuación a utilizar es la siguiente:

$$n = \frac{\text{Ln} \{ (1 - (I / \Delta E * PE) (1 - P)) / (1 + P) \}}{\text{Ln} \{ (1 + P) / (1 + i) \}} \quad \text{E-1}$$

Si el precio del combustible no aumentase de manera considerable podría considerarse la variable P, con un valor de cero lo cual simplifica la ecuación:

$$n = \frac{\text{Ln} \{ (1 - (I_0 / \Delta E) * (i/1) \}}{\text{Ln} \{ 1 / (1 + i) \}} \quad \text{E-2}$$

Donde:

- I₀** = Inversión inicial
- ΔE** = Energía ahorrada anualmente
- P** = Tasa de aumento del precio de la energía
- i** = Tasa mínima atractiva
- n** = Número de años
- PE** = Precio inicial de la energía

Para el estudio presente considerando los consumos de combustible y las condiciones de operación que se tendrían con un equipo de bajas emisiones de NOx y uno estándar se tiene los siguientes datos:

I₀ = \$ 30,000.00

i = 10 y 15%

Si se considera el cambio de equipo por uno de bajas emisiones de NOx

I₀ = \$ 22,500.00

i = 10 y 15%

Si se considera el cambio de equipo por uno de tipo estándar, del cual se tiene un costo (inversión inicial menor en 25%).

El ahorro de energía en los equipos por operar a bajos excesos de aire sería el siguiente (a precios de exportación del gas natural):

$$\Delta E = \$ 6,200.00/\text{año} (\text{ahorro de combustible en un equipo estándar})$$

$$\Delta E = \$ 12,500.00/\text{año} (\text{ahorro de combustible en un equipo de bajas emisiones, es mayor dado que puede operar a excesos menores al equipo estándar (15 vs 40-50 exceso de aire)})$$

Al sustituir los datos se obtienen las siguientes observaciones:

El número de años para la recuperación del capital por ahorro de energía para un equipo de bajas emisiones es de 3.2 años a una tasa de interés del 15%, y de 5.5 años para un equipo estándar, a una tasa de interés del 10% se tiene la recuperación en 2.8 años en un equipo de bajas emisiones y en 4.7 años para un equipo estándar para precios de combustible para exportación, sin considerar aumentos del gas, el mercado internacional dado que este mercado es más estable que el nacional. El impacto que tienen los aumentos en los precios del combustible al igual que el efecto de la tasa de interés., es que la recuperación se daría en un menor número de años.

De lo antes expuesto se observa que la recuperación económica sería más rápida con equipo de bajas emisiones, por lo tanto desde este punto de vista resulta mucho más conveniente adquirir un equipo de bajas emisiones, tanto económicamente como por un mejor control de las emisiones a la atmósfera y un mejor control del proceso. Otro método que puede ser aplicado para evaluar económicamente la conveniencia de sustitución de los equipos de combustión es el método de recuperación de capital, (Degarmo, 1985; Bussey, 1986).

Utilizando el factor de recuperación de capital se utiliza la siguiente formula:

$$A = I [i(1+i)^n / ((1+i)^n - 1)] + [\sum S_t / (1+i)^t] [i(1+i)^n / ((1+i)^n - 1) + R_i / (1+i)^n - 1] \quad E-3$$

Con flujos iguales:

$$A = S + [(I-R)i(1+i)^n / ((1+i)^n - 1) + R_i] \quad E-4$$

Datos:	Alternativa A ₁	Alternativa A ₂
Nomenclatura	(Equipo de bajas emisiones)	(Equipo estándar)
I= inversión	I = \$30,000	\$22,500
n=vida útil	n = 15 años	10 años
S=Costo total de operación	S = 5,100	7,650
R=valor de salvamento	R = 7,500	750

i=costo de oportunidad

i = 10%

10%

Para considerar los costos de operación (incluyendo costos indirectos, como mantenimiento, etc.), se utilizaron datos de la literatura (Degarmo, 1985; Bussey, 1986).

Sustituyendo en la fórmula (E-2) para la alternativa A₁

$$A_1 = 5,100 + [(30,000 - 7,500) (0.1(1.1)^{15}/(1.1)^{15}) + 7,500(0.1)] \\ = 8808.15998$$

Para la alternativa A₂

$$A_2 = 7,650 + [(22,500 - 750) (0.1(1.1)^{10}/((1.1)^{15}-1)+ 750(0.1)] \\ = 11,264.71234$$

Dado que A representa el costo anual total, se decide preferir la alternativa A₁ (un quemador de bajas emisiones) a la A₂ (un quemador estándar), por ser a largo plazo menos costosa, esto aún sin considerar el beneficio adicional de una reducción de la contaminación.

Nuevamente se concluye que en caso de realizar la sustitución de los equipos de combustión debe preferirse la implantación de un equipo de bajas emisiones a un equipo estándar. El ahorro de energía (a precios de exportación), un mejor control del proceso y de las emisiones a la atmósfera justifican esta decisión.

BIBLIOGRAFÍA (DE LOS ANEXOS)

Bussey, E. (1986). **The economic analysis of industrial projects**. Prentice Hall. Washington, EEUA.

Degarmo, E. (1985). "Engineering economy". C. Millan. Pub. Co. Washington, D.C. EEUA.

EPA, (1993). **Emission factor documentation for AP-42 section 1.4-Natural Gas Combustion**. Environmental Protection Agency U.S. Tech. Support Division, Office of Air Quality Planning Standards. Washington, D.C. EEUA.

Glasstone, S. y Lewis, D. (1980). **Elements of physical chemistry**. D. van Nostrand Company Inc. Pp 344. Nueva York, EEUA.

Hansen, R. (1984). Survey of rate constants in the N/H/O systems. **Combustion chemistry**. Ed. Gardiner. Springer-Verlag. Pp 361-370. Nueva York, EEUA.

JANAF. (1965). Thermochemical Tables. Dow Chemical Company. **Joint Army Navy Air Force**. Government Clearinghouse. Washington, D.C. EEUA.

Montgomery D.C y Runger, G.C. (1996) **Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería**. McGraw-Hill. México D.F. México.

NOM. (1994). **Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994**. Contaminación atmosférica sobre protección ambiental, Primera Sección. Diario Oficial de la Federación, pp. 6-18. México, D.F. México.

Smith, J.M., y Van Ness, H.C (1980). **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. McGraw-Hill. Nueva York, EEUA.

Wark, K. y Warner, C. (1990). **Contaminación del aire: Origen y control**. Ed. Limusa. Pp. 467-499, 390-416. México D.F. México.

Zeldovich, J. (1946). The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. **Acta Physiochim.**, 21:577.