



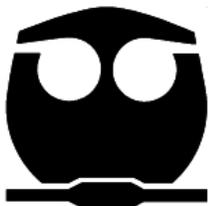
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OPCIONES TECNOLÓGICAS PARA EL CONTROL DE LA EMISIÓN
DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN TOTALES, ÓXIDOS DE
AZUFRE Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN CORRIENTES GASEOSAS
PROVENIENTES DE EQUIPOS DE COMBUSTIÓN**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
PAMELA TADEO ENRÍQUEZ**



MÉXICO, D.F.

2008



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 | Prof. RODOLFO TORRES BARRERA |
| VOCAL | Prof. ALFONSO DURÁN MORENO |
| SECRETARIO | Prof. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO |
| 1ER. SUPLENTE | Prof. JOSÉ LUIS ZARAGOZA GUTIÉRREZ |
| 2º. SUPLENTE | Prof. MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ CARRILLO |

Sitio en donde se desarrolló el tema:

TORRE DE INGENIERÍA 4º PISO ALA NORTE, CIUDAD
UNIVERSITARIA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Asesor del tema:

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

Sustentante:

PAMELA TADEO ENRÍQUEZ

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer y dedicar este trabajo a mi familia, gracias por todo el apoyo, la comprensión, los consejos, el cariño y la paciencia a lo largo de mi vida. Sin ustedes nada de esto hubiese sido posible.

Al Dr. Alfonso Durán por la oportunidad de trabajar con él, por todo el conocimiento, apoyo, paciencia y buenos consejos.

La Facultad no hubiese sido la misma sin ustedes, gracias a mis incondicionales amigos, que más que amigos son hermanos: Ale, Diana, Juan Pablo, Alfonso y Brócoli por todas esas clases, conocimientos, trabajos y momentos compartidos. Gracias a la generación 2004.

Gracias a René, gracias por tu apoyo y por los grandes momentos que hemos vivido juntos.

Gracias a las personas de la Torre de Ingeniería, sin ellos no hubiese sido posible desarrollar este proyecto. Gracias a Donovan, Jorge, Amanda, Leticia, Jonathan, Alex y José Antonio por sus ánimos y buenos consejos.

Gracias a la Facultad de Química por todo el conocimiento y el apoyo brindado ese periodo de tiempo, por permitirme desarrollarme académicamente y personalmente, por darme la oportunidad de conocer a tanta gente tan valiosa. Por ser mi segunda casa.

Índice de contenido

| | | |
|----------|--|----|
| 1. | Introducción..... | 7 |
| 2. | Problemática..... | 8 |
| 3. | Objetivo..... | 10 |
| 4. | Metodología..... | 10 |
| 4.1 | Revisión bibliográfica..... | 10 |
| 4.2 | Organización de la búsqueda..... | 11 |
| 4.3 | Fuentes consultadas..... | 12 |
| 5. | Generación de vapor..... | 12 |
| 5.1 | Combustión..... | 13 |
| 5.2 | Tipos de Combustibles..... | 13 |
| 5.3 | Productos de la combustión..... | 13 |
| 5.4 | Principales contaminantes productos de la combustión..... | 14 |
| 6. | Óxidos de Nitrógeno..... | 15 |
| 6.1 | Mecanismos de formación..... | 16 |
| 6.1.1 | Mecanismo Zeldovich..... | 17 |
| 6.1.2 | Mecanismo Fenimore..... | 18 |
| 6.1.3 | Otros mecanismos de formación de NO..... | 19 |
| 6.1.3.1 | Mecanismo N ₂ O..... | 19 |
| 6.1.3.2 | Mecanismo NNH..... | 20 |
| 6.2 | Óxidos de Azufre..... | 21 |
| 7. | Efectos de los NOx, SOx y PST..... | 23 |
| 7.1 | Efectos en la salud humana..... | 23 |
| 7.2 | Efectos en flora y fauna..... | 24 |
| 7.3 | Efectos en estructuras y bienes materiales..... | 24 |
| 8. | Legislación y normatividad de calidad del aire a nivel nacional..... | 25 |
| 8.1 | Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA)..... | 25 |
| 8.2 | Reglamento en materia de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica..... | 26 |
| 8.3 | Normas e índices de calidad del aire..... | 26 |
| 8.4 | Normas en materia de Atmósfera..... | 28 |
| 9. | Legislación y normatividad de calidad del aire a nivel internacional..... | 29 |
| 9.1 | Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América..... | 30 |
| 9.2 | Comisión Europea del Medio Ambiente..... | 31 |
| 10. | Principales fuentes generadoras de NOx y SOx..... | 34 |
| 11. | Métodos de prevención y control de NOx..... | 36 |
| 11.1 | Métodos de control de NOx..... | 37 |
| 11.1.1 | Modificaciones en la combustión para reducir la formación de NOx..... | 37 |
| 11.1.2 | Tratamiento de efluentes para eliminar NOx..... | 41 |
| 11.1.2.1 | Reducción catalítica selectiva..... | 41 |
| 11.1.2.2 | Reducción Selectiva no catalítica..... | 46 |
| 11.1.2.3 | Proceso híbrido SCR-SNCR..... | 48 |
| 11.2 | Métodos de control de SOx..... | 48 |
| 11.2.1 | Sistemas desulfuración de corrientes gaseosas (FGD)..... | 49 |

| | | |
|----------|---|----|
| 11.2.1.1 | Depuración con CaCO_3 y CaO | 52 |
| 11.2.1.2 | Depuración con MgO | 55 |
| 11.2.1.3 | Álcalis | 56 |
| 11.2.1.4 | Álcali dual | 58 |
| 11.2.1.5 | Depuración con ácido cítrico | 59 |
| 11.2.1.6 | Depuración en seco | 60 |
| 11.2.1.7 | Proceso de WSA | 60 |
| 11.3 | Métodos de control de SO_x y NO_x | 64 |
| 11.3.1 | De NO_x -De SO_x | 64 |
| 11.3.2 | S NO_x | 64 |
| 12. | Análisis comparativo | 66 |
| 13. | Conclusiones | 77 |
| 14. | Referencias | 79 |
| Anexo 1. | FICHAS TÉCNICAS | 87 |

Índice de tablas

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabla 1. | Metodología e información utilizada para el desarrollo del Inventario Nacional de Emisiones, 1999. | 9 |
| Tabla 2. | Análisis de gases de combustión en una caldera. | 14 |
| Tabla 3. | Emisiones de unidades de quema de carbón y de no-carbón en México, 2005. | 15 |
| Tabla 4. | Óxidos de Nitrógeno | 15 |
| Tabla 5. | Valores normados para los contaminantes de aire en el país. | 26 |
| Tabla 6. | Puntos de quiebre del IMECA. | 27 |
| Tabla 7. | Normatividad para fuentes fijas. | 28 |
| Tabla 8. | Normatividad en monitoreo ambiental. | 28 |
| Tabla 9. | Valores límite de SO_x , NO_x y PST provenientes de fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles. | 29 |
| Tabla 10. | Estándares NO_x para fuentes fijas. | 30 |
| Tabla 11. | Límites de emisión NO_x parte A. | 32 |
| Tabla 12. | Límites de emisión NO_x parte B. | 32 |
| Tabla 13. | Límites de emisión SO_2 parte A. | 33 |
| Tabla 14. | Límites de emisión SO_2 parte B. | 33 |
| Tabla 15. | Métodos de prevención y control de NO_x | 36 |
| Tabla 16. | Controles de NO_x por modificación de combustión para calderas industriales de carbón. | 38 |
| Tabla 17. | Modificación de los controles de NO_x por la combustión en las calderas de combustión de petróleo. | 39 |
| Tabla 18. | Controles de postcombustión de SO_2 para las fuentes de combustión del carbón. | 49 |
| Tabla 19. | Descripción de algunos procesos de remoción de óxidos de azufre | 50 |
| Tabla 20. | Tecnologías existentes enfocadas al tratamiento de SO_x y NO_x | 67 |
| Tabla 21. | Tecnologías SCR para la reducción de NO_x | 69 |
| Tabla 22. | Tecnologías SNCR para la reducción de NO_x | 70 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabla 23. | Tecnologías seleccionadas SOx..... | 71 |
| Tabla 24. | Generalidades de las tecnologías SCR presentadas para la remoción de NOx. | 72 |
| Tabla 25. | Generalidades de las tecnologías SNCR presentadas para la remoción de NOx. | 73 |
| Tabla 26. | Generalidades de las tecnologías presentadas para la remoción de SOx..... | 74 |
| Tabla 27. | Datos de los gases de emisión | 76 |

Índice de figuras

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 1. | Mecanismos para la formación de NO. | 17 |
| Figura 2. | Límites de emisión SO ₂ para los equipos de combustión operando con combustibles líquidos*..... | 34 |
| Figura 3. | Diagrama de proceso de una SCR..... | 45 |
| Figura 4. | Diagrama de proceso de una SNCR..... | 47 |
| Figura 5. | Clasificación procesos FGD | 51 |
| Figura 6. | Diagrama de proceso de una unidad húmeda de CaCO ₃ | 53 |
| Figura 7. | Diagrama de proceso de una unidad de depuración de CaCO ₃ con aditivos de magnesio..... | 54 |
| Figura 8. | Diagrama de proceso de una unidad de depuración con MgO..... | 56 |
| Figura 9. | Diagrama de proceso de álcali sencillo | 57 |
| Figura 10. | Diagrama de proceso de álcali dual..... | 58 |
| Figura 11. | Diagrama de proceso de una unidad WSA..... | 62 |
| Figura 12. | Unidad WSA ya instalada en la refinería Agip Petroli en Gela, Italia. | 63 |
| Figura 13. | Unidad SNOx instalada en la Refinería Agip Petroli en Gela, Italia. | 66 |

1. Introducción

La contaminación atmosférica representa uno de los problemas ambientales más importantes en la actualidad. Las causas que provocan dicha contaminación son diversas, teniendo como fuentes principales los procesos industriales, las combustiones domésticas e industriales (fuentes fijas) y las emisiones contaminantes de vehículos (fuentes móviles).

Los principales contaminantes que son emitidos a la atmósfera por procesos de combustión de combustibles fósiles son el monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y las partículas suspendidas totales (PST).

El petróleo representa la fuente principal de energía del país pero también representa, una de las mayores fuentes de emisiones contaminantes, por lo que es necesario poner especial atención a dicha situación y plantear posibles soluciones para la disminución de emisiones contaminantes.

El presente trabajo se enfoca al estudio y análisis de las posibles soluciones existentes, con base en la normatividad vigente, para resolver la problemática que se vive actualmente no sólo a nivel nacional sino a nivel internacional, en materia de control de la emisión de NO_x, SO_x y PST. Dicho trabajo se enfoca en los equipos de combustión (calderas) utilizados en el proceso de refinación, dichas tecnologías presentan un gran campo de aplicación por lo que la presente información no es exclusiva del sector de refinación, sino que es útil para el control de dichos contaminantes provenientes de fuentes fijas en cualquier rama industrial.

Este trabajo no pretende ser un documento de ingeniería concluyente sobre la definición de la mejor tecnología de control de NO_x, SO_x y PST emitidos por una fuente fija, representa un estudio de investigación el cual se apoyó en información obtenida por un equipo de trabajo de la Facultad de Química que realiza servicios tecnológicos para PEMEX.

1. Problemática

El crecimiento de la población, así como el incremento de la densidad de vehículos en circulación y como consecuencia el aumento en el consumo de combustibles, entre otras variables, contribuyen al deterioro de la calidad del aire y sus consecuentes efectos en los ecosistemas y en la salud de la población (INE, 2000).

La evidencia internacional en cuanto a la asociación entre contaminación del aire y efectos en la salud ha sido contundente. De hecho, los estudios epidemiológicos tales como estudios de exposición controlada, estudios de grandes grupos de población, experimentos toxicológicos con animales y los ensayos *in vitro* han proporcionado los fundamentos para la revisión de las normas de calidad del aire en Estados Unidos, Europa y México (INE, 2000).

En los últimos años se han observado algunas mejoras en la calidad del aire en las principales ciudades y zonas metropolitanas del país; se han registrado reducciones significativas en las concentraciones de monóxido de carbono (CO), bióxido de azufre (SO₂), y bióxido de nitrógeno (NO₂) (INE, 2000). A pesar de las reducciones en los contaminantes mencionados, en ciertas zonas urbanas del país se siguen rebasando las normas de calidad del aire; por ello, se hace indispensable continuar con los esfuerzos para una adecuada y efectiva gestión de la calidad del aire, que se beneficia y se hace más eficiente con información científica y técnica que permita caracterizar la problemática, evaluar tendencias y tener elementos para valorar medidas, estrategias y programas de control.

Las fuentes de información utilizadas para el desarrollo del Inventario Nacional de Emisiones, se presentan en la Tabla 1, en el que se detalla de dónde provienen las emisiones atmosféricas con la finalidad de combatir el impacto de la contaminación atmosférica en la salud del medio ambiente y los seres humanos.

Tabla 1. Metodología e información utilizada para el desarrollo del Inventario Nacional de Emisiones, 1999.

| Tipo de Fuente | Contaminantes | Metodología y fuentes de información |
|---|--|---|
| Grandes fuentes fijas: plantas de generación de energía eléctrica, refinerías y terminales de almacenamiento de combustibles. | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} y COV | Factores de emisión: EPA AP-42 (US-EPA, 1995). Información de SENER y PEMEX. |
| Otras fuentes fijas: industrias de alimentos, bebidas y tabaco, productos minerales no metálicos, textiles y curtido de pieles, manufactura de cerámica, entre otras. | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} y COV | Factores de emisión: EPA AP-42 (US-EPA, 1995). Información de las cédulas de operación anual federal y estatal. Base de datos DATGEN de la DGGCARETC. |
| Fuentes de área | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} , COV NH ₃ | Uso de combustibles: Balance Nacional de Combustibles. Base de datos de consumo de combustibles proporcionados por SENER (ERG, 2003) |
| Otras fuentes de área, excluyendo polvo de caminos pavimentados y no pavimentados. | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} y COV | Factores de emisión: EPA AP-42 (US-EPA, 1995). |
| Fuentes móviles que transitan por carretera. | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} , COV NH ₃ | Información de instituciones de gobierno, cámaras industriales e instituciones académicas (SAGARPA, INEGI, ANAFAPYT, UNAM, etc. |
| Otras fuentes móviles (no carreteras): equipo de construcción y agrícola | CO, SO _x , NO _x , PM ₁₀ , PM _{2.5} y COV | Estimación de emisiones: Modelo de demanda de recorrido (Trans-Engineering, 2004); Modelo MOBILE6-México (ERG, 2003) |
| Fuentes naturales | NO _x , VOC, CO | Factores de emisión: Información proporcionada por SMN, NCDC, UNAM, SAGARPA. Modelo GloBEIS3 (yarwood, et al., 2002) |

Fuente: Instituto Nacional de Ecología, 2000.

3. Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue presentar y evaluar las distintas opciones que existen hoy en día en el mercado para resolver la problemática asociada a las emisiones de NOx, SOx y partículas suspendidas totales provenientes de los equipos de combustión de escala industrial; dichas opciones fueron seleccionadas con base en criterios técnicos preseleccionados y posteriormente fueron analizadas, presentando las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas así como la disposición a nivel comercial en la que se encuentran.

4. Metodología

Para un óptimo desarrollo del trabajo y para el cumplimiento del objetivo del mismo, se planteó el esquema de actividades siguiente:

1. Revisión bibliográfica.
2. Planteamiento de la problemática actual.
3. Marco normativo internacional (USEPA, CEE) y nacional.
4. Definición de las opciones con base en información de campo y datos de tecnologías viables.
5. Documentación de los principios técnicos sobre los que se basan las opciones.
6. Elaboración de fichas técnicas de tecnólogos a nivel internacional.
7. Documentación de las técnicas para evaluación de opciones.
8. Establecimiento de criterios de evaluación de las opciones.

4.1 Revisión bibliográfica

Consistió en realizar una revisión de la literatura científica, patentes, entre otros documentos relacionados con los sistemas para la eliminación de NO_x, SO_x partículas suspendidas totales provenientes de equipos de combustión, con la finalidad de presentar sistemas que reduzcan la emisión de estos contaminantes conforme a la normatividad vigente.

La literatura revisada y analizada se utilizó como base para proponer y evaluar las tecnologías que fueron el propósito de este trabajo.

Organización de la búsqueda

Para un completo entendimiento de conceptos a manejar dentro del tema, así como un análisis del contexto que se vive, se realizó una primera aproximación limitando la búsqueda de información a los conceptos básicos y a los criterios relevantes para la continuación del presente trabajo.

Dicha aproximación se enfocó en la búsqueda de los siguientes conceptos:

- ◆ Emisiones,
- ◆ Gases de combustión,
- ◆ NOx
- ◆ SOx
- ◆ Partículas suspendidas totales
- ◆ Control de emisiones
- ◆ Fuentes fijas

A partir de este primer acercamiento y en base con el objetivo propuesto, se implementaron nuevos criterios a la búsqueda, siendo éstos:

1. Generalidades del proceso de refinación
2. Control de emisiones de gases de combustión
3. Procesos de endulzamiento
4. Desulfuración de combustibles

Fuentes consultadas

De acuerdo al objetivo se consultaron distintas fuentes de información, entre las que destacan: Revistas especializadas (nacionales e internacionales), organismos gubernamentales, entre otras.

Fuentes consultadas

- ◆ Dirección General de Bibliotecas UNAM
- ◆ Elsevier
- ◆ Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI).
- ◆ Normas Oficiales Mexicanas
- ◆ Normas Técnicas Mexicanas
- ◆ Normatividad CEE
- ◆ Normatividad EPA
- ◆ Organización de Naciones Unidas

- ◆ Petróleos Mexicanos (PEMEX)
- ◆ Science Direct
- ◆ Secretaría de Energía (SENER)
- ◆ Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)
- ◆ U. S. Patent

Generación de vapor

El vapor es ampliamente utilizado para realizar los miles y miles de procesos en todas las ramas de la industria; es la manera más adecuada y económica de transportar grandes cantidades de calor y energía.

El vapor se produce por medio de operaciones con hornos y calderas en centrales generadoras de vapor y en diversas unidades de proceso, utilizando calor producido por gases de chimenea u otras fuentes. Entre los sistemas de generación de vapor están los siguientes: hornos, calderas y colectores de vapor.

Combustión

Industrialmente hablando, se entiende por combustión la combinación violenta, con desprendimiento sensible de calor y luz, del oxígeno del aire con el carbono, hidrógeno y azufre, que constituyen los elementos activos de los combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

Para que la combustión se lleve a cabo, es necesario contar con los siguientes conceptos, dichos conceptos guardan una relación muy estrecha, siendo así que si alguno de ellos falla, la combustión no puede llevarse a cabo:

1. Toda sustancia combustible debe estar en estado gaseoso.
2. El gas combustible y una proporción adecuada de oxígeno deben de formar una mezcla comburente.
3. Una fuente de calor externa de intensidad y cantidad adecuada para poder iniciar el proceso de combustión.

Tipos de Combustibles

En México dentro de los combustibles normalmente usados para calderas industriales se tienen los siguientes (Millán, 1992):

- Gas natural
- Gas licuado de petróleo
- Diesel
- Combustóleo

Productos de la combustión

Los gases de la combustión son una mezcla de sustancias químicas gasificadas, cuya proporción es según el desarrollo de la combustión misma.

Una composición normal debe contener: CO_2 , H_2O , SO_2 , NO_x , O_2 , CH_4 y C_2H_4 .

Análisis de los gases de combustión de una caldera

Al realizar el análisis de los productos de la combustión se debe tener absoluta seguridad de que la composición de O_2 y CO es correcta así como la de CO_2 . El O_2 deberá ser un máximo de 1% a 2% y no deberá existir el CO .

A continuación en la Tabla 2 se presenta la eficiencia de combustión de tres distintos combustibles en función de CO_2 .

Tabla 1. Análisis de gases de combustión en una caldera.

| Intervalos | Gas Natural | Diesel Mexicano | Combustóleo pesado |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Excelente | 10% CO_2 | 12.8% CO_2 | 13.8% CO_2 |
| Bueno | 9% CO_2 | 11.5% CO_2 | 13.0% CO_2 |
| Regular | 8.5% CO_2 | 10% CO_2 | 11.5% CO_2 |
| Pobre | 8% o menos | 9% o menos | 12% o menos |

Fuente: Manual Selmec de Calderas, 1998.

Principales contaminantes productos de la combustión

La quema de combustibles fósiles, especialmente el carbón es la principal productora de SO_x y NO_x, la Tabla 3 muestra el total de toneladas de los gases contaminantes registrados en México en el año 2005. Notándose que las cantidades de SO₂ y NO_x provenientes del carbón, sobrepasan por mucho a las producidas por quema de combustibles sin carbón.

Tabla 2. Emisiones de unidades de quema de carbón y de no-carbón en México, 2005.

| | Carbón (ton) | No Carbón (ton) | Total (ton) |
|-----------------|---------------------|------------------------|--------------------|
| SO ₂ | 10,052,279 | 581,799 | 10,634,077 |
| NO _x | 4,235,104 | 464,770 | 4,699,874 |

Fuente: EPA, 2001.

4. Metodología

Para un óptimo desarrollo del trabajo y para el cumplimiento del objetivo del mismo, se planteó el esquema de actividades siguiente:

1. Revisión bibliográfica.
2. Planteamiento de la problemática actual.
3. Marco normativo internacional (USEPA, CEE) y nacional.
4. Definición de las opciones con base en información de campo y datos de tecnologías viables.
5. Documentación de los principios técnicos sobre los que se basan las opciones.
6. Elaboración de fichas técnicas de tecnólogos a nivel internacional.
7. Documentación de las técnicas para evaluación de opciones.
8. Establecimiento de criterios de evaluación de las opciones.

4.1 Revisión bibliográfica

Consistió en realizar una revisión de la literatura científica, patentes, entre otros documentos relacionados con los sistemas para la eliminación de NO_x, SO_x partículas suspendidas totales provenientes de equipos de combustión, con la finalidad de presentar sistemas que reduzcan la emisión de estos contaminantes conforme a la normatividad vigente.

La literatura revisada y analizada se utilizó como base para proponer y evaluar las tecnologías que fueron el propósito de este trabajo.

Organización de la búsqueda

Para un completo entendimiento de conceptos a manejar dentro del tema, así como un análisis del contexto que se vive, se realizó una primera aproximación limitando la búsqueda de información a los conceptos básicos y a los criterios relevantes para la continuación del presente trabajo.

Dicha aproximación se enfocó en la búsqueda de los siguientes conceptos:

- ◆ Emisiones,
- ◆ Gases de combustión,
- ◆ NOx
- ◆ SOx
- ◆ Partículas suspendidas totales
- ◆ Control de emisiones
- ◆ Fuentes fijas

A partir de este primer acercamiento y en base con el objetivo propuesto, se implementaron nuevos criterios a la búsqueda, siendo éstos:

1. Generalidades del proceso de refinación
2. Control de emisiones de gases de combustión
3. Procesos de endulzamiento
4. Desulfuración de combustibles

Fuentes consultadas

De acuerdo al objetivo se consultaron distintas fuentes de información, entre las que destacan: Revistas especializadas (nacionales e internacionales), organismos gubernamentales, entre otras.

Fuentes consultadas

- ◆ Dirección General de Bibliotecas UNAM
- ◆ Elsevier
- ◆ Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI).
- ◆ Normas Oficiales Mexicanas
- ◆ Normas Técnicas Mexicanas
- ◆ Normatividad CEE
- ◆ Normatividad EPA
- ◆ Organización de Naciones Unidas

- ◆ Petróleos Mexicanos (PEMEX)
- ◆ Science Direct
- ◆ Secretaría de Energía (SENER)
- ◆ Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)
- ◆ U. S. Patent

Generación de vapor

El vapor es ampliamente utilizado para realizar los miles y miles de procesos en todas las ramas de la industria; es la manera más adecuada y económica de transportar grandes cantidades de calor y energía.

El vapor se produce por medio de operaciones con hornos y calderas en centrales generadoras de vapor y en diversas unidades de proceso, utilizando calor producido por gases de chimenea u otras fuentes. Entre los sistemas de generación de vapor están los siguientes: hornos, calderas y colectores de vapor.

Combustión

Industrialmente hablando, se entiende por combustión la combinación violenta, con desprendimiento sensible de calor y luz, del oxígeno del aire con el carbono, hidrógeno y azufre, que constituyen los elementos activos de los combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

Para que la combustión se lleve a cabo, es necesario contar con los siguientes conceptos, dichos conceptos guardan una relación muy estrecha, siendo así que si alguno de ellos falla, la combustión no puede llevarse a cabo:

1. Toda sustancia combustible debe estar en estado gaseoso.
2. El gas combustible y una proporción adecuada de oxígeno deben de formar una mezcla comburente.
3. Una fuente de calor externa de intensidad y cantidad adecuada para poder iniciar el proceso de combustión.

Tipos de Combustibles

En México dentro de los combustibles normalmente usados para calderas industriales se tienen los siguientes (Millán, 1992):

- Gas natural
- Gas licuado de petróleo
- Diesel
- Combustóleo

Productos de la combustión

Los gases de la combustión son una mezcla de sustancias químicas gasificadas, cuya proporción es según el desarrollo de la combustión misma.

Una composición normal debe contener: CO_2 , H_2O , SO_2 , NO_x , O_2 , CH_4 y C_2H_4 .

Análisis de los gases de combustión de una caldera

Al realizar el análisis de los productos de la combustión se debe tener absoluta seguridad de que la composición de O_2 y CO es correcta así como la de CO_2 . El O_2 deberá ser un máximo de 1% a 2% y no deberá existir el CO .

A continuación en la Tabla 2 se presenta la eficiencia de combustión de tres distintos combustibles en función de CO_2 .

Tabla 1. Análisis de gases de combustión en una caldera.

| Intervalos | Gas Natural | Diesel Mexicano | Combustóleo pesado |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Excelente | 10% CO_2 | 12.8% CO_2 | 13.8% CO_2 |
| Bueno | 9% CO_2 | 11.5% CO_2 | 13.0% CO_2 |
| Regular | 8.5% CO_2 | 10% CO_2 | 11.5% CO_2 |
| Pobre | 8% o menos | 9% o menos | 12% o menos |

Fuente: Manual Selmec de Calderas, 1998.

Principales contaminantes productos de la combustión

La quema de combustibles fósiles, especialmente el carbón es la principal productora de SO_x y NO_x, la Tabla 3 muestra el total de toneladas de los gases contaminantes registrados en México en el año 2005. Notándose que las cantidades de SO₂ y NO_x provenientes del carbón, sobrepasan por mucho a las producidas por quema de combustibles sin carbón.

Tabla 2. Emisiones de unidades de quema de carbón y de no-carbón en México, 2005.

| | Carbón (ton) | No Carbón (ton) | Total (ton) |
|-----------------|---------------------|------------------------|--------------------|
| SO ₂ | 10,052,279 | 581,799 | 10,634,077 |
| NO _x | 4,235,104 | 464,770 | 4,699,874 |

Fuente: EPA, 2001.

Óxidos de Nitrógeno

La familia de compuestos de NO_x y sus propiedades se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Óxidos de Nitrógeno

| Fórmula | Nombre | Propiedades |
|-------------------------------|--------------------------|--|
| N ₂ O | Óxido nitroso | Gas incoloro soluble en agua |
| NO | Óxido nítrico | Gas incoloro ligeramente soluble en agua |
| N ₂ O ₃ | Trióxido de dinitrógeno | Sólido negro, soluble en agua. |
| NO ₂ | Bióxido de nitrógeno | Gas café rojizo, muy soluble en agua. |
| N ₂ O ₅ | Pentóxido de dinitrógeno | Sólido blanco, muy soluble en agua. |
| HNO ₃ | Ácido nítrico | Líquido viscoso, incoloro e inodoro. |
| | | Bastante inestable, y se descompone rápidamente a óxido nítrico, monóxido de nitrógeno y agua cuando se encuentra en solución. |
| HNO ₂ | Ácido nitroso | |

Fuente: Técnicas de control de contaminantes de aire, EPA 2004.

Más del 90% de los NO_x que entran a la atmósfera son producto de actividades humanas, principalmente provenientes de la quema de varios combustibles.

Para poder interpretar datos correctamente, hacer sugerencias en cuanto a modificaciones de equipos o simplemente para diseñar algún equipo nuevo; se debe tener cierta noción sobre las reacciones que intervienen en la formación de los NO_x.

Es necesario mencionar que la generación de NO_x del combustible depende del tipo de combustible, el contenido de N₂ y H₂ en éste, exceso de aire y de la partición entre el aire de combustión secundario y primario.

Sin embargo, una excepción a esto, son los combustibles ricos en hidrógeno.

El NO es el principal NO_x emitido en procesos de combustión (Bowman, 1992) y es precursor en la formación de otros NO_x (como NO₂) (Miller *et al*, 1989). Así como la generación de NO_x depende del tipo de combustible, en la

combustión de combustibles que no contengan compuestos de nitrógeno, el NO se forma por el nitrógeno molecular presente en el aire rompiendo el triple enlace entre los átomos de N_2 .

Los automóviles y otras fuentes móviles contribuyen alrededor de la mitad de los NO_x que son emitidos. Las calderas de las plantas producen alrededor del 40% de las emisiones de NO_x provenientes de fuentes estacionarias. Los equipos de refinería que han sido identificados como fuentes principales de desprendimientos de óxido de nitrógeno son los calentadores/calderas, regeneradores para Unidades de Cracking Catalítico Fluidizado (FCCU) y las calderas a carbón.

Mecanismos de formación

Existen cuatro mecanismos diferentes responsables de la formación de NO en los combustibles que no presentan compuestos nitrogenados, cada uno de ellos difiere por la manera en que el enlace N_2 se rompe, como se ilustra en la Figura 1.

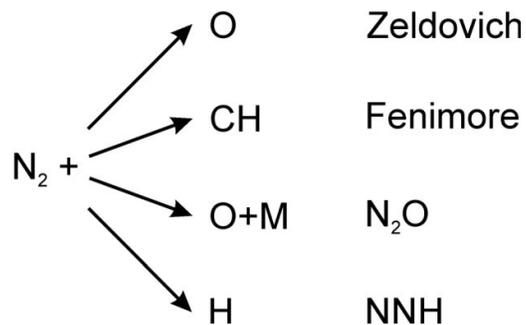
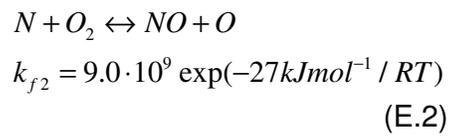
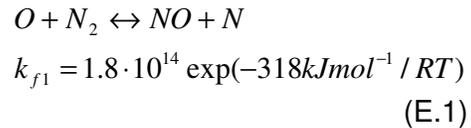


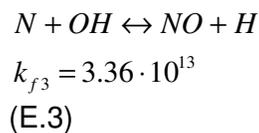
Figura 1. Mecanismos para la formación de NO.

Mecanismo Zeldovich

Mecanismo termal o mecanismo Zeldovich, llamado así por Y.B Zeldovich quien postuló el mecanismo en 1946 (Zeldovich, 1946), consiste de dos reacciones principales las cuales producen NO directamente:



La reacción entre OH y N es importante en flamas ricas en combustible donde $[OH] \gg [O]$ también fue considerada como parte del mecanismo Zeldovich (Warnatz *et al*, 1999).

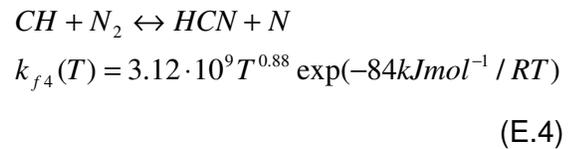


La E.2 es considerado el paso que determina la velocidad de reacción debido a su alta energía de activación, esto permite que la reacción proceda a cierta velocidad solamente a altas temperaturas, generalmente arriba de los 1800 K (1526.15 °C). Por esta razón el NO formado mediante el mecanismo de Zeldovich es llamado NO termal; dicho mecanismo se ha consolidado como uno de los mecanismos más importantes en los procesos de calentamiento a muy altas temperaturas; siendo aún más importante cuando existe un pre-calentamiento de aire o un ambiente rico en oxígeno, condiciones que generalmente incrementan la temperatura de flama (Baukal *et al*, 2001).

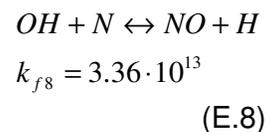
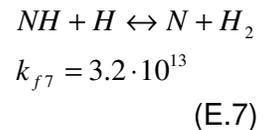
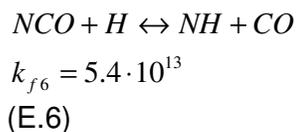
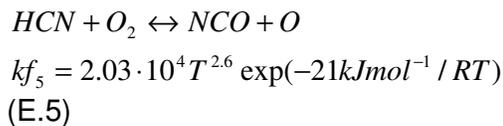
Mecanismo Fenimore

En 1971, Fenimore (Fenimore, 1971) propuso un mecanismo adicional para la formación de NO basándose en la observación de los perfiles de NO medidos en flamas de hidrocarburos a presión atmosférica, cuando se extrapoló a la

superficie de incineración se generaron concentraciones de NO diferentes a cero en la flama frontal, especialmente para condiciones ricas en combustible. Fenimore concluyó que NO era formado cerca de la superficie de incineración, en la flama frontal y los llamó “NOx inmediatos”. Los NOx inmediatos son formados a partir del nitrógeno molecular en el aire combinándose con combustible en condiciones ricas en combustible que existen, hasta cierto punto, en toda combustión (EPA, 2000). Basándose en las observaciones, Fenimore sugirió que el paso que determina la velocidad de reacción de esta rápida formación de NO corresponde a la reacción de nitrógeno con los radicales de hidrocarburos, tal como:

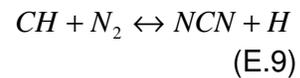


La cianida de hidrógeno y el átomo de nitrógeno producidos en la E.4, reaccionan rápidamente para formar NO de acuerdo a las siguientes reacciones (Miller *et al*, 1989):



Desde que Fenimore propuso por primera vez su mecanismo, se ha desarrollado mucho progreso en la comprensión del mismo, pero a pesar del avance todavía persisten incertidumbres significativas. Por ejemplo, información detallada sobre la constante de velocidad de reacción de la E.4 es sumamente escasa en la literatura.

Otro inconveniente en el mecanismo propuesto por Fenimore es la incertidumbre sobre cuales productos se forman a partir de la E.4. Moskaleva *et al*, (2000) sugieren que en la ecuación 4 otros productos deben ser preferidos y basándose en consideraciones teóricas propusieron la siguiente ecuación sustituyendo la ecuación 4:

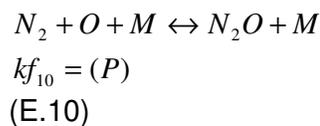


Utilizar la E.9 en lugar de la E.4 como paso determinante en el mecanismo Fenimore, puede ser una de las razones para explicar las diferencias observadas entre las mediciones y las predicciones del modelo para flamas en las cuales el mecanismo de Fenimore domina.

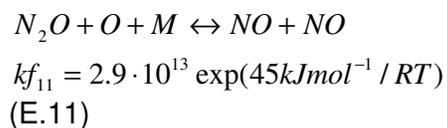
Otros mecanismos de formación de NO

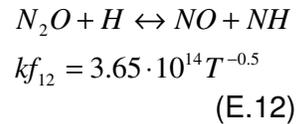
Mecanismo N₂O

En el mecanismo N₂O (Miller *et al*, 1989), el NO se forma a partir de especies intermedias de N₂O siguiendo la siguiente reacción:



El N₂O reacciona subsecuentemente con átomos de O ó H para formar NO:

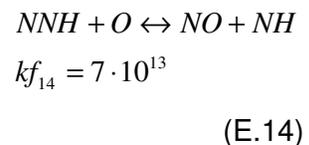
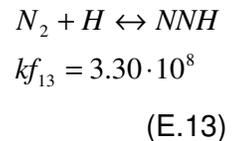




Dichas reacciones ocurren en condiciones de bajas temperatura y altas presiones (Bowman, 1992). Este mecanismo tiene solamente una pequeña contribución a la formación total de NO en comparación con los mecanismos Zeldovich y Fenimore.

Mecanismo NNH

Dicho mecanismo para la formación de NO fue propuesto por Bozzelli y Dean (Bozzelli et Dean, 1995), donde a partir de la oxidación de radicales NNH se forma NO:



El mecanismo NNH fue propuesto para ser la principal fuente de producción de NO en condiciones de bajas temperaturas y pre-mezclado de aire rico en hidrógeno, donde las contribuciones por medio del mecanismo Zeldovich son suprimidas (Harrington *et al*, 1996; Hayhurst *et al*, 1998)

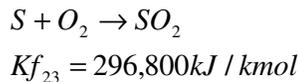
La generación de NOx a partir del combustible es una función del contenido de nitrógeno del combustible, exceso de aire y de la partición entre el aire de combustión secundario y primario. De modo general, mientras más liviano es el combustible menos serán las emisiones de NOx, manteniendo el resto de condiciones iguales. Sin embargo, una excepción a esto, son los combustibles ricos en hidrógeno. Las emisiones de óxido de nitrógeno son típicamente

controladas en la fuente de combustión (el quemador) o en la salida del calentador (el gas de combustión).

Óxidos de Azufre

Por lo general, los óxidos de azufre consisten en dióxidos de azufre SO_2 (95 - 99%) y trióxido de azufre (1 - 5 %).

La principal reacción para la formación de SO_2 a partir de combustibles fósiles, es la siguiente:



(E.23)

En condiciones adecuadas el azufre reacciona con el oxígeno del aire produciendo dióxido de azufre, el cual es el óxido más común y uno de los más importantes. Es un gas incoloro, denso, de olor intenso, tóxico (máximo tolerado por los humanos 5 ppm y para los vegetales 1 ppm), agente muy reductor y soluble en agua; a su vez, una pequeña cantidad de trióxido de azufre SO_3 , se forma mediante la reacción de combustión. En la quema de combustibles fósiles la relación SO_2/SO_3 usualmente es 40:1 u 80:1.

El dióxido de azufre puede actuar tanto como un agente reductor como un agente oxidante a ciertas condiciones atmosféricas. Uno de los principales problemas respecto a la contaminación del aire es la habilidad que tiene el SO_2 de reaccionar fotoquímicamente o catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos formando H_2SO_4 , y varias sales y ácidos.

Los óxidos de azufre convencionales son los compuestos SO_2 y SO_3 , y se encuentran como productos estables provenientes de la quema de combustibles a muy altas temperaturas. De acuerdo al equilibrio termodinámico

que guardan dichos compuestos entre sí, la formación de SO_3 se favorece a bajas temperaturas y el SO_2 a altas temperaturas.

Aunque el principal óxido proveniente de los procesos de combustión es el SO_2 , y aunque la eventual conversión de SO_2 a SO_3 en la atmósfera normalmente debería ser un proceso lento debido a la temperatura atmosférica, una vez que el SO_2 se encuentra en la atmósfera, la velocidad se ve afectada por catálisis sobre la superficie de partículas suspendidas, incrementando así la velocidad de conversión de SO_2 a SO_3 .

Ahora bien, más del 65% del SO_2 liberado a la atmósfera proviene de la combustión de carbón, en las actividades industriales, principalmente en el sector eléctrico y en las industrias petroleras, en procesos como la refinación de petróleo (EPA, 2007).

Las siguientes plantas son las principales productoras de SO_2 dentro de una refinería:

- a) Unidades de recuperación de azufre.
- b) Gas de combustión de regenerador de Unidad de Cracking Catalítico Fluidizado, FCCU.
- c) Gas de combustión y gas combustible de calentadores y calderas.

Como se mencionó previamente, existen procesos tales como la desulfuración y otros procesos de hidrotreatmento que se utilizan para la remoción de azufre, sin embargo, dichos procesos no son suficientes, por lo que durante los últimos veinticinco años, se ha desarrollado una cantidad considerable de procesos con el fin de mejorar la eficiencia de las unidades de recuperación de azufre, y a pesar de que existen otro tipo de alternativas como la utilización de combustibles con bajo contenido de azufre, la investigación se ha enfocado principalmente en los sistemas de desulfuración de corrientes gaseosas, enfocados al tratamiento de efluentes, tema que aborda el presente trabajo.

Efectos de los NOx, SOx y PST

Los óxidos de azufre (SOx) y los óxidos de nitrógeno (NOx), son los contaminantes atmosféricos más importantes en la formación de la lluvia ácida. Al ser emitidos a la atmósfera, los compuestos sulfurados y nitrogenados entran en contacto con el vapor de agua presente en la atmósfera y dan lugar a los ácidos sulfúrico y nítrico respectivamente. Estos ácidos fuertes disminuyen el pH de la lluvia a un valor inferior a 5.6.

Las partículas suspendidas pueden clasificarse considerando: su origen, tamaño, su velocidad de sedimentación, composición y evaluación del método de medición; razones por las cuales existe una diferencia significativa en su comportamiento.

Los NOx reaccionan con los compuestos orgánicos volátiles (COV) y en conjunto con las condiciones ambientales se promueve la formación del smog fotoquímico.

Efectos en la salud humana

Los SOx, NOx y las partículas suspendidas tienen distintas repercusiones en los seres humanos, a continuación se presentan los padecimientos más comunes asociados a dichos compuestos.

La estructura y funcionamiento del sistema respiratorio puede ser alterada gravemente por la acción de los contaminantes atmosféricos. El riesgo varía de acuerdo al contaminante; los SOx forman ácido sulfúrico conduciendo al daño de pulmones y varios desórdenes pulmonares como falta de aliento; los NOx puede hacer a los niños susceptibles a enfermedades respiratorias especialmente en invierno (Shanker, 2005).

La fracción que representa un mayor riesgo para la salud son las PM₁₀ que por su reducido tamaño pueden penetrar directamente a la región torácica. Las partículas pueden tener una capacidad tóxica, cancerígena, mutagénica y teratogénica.

Efectos en flora y fauna

La lluvia ácida, generada por SO_x y NO_x, tiene una gran variedad de efectos. En los bosques, produce daños al descomponer los nutrientes del suelo, dificultando el crecimiento natural de los árboles. El daño se puede extender a los pastos de las praderas, perjudicando al ganado, y a los lagos, pudiendo ocasionar la muerte de los organismos acuáticos (INE, 2002).

Las partículas incrementan las reacciones químicas en la atmósfera; reducen la visibilidad; aumentan la posibilidad de precipitación, la niebla y las nubes; reducen la radiación solar, inciden en los cambios de la temperatura ambiental y en las tasas biológicas de crecimiento de las plantas.

Efectos en estructuras y bienes materiales

Los daños a bienes referentes a estructuras y bienes materiales, son tanto físicos como químicos. Dichos daños provocan el desgaste de las superficies y horadaciones.

Los daños químicos pueden deberse a la presencia de químicos gaseosos o partículas depositadas en la superficie, para esto, influyen diversos factores: concentración del contaminante, las reacciones que se llevan a cabo entre dichos contaminantes, presencia de humedad, temperatura del aire, intensidad de la luz solar, movimiento del aire, velocidad y dirección del viento, entre otras.

La lluvia ácida contribuye a la degradación de los materiales de construcción y artísticos y la corrosión metálica. Los monumentos y edificios son sensibles a la acción de la lluvia ácida. Muchas ruinas han desaparecido o están por hacerlo, a causa de este factor (INE, 2002).

Legislación y normatividad de calidad del aire a nivel nacional

La mitigación y el control de la contaminación pueden reforzarse en nuestro país con la articulación de las políticas estatales y locales con las federales.

En nuestro país se cuenta con varios instrumentos jurídicos que permiten prevenir y controlar la contaminación atmosférica; entre los que destacan, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, el Reglamento en materia de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica y las normas para el control de los niveles de emisiones de contaminantes a la atmósfera provenientes de fuentes determinadas.

A continuación se presenta de manera general una síntesis de los diferentes instrumentos jurídicos, el campo de aplicación y sus principales alcances.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA)

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, LGEEPA, es de aplicación nacional y establece las obligaciones de las autoridades del orden federal y local. La Ley en su título IV de Protección al Ambiente, Capítulos I y II contiene los artículos 109 BIS, 109 BIS1, 110, 111, 111 BIS, 112, 113, 114, 115 y 116 en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera (INE, 2005).

Reglamento en materia de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica

El Reglamento rige en todo el territorio nacional y las zonas donde la nación ejerce su soberanía y jurisdicción y tiene por objeto reglamentar la Ley General

del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, en lo que se refiere a la prevención y control de la contaminación atmosférica.

El Reglamento define los procedimientos técnico-administrativos a que están sujetas las fuentes emisoras de contaminantes de jurisdicción federal, como son las licencias de funcionamiento y la cédula de operación anual.

Normas e índices de calidad del aire

El 23 de diciembre de 1994 la Secretaría de Salud publicó las Normas Oficiales Mexicanas para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a ozono, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas suspendidas totales, partículas menores de 10 micrómetros (PM₁₀) y plomo, las cuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1. Valores normados para los contaminantes de aire en el país.

| Contaminante | VALORES LÍMITE | | | Normas Oficiales Mexicanas |
|---|---------------------------------|-----------------------------|---|----------------------------|
| | Concentración y tiempo promedio | Frecuencia máxima aceptable | (Para protección de la salud de la población susceptible) | |
| Ozono (O ₃) | 0.11 ppm | 1 vez cada | - | NOM-020-SSA1-1993 |
| | (1 Hora) | 3 años | | |
| Monóxido de carbono (CO) | 11 ppm | 1 vez al año | - | NOM-021-SSA1-1993 |
| | (8 Horas) | | | |
| Bióxido de azufre (SO ₂) | 0.13 ppm | 1 vez al año | 0.03 ppm | NOM-022-SSA1-1993 |
| | (24 Horas) | | (media aritmética anual) | |
| Bióxido de nitrógeno (NO ₂) | 0.21 ppm | 1 vez al año | - | NOM-023-SSA1-1993 |
| | (1 Hora) | | | |
| Partículas suspendidas totales (PST) | 210 µg/m ³ | 1 vez al año | 75 µg/m ³ | NOM-024-SSA1-1993 |
| | (24 Horas) | | (media aritmética anual) | |
| Partículas | 120 µg/m ³ | 1 vez al | 50 µg/m ³ | NOM-025-SSA1-1993 |

| Contaminante | VALORES LÍMITE | | | Normas Oficiales Mexicanas |
|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---|----------------------------|
| | Concentración y tiempo promedio | Frecuencia máxima aceptable | (Para protección de la salud de la población susceptible) | |
| menores a 10µm (PM ₁₀) | (24 Horas) | año | (media aritmética anual) | |
| | | | (prom. Arit. en 3 meses) | |

Fuente: Diario Oficial de la Federación del 23 de diciembre de 1994.

El índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA), consiste en una transformación de las concentraciones de contaminantes a un número adimensional que indica el nivel de contaminación de una manera fácil de entender. Un IMECA de 100 puntos equivale a la norma de calidad del aire.

Tabla 2. Puntos de quiebre del IMECA.

| IMECA | PM _{2.5} | PM ₁₀ | SO ₂ | NO ₂ | CO | O ₃ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|------------|----------------|
| | µg/m ³ (24h) | µg/m ³ (24h) | ppm (24h) | ppm (1h) | ppm (8h) | ppm (1h) |
| 0-50 | 0-15.4 | 0-60 | 0-0.065 | 0-0.105 | 0-5.50 | 0-0.055 |
| 51-100 | 15.5-40.4 | 61-120 | 0.066-0.130 | 0.106-0.210 | 5.51-11 | 0.056-0.11 |
| 101-150 | 40.5-65.4 | 121-220 | 0.131-0.195 | 0.211-0.315 | 11.01-16.5 | 0.111-0.165 |
| 151-200 | 65.5-150.4 | 221-320 | 0.196-0.26 | 0.316-0.42 | 16.51-22 | 0.166-0.220 |
| >200 | >150.4 | >320 | >0.260 | >0.420 | >22 | >0.22 |

Fuente: Gaceta Oficial del Distrito Federal, 28 Noviembre 2006.

Normas en materia de Atmósfera

La SEMARNAT ha emitido las normas que se listan a continuación para el monitoreo ambiental de las emisiones de fuentes fijas.

Tabla 3. Normatividad para fuentes fijas.

| Norma Oficial Mexicana | Niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera |
|------------------------|---|
| NOM-039-SEMARNAT-1993 | Bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico en plantas productoras de ácido sulfúrico. |

| | |
|-----------------------|---|
| NOM-043-SEMARNAT-1993 | Partículas sólidas. |
| NOM-085-SEMARNAT-1994 | Humos, partículas suspendidas totales, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno en fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles. |
| NOM-105-SEMARNAT-1996 | Partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total provenientes de la fabricación de celulosa. |

Fuente: INE, 2005.

Tabla 4. Normatividad en monitoreo ambiental.

| Norma Oficial Mexicana | Método de medición y calibración de equipo para la determinación de las concentraciones |
|------------------------|---|
| NOM-034-SEMARNAT-1993 | Monóxido de carbono. |
| NOM-035-SEMARNAT-1993 | Partículas suspendidas totales. |
| NOM-036-SEMARNAT-1993 | Ozono. |
| NOM-037-SEMARNAT-1993 | Bióxido de nitrógeno. |
| NOM-038-SEMARNAT-1993 | Bióxido de azufre. |

Fuente: INE, 2005.

En la siguiente tabla se muestran los valores límite para SO_x, NO_x y PST, de acuerdo a la NOM-085-SEMARNAT-1994, dichos valores entraron en vigor a partir del primero de enero de 1998.

Tabla 5. Valores límite de SO_x, NO_x y PST provenientes de fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles.

| Capacidad del equipo de combustión (MJ/h) | Tipo de combustible empleado | Partículas suspendidas totales PST (mg/m ³)* ** | | | SO ₂ (ppm V) * ** | | | NO _x (ppm V) * | | |
|---|------------------------------|---|-------|-----|------------------------------|-------|-------|---------------------------|--------|-----|
| | | ZMCM | ZC*** | RP | ZMCM | ZC*** | RP | ZMCM | ZC**** | RP |
| Hasta 5,250 | Combustóleo | NA | NA | NA | 550 | 1,100 | 2,200 | NA | NA | NA |
| | Otros líquidos | NA | NA | NA | 550 | 1,100 | 2,200 | NA | NA | NA |
| | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| De 5,250 a 43,000 | Líquidos | 75 | 350 | 450 | 550 | 1,100 | 2,200 | 190 | 190 | 375 |
| | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 190 | 190 | 375 |
| De 43,000 a 110,000 | Líquidos | 60 | 300 | 400 | 550 | 1,100 | 2,200 | 110 | 110 | 375 |
| | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 110 | 110 | 375 |

| Capacidad del equipo de combustión (MJ/h) | Tipo de combustible empleado | Partículas suspendidas totales PST (mg/m ³) ^{* **} | | | SO ₂ (ppm V) ^{* **} | | | NOx (ppm V) [*] | | |
|---|------------------------------|---|-----|-----|---|-------|-------|--------------------------|-----|-----|
| | | | | | | | | | | |
| Mayor a 110,000 | Sólidos | 60 | 250 | 350 | 550 | 1,100 | 2,200 | 110 | 110 | 375 |
| | Líquidos | 60 | 250 | 350 | 550 | 1,100 | 2,200 | 110 | 110 | 375 |
| | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 110 | 110 | 375 |

* Concentraciones referidas a 25 °C, 760 mm Hg, 5% de oxígeno en volumen y base seca.

** Los valores de emisión de Partículas, Bióxido de Azufre y óxidos de Nitrógeno podrán ser determinados con promedios ponderados de fuente fija, haciendo uso del procedimiento descrito en el punto 5.2 de la Norma.

*** Se refiere únicamente a las Zonas Metropolitanas de Monterrey y Guadalajara y a las Ciudades de Tijuana, Baja California y Cd. Juárez, Chihuahua.

**** Determinado con ecuación disponible en el Anexo 1 de la norma.

ZMCM – Zona Metropolitana de la Ciudad de México

ZC – Zonas Críticas

RP – Resto del País.

Legislación y normatividad de calidad del aire a nivel internacional

Para un planteamiento correcto de la problemática, no sólo se debe enfocar a la situación nacional sino también, al ser un mal generalizado y en tiempos de globalización, es necesario ampliar y revisar la situación internacional y las medidas que se están tomando para contrarrestar la contaminación, por ende se revisaron la normatividades y los estándares de calidad tanto de Estados Unidos como de la Unión Europea.

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA por sus siglas en inglés de *United States Environmental Protection Agency*) dirige las ciencias ambientales de Estados Unidos, así como también los esfuerzos en investigación, educativos y de evaluación.

California es el estado americano que presenta mayor problemática en cuanto a contaminación atmosférica, siendo San Joaquin Valley, el distrito con las emisiones contaminantes más altas registradas, por ende, la normatividad en materia de éstas siempre ha sido la más estricta de todo el país. En la Tabla 10 se presentan los valores límites para emisión de NOx provenientes de equipos de combustión.

Tabla 1. Estándares NOx para fuentes fijas.

| Categoría | Operando con combustible gaseoso* | | Operando con combustible líquido* |
|--|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | Opción Estándar | Opción óptima | Opción Estándar |
| A. Unidades con capacidad < 20 MMBtu/h | 15 ppmv | 9 ppmv | 40 ppmv |
| | 0.018 lb/MMBtu | 0.011 lb/MMBtu | 0.052 lb/MMBtu |
| B. Unidades con capacidad > 20 MMBtu/h | 9 ppmv | 6 ppmv | 40 ppmv |
| | 0.011 lb/MMBtu | 0.007 lb/MMBtu | 0.052 lb/MMBtu |
| C. Generadores de | 15 ppmv | No opción | 40 ppmv |

| Categoría | Operando con combustible gaseoso* | | Operando con combustible líquido* |
|--|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | Opción Estándar | Opción óptima | Opción Estándar |
| vapor de yacimiento petrolífero | 0.018 lb/MMBtu | | 0.052 lb/MMBtu |
| D. Unidades de Refinería con capacidades de 5 MMBtu/h a 65 MMBtu/h | 30 ppmv | No opción | 40 ppmv |
| | 0.036 lb/MMBtu | | 0.052 lb/MMBtu |
| E. Unidades de Refinería con capacidades de 65 MMBtu/h a 110 MMBtu/h | 25 ppmv | No opción | 40 ppmv |
| | 0.031 lb/MMBtu | | 0.052 lb/MMBtu |
| F. Unidades de Refinería con capacidades >110 MMBtu/h | 5 ppmv | No opción | 40 ppmv |
| | 0.0062 lb/MMBtu | | 0.052 lb/MMBtu |
| G. Unidades que siguen carga | 15 ppmv | 9 ppmv | 40 ppmv |
| | 0.018 lb/MMBtu | 0.011 lb/MMBtu | 0.052 lb/MMBtu |

* Contenido de O₂ del 3%
Fuente: San Joaquin Valley Air Pollution Control District, 2005.

En el caso de los SO_x, la EPA mantiene un control sumamente estricto, definiendo al PUC (Public Utilities Commission) Quality Natural Gas como cualquier combustible gaseoso cuyo contenido de azufre es menor a 0.25 g H₂S/100 scf y no más que 5 g del azufre total /100 scf; cualquier equipo de combustión que opere con otro combustible que no sea el mencionado previamente no podrá trabajar más de 168 horas acumulables por año, además de 48 horas por año para la realización de cualquier prueba al equipo, tramitando un previo permiso de operación.

Comisión Europea del Medio Ambiente

La Unión Europea a través de la Comisión Europea del Medio Ambiente ha desarrollado una serie de medidas rentables para atacar el problema de la contaminación atmosférica; por medio de la Directiva LCP 2001/80/EC (Large combustion plants) se busca la disminución de emisiones siendo implantadas estrictas limitantes para los equipos de combustión.

Los estándares son especificados de acuerdo al año en que los equipos de combustión fueron licenciados, dividiéndose de la siguiente manera:

- a) Límites NO_x para los equipos de combustión licenciados después del 27 de noviembre de 2002.

Tabla 2. Límites de emisión NO_x parte A.

| Categoría | Operando con combustible líquido* | Operando con combustible gaseoso* | |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | | Gas Natural** | Otros gases |
| A. Unidades con capacidad de 50 -100 MW | 400 mg/m ³ | 150 mg/m ³ | 200 mg/m ³ |
| B. Unidades con capacidad de 100 - 300 MW | 200 mg/m ³ | 150 mg/m ³ | 200 mg/m ³ |
| C. Unidades con capacidad > 300 MW | 200 mg/m ³ | 100 mg/m ³ | 200 mg/m ³ |

* Contenido de O₂ del 3%

** Gas natural usualmente compuesto por metano y 20%(vol) de otros constituyentes.

Fuente: Comisión Europea del Medio Ambiente, 2006.

- b) Límites NO_x para los equipos de combustión licenciados después del 1 de julio de 1987 y antes del 27 de noviembre de 2002.

Tabla 3. Límites de emisión NO_x parte B.

| Categoría | Operando con combustible líquido* | Operando con combustible gaseoso* |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| A. Unidades con capacidad de 50 - 500 MW | 400 mg/m ³ | 200 mg/m ³ |
| B. Unidades con capacidad > 500 MW | 450 mg/m ³ | 300 mg/m ³ |

* Contenido de O₂ del 3%

Fuente: Comisión Europea del Medio Ambiente, 2006.

- a) Límites SO₂ para los equipos de combustión licenciados después del 27 de noviembre de 2002.

Tabla 4. Límites de emisión SO₂ parte A.

| Categoría | Operando con combustible líquido* | Operando con combustible gaseoso* | | |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| | | Combustibles gaseosos en general | Gas licuado | Gases de bajo poder calorífico |
| A. Unidades con capacidad de 50 - 100 MW | 850 mg/m ³ | 35 mg/m ³ | 5 mg/m ³ | 200 mg/m ³ |
| B. Unidades con capacidad de 100 - 300 MW | 200 - 400 mg/m ³ | | | |
| C. Unidades con capacidad > 300 MW | 200 mg/m ³ | | | |

* Contenido de O₂ del 3%

Fuente: Comisión Europea del Medio Ambiente, 2006.

b) Límites SO₂ para los equipos de combustión licenciados después del 1 de julio de 1987 y antes del 27 de noviembre de 2002.

Tabla 5. Límites de emisión SO₂ parte B.

| Operando con combustible gaseoso* | Valor límite |
|---|-----------------------|
| Combustibles gaseosos en general | 35 mg/m ³ |
| Gas licuado | 5 mg/m ³ |
| Gases de bajo poder calorífico de la gasificación de residuos | 800 mg/m ³ |

* Contenido de O₂ del 3%

Fuente: Comisión Europea del Medio Ambiente, 2006.

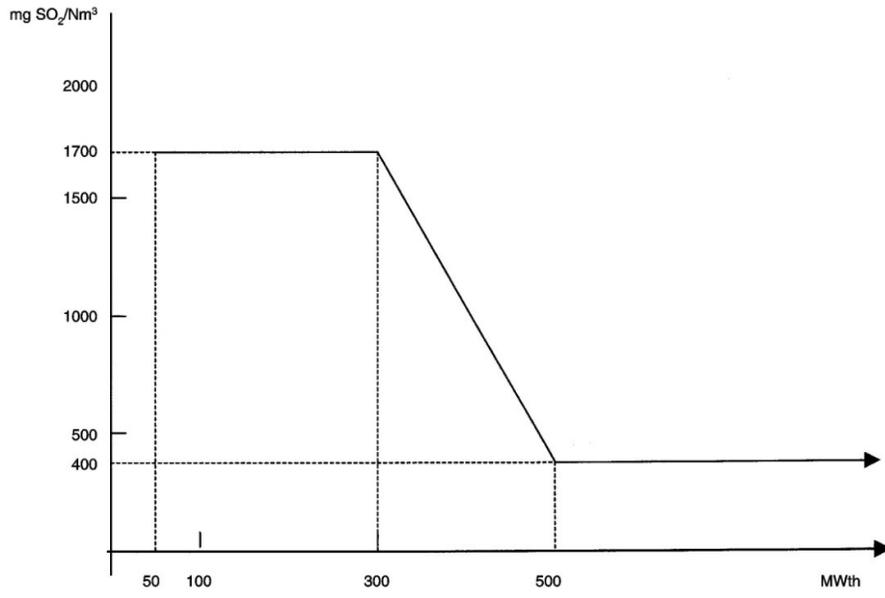


Figura 1. Límites de emisión SO₂ para los equipos de combustión operando con combustibles líquidos*.

Principales fuentes generadoras de NOx y SOx

Los contaminantes presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes emisoras bien diferenciadas: las naturales y las antropogénicas. En el primer caso la presencia de contaminantes se debe a causas naturales, mientras que en el segundo tiene su origen en las actividades humanas.

Por su parte, los principales focos antropogénicos de emisiones primarias los podemos clasificar en fuentes fijas y fuentes móviles; siendo las fuentes fijas todas aquellas referidas a los procesos industriales y a las instalaciones fijas de combustión.

Entre las distintas fuentes de contaminación atmosférica de origen industrial, la combustión de combustibles fósiles para la generación de calor y electricidad ocupa un lugar preponderante, tanto por la cantidad como por los tipos de contaminantes emitidos.

Los combustibles utilizados por este tipo de instalaciones son el carbón y el fuel-oil. La producción de contaminantes depende en gran medida de la calidad del combustible, en especial de las proporciones de azufre y cenizas contenidas en el mismo y del tipo de proceso de combustión empleado.

La contaminación de origen industrial se caracteriza por la gran cantidad de contaminantes producidos en las distintas fases de los procesos industriales y por la variedad de los mismos. Por otra parte, en los focos de emisión industriales se suelen combinar las emisiones puntuales, fácilmente controlables, con emisiones difusas de difícil control.

Los tipos de contaminantes producidos por los focos industriales dependen fundamentalmente del tipo de proceso de producción empleado, de la tecnología utilizada y de las materias primas usadas. Las actividades industriales que producen contaminantes atmosféricos son muy variadas, pero los principales focos están en los procesos productivos utilizados en las industrias básicas.

Entre los sectores que dan lugar a la mayor emisión de contaminantes atmosféricos podemos destacar:

- Centrales térmicas para producción de electricidad
- Refinerías de petróleo
- La siderurgia integral
- Industria química
- Industrias básicas del aluminio y derivados del flúor

El incesante crecimiento en la problemática de emisiones y aunado a una normatividad cada vez más exigente, las industrias han sido obligadas a tomar medidas en cuanto al control de dichos contaminantes. A lo largo de los años, se han desarrollado diversas tecnologías enfocadas ya sea a la prevención o control tanto de NOx como de SOx.

En el presente trabajo se presentan y evalúan las ventajas y desventajas que cada una de dichas tecnología presenta.

Métodos de prevención y control de NOx

Las tecnologías relacionadas con los NOx, se dividen en dos grandes grupos:

1. Métodos de prevención de NOx.
2. Métodos de control de NOx.

Las tecnologías de prevención y control de NOx se sintetizan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Métodos de prevención y control de NOx.

| Principio o método de prevención o de control de emisiones | Tecnologías Exitosas |
|--|--|
| 1. Reducir la temperatura máxima | Recirculación del Gas de chimenea (RGC) |
| | Requemado del gas natural |
| | Quemadores de bajos NOx (QBN) |
| | Optimización de la combustión |
| | Quemadores fuera de servicio (QFS) |
| | Menos exceso de aire (MEA) |
| | Inyectar aire o vapor |
| | Aire de sobrefuego (ASF) |
| | Escalonificación del aire |
| Combustión catalítica | |
| 2. Reducir el tiempo de residencia a la temperatura máxima | Inyectar aire o vapor |
| | Inyectar combustible |
| | Inyectar vapor |
| 3. Reducción química de los NOx | Requemado de combustible (RC) |
| | Quemadores de bajos NOx (QBN) |
| | Reducción catalítica selectiva (RCS) |
| | Reducción no catalítica selectiva (RNCS) |
| 4. Oxidación de los NOx con absorción subsecuente | Reactor de plasma no térmico |
| | Inyectar oxidante |
| 5. Remoción de nitrógeno | Oxígeno en vez de aire |
| | Combustible ultra bajo en nitrógeno |
| 6. Sorción | Sorbente en cámaras de combustión |
| | Sorbente en ductos |

Fuente: Técnicas de control de contaminantes de aire, EPA 2004.

Las principales fuentes de emisión de los NOx son los sistemas de combustión, fuentes fijas estacionarias (centrales térmicas) o móviles (vehículos

automóviles), y algunos procesos químicos, como por ejemplo las plantas de fabricación de ácido nítrico y ácido adípico.

Las técnicas desarrolladas para controlar las emisiones de los NOx se pueden clasificar en dos grupos, aquellas consistentes en modificaciones en la combustión para reducir la formación de los NOx "medidas primarias" o aquellas consistentes en el tratamiento de efluentes para eliminar los NOx "medidas secundarias".

Métodos de control de NOx

En los últimos años, se han incrementado los esfuerzos por encontrar soluciones al problema de la eliminación de óxidos de nitrógeno (NOx) en fuentes móviles y estacionarias, ya que estos gases son contaminantes atmosféricos que contribuyen a la formación de la lluvia ácida y de la niebla tóxica fotoquímica. En una refinería, las emisiones de NOx, dependen de la materia prima que se procesa y de las técnicas de procesado de la misma.

Las técnicas desarrolladas para controlar las emisiones de los NOx se pueden clasificar en dos grupos:

1. Modificaciones en la combustión para reducir la formación de NOx "medidas primarias".
2. Tratamiento de efluentes para eliminar NOx "medidas secundarias".

Modificaciones en la combustión para reducir la formación de NOx

En las siguientes tablas se presentan las generalidades de dos de los procesos más utilizados a nivel industrial para el control de NOx por medio de las modificaciones a la combustión:

Tabla 2. Controles de NOx por modificación de combustión para calderas industriales de carbón.

| Técnica de Control | Descripción de la técnica | % Reducción de NOx | Rango de Aplicación | Disponibilidad comercial |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|

| Técnica de Control | Descripción de la técnica | % Reducción de NOx | Rango de Aplicación | Disponibilidad comercial |
|---|---|--|---|---|
| Bajo exceso de aire (LEA) | Reducción del flujo de aire abajo del lecho del calentador | 5-25 | Exceso de oxígeno limitado al mínimo de 5 a 6% | Disponible actualmente |
| Combustión en etapas [LEA + aire de sobrefuego (OFA)] | Reducción del flujo de aire debajo de la parrilla y aumento del flujo de aire en la combustión superior | 5-25 | Exceso de oxígeno limitado al mínimo de 5% | La mayor parte de los alimentadores tienen puertas OFA como dispositivos de control del humo, pero pueden necesitar mejores dispositivos para el control de flujo de aire |
| Reducción de carga (LR) | Reducción del carbón y del aire alimentado al calentador | Varía del 49%, disminuye al 25%, incremento en NOx (promedio 15% de disminución) | Se ha usado por debajo de una carga de 25% | Disponible |
| Pre calentamiento reducido del aire (RAP) | Reducción de la temperatura del aire para la combustión | 8 | Temperatura del aire para la combustión reducida de 473 a 453 K | Disponible ahora si la caldera tiene calentador del aire en combustión |
| Inyección de amoníaco | Inyección del NH ₃ en la sección de convección de la caldera | 40 (de la experiencia de caldera calentada por gas y petróleo) | Limitado por la configuración geométrica del horno. Factibilidad de la velocidad de inyección de NH ₃ limitada a 1.5 NH ₃ :NO | Se ofrece comercialmente |

Fuente: EPA, 2005.

Tabla 3. Modificación de los controles de NOx por la combustión en las calderas de combustión de petróleo

| Técnica de Control | Descripción de la técnica | % Reducción de NOx | | Rango de Aplicación | Disponibilidad comercial |
|---|---|--------------------|--------------------|---|---|
| | | Petróleo residual | Petróleo destilado | | |
| Bajo exceso de aire (LEA) | Reducción del aire para la combustión | 0-28 | 0-24 | Generalmente el exceso de O ₂ puede ser reducido a 2.5%, representando una caída del 3% de la línea base | Disponible |
| Combustión en etapas (SC) | Quemadores ricos en combustible con lumbresas de aire para la combustión secundaria | 20-50 | 17-44 | Se puede utilizar del 70 al 90% de la estequiometría del quemador con instalación apropiada de lumbresas secundarias de aire | La técnica es aplicable en empaques y unidades erigidas en el campo. Sin embargo, comercialmente no se dispone de ella para todos los tipos de diseño |
| Quemadores fuera de servicio (BOOS) | Uno o más quemadores solamente con aire. El resto quema el combustible enriquecido | 10-30 | NA | Aplicable solamente para calderas con un mínimo de cuatro quemadores. Más adecuado para un patrón de quemador en escuadra con un quemador superior o quemadores fuera de servicio. Solamente para aplicación de retroajuste | Disponible. Los de retroajuste requieren de una selección cuidadosa del patrón de BOOS y control del flujo de aire |
| Recirculación del gas de combustión (FGR) | Recirculación de parte del gas de la combustión a los quemadores | 15-30 | 58-73 | Hasta 25 a 30% del gas de la combustión reciclado. Se puede usar en diseños de todos los tipos | Disponible. Requiere hacerle modificaciones extensas al quemador y a la caja de viento |
| Recirculación del gas de combustión más la combustión en etapas | Técnicas combinadas de FGR y combustión en etapas | 25-53 | 73-77 | Velocidades máximas ajustadas a 25% para el petróleo destilado y 20% para el petróleo residual | Las técnicas combinadas aún están en etapa experimental |

| Técnica de Control | Descripción de la técnica | % Reducción de NOx | | Rango de Aplicación | Disponibilidad comercial |
|---|---|-------------------------|-------------------------|--|--|
| Reducción de la carga (LR) | Reducción de aire y flujo de combustible a todos los quemadores en servicio | Disminución de 33 a 25% | Disminución de 31 a 17% | Aplicable a todos los tipos y tamaños de calderas. La carga se puede reducir a 25% de la máxima | Disponible por ahora como una aplicación al retroajuste. Mejor implementada con diseño de caja de fuego mejorada |
| Quemadores bajos en NOx (LNB) | Nuevos diseños de quemadores con mezclas controladas de aire/combustible y aumento en la disipación del calor | 20-50 | 20-50 | Nuevos diseños de quemadores aplicables a todas las calderas. | Se ofrece comercialmente, pero no se ha demostrado |
| Inyección de amoníaco | Inyección de NH ₃ así como de un agente reductor en el gas de la combustión | 40-70 | 40-70 | Aplicable para grandes calderas de tubos de agua, empacadas y construidas en el campo. Puede no ser factible para calderas de tubo encendido | Se ofrece comercialmente, pero no se ha demostrado |
| Pre calentamiento reducido del aire (RAP) | Paso secundario de aire para la combustión al precalentador | 5-16 | NA | La temperatura del aire de combustión se puede reducir a las condiciones ambientales (340K) | Disponible. No se ha implementado porque hay una pérdida significativa en la eficiencia térmica |

Fuente: EPA, 2005.

Sin embargo, la reducción de NOx alcanzada por dichos procesos, en la mayoría de los casos, no sobrepasa más del 50-60 %, de manera que no se cumplen las estrictas legislaciones existentes. En este caso, cuando las técnicas empleadas para evitar la formación de los NOx no son suficientemente eficaces, es necesario adoptar "medidas secundarias", que se basan en la retención de los NOx o en su transformación en compuestos o elementos inocuos.

Debido a los bajos porcentajes de remoción de NOx por medio de las "medidas primarias"; el presente trabajo se enfoca a las "medidas secundarias" que representan tecnologías más viables debido a su alto porcentaje de remoción

(cumplimiento con la legislación) y a que no es necesaria una reconfiguración de las plantas presentes en la Refinería.

1.1.1 Tratamiento de efluentes para eliminar NOx

Entre los distintos métodos de tratamiento de los gases de combustión, la tecnología de catálisis ha demostrado ser un arma de gran utilidad en la lucha contra la contaminación atmosférica, especialmente en la eliminación de los NOx, pues aporta soluciones eficaces para transformarlos en sustancias inocuas.

Con estas características se presentan las reducciones selectivas catalíticas y no catalíticas, procesos que utilizan amoníaco como agente reductor; dichas tecnologías fueron estudiadas a detalle y representan opciones viables para el tratamiento de efluentes con alto contenido de NOx.

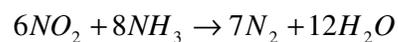
1.1.1.1 Reducción catalítica selectiva

La Reducción Catalítica Selectiva (SCR por sus siglas en inglés, Selective Catalytic Reduction) es hoy en día la tecnología más utilizada industrialmente y desarrollada en el mundo, pues permite eliminar eficaz, selectiva y económicamente los NOx presentes en efluentes industriales tanto de centrales térmicas como de fábricas de ácido nítrico u otras fuentes fijas (Forzatti, 1996).

El proceso SCR está basado en la reducción de los NOx con NH₃ o úrea, en presencia de exceso de O₂ y un catalizador apropiado, para transformarse en sustancias inocuas tales como agua y nitrógeno molecular (Bosh, 1988) mediante las siguientes reacciones:



(E.15)



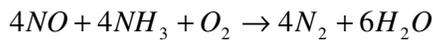
(E.16)



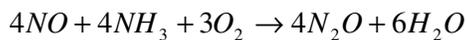
(E.17)

En el proceso, un reactivo a base de nitrógeno tal como la úrea o el amoníaco en forma de hidróxido amónico líquido, es vaporizado, diluido con aire e inyectado directamente en la corriente de gases a tratar a través de un distribuidor. Los gases de combustión se mezclan con el reactivo y entran a un módulo reactor que contiene un catalizador. Los gases de chimenea calientes y el reactivo se difunden a través del catalizador.

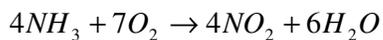
La química en un proceso SCR es compleja, especialmente en presencia de otros compuestos como SO_2 , HCl, N_2 , etc. Las reacciones dentro de dicho proceso pueden ser clasificadas en reacciones primarias que son responsables de la reducción de NOx (E.15, 16 y 17) y en reacciones secundarias que a través del agente reductor producen compuestos no deseados (Avinash, 2000).



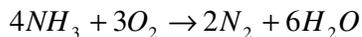
(E.18)



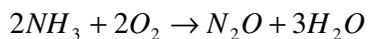
(E.19)



(E.20)



(E.21)



(E.22)

Algunas reacciones no deseadas que consumen amoníaco producen sulfatos, nitratos, carbonatos, etc. Por lo tanto, la denominación selectiva para el proceso SCR se refiere a la capacidad del amoníaco de reaccionar

selectivamente con los óxidos de nitrógeno, en lugar de ser directamente oxidado por el oxígeno.

En el caso de combustibles con alto porcentaje en azufre, durante su combustión se produce también SO_2 que puede ser oxidado catalíticamente a SO_3 . La oxidación del SO_3 puede formar ácido sulfúrico y sulfato de amonio.

En la tecnología SCR el catalizador es la parte fundamental del proceso, sin embargo las claves y criterios del proceso total vienen determinadas según los siguientes factores: conversión requerida de óxidos de nitrógeno, pérdida de carga, vida media del catalizador, coste y mínima capacidad de oxidación de SO_2 a SO_3 en el caso de combustibles con altos contenidos en azufre.

Actualmente los catalizadores están constituidos por 3 componentes (Kato et al, 1986):

1° Componente: óxido de titanio; 50-97% (componente principal).

2° Componente: óxidos de Mo, W, Va o Mn; 1-50%.

3° Componente: Pt, Ru, Rh o Pd; 0.02-5%.

De preferencia se le añade al primer componente óxidos de Cr, Cu o Fe; 1-20%.

Hoy en día, los sistemas comúnmente utilizados en los procesos SCR presentan dicha composición, mediante una serie de estudios se ha concluido que dichos catalizadores son efectivos en la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco.

Los catalizadores comerciales se utilizan en forma de monolitos cerámicos, con estructura de canales paralelos o metálicos con estructura laminar, debido a las grandes ventajas que presentan estos sistemas de flujo paralelo con respecto a los catalizadores convencionales como son la mayor superficie externa catalítica que presentan al contacto con los gases, la uniformidad del flujo de gases a través y baja dispersión axial y finalmente minimizan la pérdida de carga permitiendo el tratamiento de elevados volúmenes de gas.

La actividad del catalizador es una medida de la razón de la reacción de reducción de NOx.

La actividad del catalizador es una función de muchas variables incluyendo la composición del catalizador y su estructura, las razones de difusión, las razones de transferencia de masa, la temperatura del gas y la composición del gas.

La desactivación del catalizador es causada por:

- Envenenamiento de los sitios activos por constituyentes del gas de combustión,
- Sinterización térmica de los sitios activos debido a las altas temperaturas dentro del reactor,
- Taponamiento/cegado/ensuciamiento de los sitios activos por sales de amoníaco y azufre y materia particulada, y
- Erosión debida a altas velocidades de gas.

A medida que la actividad del catalizador disminuye, la remoción del NOx disminuye y el escape de amoníaco aumenta. Cuando el escabullimiento de amoníaco alcanza el nivel máximo del diseño o el permitido por la ley, debe instalarse un nuevo catalizador. En este caso no existe normatividad alguna en nuestro país que regule el escabullimiento de amoníaco.

Los residuos de catalizador deben identificarse como peligrosos y recibir el tratamiento necesario de acuerdo con la NOM-052-SEMARNAT-2005.

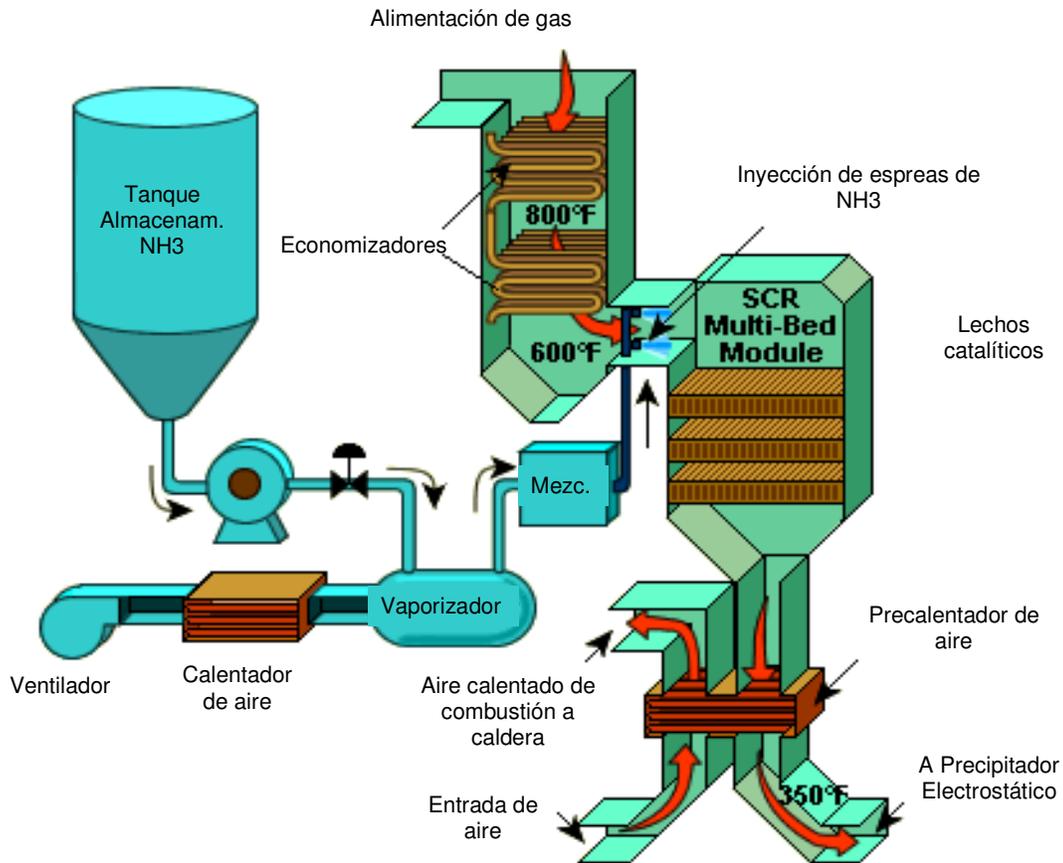


Figura 2. Diagrama de proceso de una SCR.

La reducción catalítica selectiva es un método extremadamente efectivo para la reducción de NO_x (remociones >80%) y remoción de Partículas Suspendidas Totales del 0-50%; sin embargo es una de las más costosas. Los costos pueden variar de acuerdo a las condiciones del lugar donde operaría ya que están ligados específicamente al catalizador y a la instrumentación de control (Multireport EPA, 2005).

1.1.1.2 Reducción Selectiva no catalítica

La Reducción selectiva no catalítica (por sus siglas en inglés, SNCR Selective Non Catalytic Reduction), está basada en la reducción química de la molécula de NO_x a nitrógeno molecular (N₂) y vapor de agua (H₂O).

Dicho proceso mantiene el mismo principio que la SCR, en el cual un agente reductor (reactivo), a base de nitrógeno, tal como el amoníaco ó la urea, se inyecta en el gas después de la combustión. Se favorece la reacción de reducción con NOx sobre otras reacciones químicas, a temperaturas que varían entre los 870°C y los 1,150°C, por lo tanto, es considerado un proceso químico selectivo debido a la capacidad del amoníaco de reaccionar selectivamente con los óxidos de nitrógeno, en lugar de ser directamente oxidado por el oxígeno (EPA, 2002).

En el proceso de la *SNCR*, la unidad de combustión, en este caso la caldera, actúa como una cámara de reacción; el reactivo es generalmente inyectado dentro de las regiones donde la temperatura del gas de combustión está dentro del intervalo requerido. Dado que el proceso SNCR no utiliza catalizador alguno que eficiente el proceso, el sistema de inyección está diseñado para promover el mezclado del reactivo con el gas de combustión, dicho sistema cuenta con distintos puntos de inyección distribuidos de acuerdo a los perfiles de temperatura y los patrones de flujo dentro de la unidad de combustión.

Dicho proceso puede reducir NOx a N₂ y agua de una manera rápida y eficiente en un intervalo de temperatura de 800°C a 1100°C (Gullet, 1994). Ha sido reportado en la literatura que el añadir aditivos como CO, CH₄ entre otros, junto con el agente reductor en los procesos SNCR, puede disminuir o ampliar el intervalo óptimo de temperatura de reacción para la reducción de NOx, reduciendo la necesidad de puntos de inyección adicionales (Leckner, 1991).

El rendimiento del proceso de SNCR se encuentra ligado fuertemente a una serie de parámetros:

- Temperatura del gas en la zona de inyección.
- Tiempo de residencia del gas en el intervalo de temperatura de reacción.
- Relación molar NH₃/NOx.
- Condiciones de mezclado.

Siendo los parámetros más importantes, la temperatura del gas en la zona de inyección y la relación molar (Zandaryaa, 2001).

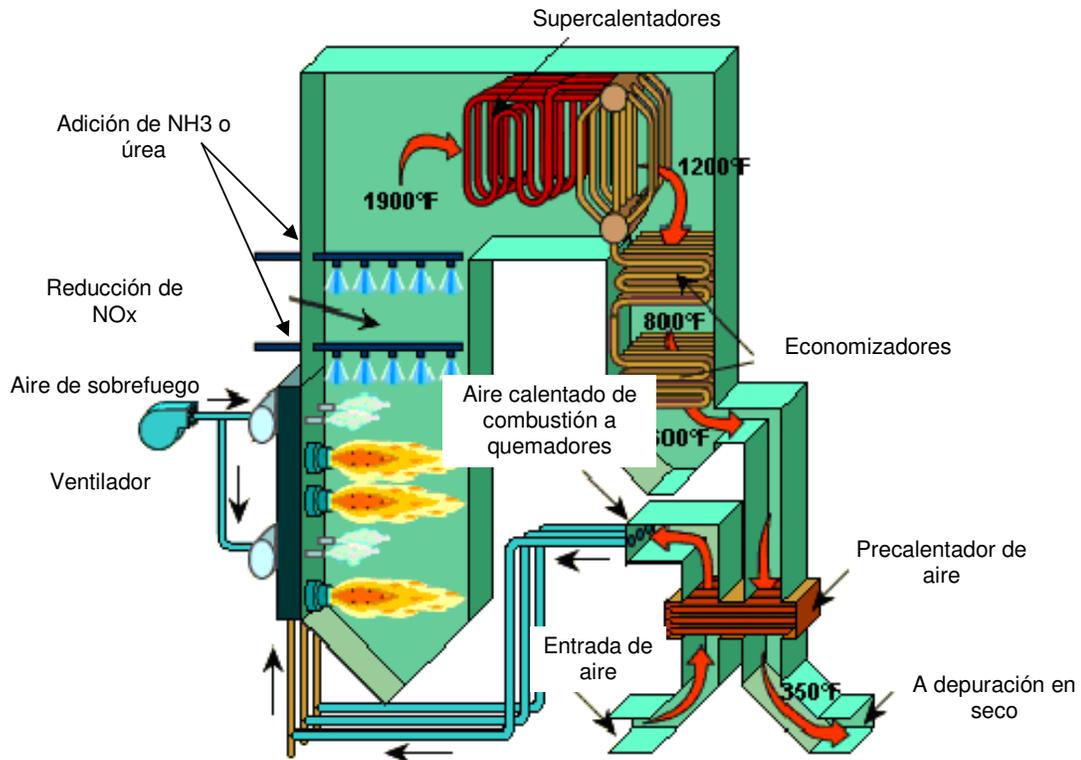


Figura 3. Diagrama de proceso de una SNCR.

Aunque el proceso SNCR es sumamente atractivo dada su simpleza y sus bajos costos operacionales, generalmente solamente es capaz de alcanzar una moderada eficiencia de remoción del 60-80% de NO_x con una relación molar NH₃: NO de 2 y del 90% de NO_x con una relación NH₃: NO de 4 (Ferrer, 1998). Aunque aparentemente la tecnología es simple, tanto en instalación como en operación, involucra mecanismos químicos complejos y requiere condiciones de operación específicas.

Así como los procesos SCR y SNCR representan las opciones más viables en cuanto a reducción de efluentes de NO_x, dichas tecnologías también pueden tener consecuencias indeseadas, tales como la fuga del agente reductor para la formación de productos no deseados como el bisulfato de amonio NH₄HSO₄ que pueden corroer y contaminar tanto al equipo, como al catalizador en el caso de la SCR (Rosenberg et al., 1980; Radojevic, 1998).

1.1.1.3 Proceso híbrido SCR-SNCR

Algunos procesos han estudiado la posibilidad y los resultados de combinar ambas tecnologías para un control más eficiente y un incremento en el porcentaje de remoción, así como en una ampliación del intervalo de temperaturas.

La tecnología combina un paso del proceso SNCR con un paso del proceso de SCR, formando un sistema híbrido SNCR/SCR para maximizar la capacidad de reducción de NOx de la etapa de SCR.

1.2 Métodos de control de SOx

Como se mencionó previamente, existen diversas alternativas en cuanto a control de óxidos se refiere; cuatro posibles métodos pueden ser utilizados para la reducción de emisiones de SO₂ provenientes de la quema de combustibles fósiles. Estos métodos potenciales son:

- A. Utilizar combustibles bajos en azufre
 - A.1 Gas Natural
 - A.2 Gas Natural licuado
 - A.3 Aceite bajo en azufre
 - A.4 Carbón bajo en azufre
- B. Utilizar carbón y aceite desulfurado.
- C. Construcción de altas chimeneas para incrementar la dispersión atmosférica.
- D. Utilizar sistemas de desulfuración de corrientes gaseosas.

Tabla 4. Controles de postcombustión de SO₂ para las fuentes de combustión del carbón

| Tecnología de control | Proceso | % Reducción de SO ₂ | Observaciones |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| Depuración húmeda | Cal/piedra caliza | 80-95+ | Aplicable a combustibles con contenido elevado de azufre, altos costos de reactivos. Se puede regenerar |
| | Carbonato de sodio | 80-98 | |
| | Óxido/hidróxido de magnesio | 80-95+ | |

| | | | |
|-----------------------|--|--------|--|
| | Álcali dual | 90-96 | Se usa cal para regenerar el licor para la depuración a base de sodio |
| Secado por aspersión | Hidróxido de calcio | 70-90 | Se vaporiza en combustibles con azufre moderado, la aspersión de vaso produce un producto seco |
| Inyección al horno | Inyección de carbonato de calcio seco/hidratado en la cavidad superior del horno | 25-50 | Se ha comercializado en Europa, varios proyectos en EUA |
| Inyección al conducto | Inyección de un absorbente seco dentro del conducto, combinado con aspersión de agua | 25-50+ | En proceso de demostración, aún no están comercialmente disponibles |

1.2.1 Sistemas desulfuración de corrientes gaseosas (FGD)

Los procesos FGD (por sus siglas en inglés, Flue Gas Desulphurization) fueron implementados desde los años 1970 y han representado una forma de eliminación de SO_x eficiente y económica.

Los procesos FGD han sido aprobados por la EPA desde 1970 como un medio eficiente de control de emisiones de SO_x de fuentes de combustión. Sin embargo, mayores exigencias ambientales han motivado la búsqueda de nuevas tecnologías, tanto por parte de la EPA como por organismos independientes (EPA, 1995).

El desarrollo e investigación de la desulfuración ha progresado bastante, hasta el punto en que una gama de procesos de FGD se encuentra disponible para satisfacer prácticamente cualquier necesidad.

Los procesos de FGD pueden ser clasificados en: (1) “once-through” o “regenerables”, y (2) secos o húmedos.

Los procesos “once-through” son aquéllos en donde se forma un producto sólido de desecho; como resultado, químicos frescos deben ser añadidos

continuamente. En los procesos regenerativos, la química es tal que los agentes de reducción pueden regenerarse continuamente siguiendo cierto ciclo. Los procesos húmedos o secos se diferencian simplemente si el agente se encuentra o no, en solución líquida.

Los sistemas de remoción típicamente consisten de procesos catalíticos, absorción y adsorción.

Tabla 5. Descripción de algunos procesos de remoción de óxidos de azufre

| Generalidades de proceso | Operaciones de proceso | Materiales activos | Productos clave de Azufre |
|---|--|--|--|
| A. Procesos de Depuración Desechables | | | |
| 1. Compuestos de Ca | Mezcla depuradora | CaO, CaCO ₃ | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| 2. Sodio | Solución de Na ₂ SO ₃ | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ SO ₄ |
| 3. Álcali dual | Na ₂ SO ₃ solution, regenerated by CaO or CaCO ₃ | CaCO ₃ /Na ₂ SO ₃ or CaO/NaOH | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| 4. Depuración de CaCO ₃ con aditivos de Mg | Solución de MgSO ₃ , regenerada por CaO ó CaCO ₃ | MgO/MgSO ₄ | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| B. Procesos de Depuración Regenerativa | | | |
| 1. Óxido de Magnesio | Mezcla Mg(OH) ₂ | MgO | 15% SO ₂ |
| 2. Sodio | Solución Na ₂ SO ₃ | Na ₂ SO ₃ | 90% SO ₂ |
| 3. Citrate | Solución citrato de sodio | H ₂ S | Azufre |
| 4. Amoníaco | Solución de amoníaco, conversión a SO ₂ | NH ₄ OH | Azufre (99.9%) |
| C. Procesos en seco | | | |
| 1. Adsorción de Carbón | Adsorción a 400 K, reacción con H ₂ S a S, reacción con H ₂ a H ₂ S | Carbón activado/H ₂ | Azufre |
| 2. Spray secador | Absorción por medio de Carbonato de Sodio o soluciones de cal | Na ₂ CO ₃ /Ca(OH) ₂ | Na ₂ SO ₃ /Na ₂ SO ₄ or CaSO ₃ /CaSO ₄ |

El siguiente esquema muestra la clasificación de los procesos FGD.

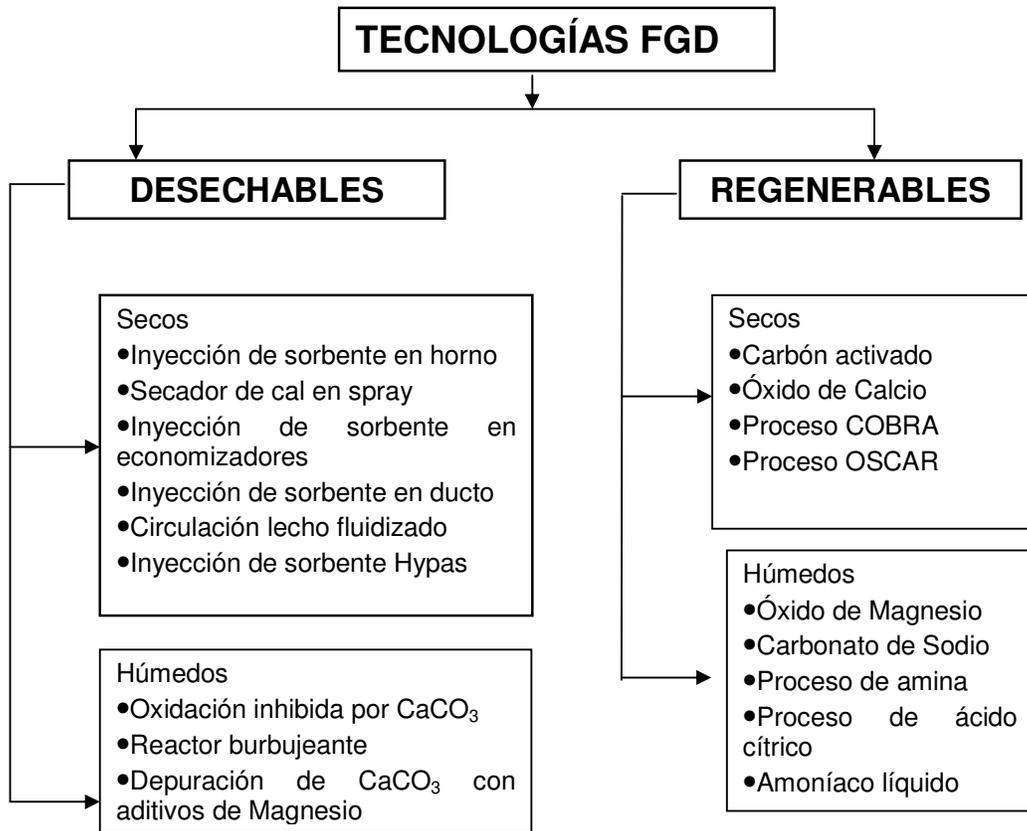


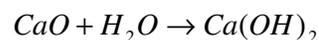
Figura 4. Clasificación procesos FGD

1.2.1.1 Depuración con CaCO_3 y CaO

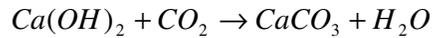
Fue desarrollado originalmente en Inglaterra en las Industrias Químicas Imperiales (ICI, por sus siglas en inglés) en los años 30.

El gas es limpiado con un 5-15% de sulfito y sulfato de calcio, los cuales contienen grandes cantidades de CaO y CaCO_3 . El SO_2 reacciona con dichos componentes para formar sales de sulfato y otros compuestos. Los sólidos formados, son continuamente separados de la corriente y depositados en un contenedor. La mezcla de componentes es recirculada a la torre absorbidora después de haberle agregado nuevamente CaO y CaCO_3 .

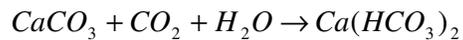
Las siguientes reacciones ocurren en el proceso:



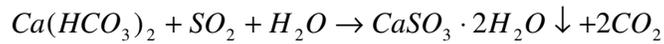
(E.24)



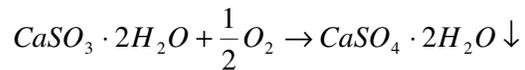
(E.25)



(E.26)



(E.27)



(E.28)

Los principales problemas con este tipo de sistema son las incrustaciones químicas, la corrosión y la disposición de los sólidos de desecho.

Otra desventaja de dicho proceso, es la necesidad de recalentar el gas de combustión; como resultado del proceso, los gases de combustión son enfriados hasta 49°C. Para obtener la necesaria flotabilidad de salida, los gases deben ser recalentados a 121-150°C.

La simplicidad, la disponibilidad del $CaCO_3$ y los altos porcentajes de remoción (>95%), la han convertido en un proceso sumamente popular para el tratamiento de efluentes.

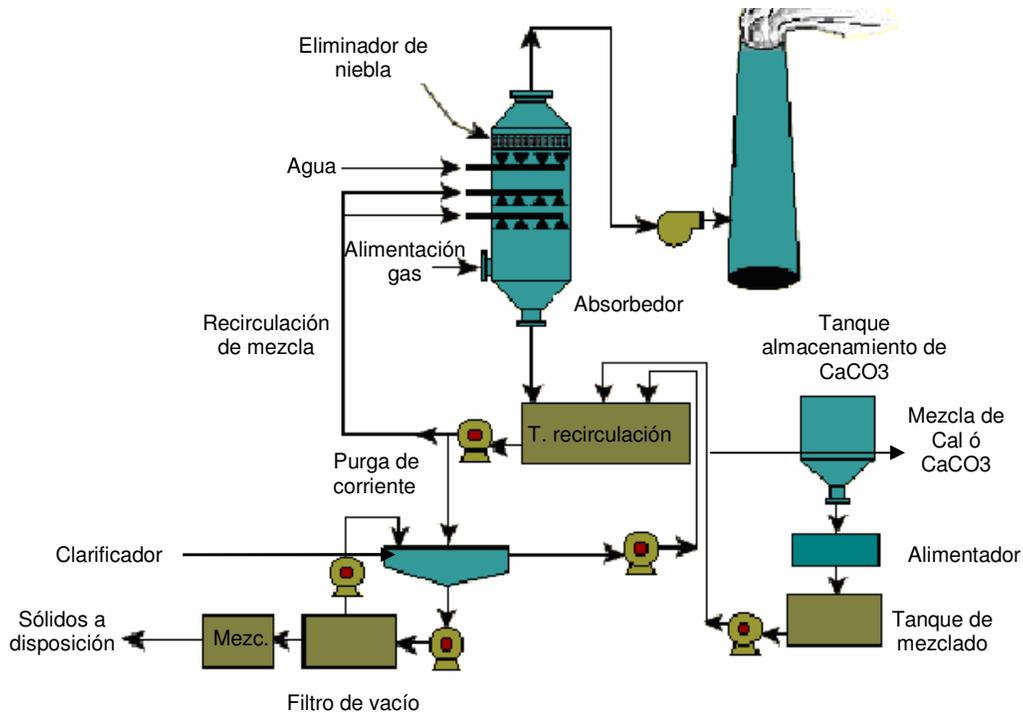


Figura 5. Diagrama de proceso de una unidad húmeda de CaCO_3

Se pueden emplear varios métodos para evitar la incrustación en los sistemas de CaCO_3 :

1. *Coprecipitación*: remoción del sulfato de calcio como parte de la solución de sulfito/sulfato de calcio. Cuando el sistema opera con oxidación máxima en un circuito de lechada de aproximadamente 16%, el licor está sobresaturado con sulfato de calcio y no se presenta una incrustación severa. Una oxidación mayor produce más sulfato de calcio y se puede sobresaturar y presentarse la incrustación.
2. *Desupsaturación*: remoción del sulfato de calcio con cristales de semilla de sulfato de calcio. Los cristales semilla controlan al sulfato de calcio en un sistema cerrado sobresaturado. El sulfato se remueve como yeso.
3. *Aditivos de magnesio*: un incremento en los iones de magnesio causa un incremento en la alcalinidad de la fase líquida de la lechada depuradora y aumenta las cantidades de sulfato y sulfito que el líquido puede

sostener antes de la saturación. Esto causa un licor depurador subsaturado con mayor capacidad de remoción de SO_2 .

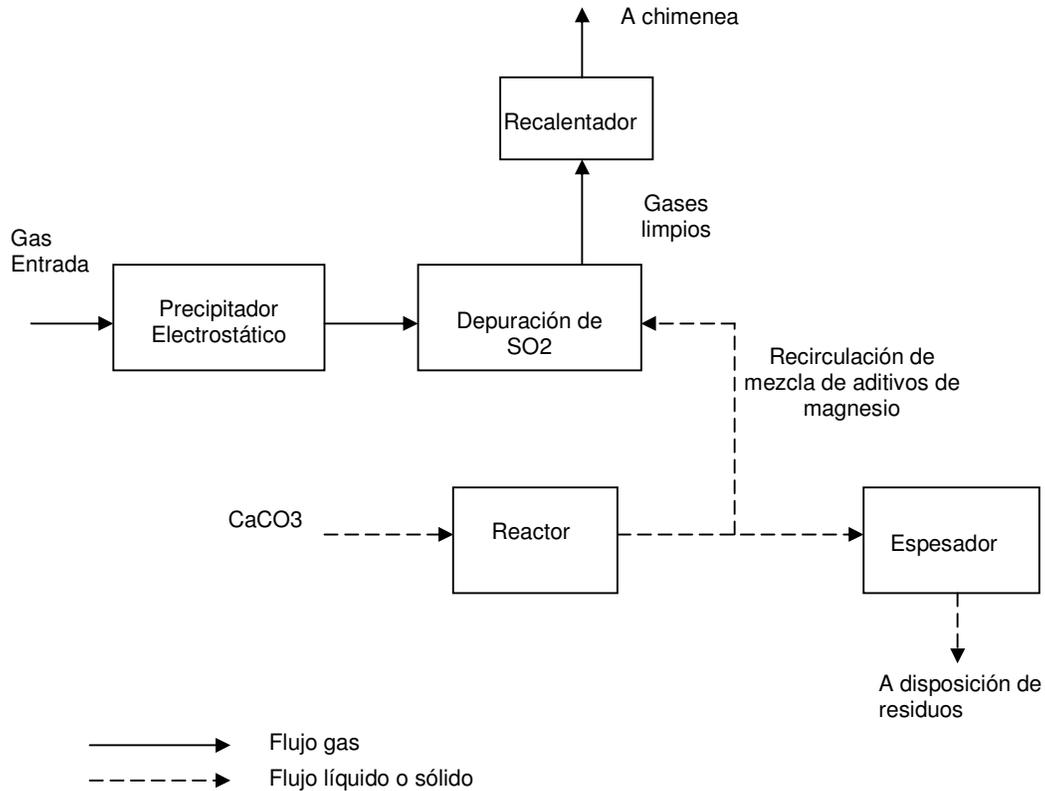


Figura 6. Diagrama de proceso de una unidad de depuración de CaCO_3 con aditivos de magnesio

1.2.1.2 Depuración con MgO

En dicho proceso, el MgO funciona de la misma manera que el CaCO_3 o el CaO en los otros procesos. La principal diferencia entre dichos procesos es que el MgO es regenerativo, mientras que los compuestos de calcio son considerados procesos "throwaway".

Todos los procesos de MgO utilizan mezclas de $Mg(OH)_2$. La absorción de SO_2 por medio de la mezcla, conlleva a la formación de sulfitos o sulfatos de magnesio. La separación y calcinación de dichos sólidos, regenera el MgO y produce una corriente con 10-15% de contenido de SO_2 . El MgO regenerado regresa al depurador.

Para llevar a cabo dicho proceso es necesario remover las partículas suspendidas y las cenizas, previo a la entrada del gas a la unidad de depuración. La corriente de salida de SO_2 usualmente es reutilizada para la producción de H_2SO_4 .

El sistema ha alcanzado porcentajes de remoción de SO_2 mayores de 90%, presentando un porcentaje mayor al 95% si el agente absorbente es fresco.

Debido a que el proceso de MgO es regenerativo, presenta una desventaja: es necesario añadir calor para calcinamiento además del calor que es necesario para llevar los gases de combustión a la temperatura adecuada de flotabilidad. Sin embargo una de las mayores ventajas que presenta dicha tecnología es que, al ser un sistema cerrado no produce desechos y no existe el problema de la disposición de desechos.

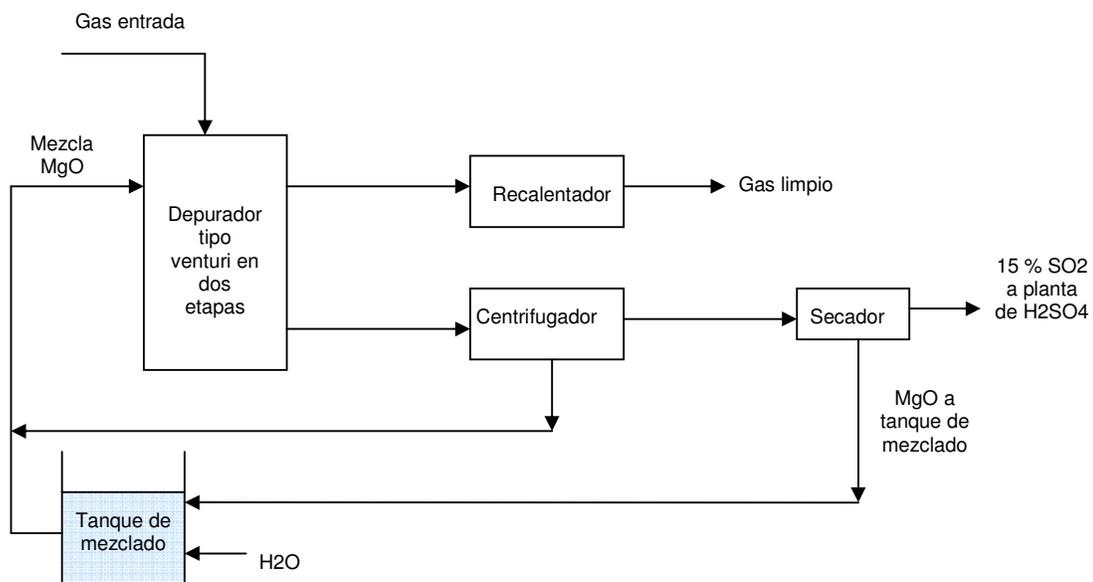


Figura 7. Diagrama de proceso de una unidad de depuración con MgO

1.2.1.3 Álcalis

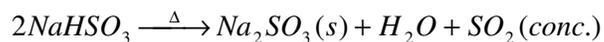
Los principales compuestos en el campo de la depuración alcalina, son los compuestos de sodio y el amoníaco; siendo ambos, eficientes absorbentes de SO_2 . En adición, mediante este sistema, el paso de regeneración puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas en un sistema líquido. Una de las ventajas que tiene la depuración con sodio (usualmente con soluciones de $NaOH$ y Na_2SO_3) sobre la depuración con NH_3 , es que el catión no es volátil; sin embargo, ambos procesos producen un compuesto no deseado, ya sea sulfato de sodio ó sulfato de amonio según sea el caso.

En el caso del sulfito de sodio, una solución de éste (Na_2SO_3) depura al SO_2 proveniente del efluente gaseoso y a partir de esto se forma bisulfito de de sodio ($NaHSO_3$). La reacción base es la siguiente:



(E.29)

El sulfito de sodio es regenerado mediante la aplicación de calor, a partir de esto se produce una corriente con alta concentración de SO_2 , y se recupera azufre de la misma por medio de un proceso Claus, posteriormente se lleva a proceso para la obtención de ácido sulfúrico.



(E.30)

Actualmente las plantas que cuentan con dicha instalación, indican alcanzar porcentajes de remoción de SO_2 mayores al 91%, y el azufre obtenido alcanza una pureza del 99.9%.

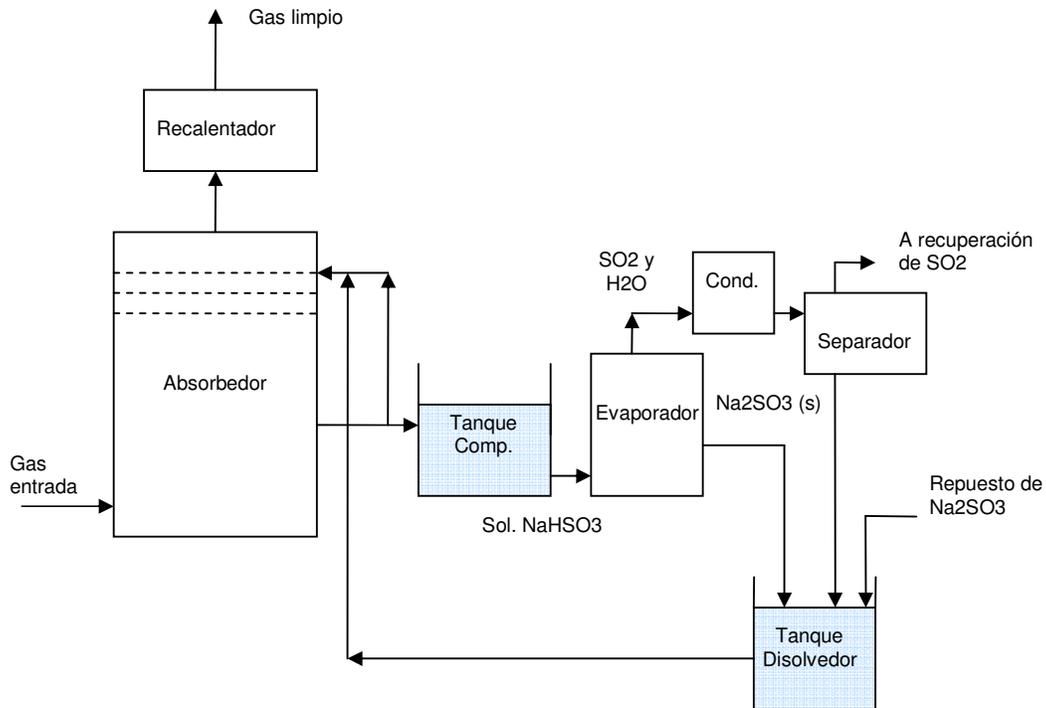


Figura 8. Diagrama de proceso de álcali sencillo

1.2.1.4 Álcali dual

Los procesos de álcali dual eliminan muchos de los problemas de incrustación asociados con los sistemas de depuración de piedra caliza o de cal eliminando el calcio del depurador. El licor actual del depurador es un agente alcalino, usualmente sulfito de sodio, que absorbe el SO_2 . Entonces se regenera esta piedra caliza mezclándola con cal, que se combina con el SO_2 para formar un sólido que se asienta en un cristalizador.

Si en el depurador se oxida menos del 15 al 20% del SO_2 , se precipita el CaSO_4 con el CaSO_3 . De otro modo se debe remover el sulfato como sólidos de NaSO_4 . Los sólidos de CaSO_x se separan por clarificación seguida de filtración o de centrifugación. La costra del filtro se lava con agua de reemplazo para recuperar algo del sodio a fin de reducir la necesidad de Na_2CO_3 de reemplazo.

El sistema de álcali dual es más eficiente que la piedra caliza y más confiable con menor pérdida de tiempo para el mantenimiento periódico. Sin embargo, la

separación del líquido/sólido es un procedimiento más complejo y se debe utilizar cal, no piedra caliza, de costo elevado para lograr resultados aceptables.

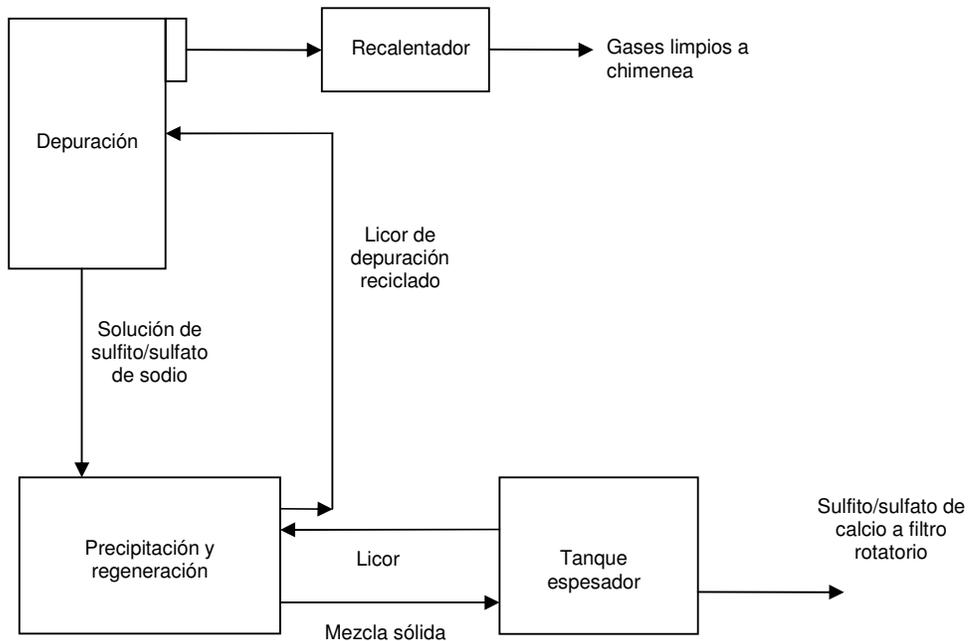


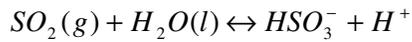
Figura 9. Diagrama de proceso de álcali dual

1.2.1.5 Depuración con ácido cítrico

La absorción de SO_2 en una solución acuosa que contiene citrato de sodio (con algo de ácido cítrico y tiosulfato de sodio) es otro método viable para la desulfuración de corrientes gaseosas. Dicho sistema, conocido como Proceso de Citrato, es aplicable a las emisiones de SO_2 provenientes de refinerías e industrias metalúrgicas.

Desde un punto de vista económico, es reconocido que el Proceso de Citrato es aplicable a las corrientes gaseosas que contienen de 500 ppm a 5% de SO_2 . La remoción total alcanzada es al menos del 80 al 90%, alcanzándose también mayores al 98%. Una de las mayores ventajas de dicho proceso, es que azufre elemental es el principal producto, el cual es fácilmente almacenado y directamente comerciable. La pureza del azufre producto es del 99.5%, teniendo la calidad suficiente para ser alimentado a diversos procesos. No es necesaria una disposición especial para la mezcla y el agente orgánico ácido es no tóxico y biodegradable, por ende, el impacto ambiental es mínimo.

Es necesario que las partículas sean removidas antes de la etapa de absorción dentro del proceso. En el absorbedor la remoción de SO₂ es reforzada por las propiedades buffer del ácido cítrico, que mantienen un pH alrededor de 4.5. La absorción de SO₂ es controlada mediante una reacción que forma bisulfito:



(E.31)

Posteriormente se lleva a cabo la regeneración mediante H₂S:



(E.32)

El azufre elemental formado mediante dicha reacción es concentrado y removido de la solución por medio de flotación.

1.2.1.6 Depuración en seco

En una depuración húmeda, el SO₂ se remueve por medio de una mezcla absorbente líquida, en el caso de una depuración en seco, la solución es bombeada a unos atomizadores, los cuales crean un spray con gotas sumamente finas. Las pequeñas gotas se mezclan con la corriente gaseosa a tratar en una larga cámara de reacción, consecuentemente la absorción lleva a la formación de sulfatos y sulfitos en las gotas. Simultáneamente el calor sensible de la corriente gaseosa (la corriente entra a la cámara a una temperatura aproximada de 150°C) evapora el agua contenida en la gota, por ende un polvo es formado antes que el gas abandone la cámara de absorción. La temperatura del gas de salida es aproximadamente de 30°C.

Otra consideración importante en la depuración en seco, es que las partículas y cenizas contenidas en la corriente gaseosa no son removidas previamente; por lo tanto, la corriente gaseosa que sale de la cámara contiene una mezcla entre

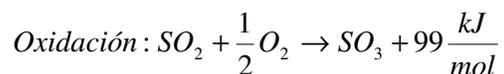
los productos formados y las partículas; por ende para complementar el proceso es necesario instrumentación para la remoción de partículas.

Una de las principales ventajas de este tipo de sistema, en comparación con los procesos húmedos, es que utilizan menos solución absorbedora disminuyendo así los costos operacionales y de mantenimiento.

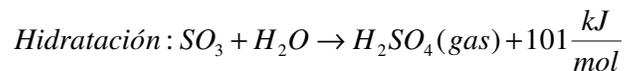
1.2.1.7 Proceso de WSA

El proceso Húmedo de Ácido Sulfúrico (WSA por sus siglas en inglés, de Wet Sulphuric Acid); dicho proceso consiste en la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 ; hidratación del SO_3 a H_2SO_4 y por último condensación a H_2SO_4 líquido en un condensador.

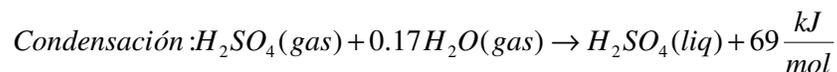
Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



(E.33)



(E.34)



(E.35)

El proceso es una buena alternativa al proceso Claus; sobre todo por el hecho de que éste representa una inversión mucho menor al Claus y tiene un mejor poder calorífico, es mucho más versátil e incluso acepta como alimentación un gas con alto contenido de hidrocarburos.

En un quemador seguido de un calentador de residuos, el gas contiene entre un 5 y 6% de SO_2 más toda el agua proveniente de la combustión.

El gas que abandona el equipo de combustión se encuentra a una temperatura aproximada de 300 a 500°C (Schoubye, 1998); dicho gas entra al reactor, el cual contiene ya sea una, dos o hasta tres camas catalíticas dependiendo del contenido de SO_2 y de la conversión deseada; como la reacción en el reactor es exotérmica, es necesario enfriar el gas entre cada una de las etapas, en orden de favorecer el equilibrio entre SO_2/SO_3 .

Después de la última etapa de conversión, el gas es enfriado por debajo de los 300°C donde el SO_3 formado reacciona con el vapor de agua para formar H_2SO_4 en fase gas; el gas pasa a un condensador; el gas es colectado en el fondo del condensador y es enfriado a una temperatura de 30 a 40°C, posteriormente es enviado a almacenamiento.

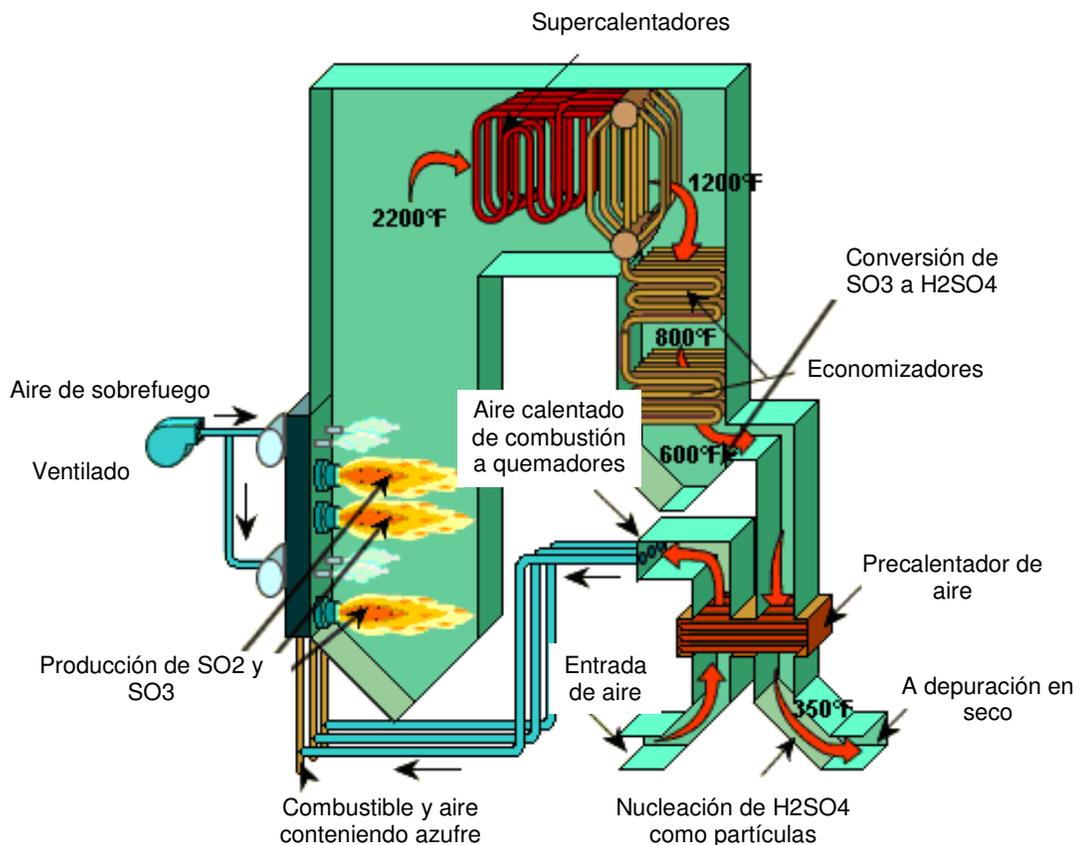


Figura 10. Diagrama de proceso de una unidad WSA

El proceso representa una eficiente opción para el tratamiento de gas de cola proveniente de una unidad Claus, instalándose como una Unidad de Gas de Cola (TGU).



Figura 11. Unidad WSA ya instalada en la refinería Agip Petroli en Gela, Italia.

Fuente: www.agippetroli.it

Los costos de los procesos FGD son muy específicos y están influenciados por las condiciones del mercado y por muchos más factores; los costos capitales de dichos procesos han ido en disminución.

El costo de instalación de una unidad de FGD depende de varios factores, como son la escala del proceso, el contenido de azufre, y la disponibilidad y costo de los agentes químicos.

Sin embargo, los procesos FGD en donde se obtienen productos vendibles (como el caso del proceso húmedo de CaCO_3) presentan costos capitales aún más altos. Los mayores costos operacionales de todas las tecnologías de FGD

dependen del uso de agentes químicos y del mantenimiento que se deba proporcionar.

1.3 Métodos de control de SOx y NOx

Actualmente las nuevas líneas de investigación se dirigen hacia el desarrollo de sistemas combinados (en los que se lleva a cabo simultáneamente la eliminación de NOx y SOx, o de algún otro compuesto contaminante presente en la corriente gaseosa).

1.3.1 DeNOx-DeSOx

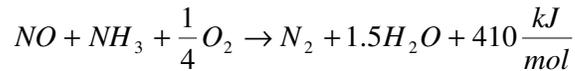
El proceso DeNOx-DeSOx es un proceso innovador que permite eliminar simultáneamente los NOx mediante el proceso SCR, y los SOx, recuperando los óxidos de azufre como ácido sulfúrico que puede posteriormente ser utilizado por la industria química. En este proceso de eliminación simultánea de los óxidos de nitrógeno y azufre, es necesario trabajar a temperaturas superiores a 430°C. La mayor innovación dentro de esta línea consiste en el desarrollo de un sistema monolítico multilecho DeNOx-DeSOx en un único reactor, que opera a 450°C con sistemas catalíticos monolíticos basados en óxidos de titanio, vanadio y wolframio en el caso del catalizador DeNOx y en óxidos de vanadio y piro sulfatos de potasio soportados sobre tierras de diatomeas en el caso del catalizador DeSOx (Blanco, 1997).

1.3.2 SNOx

La tecnología SNOx se fundamenta en un proceso catalítico de limpieza de gases, el cual remueve de 95 a 99% del SO₂ y SO₃, 90 a 96% de los NOx, además de polvo y materia particulada.

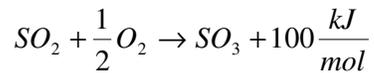
El proceso en general consiste en un pre-calentamiento del gas a una temperatura de ~390 °C, temperatura a la cual la SCR es llevada a cabo; dentro de ésta, los NOx son reducidos a N₂ por medio de un agente reductor

NH₃ y un catalizador “Haldor Topsoe DNX”. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



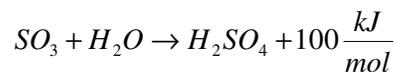
(E.36)

El gas deja la unidad de SCR, y es recalentado con gas natural para alcanzar la temperatura necesaria para la oxidación del SO₂ contenido a SO₃, dicha temperatura aproximada de 410 °C, la oxidación se lleva a cabo mediante un catalizador Haldor Topsoe VK-WSA. La reacción de oxidación que se lleva a cabo, es la siguiente:



(E.37)

El gas conteniendo el SO₃ abandona la unidad y es enfriado, en un condensador WSA, a una temperatura de 100 °C; durante el enfriamiento dicho SO₃ reacciona con el agua formando H₂SO₄, que es condensado y recolectado como ácido concentrado. La reacción de hidratación es la siguiente:



(E.38)

El calor producido es recuperado como vapor para precalentar el aire de combustión, incrementado así la eficiencia térmica y la producción. El proceso en general no genera fuentes secundarias de contaminación, como lodos, agua contaminada o sólidos; no consume agua o materiales salvo por el amoníaco para la reducción catalítica de los NO_x.



Figura 12. Unidad SNOx instalada en la Refinería Agip Petroli en Gela, Italia.

Fuente: www.agippetroli.it

Análisis comparativo

En los apartados anteriores se presentaron los contaminantes principales y los principios técnicos de los procesos existentes para la remoción de SO_x y NO_x de efluentes.

Existen diversas tecnologías desarrolladas a nivel mundial enfocadas al tratamiento de SO_x y NO_x, en la siguiente tabla se presentan las principales generalidades sobre algunas tecnologías presentadas.

Tabla 1. Tecnologías existentes enfocadas al tratamiento de SO_x y NO_x.

| Principio | Nombre | Reducción de | Status |
|---|--|--|---|
| Depuradores secos convencionales | Conventional Dry FGD | SO _x /Hg | Comercial |
| Depuradores secos avanzados | CFB Absorber Technology | SO _x /Hg | Comercial |
| | CDS – LURGI | | |
| | GSA – FLS Miljo | | |
| | GRAF – WULFF GmbH | | Piloto |
| RAP - Beaumont | | | |
| Inyección de Sorbentes | Carbón activado con control de partículas | Hg | Comercial |
| Sorbentes de SO ₂ | Inyección dolomita | SO ₂ | Comercial |
| | Inyección dolomita con humidificación | | |
| | Inyección compuestos de Na | | |
| Depuradores húmedos con procesos de oxidación de Hg | Oxidación catalítica | SO _x /Hg | Comercial |
| | Oxidación de agente básico | | Pre-demostración |
| Desulfuración de gas húmedo con precipitador electrostático de gas húmedo | Wet ESP | SO _x /Hg | Comercial |
| | WESP Integration with Wet Scrubber | | |
| Plasma-Enhanced ESP | Plasma-Enhanced Electrostatic precipitator | SO _x /Hg | Laboratorio |
| Control de SO ₂ y NO _x | Electron Beam Process | SO _x /NO _x | Principios de comercialización |
| | Rotating Opposed Fire Air (ROFA) system | SO _x /NO _x /Hg | Comercial |
| | ROTAMIX | SO _x /NO _x | Comercial; 2 plantas comerciales operando |
| | SNOX | | Piloto |
| | SOX-NOX-Rox Box (SNRB) | | En demostración |
| THERMALONOX and FLU-ACE Process | | | |
| Control de SO ₂ , NO _x y Hg | Carbón activado | SO _x /NO _x /Hg | Comercial |
| | Oxidación electro-catalítica | SO _x /NO _x /Hg/CO ₂ | En demostración |
| SCR y desulfuración de gas húmedo | Reducción catalítica selectiva (SCR) | SO _x /NO _x /Hg | Comercial |
| | SCR – control de Hg | | |
| | Wet Scrubber | | |
| EnviroScrub Pahlman | EnviroScrub Pahlman | SO _x /NO _x /Hg | Piloto |
| LoTOx | Low temperature oxidation system (LoTOx) | SO _x /NO _x /Hg/CO ₂ | Principios de comercialización |

Fuente: Multipollutant emissions control technology options for coal-fired power plants, EPA 2005.

Como se observa en la Tabla 20, a lo largo de los años se han desarrollado diversas tecnologías para el tratamiento de gases de combustión, enfocadas a la reducción principalmente de NOx y SOx.

Es importante mencionar que el presente trabajo no pretende ser concluyente respecto a qué tecnología es más adecuada, debido a que intervienen una serie de factores en la toma de decisiones para la selección de la misma, sencillamente el presente trabajo presenta toda la información recopilada acerca de cada una de las tecnologías realizando un análisis comparativo de las mismas, presentando ciertas ventajas y desventajas.

Para la realización del análisis comparativo, se implementaron diversos parámetros para la selección de las tecnologías que serían comparadas:

La tecnología debía enfocarse al tratamiento de SOx ó NOx, o ambos;

- a) la tecnología debía encontrarse en escala comercial;
- b) la tecnología debía contar con una patente que proporcionase más información sobre el proceso, como condiciones de operación, insumos y eficiencia;
- c) preferentemente el licenciador de dicha tecnología debía tener experiencia registrada que avalase la eficiencia de dicho proceso.

Con base en los criterios presentados, no todas las tecnologías presentes en la Tabla 20 serán analizadas, dado que, tecnologías como EnviroScrub Palman, SOX-NOX-Rox Box (SNRB), entre otras, se encuentran en escala piloto, es decir, su efectividad se encuentra siendo evaluada, por otro lado tecnologías como THERMALONOX, Plasma-Enhanced Electrostatic precipitator, etc, se encuentran en principios de comercialización, por lo que no se cuenta con experiencia suficiente que avale que dichas tecnologías son eficaces.

A partir de los criterios mencionados, y del primer filtro de selección se realizó un estudio de las tecnologías que cumplieron con los requisitos establecidos. Las fichas técnicas de las tecnologías seleccionadas, se presentan en el Anexo 1 del presente trabajo de tesis.

El siguiente proceso de evaluación consistió en la realización de una comparación enfocada a cada una de las tecnologías; en dichas tablas, se vertieron los datos específicos de cada tecnología; entre los cuales se presenta el tipo de proceso que maneja (dichos procesos se encuentran explicados en capítulos previos del presente trabajo), condiciones de operación y eficiencia, para así poder profundizar en las ventajas y desventajas que poseen unas sobre otras. y realizar la selección más adecuada para el caso de estudio aquí presente.

En la Tabla 21 se presentan las tecnologías seleccionadas para la remoción de NOx.

Tabla 2. Tecnologías SCR para la reducción de NOx.

| Tipo | Licenciador | % Rem. | Relación molar NH ₃ :NOx | % O ₂ | Temp. (°C) | Presión (atm) | Catalizador |
|----------|--|--------|--|------------------|------------|---------------|---|
| SCR | Hitachi LTD | >80 | 0.5 - 2:1 | ND | 250-400 | 1 | 1° componente: óxido de titanio (50-97%) 2° componente: óxido de Mo/W/Va/Mn (1-50%) 3° componente: Metal Pt (0.02-5%) |
| SCR | Exxon Research and Engineering Company | ND | 0.5 - 1.5:1 | 0.1-11 | 871-1093 | 0.1-100 | Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ o Al ₂ O ₃ |
| SCR | Electric Power Research Institute | 98-99 | CO(NH ₂) ₂ :NOx.- 0.5 - 2:1 | 0.1-10 | 700-900 | 0.1-100 | Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ o Al ₂ O ₃ |
| SCR | Headwaters Incorporated | > 90 | 0.6 - 1.2:1 | ND | 350-450 | 1-100 | Óxido de Vanadio |
| WSA*/SCR | Haldor Topsoe | 90 -96 | 0.8 - 1.1:1 | ND | ~390 | 1 -100 | DeNOx ¹ |

*WSA: Wet Sulphuric Acid.

¹ Compuesto de TiO₂, V₂O₅ y WO₃

La temperatura, la cantidad del agente reductor, el diseño de la rejilla de inyección del amoníaco y la actividad del catalizador son los factores principales que determinan la eficiencia de remoción, que como se observa, en la mayoría de los casos se generan buenos resultados alcanzando remociones mayores al 90%.

Tabla 3. Tecnologías SNCR para la reducción de NOx.

| Tipo | Licenciador | % Rem. | Relación molar NH ₃ :NOx | % O ₂ | Temp. (°C) | Presión (atm) |
|------|--|--------|-------------------------------------|------------------|---------------------|---------------|
| SNCR | Exxon Research and Engineering Company | 20-60 | 1-4:1 | 0.4-1.5 | Reducción: 650-1100 | 1 |
| SNCR | Fuel Tech Inc. | 20-60 | 1:2 - 2:1 | 1-6% | 700-900 | 1 |
| SNCR | Exxon Research and Engineering Company | ND | 1-3:1 | 1-3% | 1026-1326.85 | 0.1-100 |

De las tecnologías seleccionadas de NOx, se encuentran principalmente dos procesos, la SCR y la SNCR; el uso del catalizador resulta en dos ventajas principales del proceso de la SCR sobre la SNCR: eficiencia de control de NOx más alta y reacciones dentro de un rango más amplio y más bajo. Los beneficios se acompañan por un incremento significativo en los costos de capital y de operación.

La Tabla 23 presenta las tecnologías seleccionadas para la remoción de SOx.

Tabla 4. Tecnologías seleccionadas SOx

| Tipo | Licenciador | %Rem. | Alimentación SO ₂ ó R. Molar | Agente desorción | Temp. (°C) | Presión (atm) | Catalizador |
|--------------------|--------------------|-------|--|------------------|---|---------------|--|
| Depuración con CaO | Lummus Corporation | ND | CaO:SOx 1.5:1 | NA | 120-537 | 0.1-100 | NA |
| WSA* | Haldor Topsoe | >90 | SO ₂ (0.1-0.3%); SO ₃ (0-10 ppm); H ₂ SO ₄ (2-100 ppm) | NA | SO ₂ a SO ₃ : 300-450°C SO ₃ a H ₂ SO ₄ : 150-350°C Condensación de H ₂ SO ₄ : 100°C | 0.1-100 | Tipo VK-WSA (conversión de SO ₂ a SO ₃) |

| Tipo | Licenciador | %Rem. | Alimentación SO ₂ ó R. Molar | Agente desorción | Temp. (°C) | Presión (atm) | Catalizador |
|----------------------------------|--|---------|--|--|--|---------------|--|
| WSA* | Exxon Research and Engineering Company | >98 | SO ₂ : 1000-4000 ppm SO ₃ : 5-100 ppm | Mezcla de gases (CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , N ₂) | SO ₂ a SO ₃ : 200-480 °C Desorción de SO ₃ : 300-500 °C | >1 | K ₂ O-V ₂ O ₅ |
| Depuración con CaCO ₃ | United States Gypsum Company | >98 | SO ₂ : 0.01-3% | NA | 500-1000 | 1 | NA |
| WSA*/SCR | Haldor Topsoe | 95 - 99 | No existe un límite como máximo | NA | SO ₂ a SO ₃ : ~415 °C Condensación de H ₂ SO ₄ : 100 °C | 1-100 | Tipo VK-WSA (conversión de SO ₂ a SO ₃) |

*WSA: Wet Sulphuric Acid

De las tecnologías seleccionadas para la remoción de SO_x, se encuentran principalmente dos procesos, la depuración con CaO y CaO₃ y el proceso WSA (Wet Sulphuric Acid) los principios técnicos de dichos procesos fueron explicados en capítulos anteriores del presente trabajo.

Las tecnologías seleccionadas presentan un porcentaje de remoción mayor al 90%, con condiciones flexibles de alimentación de contaminantes.

Una vez planteadas las tecnologías, es importante no sólo enfocarse a los datos cuantitativos, sino que el realizar un análisis con un enfoque más cualitativo y estudiando las generalidades que cada tecnología aporta, se cuenta con más herramientas y características particulares que pueden ser decisivas en la selección de la tecnología conveniente, según sea el caso; por ende fue necesaria la realización de una evaluación cualitativa que complementase la evaluación cuantitativa.

En la Tabla 24 se presentan las generalidades particulares de cada tecnología seleccionada para la remoción de NO_x.

Tabla 5. Generalidades de las tecnologías SCR presentadas para la remoción de NO_x.

| Licenciador | Aplicaciones | Insumos | Subproductos | Concentración de subproductos ¹ ₂₃ | Post-tratamiento requerido | Experiencia del licenciador |
|--|---|---|-------------------------------------|--|----------------------------|--------------------------------------|
| Hitachi LTD | Gases de combustión de calderas, hornos y turbinas de gas | Catalizador | Catalizador | Dependiendo de NH ₃ :NO _x alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | > 186 plantas a nivel mundial |
| | | NH ₃ | NH ₃ | | 2-10 ppm no es necesario | |
| | | | N ₂ | ND | NO | |
| | | | CO ₂ | ND | NO | |
| | | | H ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Exxon Research and Engineering Company | Efluentes de combustión | Catalizador | Catalizador | Dependiendo de NH ₃ :NO _x alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | EUA, Singapur, Japón |
| | | NH ₃ | NH ₃ | | 2-10 ppm no es necesario | |
| | | Compuesto auxiliar reductor | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Electric Power Research Institute | Gases de combustión de cualquier equipo de combustión | Catalizador | Catalizador | Dependiendo de CO(NH ₂) ₂ :NO _x alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | ND |
| | | Solución de CO(NH ₂) ₂ | CO(NH ₂) ₂ . | | NO | |
| | | Compuesto auxiliar reductor | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Headwaters Incorporated | Gases de combustión | Catalizador | Catalizador | ND | NOM-052-SEMARNAT-2005 | ND |
| | | NH ₃ | NH ₃ | < 5 ppm | NO | |
| | | Agentes oxidantes auxiliares de NH ₃ | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Haldor Topsoe | Gases de combustión con alto contenido de azufre | Catalizador | Catalizador | Dependiendo de NH ₃ :NO _x alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | >55. En países europeos y asiáticos. |
| | | NH ₃ | NH ₃ | | | |
| | | Hidrógeno | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| | H ₂ SO ₄ | < 95% pureza | NO | | | |

¹ Compuesto de TiO₂, V₂O₅ y WO₃. Proceder de acuerdo a NOM-052-SEMARNAT-2005.

² El post-tratamiento depende del tipo de óxido metálico que se utilice. Proceder de acuerdo a NOM-052-SEMARNAT-2005.

³ Compuestos altamente tóxicos, proceder de acuerdo a NOM-052-SEMARNAT-2005

Tabla 6. Generalidades de las tecnologías SNCR presentadas para la remoción de NOx.

| Licenciador | Aplicaciones | Insumos | Subproductos | Concentración de subproductos | Post-tratamiento requerido | Experiencia del licenciador |
|--|---|---|-----------------|--|----------------------------|-----------------------------|
| Exxon Research and Engineering Company | Gases de combustión de cualquier equipo de combustión | NH ₃ | NH ₃ | < 2 ppm | NO | ND |
| | | Compuesto auxiliar reductor: H ₂ | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Fuel Tech Inc. | ND | NH ₃ | NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ :NOx alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | ND |
| | | Reductor auxiliar: HMTA, metanol, etilenglicol, etc | N ₂ | ND | NO | |
| | | | Auxiliar | Dependiendo de NH ₃ : Auxiliar alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | |
| | | | Agua | ND | NO | |
| Exxon Research and Engineering Company | ND | NH ₃ | NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ : NOx alimentada | NOM-052-SEMARNAT-2005 | ND |
| | | | N ₂ | NO | NO | |
| | | Agua | NO | NO | | |

En la Tabla 26 se presentan las generalidades particulares de cada tecnología seleccionada para la remoción de SOx.

Tabla 7. Generalidades de las tecnologías presentadas para la remoción de SOx.

| Licenciador | Aplicaciones | Insumos | Subproductos | Post-tratamiento requerido | Uso de los subproductos | Experiencia del licenciador |
|--------------------|--|--|-------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Lummus Corporation | Gases de combustión de calderas industriales y hornos de | Absorbente: CaO; CaCO ₃ ; MgO | CaSO ₄ | NO | Materiales para construcción | ND |
| | | | CaO | | | |

| Licenciador | Aplicaciones | Insumos | Subproductos | Post-tratamiento requerido | Uso de los subproductos | Experiencia del licenciador |
|--|--|--|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|
| | proceso | | H ₂ SO ₄ | NO | > 98%. Comercializado | |
| Haldor Topsoe | Gases de combustión de calderas, gases de cola de una planta Claus y gases de una RFCC | Material inerte | H ₂ SO ₄ | NO | > 98% Comercializado | 48 referencias industriales en todo el mundo |
| | | Catalizador | | | | |
| | | H ₂ O | | | | |
| Exxon Research and Engineering Company | Gases de combustión de calderas, hornos y gases de cola de una planta Claus | Catalizador - absorbente | H ₂ SO ₄ | NO | > 95% Comercializado | ND |
| | | Gas de desorción: Mezcla de gases (CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , N ₂) | | | | |
| United States Gypsum Company | Gases de combustión | Absorbente: CaCO ₃ | CaSO ₄ | NO | Preparación de productos industriales | ND |
| Haldor Topsoe | Gases de combustión con alto contenido de azufre | Catalizador ¹ | Catalizador ¹ | | | >55. En países europeos y asiáticos. |
| | | NH ₃ | NH ₃ | ¹ | | |
| | | Hidrógeno | N ₂ | NO | | |
| | | | Agua | NO | | |
| | | | H ₂ SO ₄ | NO | > 98%. Comercializado | |

¹ Compuestos altamente tóxicos, proceder de acuerdo a NOM-052-SEMARNAT-2005

Existen severas diferencias entre las tecnologías presentadas, tanto a nivel operativo como en los aspectos económicos, por ende para la selección de la tecnología adecuada, debe realizarse un estudio minucioso a nivel técnico, económico y de impacto ambiental.

Para la selección de cuál es la tecnología más adecuada para un equipo de combustión de cierta rama industrial, es necesario contar con datos específicos sobre dicho equipo de combustión.

A continuación se presentan los datos técnicos del equipo de combustión que son necesarios para la selección de una tecnología que permita el cumplimiento de la normatividad.

Datos técnicos de los equipos de combustión:

- Tipo de caldera, puede ser acuatubular o piro-tubular
- Edad
- Marca
- Capacidad de placa
- Tipo de combustible con el que opera, sólido, líquido o gaseoso
- Intervalo de presión de operación
- Intervalo de temperatura de operación

Es necesario tener las características de los gases de combustión que van a ser tratados, en la siguiente tabla se presentan como ejemplo los parámetros que deben ser medidos para poder evaluar las tecnologías:

Tabla 8. Datos de los gases de emisión

| CALDERA PARÁMETROS | CB-1 | |
|---------------------------|---------|--------|
| | Entrada | Salida |
| Hora | 09:45 | 10:00 |
| % O ₂ | 2 | 3.9 |
| % Exceso de aire | 10.2 | 19.9 |
| % Eficiencia comb. | 84.8 | * |
| % Exceso de aire | 25 | |
| NO _x (ppm) | 244 | 182 |
| SO _x (ppm) | 452.13 | 410.69 |
| PST (mg/m ³) | 350 | |
| Temperatura de gases (°C) | 363.5 | 198.4 |
| Temperatura ambiente (°C) | 23.5 | |
| Carga (Ton/h) | 188 | |
| Flujo (kg/s) | 150 | |

En lo que se refiere a las emisiones de gases, es necesario contar con información suficiente sobre las mismas, es decir, se necesita contar con la

información sobre un intervalo de tiempo, analizar fluctuaciones en las mismas para así poder determinar el tratamiento, ya sea una tecnología o desarrollar un tren de tratamiento adecuado.

1. Conclusiones

Debido a la creciente problemática en materia de contaminación atmosférica, a lo largo de los años se han desarrollado diversas tecnologías para el control y mitigación de los principales contaminantes.

Dada la situación actual del país y a la creciente globalización, ha sido necesario tomar medidas más drásticas y desarrollar una normatividad cada día más exigente, por ende ha sido necesario el evaluar dichas tecnologías para analizar que tan viable es la implementación de las mismas a nivel industrial en nuestro país.

La clasificación realizada previamente nos permite tener una visión más profunda de las tecnologías de control post combustión que existen hoy en día, la misma clasificación nos permite evaluar si dichas tecnologías pueden ser implementadas en los sectores industriales de nuestro país.

Las tecnologías de desulfuración de corrientes gaseosas y SCR han sido implementadas en refinerías principalmente alrededor del mundo obteniendo resultados óptimos en la reducción de contaminantes emitidos.

Al mismo tiempo, las tecnologías desarrolladas son cada vez más capaces y económicas.

Dados los resultados obtenidos en diferentes sectores donde dichas tecnologías fueron implementadas, existe la posibilidad de que éstas sean implementadas en nuestro país; para esto dichas tecnologías fueron clasificadas en base a los insumos, subproductos y eficiencia de cada una de ellas, cabe mencionar que es necesaria una extensa evaluación técnica que permita evaluar el espacio necesario, las condiciones de operación y situando dicha tecnología en el proceso; una evaluación económica que nos permita

evaluar la inversión necesaria, los costos de operación y la tasa de retorno de inversión.

Con base a estas evaluaciones se podrá decidir cuál es la tecnología más conveniente o así mismo, diseñar un tren de tratamiento eficiente que cubra las necesidades presentes y que pueda ser adaptada para necesidades futuras.

1. Conclusiones

Debido a la creciente problemática en materia de contaminación atmosférica, a lo largo de los años se han desarrollado diversas tecnologías para el control y mitigación de los principales contaminantes.

Dada la situación actual del país y a la creciente globalización, ha sido necesario tomar medidas más drásticas y desarrollar una normatividad cada día más exigente, por ende ha sido necesario el evaluar dichas tecnologías para analizar que tan viable es la implementación de las mismas a nivel industrial en nuestro país.

La clasificación realizada previamente nos permite tener una visión más profunda de las tecnologías de control post combustión que existen hoy en día, la misma clasificación nos permite evaluar si dichas tecnologías pueden ser implementadas en los sectores industriales de nuestro país.

Las tecnologías de desulfuración de corrientes gaseosas y SCR han sido implementadas en refinerías principalmente alrededor del mundo obteniendo resultados óptimos en la reducción de contaminantes emitidos.

Al mismo tiempo, las tecnologías desarrolladas son cada vez más capaces y económicas.

Dados los resultados obtenidos en diferentes sectores donde dichas tecnologías fueron implementadas, existe la posibilidad de que éstas sean implementadas en nuestro país; para esto dichas tecnologías fueron clasificadas en base a los insumos, subproductos y eficiencia de cada una de ellas, cabe mencionar que es necesaria una extensa evaluación técnica que permita evaluar el espacio necesario, las condiciones de operación y situando dicha tecnología en el proceso; una evaluación económica que nos permita evaluar la inversión necesaria, los costos de operación y la tasa de retorno de inversión.

Con base a estas evaluaciones se podrá decidir cuál es la tecnología más conveniente o así mismo, diseñar un tren de tratamiento eficiente que cubra las necesidades presentes y que pueda ser adaptada para necesidades futuras.

14. Referencias

Artículos

- Álvarez, Ayuso R., Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products, In: Chemosphere Volume 65, Issue 11, December 2006, pp. 2009-2017.
- Ambient Air Quality Standards, (2007). California Air Resources Board.
- Anonymous, Urea wins out in NO_x Removal Test (1990). Chemical Engineering. Pág. 17.
- Boletín Técnico: Óxidos de Nitrógeno (NO_x) ¿Por qué y cómo se controlan? (1999). Preparado por: Clean Air Technology Center. EPA.
- Bowman, C.T., Control of Combustión-generated Nitrogen Oxide emissions: Technology driven by regulation, 24th Symp. Combust., 859-878, 1992.
- Bozelli J. W., O+NNH – A possible new route for NO_x formation in flames, 27th Int. J. Chem. Kinet., 1097-1109, 1995.
- Chia-Hsin L., Hsunling B., Adsorption Behavior of Moisture over a Vanadia/Titania Study for the Selective Catalytic Reduction Process, In: Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, pp. 5983-5988.
- Contaminación atmosférica. Gaceta Instituto Nacional de Ecología (INE), 2007.
- Directiva del Consejo relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente, (1999). Diario Oficial de las Comunidades Europeas.
- Estratos E., Wojciech J. Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants. United States Environmental Protection Agency, 2005.
- Fenimore, C. P., Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, 13th Symp. Combust., 373-379, 1971.
- Franklin, N.; Position Paper - Air Contaminants Issue (1990); resumen de los diferentes problemas y métodos para reducir las emisiones; Calgary.
- Franklin, N.; NO_x Controls for Refinery Heaters and Boilers (1991); revisión del estudio Padgett para las refinerías Petro-Canada; Calgary.
- Franklin, N.; Mitsubishi's SCR Technology for NO_x Control (1991); minuta de la reunión con Mitsubishi de Canadá; Calgary.
- Gaceta Oficial del Distrito Federal, 28 de Noviembre del 2006.

- Gary J., Handwerk G. (2001) Catalytic Hydrocracking. In: Petroleum Refining, technology and economics, Marcel Dekker, 4 th. Edn., New York, pp. 137-147
- Gary J., Handwerk G. (2001) Sulfur recovery processes. In: Petroleum Refining, technology and economics, Marcel Dekker, 4 th. Edn., New York, pp. 273-278.
- Gorst J. (1989). Elsevier Science Publishers B.V.; Removal of nitric oxide from flue gas using mixed oxide sorbet. *Fuel Processing Technology*, 22.
- Guía Ambiental para el Manejo de Emisiones Gaseosas de Refinerías de Petróleo. Ministerio de Energía y Minas del Perú.
- Harrington, J. E. *et al*, Evidence for a New NO Production Mechanism in Flames, 26th Symp. Combust., 2133-2138, 1996.
- Hayhurst, A. N. and Hutchinson, E. M., Evidence for a New Way of Producing NO Via NNH in Fuel-Rich Flames at Atmospheric Pressure, in: *Combust. Flame* 114, 274-279, 1998.
- Klotz I., Rosenberg R. (2000). Chemical thermodynamics basic theory and methods, John Willey & Sons Inc., vol 17, 6^o edición, USA, pp. 56-60.
- Koebel M., Elsener M., Reaction Pathways in the Selective Catalytic with NO and NO₂ at Low Temperatures, In: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, pp. 52-59.
- Koebel M., Elsener M., Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNO_x Catalysts: Comparison of the Measured and Calculated Performance, In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37 pp., 327-335.
- Kraus R. (2001). Proceso del refino del petróleo. Enciclopedia de seguridad e higiene en el trabajo. Vol. III. Capítulo 78, 78.1-78.32.
- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente LGEEPA. Diario Oficial de la Federación, última reforma 5 de julio de 2007.
- Lionta G., Christoforou S., Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons: Experimental and Simulation Results, In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, pp. 2508-2515.
- Martínez M., Muñoz R., Tendencia histórica de las Partículas Suspendidas Totales en las estaciones de la red manual de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México, 1999.
- Mc Carthy J. (1978). Choosing a flue-gas desulfurization system. *Chemical Engineering*.
- Miller, J. A. and Bowman, C. T., Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion, in: *Prog. Energy Combust .Sci.* 15, 287-338, 1989.

- Muzio L.J., Quartucy G.C., (1997). Elticr Science Ltd. Implementing NO_x control: Research to application. *Prog. Energy Combw. Sci.* Vol. 23, pp. 233-266.
- Moskaleva, L. V. and Lin, M. C., The Spin-Conserved Reaction CH+N₂ -> H+NCN: A Major Pathway to Prompt NO Studied by Quantum /Statistical Theory Calculations and Kinetic Modeling of Rate Constant, 28th Symp. Combust., 2393-2401, 2000.
- Nag J., Gram. W. (1989). New support finds application in severe hydrotreating. National Petroleum Refiners' Association, AM 89-32.
- SELMEC, Equipos Industriales, S.A. de C.V., "Manual Selmec de Calderas Cleaver Brooks", Sociedad Electro Mecánica, S.A. de C.V., México, 1976.
- Sirdeshpande A., Lighty J., Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over CuO/γ-Al₂O₃, In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, pp. 1781-1787.
- SNOXTM Flue Gas Cleaning Demonstration Project: A DOE Assessment, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory, 2000.
- Su Caily, Notota F., Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH₃ at Low Temperature Using Halogen Ions-Modified Al₂O₃, ZrO₂, and TiO₂ as Catalysts, In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, pp. 5770-5774.
- The Topsøe SNOXTM Technology for Cleaning of Flue Gas from Combustion of Petroleum Coke and High Sulphur Petroleum Residues, TOPSØE Technologies, 2006.
- Valverde J., de Lucas A., Influence of the Operating Parameters on the Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons Using Cu-Ion-Exchanged Titanium-Pillared Interlayer Clays (Ti-PILCs), In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, pp. 2955-2965.
- Warnatz, Jürgen, Maas, Ulrich, and Dibble, Robert W., *Combustion :physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*, (Springer, Berlin, 1999)
- Wook Bae S., Seon Ah R., NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process ,In: *Chemosphere* Volume 65, Issue 1, September 2006, pp. 170-175.
- Zandaryaa S., Gavasci R., Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction, In: *Chemosphere*, Volume 42, Issues 5-7, February 2001, pp. 491-497.

- Zeldovich, Y. B., The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions, *Acta Physicochim.* 21, pp. 577-1946.

Páginas Web

- Catálogo de Normas Oficiales Mexicanas NOM y Normas Mexicanas NMX. Disponible en Secretaría de Energía: <http://www.economia.gob.mx/?P=144>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- Datos termodinámicos. Disponibles en: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Fecha última visita: 04 Febrero 2008.
- Dirección e investigación sobre la calidad del aire. Disponible en Instituto Nacional de Ecología: <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/calair/index.html>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- GRI-Mech, información termodinámica. Disponible en: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/data/frames.html. Fecha última visita: 10 Febrero 2008.
- INEGI Estadísticos en materia de contaminación atmosférica. Disponible en: <http://www.inegi.gob.mx/est/default.aspx?c=5829>. Fecha última visita: 20 mayo 2008.
- Leyes Estatales en Materia Ambiental. Disponibles en SEMARNAT: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/leyesdelsectorestatal.aspx>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- Leyes Federales. Disponibles en SEMARNAT: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/leyesdelsectorfederal.aspx>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- Normatividad USEPA. Disponible en: <http://www.epa.gov/oar/cleanair2004/index.html>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- Normatividad San Joaquin Valley, California. Disponible en: <http://www.valleyair.org/rules/1ruleslist.htm>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.
- Normatividad Comunidad Europea del Medio Ambiente. Disponible en: <http://ec.europa.eu/environment/air/stationary.htm>. Fecha última visita: 03 Junio 2008.

- Oficina española de Patentes y Marcas. Disponibles en: <http://es.espacenet.com>. Fecha última visita: 20 Marzo 2008.
- Product and service in Engineering. Disponibles en: <http://www.globalspec.com/>. Fecha última visita: 18 Enero 2008.
- Refinería de Gela, Italia. Disponible en: www.agippetroli.it. Fecha última visita: 25 Abril 2008.
- The Sixth Environment Action Program of the European Community 2002-2012. Disponible en: <http://ec.europa.eu/environment/newprg/index.htm>. Fecha última visita: 20 Mayo 2008.

Patentes revisadas

- **Flue gas treatment method for removing nitrogen oxide (NOx) and sulfur oxide (SOx) using adsorbent.** Shibata, Daisuke; Takaoki, Susumu; Yamamura, Yuichi. (Nippon Steel Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2006), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 2006015281.
- **Process for the purification of sulfur-containing exhaust gas from a combustion engine.** Johansen, Keld. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (2007), 10pp. CODEN: EPXXDW EP 1832332.
- **Selective non-catalytic reduction of nitrogen oxide.** Hurst, Boyd E.; Mclaughlin, William J.; Knight, David G.; Hochhalter, Theresa J. (USA). U.S. Pat. Appl. Publ. (2006), 14pp., Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 427,265. CODEN: USXXCO US 2006198779.
- **Emissions control system for increasing selective catalytic reduction efficiency.** Liang, Cho Y.; McCoy, Steven R. (Caterpillar Inc., USA). Eur. Pat. Appl. (2004), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 1431533.
- **Enhanced ammonia feed control for selective catalytic reduction.** Gladden, John R. (Caterpillar Inc., USA). U.S. Pat. Appl. Publ. (2004), 7 pp. CODEN: USXXCO US 2004118109.
- **Emissions diagnostic system.** Liang, Cho Y.; Mccoy, Steven R. (Caterpillar Inc., USA). PCT Int. Appl. (2001), 27 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2001038704
- **Process for the purification of sulfur-containing exhaust gas from a combustion engine.** Johansen, Keld. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (2007), 10pp. CODEN: EPXXDW EP 1832332.

- **Process for selective reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gases.** Schoubye, Peter. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (1998), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 864732.
- **Process for desulfurization of gaseous substrate.** Schoubye, Peter. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (1998), 5 pp. CODEN: EPXXDW EP 852159.
- **Removal of sulfur oxides from offgases.** Schoubye, Peter; Topsoe, Haldor Frederik Axel. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (1992), 9 pp. CODEN: EPXXDW EP 514941
- **Removal of nitrogen oxides from flue gases.** Topsoe, Haldor Frederik Axel. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (1992), 5 pp. CODEN: EPXXDW EP 469593.
- **Process for the removal of nitrogen oxides and sulfur oxides from flue gases.** Schoubye, Peter C. S. (Haldor Topsoe A/S, Den.). U.S. (1988), 5 pp. CODEN: USXXAM US 4781902.
- **Removing carbon monoxide from air by catalytic oxidation.** Nekrich, E. M.; Khlebnikov, Yur. P.; Kozlyuk, G. A. (All-Union Scientific-Research and Design-Construction Institute of Air-Conditioning and Ventilating Equipment, USSR). U.S.S.R. (1982), CODEN: URXXAF SU 982774.
- **Process for selective reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gases.** Schoubye, Peter. (Haldor Topsoe A/S, Den.). Eur. Pat. Appl. (1998), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 864732.
- **Process for the removal of nitrogen oxides from turbine offgases by selective catalytic reduction with ammonia.** Schoubye, Peter Carl Sehestedt. (Haldor Topsoe A/S, Den.). PCT Int. Appl. (1990), 18 pp. CODEN: PIXXD2 WO 9009228.
- **Emissions control system for increasing selective catalytic reduction efficiency.** Liang, Cho Y.; McCoy, Steven R. (Caterpillar Inc., USA). Eur. Pat. Appl. (2004), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 1431533.
- **Selective non-catalytic reduction of nitrogen oxide.** Hurst, Boyd E.; McLaughlin, William J.; Knight, David G.; Hochhalter, Theresa J. (USA). U.S. Pat. Appl. Publ. (2006), 14pp., Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 427,265. CODEN: USXXCO US 2006198779.
- **Selective non-catalytic reduction distribution grid for flue gas treatment.** Maryamchik, Mikhail; Anderson, Gary L.; Hahn, Jeffrey J.;

- Ramsdell, Richard A. (The Babcock & Wilcox Company, USA). PCT Int. Appl. (2006), 12 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2006053281.
- **Method for treatment of flue gases to remove nitrogen oxide.** Kulish, O. N.; Kuzhevatorov, S. A.; Gleyzer, I. S.; Borodina, E. V. (Rossiyskii Gos. Univ. Nefti i Gaza im. I. M. Gubkina, Russia). Russ. (2006), 6 pp. CODEN: RUXXE7 RU 2271856.
 - **Method and system for reducing ammonia slip after selective reduction of NOx.** Minkara, Rafic Y. (Headwaters Incorporated, USA). PCT Int. Appl. (2006), 22 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2006029311.
 - **Enhancing selective non-catalytic reduction-aided combustion with oxygen addition.** Kobayashi, Hisashi; Wu, Kuang Tsai; Bool, Lawrence E., III. (Praxair Technology, Inc., USA). PCT Int. Appl. (2004), 29 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2004007351.

Tesis revisadas

- Bueno Carmona María Trinidad, Hidrotalcitas de Mg-Al soportadas en arcilla y modificadas con Ce y V como precursores de óxidos reductores de emisiones SO_x en Unidades FCC, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2005.
- Castro González Julia y Rivas Penney Carlos, Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: estado del arte, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2001.
- Gutiérrez Franco Yanna, El comercio de emisiones de gases de efecto invernadero en la Unión Europea: efectos sobre el crecimiento económico y la calidad ambiental, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2003.
- Monge Cazares Graciela, Selección tecnológica óptima para la reducción del contenido de azufre en las gasolinas catalíticas usando el Análisis Jerárquico Multicriterio, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2006.
- Perales Lorente José Francisco, Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2002.
- Varga Zoltán, Investigation of Catalytic Hydrodesulphurization, University of Veszprém, Hungría, 2005.

Anexo 1. FICHAS TÉCNICAS

| FICHA TÉCNICA | |
|--|---|
| Nombre | Process for removing NOx and CO simultaneously |
| Patente | EP0208434 |
| Licenciador | Hitachi LTD. |
| Principio de funcionamiento | Reducción catalítica simultánea de NOx y CO de un gas compuesto de CO, NOx y O ₂ por medio de NH ₃ y un catalizador. |
| Aplicaciones | Gases de combustión de calderas, hornos y turbinas de gas |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ :NOx.- 0.5 - 2:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | >80% (composición de catalizador, temperatura de operación) |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: atmosférica Temperatura preferente: 250-400°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $NO + NH_3 + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow N_2 + \frac{3}{2}H_2O$ $3NO_2 + 4NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 6H_2O$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Columna de reacción | Puede ser cualquier arreglo conocido: lechos fijos, lechos fluidizados o lechos empacados. |
| Diagrama de flujo | <p>The diagram illustrates the flow of flue gas and air through various components of a coal-fired boiler system. Coal is fed into a furnace where it is burned. The resulting flue gas passes through an economizer, then an air preheater, and a secondary SCR (Selective Catalytic Reduction) unit. The flue gas then enters a primary SCR unit where it is treated with NH₃. After the primary SCR, the flue gas passes through an ESP (Electrostatic Precipitator) and an ID Fan (Induced Draft Fan) before being released into a stack. Air is drawn in by an FD Fan (Forced Draft Fan) and preheated by the air preheater before entering the furnace. Ash is sent to disposal.</p> |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Insumos | |
| Catalizador | 1° componente: óxido de titanio (50-97%) |
| | 2° componente: óxido de Mo/W/Va/Mn (1-50%) |
| | 3° componente: Metal Pt (0.02-5%) |
| | Preferentemente añadir Fe/Cr/Cu (1-20%) |
| NH ₃ | Respetando NH ₃ :NO _x |
| Subproductos | |
| Catalizador | Dependiendo NH ₃ :NO _x alimentada. Si se excede de 2:1 se desperdicia |
| NH ₃ | NH ₃ . |
| N ₂ | |
| CO ₂ | |
| H ₂ | |
| Agua | |
| | |
| Espacio requerido | Depende: flujo de gas, actividad del catalizador, conversión deseada, temperatura, presión y distribución del agente reductor. |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | > 186 plantas a nivel mundial |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|--|
| Nombre | Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia |
| Patente | US3900554 |
| Licenciador | Exxon Research and Engineering Company |
| Principio de funcionamiento | Reducción catalítica de NO por medio de un agente reductor NH ₃ y un catalizador. |
| Aplicaciones | Efluentes de combustión |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ : NOx .- preferente de 0.5 - 1.5:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | ND |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: 0.1-100 atm |
| | Temperatura preferente: 871-1093°C |
| % O₂ | 0.1-11% |
| Cinética de reacción | ND |
| Tiempo de residencia | 0.001-10 segundos |
| Equipos principales | |
| Reactores SCR | Tipo de flujo vertical, capacidad de 805,000 ft ³ /min reales. |
| Tanque de amoníaco | Tanque horizontal, |
| Compresor de aire | |
| Vaporizador | |
| Compresor de aire | mezclado de aire y amoníaco |
| Rejilla de inyección de NH ₃ | |
| Tubería de suministro de NH ₃ | |
| Vapor para soplar hollín | |
| Conductos del aire | |
| Conducto del gas de combustión | |
| Desviación del economizador | |
| Manejo de ceniza | |
| Ventiladores de tiro inducido | |
| Control e instrumentación | |
| Suministros eléctricos | |
| Equipo eléctrico | |
| | |
| Diagrama de flujo | ND |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Insumos | |
| Catalizador | Típico para SCR (Fe_2O_3 , TiO_2 o Al_2O_3) |
| NH_3 | NH_3 / $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ / $\text{NH}_4\text{OCOCOONH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Preferentemente conservando la relación $\text{NH}_3:\text{NO}_x$. |
| Compuesto auxiliar reductor | Se inyecta con NH_3 , estabiliza la T. Preferentemente H_2 |
| | $\text{H}_2:\text{NH}_3$ - <3:1 |
| Subproductos | |
| Catalizador | |
| NH_3 | Dependiendo de $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ alimentada |
| N_2 | |
| Agua | |
| | |
| Espacio requerido | Depende: flujo de gas, actividad del catalizador, conversión deseada, temperatura, presión y distribución del agente reductor. |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | EUA, Singapur, Japón |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|---|---|
| Nombre | Urea reduction of NOx in combustion effluents |
| Patente | US4208386 |
| Licenciador | Electric Power Research Institute |
| Principio de funcionamiento | Reducción catalítica de NOx por medio de un agente reductor CO(NH ₂) ₂ (urea) y un catalizador |
| Aplicaciones | Gases de combustión de cualquier equipo de combustión |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar CO(NH ₂) ₂ :NOx.- 0.5 - 2:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | 98-99% |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión atm |
| | Temperatura preferente: 700-900°C |
| % O₂ | 0.1-10% |
| Cinética de reacción | ND |
| Tiempo de residencia | 0.001-10 segundos |
| Equipos principales | |
| Reactor | |
| Inyector | De CO(NH ₂) ₂ . Para la inyección en cada etapa las condiciones de T y %O ₂ deben ser las mismas. |
| Sistema de Control | |
| Diagrama de flujo | ND |
| Insumos | |
| Catalizador | Típico para SCR (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ o Al ₂ O ₃) |
| Solución de CO(NH ₂) ₂ | 10-20% peso de urea. Inyectada como fino spray |
| Compuesto auxiliar reductor | Se inyecta con CO(NH ₂) ₂ , estabiliza la T. Preferentemente H ₂ |
| | H ₂ :urea.- <3:1 |
| Subproductos | |
| Catalizador | Dependiendo de CO(NH ₂) ₂ :NOx alimentada |
| CO(NH ₂) ₂ . | |
| N ₂ | |
| Agua | |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Espacio requerido | Depende: flujo de gas, actividad del catalizador, conversión deseada, temperatura, presión y distribución del agente reductor. |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|---|---|
| Nombre | Method and system for selective reduction of NOx reducing ammonia slip |
| Patente | EP1786541 |
| Licenciador | Headwaters Incorporated |
| Principio de funcionamiento | Reducción catalítica de NOx por medio de un agente reductor NH ₃ y un catalizador, eficientizando las fugas de NH ₃ . |
| Aplicaciones | Gases de combustión |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ :NOx.- 0.6 - 1.2:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | > 90% |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: 1-100 atm |
| | Temperatura: 350-450°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | ND |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Inyector | Inyector de NH ₃ |
| Sistema de Control | |
| | |
| Diagrama de flujo | ND |
| Insumos | |
| Catalizador | Óxido de Vanadio |
| NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ :NOx alimentada. |
| Agentes oxidantes auxiliares de NH ₃ | Inyección de agente oxidante de NH ₃ a la salida de SCR para degradación de NH ₃ slip |
| | Hipoclorito de calcio (Ca(OCl) ₂), Hipoclorito de Sodio (NaOCl), Hipoclorito de Litio (LiOCl) |
| Subproductos | |
| Catalizador | |
| NH ₃ | Dependiendo de la relación molar alimentada |
| N ₂ | |
| Agua | |
| | |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Espacio requerido | Depende: flujo de gas, actividad del catalizador, conversión deseada, temperatura, presión y distribución del agente reductor. |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|---|
| Nombre | Selective Non Catalytic Reduction of NOx |
| Patente | CA2495822 |
| Licenciador | Exxon Research and Engineering Company |
| Principio de funcionamiento | Inyección de un agente reductor en combinación con un gas fácilmente oxidable para la remoción de NOx en efluentes. |
| Aplicaciones | Gases de combustión de cualquier equipo de combustión |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ :NOx.- 1-4:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | 20-60% |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: atmosférica |
| | Temperatura preferente reducción: 650-1100°C |
| | Temperatura preferente oxidación: >1100°C |
| % O₂ | 0.4-1.5% |
| Cinética de reacción | <p><i>Reducción: $NO + NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$</i></p> <p><i>Oxidación: $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$</i></p> |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Reactor | Puede ser cualquier arreglo conocido: lechos fijos, lechos fluidizados o lechos empacados. |
| Inyector | Inyector de NH ₃ y del gas oxidable. |
| | |
| | |
| Diagrama de flujo | |
| Insumos | |
| NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ :NOx alimentada. |
| Compuesto auxiliar reductor | Se inyecta con NH ₃ , estabiliza la T. Preferentemente H ₂ |
| | H ₂ :NH ₃ .- 15-30:1 |
| Subproductos | |
| NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ :NOx alimentada. |
| N ₂ | |
| Agua | |
| | |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|----|
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Espacio requerido | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|---|
| Nombre | Process for the reduction of NOx in an effluent |
| Patente | EP0301085 |
| Licenciador | Fuel Tech Inc. |
| Principio de funcionamiento | Inyección de un agente reductor en combinación con un reductor auxiliar para la remoción de NOx en efluentes. |
| Aplicaciones | ND |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ :NOx.- 1:2 - 2:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | 20-60% |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: atmosférica |
| | Temperatura preferente reducción: 700-900°C |
| % O₂ | 1-6% |
| Cinética de reacción | ND |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Reactor | Puede ser cualquier arreglo conocido: lechos fijos, lechos fluidizados o lechos empacados. |
| Inyector | Inyector de NH ₃ y del reductor auxiliar |
| | |

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Diagrama de flujo | <p>El diagrama muestra un sistema de inyección de amoníaco en un boiler. Un tanque de almacenamiento de reactivos (Reagent Storage Tank) está conectado a un módulo de medición (Metering Module). El flujo de reactivos pasa por tres niveles de inyección (Injection Level 1, 2, 3) dentro del boiler. El boiler también contiene quemadores (Burners) en la base.</p> |
| Insumos | |
| NH ₃ | Agente reductor. |
| Reductor auxiliar | HMTA, metanol, etilenglicol, etc. |
| | Relación NH ₃ : Auxiliar.- 1:3 - 3:1. |
| Subproductos | |
| NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ :NO _x alimentada. |
| N ₂ | |
| Auxiliar | Dependiendo de NH ₃ : Auxiliar alimentada. |
| Agua | |
| | |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Espacio requerido | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Nombre | Non-catalytic method for reducing the concentration of NO in combustion effluents by injection of ammonia at temperatures greater than about 1300 K. |
| Patente | US4624840 |
| Licenciador | Exxon Research and Engineering Company |
| Principio de funcionamiento | Inyección de un agente reductor en combinación con un reductor auxiliar para la remoción de NOx en efluentes. |
| Aplicaciones | ND |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ : NOx.- 1-3:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | NA |
| Porcentaje de remoción de NOx | ND |
| Porcentaje de remoción de SOx | NA |
| Condiciones de operación | Presión: 0.1-100 atm |
| | Temperatura preferente reducción: 1026-1326.85 °C |
| % O₂ | 1-3% |
| Cinética de reacción | ND |
| Tiempo de residencia | 0.001-10 segundos |
| Equipos principales | |
| Reactor | Puede ser cualquier arreglo conocido: lechos fijos, lechos fluidizados o lechos empacados. |
| Inyector | Inyector de NH ₃ y del reductor auxiliar |
| | |
| | |
| Diagrama de flujo | ND |
| Insumos | |
| NH ₃ | Agente reductor. |
| | |
| Subproductos | |
| NH ₃ | Dependiendo de NH ₃ : NOx alimentada. |
| N ₂ | |
| Agua | |
| | |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |

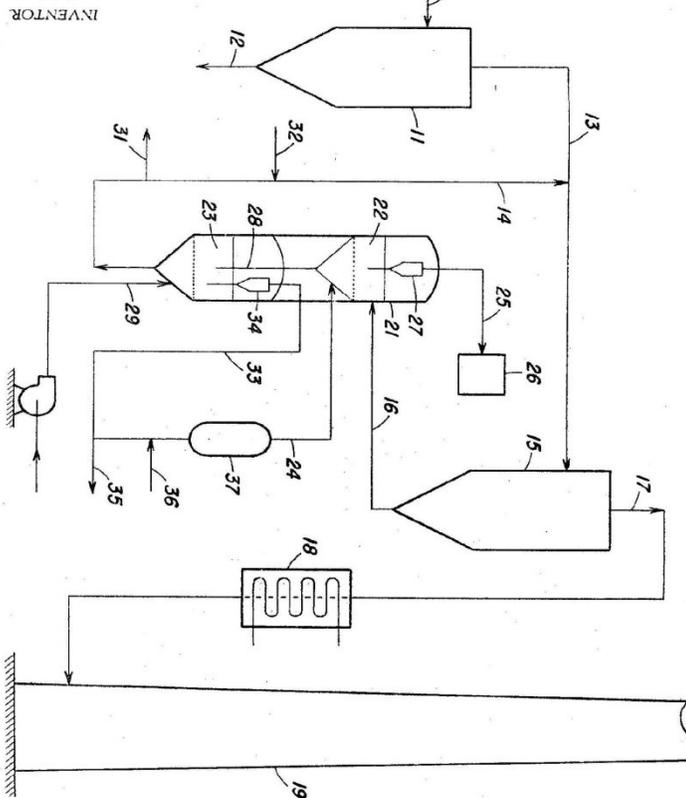
| FICHA TÉCNICA | |
|----------------------------|----|
| Espacio requerido | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|---|--|
| Nombre | Process for absorbing SO ₂ from gases with alkaline earth metal oxides |
| Patente | US3475121 |
| Licenciador | Lummus Corporation |
| Principio de funcionamiento | Absorción de SO _x en CaO para formación de CaSO _x , posterior descomposición y conversión de SO ₂ en H ₂ SO ₄ |
| Aplicaciones | Gases de combustión de calderas industriales y hornos de proceso |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NO_x | NA |
| Intervalo de concentración de SO_x | Relación molar CaO:SO _x .- 1.5:1 |
| Porcentaje de remoción de NO_x | NA |
| Porcentaje de remoción de SO_x | ND |
| Condiciones de operación | Presión: 0.1-100 atm Temperatura: 120-537°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $SO_x + CaO \rightarrow CaSO_x$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Ciclones | Separar materia sólida |
| Reactor 1 | Absorción |
| Ciclones | Separación de sulfitos |
| Salida | Salida de una parte del gas libre de SO _x |
| Reactor 2 | Reactor de lecho fluidizado para descomposición de sulfatos para recuperación de SO ₂ |
| Planta | Para generación de H ₂ SO ₄ con el SO ₂ recuperado |
| | |

FICHA TÉCNICA

Diagrama de flujo



Insumos

Absorbente

CaO; CaCO₃; MgO. Debe ser alimentado como partículas muy finas de polvo.

Subproductos

CaSO₄

CaO

H₂SO₄

Materiales para la construcción

Espacio requerido

ND

Número de instalaciones funcionando a nivel industrial

ND

Costo de inversión

ND

Costo de aplicación

ND

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|--|
| Nombre | Process for the separation of sulphur oxides from offgases |
| Patente | EP0852159 |
| Licenciador | Haldor Topsoe |
| Principio de funcionamiento | WSA |
| Aplicaciones | Gases de combustión de calderas, gases de cola de una planta Claus y gases de una RFCC |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | NA |
| Intervalo de concentración de SOx | SO ₂ (0.1-0.3%); SO ₃ (0-10 ppm); H ₂ SO ₄ (2-100 ppm) |
| Porcentaje de remoción de NOx | NA |
| Porcentaje de remoción de SOx | >90% |
| Condiciones de operación | Presión: 0.1-100 atm |
| | Temperatura para la oxidación catalítica de SO ₂ a SO ₃ : 300-450°C |
| | Temperatura para la hidratación de SO ₃ a H ₂ SO ₄ : 150-350°C |
| | Temperatura de condensación de H ₂ SO ₄ : 100°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $SO_2 + V_2O_5 \rightarrow SO_3 + V_2O_4$ $SO_3 + S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_3O_{10}^{2-}$ $SO_3O_{10}^{2-} \rightarrow SO_3 + S_2O_7^{2-}$ $V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow V_2O_5$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Pre-calentador | Llevar el gas a la temperatura deseada para conversión a SO ₃ |
| Reactor | Con recuperación de vapor sobrecalentado |
| Enfriador | Llevar el SO ₃ a baja temperatura para hidratación |
| Inyector | Inyector de vapor de Agua |
| Condensador | Condensador tipo WSA |

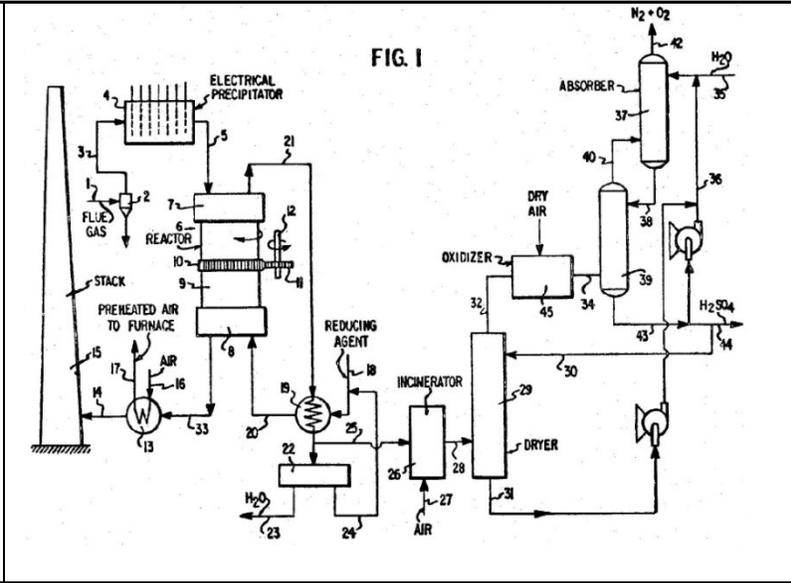
| FICHA TÉCNICA | |
|---|---|
| Diagrama de flujo | |
| Insumos | |
| Material inerte | Capa de material resistente al ácido (3-20 mm) |
| Catalizador | Sílica porosa cargada con 5-9% de V_2O_5 con un radio molar de K/V: 2-4 y Na/V: 0-1. Tipo VK-WSA (conversión de SO_2 a SO_3). |
| H_2O | Cantidad molar que equipare $SO_2 + SO_3$ |
| Subproductos | |
| H_2SO_4 | al 95% |
| Espacio requerido | ND |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | 48 referencias industriales en todo el mundo |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|--|
| Nombre | Flue Gas Desulfurization |
| Patente | US3989798 |
| Licenciador | Exxon Research and Engineering Company |
| Principio de funcionamiento | WSA |
| Aplicaciones | Gases de combustión de calderas, hornos y gases de cola de una planta Claus |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | NA |
| Intervalo de concentración de SOx | SO ₂ : 1000-4000 ppm SO ₃ : 5-100 ppm |
| Porcentaje de remoción de NOx | NA |
| Porcentaje de remoción de SOx | >98% |
| Condiciones de operación | Presión: La que el proceso desarrolle, generalmente arriba de la atmosférica. |
| | Temperatura para la oxidación catalítica de SO ₂ a SO ₃ : 200-480°C |
| | Temperatura para la desorción de SO ₃ : 300-500°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $SO_2 + V_2O_5 \rightarrow SO_3 + V_2O_4$ $SO_3 + S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_3O_{10}^{2-}$ $SO_3O_{10}^{2-} \rightarrow SO_3 + S_2O_7^{2-}$ $V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow V_2O_5$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Ciclones | Separar las cenizas y materia sólida. Opcionales. |
| Precipitador electrostático | |
| Reactor | Rotatorio |
| Inyector | Inyector de gas de desorción |
| Cambiador de calor | Pre-calentar el gas de desorción (315-480°C) |
| Incinerador | Quemar con O ₂ al H ₂ y CO residuales |
| | |

FICHA TÉCNICA

Diagrama de flujo



Insumos

| | |
|--------------------------|---|
| Catalizador - absorbente | Óxido de Vanadio cargado con óxido de potasio ($K_2O-V_2O_5$), montado en sílica. |
| Gas de desorción | Mezcla de gases (CO, H_2, CH_4, CO_2, N_2) |
| | |

Subproductos

| | |
|---|-------|
| H_2SO_4 | > 95% |
| | |
| Espacio requerido | ND |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|---|---|
| Nombre | Gas Desulfurization |
| Patente | US4424197 |
| Licenciador | United States Gypsum Company |
| Principio de funcionamiento | Absorción de SO ₂ en CaCO ₃ para formación de CaSO ₄ |
| Aplicaciones | Gases de combustión |
| Escala de aplicación | Industrial y comercial |
| Intervalo de concentración de NOx | NA |
| Intervalo de concentración de SOx | SO ₂ : 0.01-3% |
| Porcentaje de remoción de NOx | NA |
| Porcentaje de remoción de SOx | >98% |
| Condiciones de operación | Presión: atmosférica |
| | Temperatura: 500-1000°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $CaCO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Ciclones | Para separación de sólidos. Opcionales |
| Precipitadores electrostáticos | |
| Reactor | Forma conveniente de lecho fluidizado o columna empacada. |
| Diagrama de flujo | ND |
| Insumos | |
| Absorbente | CaCO ₃ . Poros de 0.2-20 μm para alcanzar relación estequiométrica (1:1) |
| Subproductos | |
| CaSO ₄ | Para preparación de varios productos industriales |
| Espacio requerido | ND |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible

| FICHA TÉCNICA | |
|--|--|
| Nombre | SNOx |
| Patente | EP1832332 |
| Licenciador | Haldor Topsoe |
| Principio de funcionamiento | Reducción química por medio de un agente reductor y un catalizador (NOx) |
| | Oxidación química por medio de un agente oxidante y un catalizador (SOx) |
| Aplicaciones | Gases de combustión con alto contenido de azufre |
| Escala de aplicación | Industrial |
| Intervalo de concentración de NOx | Relación molar NH ₃ :NOx .- 0.8 - 1.1:1 |
| Intervalo de concentración de SOx | No existe un límite como máximo pero para concentraciones > a 1% de SO ₂ en el gas, el sistema requiere modificaciones. |
| Porcentaje de remoción de NOx | 90 - 96% |
| Porcentaje de remoción de SOx | 95 - 99% |
| Condiciones de operación | Presión: 1- 100 atmósferas |
| | Temperatura SCR: ~390 °C |
| | Temperatura para la oxidación catalítica de SO ₂ a SO ₃ : ~415 °C |
| | Temperatura de condensación de H ₂ SO ₄ : 100°C |
| % O₂ | ND |
| Cinética de reacción | $NO + NH_3 + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow N_2 + 1.5H_2O + 410 \frac{kJ}{mol}$ $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 + 100 \frac{kJ}{mol}$ $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 100 \frac{kJ}{mol}$ |
| Tiempo de residencia | ND |
| Equipos principales | |
| Precipitador electrostático | |
| Intercambiador de calor | |
| Inyector de NH ₃ | |
| Reactor catalítico DeNOx - SCR | |
| Reactor de oxidación catalítica | |

| FICHA TÉCNICA | |
|--|--|
| Enfriador | |
| Condensador WSA | |
| Diagrama de flujo | |
| Insumos | |
| Catalizador | Catalizador DeNOx |
| NH ₃ | Preferentemente conservando la relación NH ₃ :NOx |
| Hidrógeno | Control de temperatura |
| Subproductos | |
| Catalizador | |
| NH ₃ | Dependiendo de la relación molar alimentada |
| N ₂ | |
| Agua | |
| H ₂ SO ₄ | |
| Número de instalaciones funcionando a nivel industrial | >55. En países europeos y asiáticos. |
| Espacio requerido | ND |
| Costo de inversión | ND |
| Costo de aplicación | ND |

*NA: No Aplica. ** ND: No Disponible