



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMISIONES
DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA COMBUSTIÓN DE
EMULSIONES AGUA-COMBUSTÓLEO”**



**I. P. N.
BIBLIOTECA
S E P I**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA MECÁNICA

P R E S E N T A

ING. JUAN RAFAEL RAMÍREZ BENITEZ



MÉXICO D.F.

NOVIEMBRE DE 1998

DEDICATORIA

A mis padres, Jorge Ramírez y Sofía Benitez, por su amor, confianza y por motivarme a continuar siempre adelante.

A la mujer que ha sido mi fuente de inspiración y que ahora forma parte de mi vida, a mi amada esposa Graciela Reyes Arteaga.

A mi hermano Jorge y a su esposa Isabel, por todo el apoyo y cariño que me han brindado.

A mi hermano Arturo, por que su tenacidad y anhelo de superación, han sido un ejemplo para mí.

AGRADECIMIENTOS

A las personas e Instituciones que hicieron posible este trabajo.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado para realizar estos estudios.

Al Instituto Politécnico Nacional, por los conocimientos ahí adquiridos.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas, por las facilidades para realizar este trabajo de investigación.

Al Dr. Antonio Diego Marín, por su amistad y acertada dirección en la realización de esta tesis.

Al Dr. Salvador Reynoso Benítez, por su amistad; conocimientos, y sugerencias para mi desarrollo profesional.

A mis amigos y amigas: Henry G., Arturo L., Manuel Uc, Mayolo S., Arturo R., Diana J., Miriam G., Adriana P., Angélica R., Yamira, Claudia G., M^a de Jesús R.

Al grupo de trabajo de la Cámara de Combustión: Marco A., Adolfo, Ernesto, Francisco, Jorge, Jesús, Ricardo, Gilberto, Raymundo.

Al Dr. René Ocampo, por su tiempo y atinadas sugerencias para el desarrollo de este trabajo.

A todas aquellas personas con las que he convivido.

Gracias.

"ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA COMBUSTIÓN DE EMULSIONES AGUA-COMBUSTÓLEO"

Contenido

Lista de figuras.....	iii
Lista de tablas.....	iv
Lista de gráficas.....	v
Nomenclatura.....	vi
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Objetivo.....	4
Justificación.....	4
Capítulo 1 Estado del arte.	
Combustóleo.....	5
1.1. Los óxidos de nitrógeno.....	9
1.1.1. Formación de los óxidos de nitrógeno (NOx).....	9
1.1.1.1 (NOx) formados por el nitrógeno del aire	10
1.1.1.2 (NOx) formados por el nitrógeno del combustible.....	15
1.1.2. Efectos de los óxidos de nitrógeno.....	19
1.1.3. Tecnologías para abatir la formación y emisión de los (NOx).....	21
1.1.3.1. Modificación del proceso de combustión.....	22
1.1.3.2. Tratamiento de las emisiones de (NOx).....	25
1.2. Emulsiones.....	27
1.2.1. Desarrollo histórico.....	28
1.2.2. Efectos del agua dispersa en el combustóleo.....	30
1.2.2.1. Efecto físico.....	30
1.2.2.2. Efecto químico.....	31
1.3. Análisis de estudios con el uso de emulsiones.....	32
1.3.1. Estudios en hornos experimentales pequeños.....	32
1.3.2. Estudios en hornos piloto.....	34
1.3.3. Estudios en hornos industriales.....	35

Capítulo 2 Descripción del equipo experimental, normas y métodos de medición.

2.1.	Cámara de combustión.....	36
2.2.	Método aplicable para la medición de la concentración de (NOx).....	39
2.3.	Norma mexicana aplicable para la medición de (NOx).....	40
2.4.	Instrumentos de análisis de productos de la combustión	41
2.4.1.	Analizador de luminiscencia química.....	41
2.4.2.	Analizador Lancom 6500.....	45
2.5.	Mezclador estático.....	46

CAPITULO 3 Experimentación

3.1.	Puesta en marcha de la cámara de combustión.....	48
3.2.	Acondicionamiento de la muestra de gases de combustión.....	49
3.3.	Preparación de los instrumentos de medición.....	50
3.4.	Preparación de la emulsión agua en combustóleo.....	51
3.5.	Pruebas experimentales en línea base (0% agua).....	52
3.6.	Prueba de emulsión con 5, 10, 20, 25 y 30% de agua.....	53

CAPITULO 4 Análisis de resultados

4.1.	Repetibilidad de pruebas realizadas.....	54
4.2.	Concentración de (NOx) en línea base y emulsiones.....	54
4.3.	Características del aceite combustible pesado (combustóleo).....	55
4.4.	Características del agua.....	55
4.5.	Flujos térmicos.....	56
4.6.	Microestructura de emulsiones.....	56

CAPITULO 5 Discusión de resultados

5.1.	Análisis de las emisiones de NOx en línea base.....	70
5.2.	Análisis de las emisiones de NOx entre emulsiones y línea base con los obtenidos en la literatura.....	71
	Conclusiones.....	74
	Recomendaciones.....	76
	Referencias.....	77

Lista de figuras.

Figura No. 1.1. Tipos de emulsiones.....	28
Figura No. 1.2. Uso de emulsión en Astrakan (1850).....	29
Figura No. 1.3. Efecto físico de la emulsión agua en combustóleo.....	31
Figura No. 1.4. Equipo para experimentar con gota suspendida.....	33
Figura No. 2.1. Cámara de combustión.....	36
Figura No. 2.2. Diagrama esquemático de la cámara de combustión.....	38
Figura No. 2.3. Principio de operación del analizador de (NO) mediante luminiscencia química.	42
Figura No. 2.4. Analizador de luminiscencia química.....	42
Figura No. 2.5. Principio de operación de un mezclador estático.....	47
Figura No. 3.1. Cámara de combustión y enfriadores de los gases de combustión.....	48
Figura No. 4.1. Microestructura de una emulsión con 5% de agua.....	68
Figura No. 4.2. Microestructura de una emulsión con 30% de agua.....	69

Lista de Tablas

Tabla 1.1. El petróleo en México.	5
Tabla 1.2. Propiedades de los petróleos mexicanos.....	6
Tabla 1.3 Características del aceite combustible pesado.....	9
Tabla 1.4. Constante de velocidad para la formación de (NO).....	11
Tabla 1.5. Efecto de los (NOx) en la salud de las personas.....	21
Tabla 1.6. Costos y porcentajes en la reducción de (NOx).....	27
Tabla 2.1. Emisiones de (NOx) permitidas a partir del 1° de Enero de 1998.....	41
Tabla 2.2. Características técnicas del analizador de gases Lancom 6500.....	46
Tabla 3.1. Condiciones de la muestra de gases producto de la combustión.....	50
Tabla 3.2. Temperatura del combustóleo y emulsiones para mantener la viscosidad a 1110 cSt	52
Tabla 3.3. Pruebas experimentales realizadas	53
Tabla 4.1. Parámetros operativos de la cámara de combustión para 0.4% de exceso de O ₂ ...	57
Tabla 4.2. Parámetros operativos de la cámara de combustión para 1.2% de exceso de O ₂ ...	57
Tabla 4.3. Concentración de la emisión de (NOx).....	58
Tabla 4.4. Análisis del combustóleo utilizado en las emulsiones.....	58
Tabla 4.5. Análisis del contenido de elementos químicos en el combustóleo.....	59
Tabla 4.6. Análisis químico del agua empleada en la preparación de emulsiones.....	59

Lista de Gráficas

Gráfica 1.1 Generación de energía eléctrica en México (1996).....	7
Gráfica 1.2 Generación de energía eléctrica esperada en México (2006).....	7
Gráfica 1.3 Flamas difusivas y premezcladas.....	14
Gráfica 1.4 Efecto de la temperatura en la formación de (NOx).....	15
Gráfica 1.5 Especies contaminantes que fomentan el efecto invernadero.....	20
Gráfica 4.1 Emisiones de (NOx) de emulsión con 5% agua y línea base.....	60
Gráfica 4.2 Emisiones de (NOx) de emulsión con 10% agua y línea base.....	61
Gráfica 4.3 Emisiones de (NOx) de emulsión con 20% agua y línea base.....	62
Gráfica 4.4 Emisiones de (NOx) de emulsión con 25% agua y línea base.....	63
Gráfica 4.5 Emisiones de (NOx) de emulsión con 30% agua y línea base.....	64
Gráfica 4.6 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsión con 5% agua.....	65
Gráfica 4.7 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsión con 10% agua.....	66
Gráfica 4.8 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsión con 30% agua.....	67

Nomenclatura

MMB	Mil Millones de Barriles
MBD	Millones de Barriles Diarios
C.F.E.	Comisión federal de Electricidad
PEMEX	Petróleos Mexicanos
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NO	Monóxido de nitrógeno
NO ₂	Bióxido de nitrógeno
N ₂ O	Óxido nitroso
PST	Partículas Suspendidas Totales
°C	Grado Celcius
°K	Grados Kelvin
K	Constante de velocidad
cSt	centi Stokes
Y	NO cedido o nitrógeno convertido a NO
h _v	Energía solar
h	Constante de Planck
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México
ZC	Zona Centro
RP	Resto del País
OH [*]	Radical hidroxilo
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia Protectora del medio ambiente)
MJ/h	Mega joule por hora
hPa	Hecto pascales
I.I.E.	Instituto de Investigaciones Eléctricas

RESUMEN

En este trabajo se presentan las emisiones de óxidos de nitrógeno que se generaron en la combustión de emulsiones con 5, 10, 20, 25 y 30% de agua en combustóleo. Las emulsiones se prepararon con un mezclador estático en línea, una bomba para inyectar el agua e instrumentos de medición y control. Con lo que se logró dispersar las gotas de agua en el combustóleo con un diámetro menor a $20\mu\text{m}$. Las emulsiones se quemaron en una cámara de combustión experimental, con un consumo de 32 kg/h de combustóleo, variando el exceso de oxígeno entre 0.4 y 1.2%. La medición de las concentraciones de (NOx) se realizó con un analizador de luminiscencia química.

La emulsión con 5% de agua en combustóleo, produjo una reducción de 12% en la emisión de (NOx) con respecto a la línea base. Esto posiblemente debido a la disminución de la temperatura de flama, ya que en la cámara de combustión se midió una temperatura de 1338 °C para el combustóleo, mientras que con la emulsión la temperatura fue de 1329 °C. La alta temperatura de la flama es un factor importante en la formación de los (NOx) térmicos.

Las emulsiones con un contenido de agua de 10, 20 y 25%, tuvieron una temperatura en la cámara de combustión de 1326, 1311 y 1306 °C, y produjeron una disminución en la emisión de (NOx) de 12, 16 y 17% respectivamente. También se considera en estas emulsiones que la disminución de la temperatura de la flama fue el factor dominante en el abatimiento de las emisiones de los (NOx).

La emulsión con 30% de agua, tuvo una temperatura en la cámara de combustión más baja que las anteriores, por lo que se esperaría la máxima disminución en la concentración de (NOx), sin embargo, éstas se incrementaron en 16%. En este estudio se encontró que además de la temperatura de la flama, existen otros factores que influyeron en la formación de los (NOx). La microestructura de la emulsión pudo ser la causa de este resultado.

En este estudio se observó que la combustión de emulsiones agua en combustóleo disminuyó la emisión de los óxidos de nitrógeno. Esta tecnología podría contribuir, a disminuir la emisión de los (NOx) que se originan al quemar el combustóleo en las calderas. El uso de emulsiones en calderas es sencillo y económico, aunque deberá realizarse una evaluación del efecto en la eficiencia térmica debido al uso del agua en la emulsión.

ABSTRACT

Nitrogen oxide emissions were analyzed by burning emulsions with 5, 10, 20, 25, 30% of water in heavy fuel oil. The emulsions were prepared with static in line mixer and tap water. The water droplets were well dispersed with a mean diameter less than 20 microns. The emulsions were burned in an experimental combustion furnace, with a mass flow rate of 32 kg/h and varying the oxygen excess from 0.4 and 1.2%. The measurement of nitric oxides concentration was accomplished with a chemiluminescent analyzer.

The emulsion with 5% of water in oil, produced a 12% of reduction in the (NO_x) emission with respect to the base line (heavy fuel oil). It is believed that the flame temperature drop played an important role on this finding, because in the combustion chamber was measured a temperature of 1338 °C for the heavy fuel oil, while for the emulsion the temperature was 1329 °C. The nitrogen emission is greatly increased by the flame temperature.

The emulsions with 10, 20 and 25% in the water, had a temperature of combustion chamber of 1326, 1311 and 1306 °C which yielded a 12, 16 and 17% of nitric oxide (NO_x) reduction respectively. Also it is inferred that, the reduction on the flame temperature with these emulsions was the dominant factor in the (NO_x) emission abatement.

The emulsion with 30% of water, had a temperature in the combustion furnace lower than all others, and it would be expected the maximum (NO_x) reduction. Nevertheless, it was increased by 16%. In this experimental study was found that the addition to the flame temperature, there were other factors on (NO_x) formation. The microstructure of emulsion may be the effect of this result.

In this study was found that the water in heavy fuel oil emulsion decreased the nitric oxide emission. This technology could reduce the (NO_x) emission in boilers and furnaces. The use of emulsions in boiler requires low investment, although it should be done an assessment of the effect of the water on the thermal efficiency.

INTRODUCCIÓN

El aumento en la demanda de mejores energéticos ha favorecido el avance tecnológico de los procesos de refinación del petróleo, incrementando la producción de compuestos ligeros de mejor calidad y mayor valor comercial. Esto ha originado un residuo (combustóleo) de menor calidad.

En México los combustibles fósiles son muy importantes en la generación de energía eléctrica. El 47.3% se genera en Centrales Termoeléctricas que utilizan combustóleo en las calderas de Comisión Federal de Electricidad (Blanco, 1997). También el combustóleo se utiliza para generar vapor en calderas de diversas capacidades, del sector industrial y en calderas y calentadores a fuego directo de PEMEX-Refinación.

México es un país con grandes reservas de petróleo, por lo que el combustóleo se continuará utilizando debido a su bajo costo y a su disponibilidad. La combustión de combustóleo en calderas origina emisiones de contaminantes, entre los que se encuentran los **óxidos de nitrógeno (NOx)**. Diversas investigaciones han llegado a la conclusión que se trata de un contaminante que propicia la "lluvia ácida", "el efecto invernadero", así como daños a la salud de las personas y al medio ambiente, lo que ha llevado a diversos organismos a emitir normas ecológicas más estrictas para controlar la emisión de este contaminante.

Una metodología evaluada en países industrializados en los años 60's, para abatir las emisiones de contaminantes, fue el uso de emulsiones agua en combustóleo. Con esto se logró disminuir las partículas suspendidas, teniendo una controversia en cuanto a la emisión de los óxidos de nitrógeno, debido a que su comportamiento no mostró una tendencia consistente en experimentaciones realizadas por investigadores de diversos países.

En esta tesis se presenta una evaluación experimental de las emisiones de los (NOx), quemando emulsiones agua en combustóleo, a diferentes concentraciones. Estas pruebas se desarrollaron en un cámara de combustión experimental del Instituto de Investigaciones Eléctricas (I.I.E.). Buscando así esclarecer la controversia existente en cuanto a la generación de las emisiones de óxidos de nitrógeno.

OBJETIVO

Disminuir la emisión de óxidos de nitrógeno en la combustión de emulsiones "agua en combustóleo" en diferentes concentraciones.

JUSTIFICACIÓN

PEMEX produce alrededor de 23,000 millones de barriles de combustóleo al año, que se utiliza en las calderas de Comisión Federal de Electricidad, para producir energía eléctrica, así como en calderas de PEMEX-Refinación y en calderas de industrias privadas. La combustión del combustóleo nacional en calderas puede generar una alta cantidad de emisiones contaminantes, entre los que se encuentran los óxidos de nitrógeno. Se ha encontrado que éstos son precursores de daños a la salud de las personas, así como compuestos degradantes del medio ambiente. A partir del 1° de Enero de 1998 la Norma ecológica mexicana [NOM-085-ECOL-1994] disminuyó el límite de la emisión de (NOx) con el uso de combustóleo, para tratar así de proteger la salud de las personas y el medio ambiente.

En el I.I.E. se está desarrollando un proyecto para evaluar la tecnología de la combustión de emulsiones agua en combustóleo, en el mejoramiento de la combustión de combustible pesado. En investigaciones realizadas en diversos países se ha reportado que las emulsiones agua en combustóleo pueden ser una alternativa para reducir la emisión de partículas no quemadas originadas por la combustión de combustibles pesados, sin embargo, el efecto del agua dispersa en el combustóleo, en el comportamiento de las emisiones de los óxidos de nitrógeno, no se ha establecido claramente, por lo que se hace indispensable una investigación más detallada, tema de este trabajo.

capítulo 1

Estado del arte

1 Combustóleo

México ocupa el 8° lugar en la producción de petróleo a nivel mundial, cuenta además, con una reserva aproximadamente de 50,000 millones de barriles con una producción diaria de 2.8 millones de barriles (MBD). Lo que representa una producción de 1,044 millones de barriles al año. Si se mantiene esta capacidad de producción y con la misma reserva, se tendrá petróleo aproximadamente los próximos 48 años [Secretaría de Energía, 1997]. En la Tabla 1.1. se muestran datos de reservas, producción, capacidad de refinación y consumo de productos refinados de petróleo en México.

Tabla No. 1.1. El petróleo en México [Secretaría de Energía (1997)].

EL PETRÓLEO EN MÉXICO				
	UNIDADES	1994	1995	1996
RESERVAS	* MMB	50.8	49.8	49.8
PRODUCCIÓN	** MBD	2.69	2.62	2.86
CAPACIDAD DE REFINACIÓN	MBD	1.52	1.52	1.52
CONSUMO DE PETRÓLEO	MBD	1.69	1.56	1.61
CONSUMO DE PRODUCTOS REFINADOS				
GASOLINA	MILLONES DE TONELADAS	23.3	22.3	22.4
COMBUSTOLEO	"	24.7	21.3	22.5
DESTILADOS INTERMEDIOS		15.3	14.1	14.8

* MMB: Miles de Millones de Barriles

** MBD: Millones de Barriles Diarios

Los componentes del petróleo son hidrocarburos cuyos elementos son carbono (84-87%), hidrógeno (10-14%), y azufre (2.5-4%), con pequeñas cantidades de nitrógeno (0.1-2%). Contiene además trazas de elementos como vanadio, sodio y níquel, etc.

Una de las formas de clasificar los petróleos, considerando las características de sus propiedades, es el grado API. Este método clasifica los petróleos en ligeros, pesados y extra-pesados, lo que permite conocer su valor comercial. La ecuación (1) muestra la forma en que se obtiene el grado API a partir de la densidad relativa del combustible a analizar. En la Tabla 1.2. se muestra una comparación de las propiedades de los petróleos mexicanos (Olmeca, Maya, Itsmo) mostrando su clasificación.

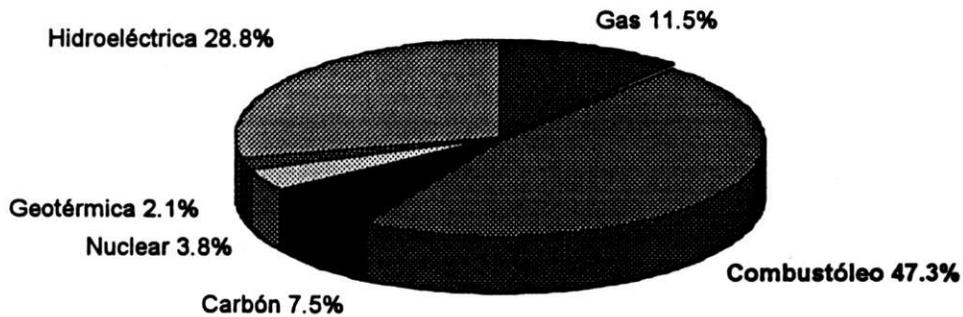
$$\text{Grado API} = [141.5 / \text{densidad relativa (15/15°C)}] - 131.5$$

Tabla No. 1.2. Propiedades de los petróleos mexicanos [Sandoval (1998)].

PROPIEDAD	OLMECA	ITSMO	MAYA
PESO ESPECÍFICO A 20/4 °C	0.8261	0.8535	0.9199
GRADO API	39.16	33.74	21.85
VISCOSIDAD SSU			
A 15.6 °C	43.3	65.6	2156.0
A 21.1 °C	40.3	57.8	1054.0
A 25.0 °C	39.0	54.5	696.0
AZUFRE TOTAL % EN PESO	0.81	1.45	3.70
CARBON RAMSBOTTOM % PESO	1.62	3.92	10.57
CENIZA % EN PESO	0.0006	0.0007	0.074
INSOLUBLES EN nC5 % EN PESO	/1.0	3.0	15.3
INSOLUBLES EN nC7 % EN PESO	/1.0	2.09	11.2

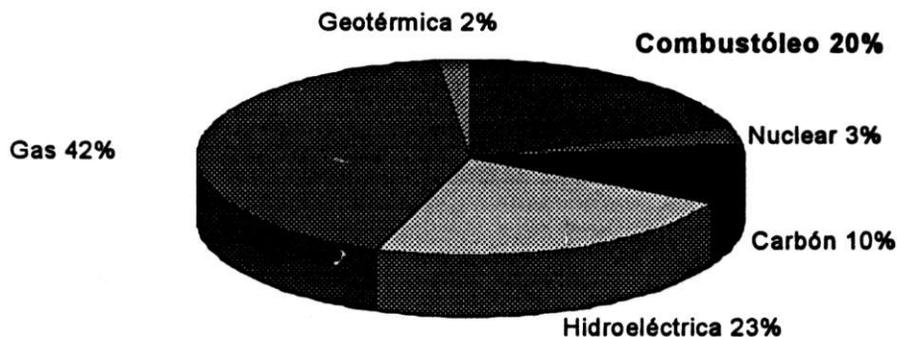
La necesidad de aprovechar al máximo cada barril de petróleo ha llevado a mejorar los procesos de refinación con la finalidad de obtener la mayor cantidad de combustibles ligeros. Petróleos Mexicanos (PEMEX) refina alrededor de 1.6 millones de barriles diarios de crudo. Esta empresa ha mejorado paulatinamente los procesos de refinación, por lo que de cada barril se obtienen mayores cantidades de productos ligeros y menor concentración de residuos; produciendo alrededor de 23, 000 millones de litros de residuo por año, lo que equivale a 144 millones de barriles al año [Secretaría de Energía, 1997].

En México el petróleo y sus derivados se han visto envueltos en la generación de energía eléctrica. En 1996 se tuvo una generación eléctrica de 34,791 MW, de ésta el combustóleo contribuyó con el 47.3%, que equivale a una producción de 16,456 MW del total generado y el resto quedó distribuido como se muestra en la Gráfica 1.1.



Gráfica 1.1. Generación de energía eléctrica en México [Blanco (1996)].

La Comisión Federal de Electricidad tiene programado convertir calderas de combustóleo a gas con la finalidad de reducir la contaminación ambiental. Para el año 2006, la C.F.E. tendrá una capacidad instalada de 46,896 MW, de la cual el 20% se generará con combustóleo, equivalente a 9380 MW. La distribución de la generación de energía eléctrica en México esperada para el año 2006 se muestra en la Gráfica 1.2.



Gráfica 1.2. Generación de energía eléctrica esperada en México para el año 2006 [Blanco (1996)].

PEMEX-Refinación cuenta con cerca de 45 generadores de vapor de mediana y alta capacidad entre 30 y 250 (T/h) de vapor que queman combustóleo o gas natural y alrededor de 200 calentadores a fuego directo, cada uno con un promedio de 40 quemadores de combustóleo o gas. Además considerando los quemadores estacionarios utilizados en diversas industrias privadas, el combustóleo continuará siendo un combustible importante en estas industrias.

El aceite combustible residual del petróleo que queda después de extraerse los componentes ligeros en los procesos de refinación, es el combustóleo. Éste contiene las fracciones más pesadas de los hidrocarburos que originan mezclas variadas y complejas, siendo cada vez más pesado, viscoso y con asfaltenos aumentando la dificultad para quemarse eficientemente.

El combustóleo en su estructura contiene compuestos de hidrocarburos siendo importantes en orden de inestabilidad creciente: parafinas (C_nH_{2+n}), nafténicos (C_nH_{2n}), aromáticos (C_nH_{2n-6}) y olefinicos (C_nH_{2n}). La estabilidad de estos hidrocarburos se rige por su resistencia a la oxidación, ya que cuando se oxida se forma un nuevo producto, el cual puede ser insoluble y finalmente sedimentarse en forma de lodos.

La composición del aceite combustible pesado mexicano difiere considerablemente de los combustibles quemados en la mayoría de los países industrializados. El combustóleo mexicano típico tiene una cantidad importante de asfaltenos, entre 13 y 22% en peso, los cuales son núcleos aromáticos condensados con un número de anillos que varía de 6 a 20. Además contiene radicales alquilo o alicíclicos con hetero-elementos (N, O, S) integrados a su estructura, la cual no es definida. Debido al contenido de asfaltenos la combustión de combustóleo requiere de excesos de aire elevados para lograr un buen quemado además de ser señalados como la causa de formación de tamaños de flama mas largas [Longoria, 1996]. Mientras que el contenido de nitrógeno varía de 0.1 a 2% en peso, como se muestra en la Tabla 1.3.

Debido a la baja calidad del combustóleo mexicano usado como combustible en fuentes estacionarias puede provocar baja eficiencia de combustión, así como emitir gases contaminantes a la atmósfera entre los que se encuentran los (NO_x), cuya emisión depende de la cantidad de nitrógeno contenido en el combustible y de las condiciones operativas del proceso de combustión. Por ejemplo, en el Valle de México la emisión de (NO_x) por el uso de combustóleo en Centrales Termoeléctricas fue del 14% del total emitido [SEMARNAP 1996]

Tabla No.1.3. Características del aceite combustible pesado (combustóleo) mexicano.

PROPIEDAD	MONTERREY 1992	TULA 1992	I.I.E. 1996
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN °C	92.3	92.9	116.0
AGUA % EN VOLUMEN	0.206	0.100	0.100
VISCOSIDAD (N s/m ²)			
A 50 °C	477.0	559.1	486.0
A 82.2 °C	70.44	77.96	73.00
RESIDUO DE CARBON CONRADSON (% en peso)	15.550	16.828	15.230
ASFÁLTENOS (% en peso)	18.66	19.26	15.00
ANÁLISIS ELEMENTAL (% en peso)			
CARBON	84.688	84.950	84.970
HIDRÓGENO	10.469	10.309	10.370
AZUFRE	3.69	3.64	3.88
NITRÓGENO	0.330	0.320	0.310
CENIZA	0.071	0.069	0.074
VANADIO (ppm en peso)	271	282	
PODER CALORIFICO (MJ/kg)	9770	9739	10146

Como consecuencia se tiene un severo impacto ecológico, que ha obligado a organismos gubernamentales a emitir normas más estrictas para tratar de proteger la salud de los habitantes, flora y fauna que se encuentran compartiendo la misma atmósfera.

1.1. Los óxidos de nitrógeno.

1.1.1 Formación de los óxidos de nitrógeno (NO_x)

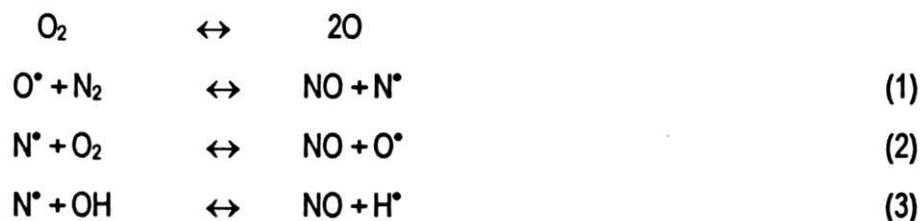
En el proceso de combustión de combustóleo, la combinación de nitrógeno (N₂) contenido en el aire y el combustible, con el oxígeno (O₂), forman los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Entre los más estables el monóxido de nitrógeno (NO: 95 al 98%) es un gas incoloro, el bióxido de nitrógeno (NO₂: 2 a 5%) es el principal compuesto que fomenta los efectos degradantes del medio ambiente y daño en la salud de las personas, el óxido nitroso (N₂O: marginal) reacciona con el oxígeno a altas temperaturas formando (NO₂), además de formar parte de los compuestos propiciadores del efecto invernadero y tener propiedades anestésicas.

Los óxidos de nitrógeno se forman a partir de 2 fuentes: Del nitrógeno contenido en el aire de combustión y del nitrógeno contenido en el combustible. Existen también los llamados (NO_x) instantáneos o "prompt", cuya emisión no es significativa en condiciones de operación estequiométrica y su formación esta limitada a condiciones sub-estequiométricas, donde existe mayor concentración de hidrocarburos.

1.1.1.1. (NO_x) formados por el nitrógeno del aire.

Los (NO_x) formado por el nitrógeno contenido en el aire de combustión, se le conoce también como (NO_x) térmicos. Se forma al disociar el nitrógeno (N₂) del aire a altas temperaturas (>1400 °C), para lo que se requiere de gran energía (225 Kcal/g mol). Su formación se caracteriza por el mecanismo extendido de Zeldovich, basado en un átomo de oxígeno que disocia el enlace del nitrógeno, para formar (NO) y otras reacciones subsecuentes al liberar energía en el proceso de combustión, las reacciones que propician el mecanismo propuesto por Zeldovich se muestran a continuación [Rodas (1994)].



La formación de (NO_x) se acentúa en equipos de combustión que operan con excesos de aire altos, altas temperaturas y flamas largas. Las especies atómicas se obtienen por la descomposición del (O₂) y (N₂) durante la reacción en cadena producto de la combustión. La expresión de la constante de velocidad en la ecuación de Zeldovich se muestra en la Tabla 1.4.

Tabla No. 1.4. Constante de velocidad para la formación de NO [Bowman, (1975)].

REACCIÓN		CONSTANTE DE VELOCIDAD (m ³ /mol s)	RANGO DE TEMPERATURA K
N + OH ↔ NO + H	k ₃	3.6*10 ³ exp (31090/T)	300-2500
N + O ₂ ↔ NO + O	k ₂	6.4*10 ⁹ T exp (-3150/T)	300-3000
N + NO ↔ O + N ₂	k ₋₁	1.6*10 ¹³	300-5000
O + NO ↔ N + O ₂	k ₋₂	1.5*10 ⁹ T exp (-19500/T)	1000-3000
H + NO ↔ N + OH	k ₋₃	2.0*10 ¹⁴ T exp (-23650/T)	2000-2500
O + N ₂ ↔ NO + N	k ₁	7.6*10 ¹³ exp (-38000/T)	2000-5000

Para efectos de análisis, se considerarán las tres reacciones reversibles para formular la velocidad de reacción del (NO) como se muestra en la ecuación (II).

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] - K_{-1}[NO][N] + K_2[N][O_2] - K_{-2}[O][NO] + K_3[N][OH] - K_{-3}[H][NO]$$

(II)

Una aproximación en estado permanente en la concentración de átomos de nitrógeno [N*], que se justifica cuando estas especies se encuentran en pequeñas cantidades, comparadas con las especies principales, permite obtener una expresión para el nitrógeno [N*].

$$\frac{d[N]}{dt} = 0 \quad N_{ss} = \frac{[O](K_1[N_2] + k_{-2}[NO]) + K_{-3}[NO][H]}{K_{-1}[NO] + K_2[O_2] + K_3[OH]}$$

(III)

Asumiendo que la reacción siguiente está en equilibrio:



La cual representa una condición alcanzable rápidamente en la zona secundaria de las flamas, es posible definir la siguiente expresión donde k₄ es la constante de equilibrio:

$$K_4 = \frac{[O_2][H]}{[O][OH]} \quad (IV)$$

Las constantes de equilibrio de las reacciones (2) y (3) se relacionan con la constante de equilibrio de la reacción (4) de la forma siguiente:

$$K_2 = \frac{[NO][O]}{[O_2][N]} \quad K_3 = \frac{[NO][H]}{[N][OH]} \quad (V)$$

$$K_4 = \frac{K_3}{K_2} \quad (VI)$$

Si se supone que la reacción (4) está en equilibrio, se puede expresar $[H^*]$ como:

$$[H] = \frac{K_3 K_{-2} [O][OH]}{K_{-3} K_2 [O_2]} \quad (VII)$$

Sustituyendo (VII) y (III) en (II), la velocidad de reacción de (NO) queda definida como:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2[O] \frac{K_1 [N_2] - \left(\frac{K_{-1} K_{-2} [NO]^2}{K_2 [O_2]} \right)}{\left(\frac{1 + K_{-1} [NO]}{K_2 [O_2] + K_3 [OH]} \right)} \quad (VIII)$$

La ecuación (VIII) contiene los radicales $[O^*]$ y $[OH^*]$ que se necesita evaluar. Sin embargo, si la reacción 3 se ignora [Caretto, 1976; Peter y Weber, 1991], en base a las suposiciones de que esta reacción es importante solo en condiciones de flamas con elevadas concentraciones de combustible, la evaluación del radical $[OH^*]$ no es necesaria, y el radical $[O^*]$ puede evaluarse suponiendo el equilibrio del oxígeno $[O^*]$ en los productos calientes de la siguiente reacción:



Donde esta suposición es más válida mientras más caliente sea la flama y más pobre la mezcla. El $[O^*]$ puede expresarse en términos de la concentración de oxígeno, de la siguiente forma:

$$[O] = \frac{K_5 [O_2]^{0.5}}{(RT)^{0.5}} \quad (IX)$$

Sustituyendo los términos anteriores, tomando solo en consideración las reacciones 1 y 2 se llega a la ecuación siguiente:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2[O] \frac{(K_1 K_2 [O_2] [N_2] - K_{-1} K_{-2} [NO]^2)}{K_2 [O_2] + K_{-1} [NO]} \quad (X)$$

De donde las constantes ($\text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$) están dadas por Bowman (1975) y Westenberg (1975) como se muestra en la Tabla 1.4.

Existen otros enfoques para la modelación de (NOx) térmicos [(Lefebvre (1975), Bowman (1975), Sawyer (1981)]. La velocidad de formación del (NO) es más lenta que la velocidad de oxidación del (C), (H) y (S). En esta modelación se considera que el (NO) se forma después de completar la combustión, en la zona posterior a la flama, que está al final de la zona principal de reacción, donde el proceso de formación de (NO) está desacoplado del proceso de combustión. La velocidad de formación del (NO) puede calcularse asumiendo el equilibrio en las reacciones de combustión como se observa en la ecuación (IX).

Donde K_5 es la constante de equilibrio para la reacción $O \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2$. Introduciendo el valor de $K_5 = 3.6 \cdot 10^3 \exp[-31,090/T] \text{atm}^{1/2}$, usado por Westenberg (1975), y el valor de k_1 tomado de la Tabla 1.4., se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{d}{dt}(NO) = 6 \cdot 10^{10} T_{eq}^{-1/2} \exp[-69090/T_{eq}] (O_2)_{eq}^{1/2} (N_2)_{eq} \quad \text{m}^3/\text{mol s} \quad (XI)$$

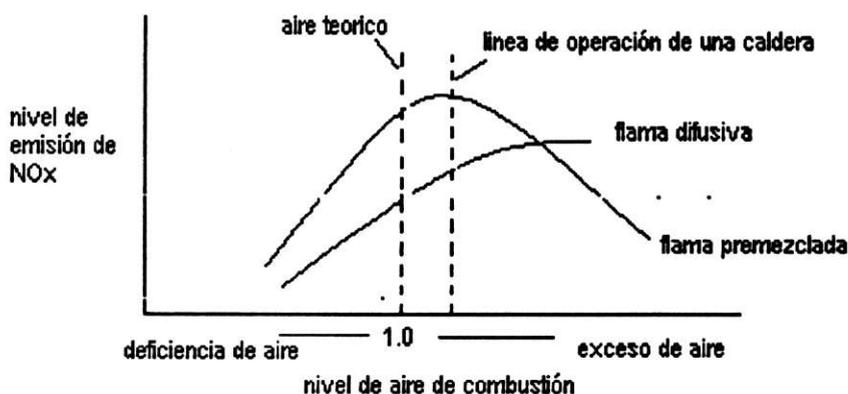
La ecuación (XI) muestra la fuerte dependencia de la velocidad de formación del (NO) de la temperatura. La velocidad máxima de formación del (NO) puede estimarse encontrándose en condiciones de alta temperatura y altas concentraciones de oxígeno. En un análisis de estudios experimentales, Bowman (1975) mostró que en la zona posterior a la combustión en algunas flamas de laboratorio, la medición de (NO) tuvo una buena concordancia con las predicciones de la ecuación simplificada (XI).

Cuando se realizaron mediciones en la zona de combustión se encontró que la velocidad de formación del (NO) fue significativamente mayor que la velocidad estimada por la ecuación (XI). La velocidad de formación del óxido de nitrógeno aumentó cuando la relación equivalente aire/combustible se incrementó, siendo la misma conclusión a la que llegó Sarofin y colaboradores (1976).

A mayor concentración de oxígeno en zonas de alta temperatura, la formación de (NO_x) se incrementa, lo que no sucede en condiciones de operación sub-estequiométricas. En flamas de gases y líquidos con baja concentración de nitrógeno en el combustible y en relaciones aire-combustible cercanas a la estequiometría, el (NO) se forma principalmente en la zona posterior a la flama después de completar la combustión.

En flamas difusivas, la formación de (NO) se limita primero por el combustible en la zona de reacción. La investigación experimental ha sido atraída para mostrar que los niveles de formación de (NO_x) son controlados primariamente por la velocidad de formación del (NO) en la zona de alta temperatura de la flama.

Es conveniente distinguir entre dos tipos de flamas que se pueden obtener en el proceso de combustión. En la flama **difusiva** el mezclado y la combustión de los reactantes (aire-combustible) son procesos concurrentes en la formación de flama. En la flama **pre-mezclada** los reactantes se mezclan antes de entrar a la flama. Las características de las flamas difusivas y las pre-mezcladas se observan en la Gráfica 1.3.



Gráfica No. 1.3. Flamas difusivas y pre-mezcladas.

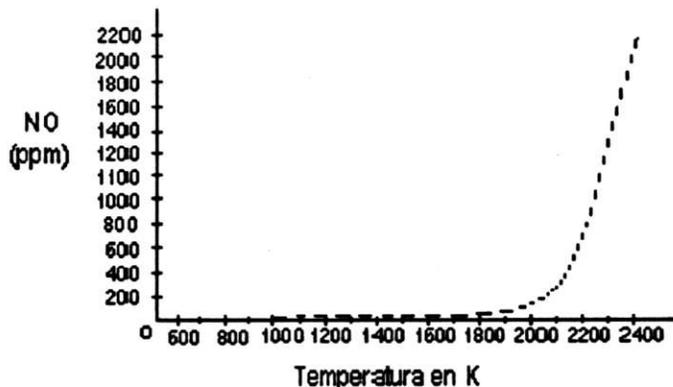
En un trabajo de investigación realizado por Appleton y colaboradores (1973) en una caldera quemando combustible líquido atomizado, determinaron que existe una mezcla heterogénea del aire con el combustible, en donde observaron un mezclado imperfecto que afectó directamente la formación de (NO_x). En este mismo trabajo se encontró que la velocidad de formación de los (NO_x) estuvo fuertemente ligado a la temperatura; pero en una flama adiabática la formación de (NO_x) fue dependiente de la relación estequiométrica y también del proceso de mezclado.

Lefebvre (1975) sugiere que la temperatura rige la formación de (NO), y propone la siguiente expresión exponencial:

$$\text{NO} \propto \exp(0.009T) \quad (\text{XII})$$

$$\text{NO} = k \exp(0.009T) \quad (\text{XIII})$$

Donde T es la temperatura de reacción en (°K) y (k) es la constante de proporcionalidad. En la Gráfica 1.4 se muestra el efecto de la temperatura en la formación del (NO), basado en esta simple expresión.



Gráfica No. 1.4. Efectos de la temperatura en la formación de (NO_x).

1.1.1.2. (NO_x) formados por el nitrógeno del combustible

Los óxidos de nitrógeno formados a partir del nitrógeno contenido en el combustible se conocen también como (NO_x) del combustible.

Su proceso de formación es complicado, se forma a partir de la reacción del nitrógeno contenido en el combustible, siendo una importante fuente para la formación de este compuesto, que al verse libre de enlaces con los hidrocarburos en una atmósfera rica en oxígeno se oxida, generando los óxidos de nitrógeno, estos son relativamente insensibles a los cambios de temperatura de flama durante el proceso de combustión.

En concentraciones altas de nitrógeno el 40% se transforma en (NO_x). En bajas concentraciones el 65% se convierte en (NO_x), durante el proceso de combustión [Turner (1972)]. El compuesto del nitrógeno orgánico se descompone térmicamente en la zona de pre-calentamiento de flama.

La oxidación de los componentes del nitrógeno de bajo peso molecular (NH₃, HCN y CN) es rápida, comparada con la reacción de combustión. En la zona posterior a la flama la concentración de (NO) decrece siendo relativamente lenta por la mezcla del combustible con el aire y más rápida para mezclas ricas en combustibles. La cantidad de nitrógeno del combustible convertido en (NO) se refiere como el (NO) cedido. Suponiendo que todo el nitrógeno contenido en el combustible se convierte a (NO) se puede definir con la expresión siguiente

$$Y = \frac{\text{mol}(\text{NO})_{\text{salida}}}{\text{molN}_{\text{combustible}}} * 100\% \quad (\text{XIV})$$

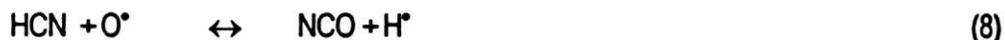
Este puede afectarse por las siguientes características:

a) la cantidad de nitrógeno contenido en el combustible, una alta cantidad de nitrógeno (N) del combustible – produce una baja conversión de (NO) del nitrógeno contenido en el combustible (Y).

b) la estequiometría – La conversión de (NO), es mucho más grande en flamas ligeras que en flamas ricas en combustible. La flama ligera contiene bajo contenido de nitrógeno (N) y la flama rica en combustible tiene un alto contenido de nitrógeno.

Una alta producción de (NO) se obtiene en mezclas estequiométricas, donde las mezclas ricas en combustible tienen baja producción.

Los (NO_x) se forma por el nitrógeno que contiene radicales libres a través de los siguientes mecanismos, donde la energía de disociación del enlace (C-N) generalmente se encuentra dentro de los límites aproximados de 60 y 150 (Kcal/g mol), las reacciones que favorecen esta conversión se muestran a continuación:

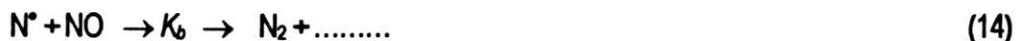


Fenimore (1972) y De Soete (1975) propusieron mecanismos por los cuales el nitrógeno primario del combustible reacciona para formar componentes intermedarios del nitrógeno por pirólisis o reacciones con el combustible.

El nitrógeno reacciona por dos caminos, en el primero reacciona con especies que contienen oxígeno para formar (NO) y en el segundo reacciona con el (NO) para formar nitrógeno (N₂). La formación del (NO) y el proceso de combustión se realiza en el mismo lapso de tiempo, este (NO) incluye las especies del nitrógeno parcialmente equilibradas descomponiendo el nitrógeno y entonces el (NO) es cinéticamente controlado por la reacción:



Flagan (1974) mostró que el modelo presentado anteriormente fue sobrestimado debido a que tiene problema al asumir el equilibrio. El equilibrio en concentraciones de O[•], OH[•] y H[•] ocurre cerca de la zona de combustión, resultando en una acelerada formación de (NO) por el incremento en la velocidad de formación de átomos de nitrógeno (N). De Soete en 1975 determinó los coeficientes cinéticos en experimentos en formación de (NO) de flamas de hidrocarburos con nitrógeno en el combustible aditivado. También obtuvo una expresión para determinar la velocidad neta de formación del monóxido de nitrógeno, del nitrógeno contenido en el combustible, como se muestra a continuación:



Donde R es cualquier radical hidroxilo. A partir de estas reacciones se obtienen las siguientes expresiones:

1) Formación de (NO) del nitrógeno del combustible

$$K_a [N_{\text{combustible}}] [O_2] \exp (-E_a/RT) \quad (XV)$$

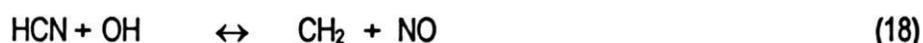
2) Velocidad de reacción de (NO) con N del combustible para formar N_2

$$-k_b [N_{\text{del combustible}}] [NO] \exp [-E_b/RT] \quad (XVI)$$

3) y 4) Formación y remoción del (NO) sin envolver el nitrógeno del combustible, no incluidas en este trabajo.

Los coeficientes cinéticos de estos mecanismos dependen de la naturaleza del nitrógeno en el combustible y de la concentración de la mezcla reaccionante con el oxígeno contenido en el aire de combustión.

El papel de las especies de los hidrocarburos en la formación del (NO) del combustible en flamas ricas en oxígeno (O_2) tiene el siguiente modelo cinético:



La influencia del exceso de aire de combustión en las zonas de temperatura alta es muy marcada. El nitrógeno del aire y del combustible liberado a temperaturas altas encontrándose en una atmósfera rica en oxígeno, reacciona rápidamente formando óxidos de nitrógeno térmicos y del combustible respectivamente.

Esto no ocurriría si en la zona de temperatura alta se encontrara poco oxígeno libre, lo que disminuye la posibilidad de oxidación del nitrógeno (N), debido a que el oxígeno libre reaccionaría con el hidrógeno, carbono y el azufre cuya velocidad de reacción es mayor que la del nitrógeno.

Las investigaciones realizadas por Turner (1972) lo llevaron a la siguiente conclusión: "El porcentaje de (NOx) del combustible está en función de la concentración de las especies del nitrógeno del combustible y esta conversión se ve afectada por los elementos donde la mezcla del nitrógeno con el oxígeno ocurre".

De las exposiciones antes mencionadas se desprende que el estudio de los mecanismos que propician la formación de los (NOx) a partir de la contribución del nitrógeno del combustible, indica que no se tiene claramente esclarecido esta conversión.

1.1.2. Efectos de los óxidos de nitrógeno.

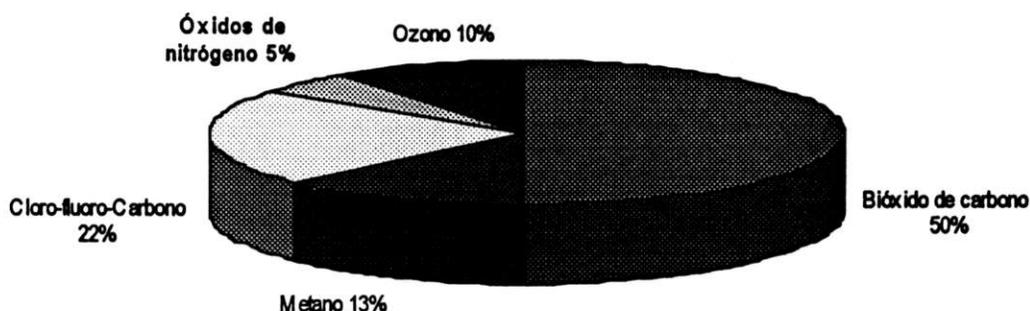
Los óxidos de nitrógeno han atraído la atención a nivel mundial, debido a que existen investigaciones que confirman su participación en forma directa o indirecta en procesos degradantes del medio ambiente. Siendo los (NOx) el segundo mayor elemento, después de los óxidos de azufre (SOx), los precursores de la contaminación ácida y en la formación de los contaminantes fotoquímicos, deterioro de la vegetación, modificaciones de la capa de ozono de la troposfera y estratosfera, así como un incremento de los llamados gases de invernadero.

Diversos estudios confirman que en presencia de luz solar y oxígeno los (NOx) reaccionan para formar los contaminantes fotoquímicos [Wark, (1984), Fernández (1991), Rodas (1994)]. En altas concentraciones afectan la visibilidad y reducen la resistencia humana a infecciones pulmonares. Los óxidos de nitrógeno expulsados a la atmósfera siguen el siguiente ciclo fotolítico para formar los contaminantes fotoquímicos.



De las chimeneas de las calderas se emiten gases de combustión. Entre los que se encuentran los (NOx) y los (SOx) que reaccionan con el (O₂) en la atmósfera y con la luz solar forman nitritos y dióxido de azufre (NO₂ + NO₃ + SO₂). Estos son solubles en agua y en contacto con los radicales (OH^{*}) forman el ácido nítrico y el ácido sulfuroso (HNO₃ + H₂SO₃), teniendo su deposición por precipitación en forma de lluvia, neblina, granizo o nieve contaminada, en lo que se conoce como "lluvia ácida".

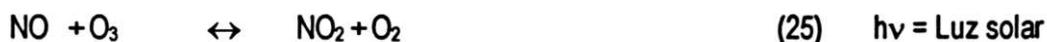
El efecto invernadero es un fenómeno que se atribuye en parte a los (NOx) y al ozono (O₃) que se encuentra en la troposfera. Se produce cuando la energía infrarroja emitida por el sol y reflejada por la tierra, se absorbe por ciertas especies contaminantes, emitiendo calor que eleva la temperatura de la atmósfera terrestre. Las especies contaminantes que fomentan el efecto invernadero se muestran en la Gráfica 1.5 [Rodas (1994)].



Gráfica 1.5 Especies contaminantes que fomentan el efecto invernadero.

La capa de ozono (O₃) de la estratosfera tiene la función de evitar el paso de luz ultravioleta emitida por el sol, la cual afecta importantes biomoléculas como el ADN y el ARN de las células portadoras de los genes.

La exposición prolongada a los rayos ultravioleta emitidos por el sol puede producir cáncer cutáneo y cataratas. La capa de ozono se destruye con el (NO) emitido por la combustión de combustibles fósiles, las reacciones propicias para la formación y destrucción del ozono son las siguientes:



Efectos de los (NOx) en la Salud:

Algunos componentes de la contaminación fotoquímica como es el bióxido de nitrógeno (NO₂), provoca daños en los pulmones y en algunos casos es precursor de cáncer, irritación en los ojos, dolor de cabeza, náuseas y vómito en exposiciones largas, también actúa como fuerte irritante y esta potencialmente relacionado con la fibrosis pulmonar crónica, también se ha observado algún incremento en la bronquitis de los niños de 2 a 3 años [Wark, 1984], algunos efectos de los (NOx) en la salud se muestran en la Tabla 1.5.

Tabla No.1.5. Efecto de los (NOx) en la salud de las personas [Fernández (1991)]

CONCENTRACIÓN (ppm)	TIEMPO (min.)	EFEECTO
0.7 A 5	10 A 15	CONDICIONES ANORMALES EN PULMONES
15	MENOS DE 60	IRRITACIÓN EN OJOS Y NARIZ
25	MENOS DE 60	TRASTORNOS EN LOS PULMONES

Efecto de los NOx en los Materiales:

En los materiales teñidos provoca decoloración.

En los materiales ferrosos como es el cobre y aluminio provoca corrosión.

En los textiles naturales y sintéticos baja la resistencia a la tensión.

En los productos de piel produce agrietamientos y el papel lo fragiliza.

1.1.3. Tecnologías para abatir la formación y emisión de (NOx).

Los factores, procesos y mecanismos relacionados con la formación de (NOx) en el proceso de combustión de hidrocarburos han sido ampliamente estudiados, aunque no se han establecido claramente todos los mecanismos que contribuyen a esta formación. Algunas de las tecnologías mas importantes para controlar la formación y emisión de (NOx) a la atmósfera están enfocados a dos aspectos, los cuales son:

La modificación del proceso de combustión.
El tratamiento de las emisiones de (NO_x)

1.1.3.1 Modificación del proceso de combustión

Combustión en condiciones sub-estequiométricas o por etapas

Consiste en que la combustión se lleve a cabo inicialmente con mezclas aire-combustible, ricas en combustible (sub-estequiométrica), provocando que disminuya la concentración de oxígeno y la temperatura de la flama, que son parámetros importantes en la formación de los (NO_x).

En la combustión por etapas la concentración baja de oxígeno disponible en la mezcla rica en combustible, se oxidan primero los elementos más reactivos del combustible como son el hidrógeno, carbono y azufre inhibiendo así la oxidación del nitrógeno del combustible, de esta manera el nitrógeno del aire se ve limitado para reaccionar con el poco oxígeno libre.

En etapas posteriores de la flama, se suministra la cantidad de oxígeno necesaria para completar la reacción de los subproductos de combustión como el (CO) y las partículas no quemadas provenientes de las etapas iniciales, inhibiendo la posibilidad de oxidación del nitrógeno y completando la combustión. Las investigaciones realizadas por Turner (1972) y Radown (1973) los llevaron a las mismas conclusiones.

Afirmando que la combustión por etapas es un método factible para la reducción de emisiones de (NO_x) térmicos y del combustible, sin embargo, se necesitan calderas de gran tamaño para permitir una longitud de flama larga.

Esta es la tecnología que utilizan los quemadores de bajo (NO_x), que pueden reducir entre el 30 y 50% de la emisión de (NO_x) pero también pueden aumentar sensiblemente la formación de carbón no quemado. La efectividad en la reducción de (NO_x) y costos dependen fuertemente del diseño del quemador.

Otra alternativa para reducir la formación de (NOx) es la operación con quemadores fuera de servicio (BOOS por sus siglas en ingles). Con esta se puede obtener una reducción potencial del (NOx) del 10 al 50% para el combustóleo. Este procedimiento reduce la formación de (NOx) térmico atribuido a la disminución de exceso de aire en la zona interna de recirculación de flama. Turner (1972) logró en una caldera de 250 MW una reducción de (NOx), utilizando este procedimiento operativo.

El principio de funcionamiento de este procedimiento es que por los quemadores fuera de servicio no fluye combustible, pero si el exceso de aire para completar la combustión del combustible utilizado. Su operabilidad esta limitada a cargas variables y tiene una disminución en su eficiencia por trabajar con excesos de aire y produce alto (CO).

Recirculación de flujo de gases de combustión

En las investigaciones realizadas por Radown (1973) y Sarofin (1976) encontraron que la recirculación y la reinyección de los gases de combustión a la flama a través de los quemadores, este fue un mecanismo efectivo para reducir la formación de (NOx) térmico. Esto debido a que se reduce la temperatura de flama y se diluye la concentración de oxígeno.

Sin embargo el recircular los gases de combustión puede ser un método relativamente no efectivo para reducir el (NOx) del combustible. Siendo las mismas conclusiones a las que llegaron Breen y colaboradores y Hemsat (1974). La recirculación de flujo de gases de combustión es un método eficaz en el proceso de reducción de (NOx) térmico, pero difícil de aplicar en unidades existentes.

La implementación del equipo necesario para recuperar y recircular los gases de combustión hacia el quemador es costosa. Otro problema generado y especificado por Lefebvre (1975) es que si no se tiene cuidado al recircular la cantidad adecuada de gases, provoca inestabilidad en la flama y problemas en el proceso de combustión. Eskinasy (1992) indicó que se puede tener un impacto no benéfico en el control de la temperatura de vapor y estabilidad de flama al aplicar esta técnica.

Influencia de la aerodinámica del sistema de combustión.

El tiempo para la combustión completa del combustible esta en función de la aerodinámica del sistema y del tipo de combustible usado. Investigaciones realizadas por Kerho (1991) relacionadas con los factores que se pueden variar para mejorar la combustión y reducir la emisión de (NOx) mostraron lo siguiente:

Número de giro (swirl): Incrementando el número de giro se puede producir un incremento en el tamaño y longitud de la zona interna de recirculación (IRZ, por sus siglas en ingles), aumenta el calor liberado en la zona de encendido, esto separa el aire rápidamente de la zona rica en combustible no permitiendo una mezcla favorable aire/combustible, disminuyendo el tiempo de residencia.

Velocidad axial del aire: La velocidad baja del aire con un ángulo de atomización grande resulta en una rápida liberación de calor al permitir una mezcla homogénea entre el combustible y el aire de combustión.

Influencia del bajo exceso de aire en la combustión.

El exceso de aire para la combustión tiende a facilitar el quemado completo del combustible. En los análisis de los sistemas de combustión, se mide la concentración de oxígeno (O_2) en los gases de combustión, valor que indica la cantidad de oxígeno que participó en la combustión y la cantidad que estuvo en exceso, esta última permitirá al nitrógeno del combustible reaccionar formando los (NOx).

En su trabajo de investigación Kerho y colaboradores (1991) encontraron que la combustión con una alta concentración de oxígeno, resulta en una temperatura de flama alta y un incremento en la formación de (NOx) térmico. La conclusión del estudio realizado por Radown (1973) es la siguiente. Aún teniendo una temperatura de flama alta, si se trabaja con bajo exceso de aire es difícil que se formen los (NOx). Mostrando así que la baja concentración de oxígeno es un factor dominante en la reducción de este contaminante, llegando a la misma conclusión de Lefebvre (1975).

Operar con bajos excesos de aire es uno de los métodos mas utilizados por su fácil aplicación y aumento de eficiencia de los quemadores. Sin embargo se incrementa la cantidad de monóxido de carbono (CO) y partículas suspendidas totales (PST) emitidas, además puede causar una combustión intermitente e incompleta.

Reducción de temperatura de flama

Sarofin (1976) explicó que inyectando vapor de agua dentro del aire de combustión reduce la temperatura de flama disminuyendo la posibilidad de formación de (NOx) térmico, pero está asociado a la disminución de la eficiencia térmica del proceso de combustión. Molero (1997) en su investigación mostró como la temperatura es un factor determinante para la producción de (NOx) del combustible.

Un pequeño incremento en la formación de (NOx) con el aumento de la temperatura se encontró en relaciones estequiométricas y en condiciones ricas en combustible. Al variar la temperatura de flama para un exceso específico de aire Cunningham (1977) mostró una peculiar consistencia de la relación inversa entre la formación de (NOx) y la emisión de partículas, mostrando la influencia de la temperatura para la formación de (NOx) y la combustión de partículas.

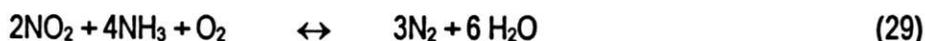
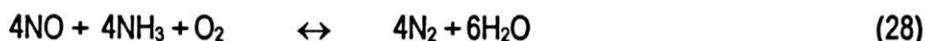
El aire pre-calentado resulta en un incremento de temperatura de flama y por lo tanto en la formación de (NOx) térmico, el caso estudiado por Breen y colaboradores en su experimento disminuyó de 250 ppm. a 200 ppm. la emisión de (NOx), al disminuir la temperatura del aire de combustión de 650 a 580 °F, siendo esta la misma conclusión que obtuvo Radown (1973).

1.1.3.2 Tratamiento de las emisiones de (NOx).

Experimentos en laboratorio llevados a cabo por Sarofin y colaboradores (1976) mostraron que al inyectar hidrocarburos y amoniaco en la zona posterior a la flama se tiene una significativa reducción en la emisión de (NOx). Las técnicas utilizadas para reducir la emisión de (NOx) posteriores a la flama son las siguientes:

Reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés) disminuye la emisión de (NO_x) cerca del 80% inyectando amoníaco en la salida del quemador. Siendo extremadamente caro por el alto costo de la catálisis y la emisión de (NO_x), (SO₃), ceniza y (NO₃) en la ceniza.

El efecto de mezclar el amoníaco (NH₃) con los gases de combustión que pasan a través de un lecho catalítico donde los (NO_x) y el (NH₃) se mezclan, formando una sal de amoníaco intermedia que posteriormente se descompone para producir (N₂) y vapor de agua, de acuerdo al esquema de reacciones básicas que se muestra a continuación. Los límites óptimos para el uso de esta técnica se encuentran entre los 260 y 510 °C.



Reducción no catalítica selectiva (SNCR, por sus siglas en inglés), la emisión de (NO_x) se reduce por medio de una reacción homogénea al inyectar (NH₃) en la zona de alta temperatura. Teniendo el problema que puede reaccionar con el azufre contenido en el combustible formando (NH₄), (H₂SO₄) creando mayores problemas, teniendo un alto costo además de emitir (NH₂), (N₂O), (CO), y (NH₃) en la ceniza. [Eskinazy (1992), Ashutosh (1992)].

Este mecanismo se basa en la inyección de amoníaco, urea u otro compuesto que contenga nitrógeno, dentro del flujo de gases de combustión, para reducir la emisión de los (NO_x). Los límites de temperatura para el uso de este mecanismo se encuentran entre los 870 y 950 °C. Las reacciones que se llevan en los gases de combustión al inyectar amoníaco son las siguientes:



Estas técnicas ya han sido analizadas y evaluadas por investigadores en diferentes equipos, tanto a nivel industrial como a nivel piloto.

Con el uso de esta tecnología han logrado reducciones de (NO_x), aunque para adicionar estas tecnologías a equipos existentes se tienen que hacer inversiones importantes, que en algunas calderas ya sea por su tiempo de uso o por que no se tienen los recursos económicos suficientes, deben utilizar una alternativa diferente que sea económica, sencilla y de fácil implementación. En la Tabla 1.6. se muestran los costos y porcentajes aproximados de reducción de (NO_x), con el uso de diversas tecnologías.

Tabla No.1.6. Costos y porcentajes en la reducción de (NO_x) [Eskinazy (1993)].

METODO	REDUCCIÓN DE NO _x (%)	COSTO
QUEMADORES FUERA DE SERVICIO	10 A 30	<\$ 1 / KW
REDUCCIÓN NO CATALÍTICA SELECTIVA	30 A 70	\$ 5-15 / KW
AIRE SECUNDARIO DE COMBUSTIÓN	10 A 30	\$ 5-15 / KW
QUEMADORES DE BAJO NO _x	20 A 30	\$ 5-15 / KW
RECIRCULACIÓN DE FLUJO DE GASES	30 A 60	\$10-35 / KW
REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA	70 A 90	\$ 70-150 / KW

El costo esta en función del diseño, ingeniería, fabricación, transporte e instalación del sistema controlador de emisión de (NO_x).

Además de las tecnologías antes mencionadas, existe en uso de emulsiones. Esta tecnología no ha mostrado una tendencia clara en cuanto a su efecto en la misión de (NO_x), por lo que como se mencionó anteriormente, este trabajo esta enfocado a experimentar con emulsiones agua en combustóleo para conocer el efecto que se tiene en el proceso de combustión, en específico las emisiones de óxidos de nitrógeno.

1.2 Emulsiones

Una emulsión es la dispersión de un elemento en estado líquido en otro elemento líquido, formando un solo compuesto, donde uno está presente en el otro en forma de gotas dispersas. Las emulsiones se utilizan en la industria petroquímica, química y en los procesos de refinación. En algunas ocasiones se hace necesario utilizar agentes surfactantes para mantener la emulsión estable cuando se almacena por periodos prolongados. Ejemplos de emulsiones de uso cotidiano son las cremas, pastas dentales, gelatinas, insecticidas, etc.

En este estudio se formó una emulsión dispersando pequeñas gotas de agua en el combustible, en diferentes proporciones, con la finalidad de analizar el efecto de ésta en la emisión de los óxidos de nitrógeno. Diferentes tipos de emulsiones se pueden observar en la Figura 1.1.

En este estudio se formó una emulsión dispersando pequeñas gotas de agua en el combustible, en diferentes proporciones, con la finalidad de analizar el efecto de ésta en la emisión de los óxidos de nitrógeno.

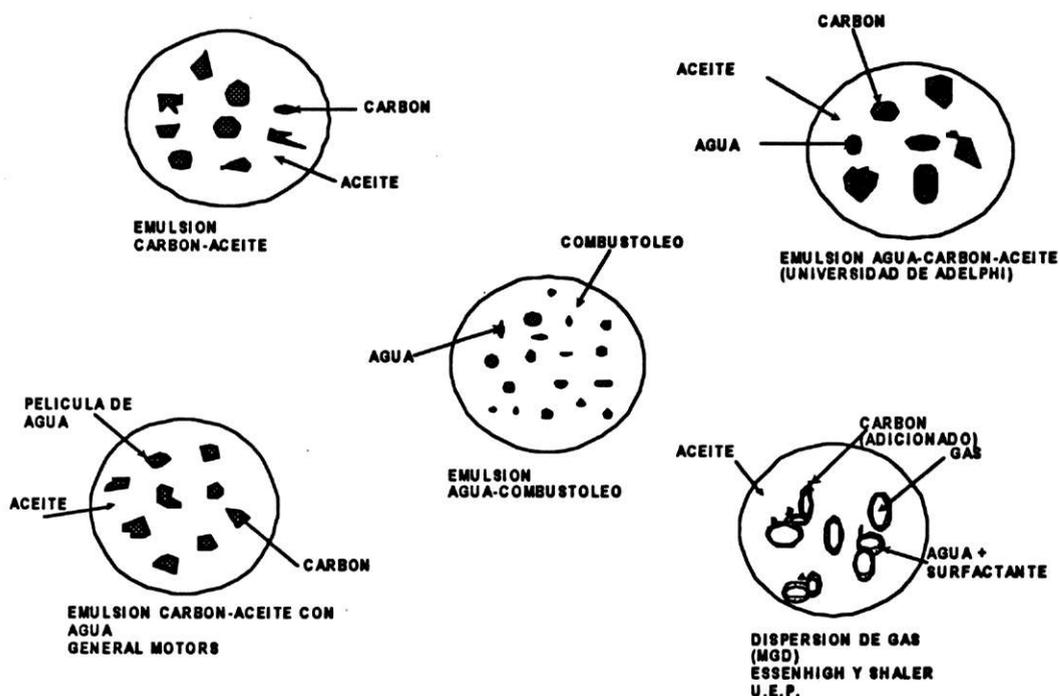


Figura No. 1.1 Tipos de emulsiones [Zwillemborg (1977)]

1.2.1 Desarrollo histórico

El uso de emulsiones no es nuevo, de acuerdo a la literatura este método se utilizó alrededor de 1850 en Astrakan para quemar aceite crudo, como se observa en la Figura 1.2. A partir de la 2a Guerra Mundial el uso de combustibles emulsificados se vio nuevamente establecido. Iniciando con la adición de aditivos y diesel, implementados para elevar el poder de salida de los aviones. En 1947 la adición de agua, ethyl o methyl alcohol en la ignición fue reconocido como un método para eliminar la detonación prematura [Dooher (1976)].

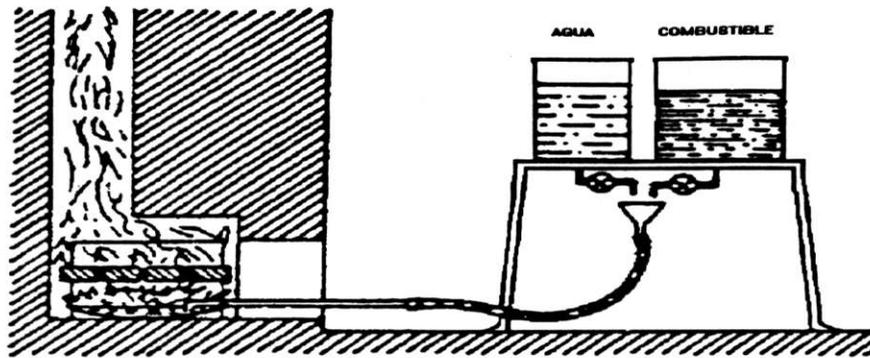


Figura No.1.2. Uso de emulsión en Astrakan [Sjögren (1976)].

El uso de emulsiones fue sugerido por Ivanov y colaboradores (1960) sugirieron que las microexplosiones provocadas por las microgotas de agua en cada gota de combustible, puede disminuir la emisión de contaminantes, tales como óxidos de nitrógeno (NOx), partículas suspendidas totales (PST) y óxidos de azufre (SOx).

En 1960 Ivanov y Nefedov reportaron que el uso de emulsiones produjo una combustión mas rápida. En 1973 Turner y Siegmund reportaron que el uso de emulsiones redujeron las emisiones de NOx térmico, no así los (NOx) formados por el nitrógeno del combustible.

En investigaciones realizadas por la EPA (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés), a cargo de Hall (1976), utilizó un emulsificador de energía ultrasónica (Reactor Cottel). Éste llegó a la conclusión que el nivel de (NOx) no varió con respecto a la línea base, debido a la alta concentración de nitrógeno (N^o) contenido en el combustible. Además se reportó que la adición de agua afectó en forma directa la formación de (NOx) térmico como se demostró al utilizar un emulsificador Total, donde obtuvo una reducción en la emisión de éstos. Analizando ésta información llegó a la conclusión que el uso de emulsiones no disminuye la formación de (NOx) del combustible.

Un experimento realizado por Molino (1987) quien introdujo agua en el combustible en la primer zona de flama, mostró que no hubo cambio significativo en la reducción de (NOx), comparado con la línea base. Lalena (1987) utilizó un sistema emulsificador rotatorio, dentro de los efectos se encontró que la emisión de (NOx) disminuyó 11%.

Este mismo efecto obtuvieron en la experimentación realizada por Lee y Diego (1996) quienes utilizaron una emulsión con Combustóleo + lecitina basada en soya (como emulsificador) + agua en un horno piloto, mostrando una disminución en la emisión de (NOx) del 28%.

1.2.2. Efectos del agua dispersa en el combustóleo.

1.2.2.1 Efecto Físico

Sin importar el método utilizado para preparar la emulsión, el efecto físico del agua es producir una atomización secundaria del combustible, originada por la evaporación del agua, que tiene un punto de ebullición mas bajo que el combustóleo.

El efecto del agua dispersa en el combustóleo durante la combustión se ha explicado de la manera siguiente: El agua tiene una temperatura de ebullición menor a la del combustible, cuando las gotas de combustóleo emulsificado se atomizan en un horno caliente, las gotas de agua se evaporan rápidamente y las gotas de combustible aumentan su diámetro hasta que explotan, creándose muchas gotitas de combustible. Este efecto se puede observar esquemáticamente en la Figura 1.3.

El tiempo total de combustión de una gota de combustible depende aproximadamente de su diámetro al cuadrado, y como el tiempo de residencia en el horno es constante, se facilita el quemado de las gotitas de combustóleo formadas por las microexplosiones.

Estas microexplosiones proporcionan una mayor superficie de contacto, logrando así una mejor mezcla con el aire por lo que se queman más eficientemente. Siendo ésta la misma conclusión a la que llegaron Cunningham (1977)., Dooher (1976), Ivanov y Nefedov así como Jacques (1976).

Analizando los diferentes resultados obtenidos en pruebas de emulsiones, se llegó a la conclusión de que la forma en que se prepara la emulsión origina diferentes calidades de emulsiones. Jordan y Princeton (1981) y Lalena (1987) en diferentes experimentos y análisis teóricos llegaron a la siguiente conclusión, "No solo es importante la cantidad sino que también es importante la distribución de las gotas de agua dentro de las gotas del combustible.

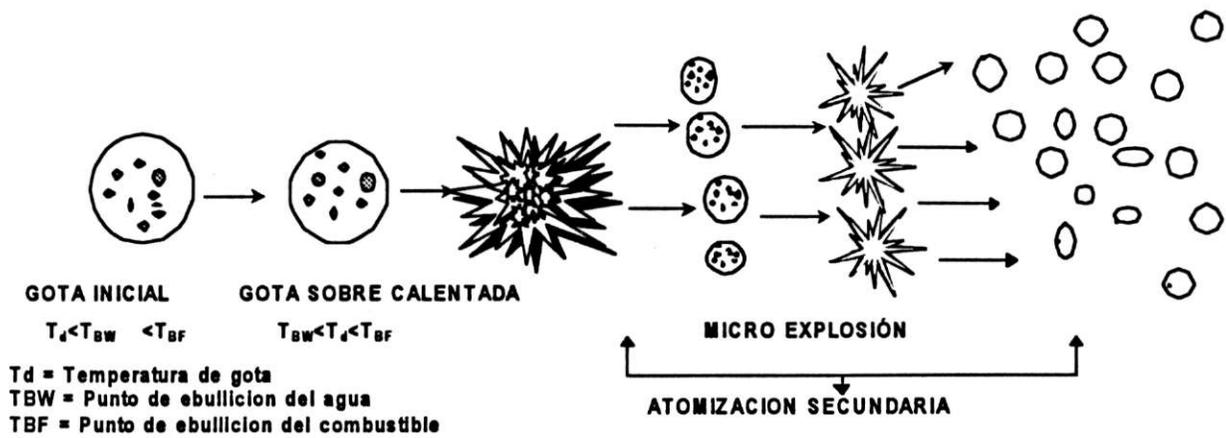


Figura No 1.3. Efecto físico de la emulsión agua en combustóleo.

1.2.2. Efecto químico.

Una de las hipótesis del efecto químico de la emulsión es el mecanismo potencial de la marcada efectividad del agua como un promotor de la formación del radical hidróxilo (oxígeno-hidrógeno), expresado en la siguiente reacción.



Con excepción del (CO) y las flamas de hidrógeno existe muy poca información acerca del efecto de la adición del vapor de agua en la velocidad de reacción de flama.

El efecto catalítico del vapor de agua en la combustión de (CO) está bien documentado en cuanto al aumento de radicales OH^* , este efecto se puede observar en las siguientes reacciones:



Resultando en un incremento en la reacción del CO.



El remplazo del nitrógeno del aire por 10% de vapor de agua produce aproximadamente 30% en aumento de radicales (OH^*) y una disminución de 20% del exceso de oxígeno. La combustión rica en combustible es similar a cambios en la concentración de radicales por la adición de vapor de agua que inhibe la formación de hollín en la fase gaseosa, esto es sugerido porque los radicales (OH^*) son efectivos para oxidar las especies productoras de hollín [Dryer (1976)].

1.3 Análisis de estudios con el uso de Emulsiones

1.3.1 Estudios en Hornos Experimentales Pequeños

Las primeras experimentaciones llevadas a cabo para analizar la combustión de combustóleo y emulsiones se realizaron con el método de gota suspendida en un filamento. La técnica de gota suspendida se utiliza para estudiar la combustión de combustible líquido donde una gota aislada se soporta sobre un filamento dentro de un horno que se calienta provocando su combustión.

En el I.I.E. se utilizó esta técnica para evaluar la combustión de gotas de emulsiones. Éste equipo consistió de un horno esférico formado por dos secciones hemisféricas de aluminio con 2 mirillas, una de ellas se utilizó para introducir el filamento con la gota colocándola en su posición dentro del horno y la otra se usó para colocar una cámara de alta velocidad (1000 cuadros por segundo), que filmó la combustión de la gota.

La energía del horno se suministró con una lámpara de tungsteno con filamento de cuarzo de 1000 W. La energía radiante de la lámpara se concentró en la gota de combustible colocada en el punto focal en el centro del horno, lo que permitió iniciar la combustión de la gota. Los resultados indicaron que a mayor concentración de agua en las emulsiones.

El tiempo total de combustión disminuyó, por ejemplo el tiempo total de combustión de las gotas emulsionadas con 25% de agua disminuyó aproximadamente el 18%, comparado con el tiempo de combustión del combustóleo.

El efecto que se obtuvo al dispersar gotas de agua en las gotas de combustóleo fue el de producir micro-explosiones y liberación de pequeñas gotas de combustóleo, lo que acentuó la velocidad de combustión, ya que las gotas pequeñas de combustible se queman más rápidamente. Otro efecto que se notó es que las gotas de la emulsión tienen una temperatura de ignición de 300 °C mientras que la temperatura de ignición del combustóleo fue de 400 °C. El equipo experimental utilizado en esta experimentación se muestra en la Figura 1.4 [Ocampo, R. (1997)].

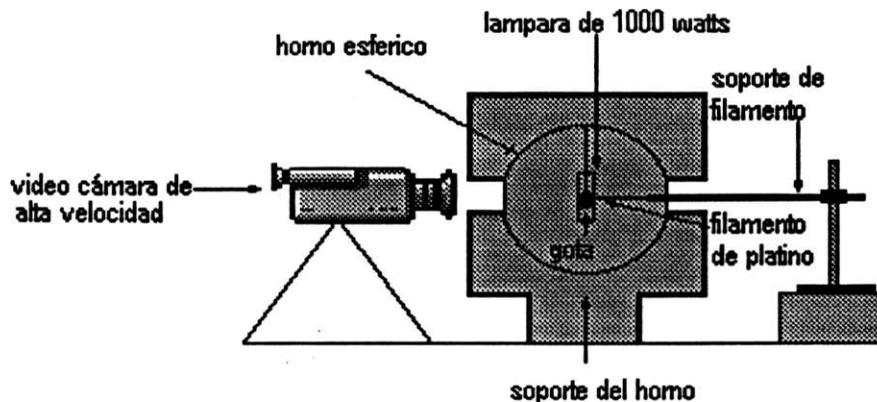


Figura No.1.4. Esquema del equipo para experimentar con gota suspendida.

El proceso de combustión de una gota simple en una atmósfera oxidante es como sigue: el combustible se evapora de la superficie de la gota y se difunde hacia el frente de la flama, donde el oxígeno está alrededor del frente de flama donde se realiza la combustión. El tiempo en que la gota se evapora y quema se considera para determinar la velocidad de transferencia de calor del frente de flama hacia la superficie de la gota, [García (1997)]. El tiempo total de combustión de una gota es aproximadamente proporcional a su diámetro inicial al cuadrado [Sjögren, A., (1976)], así una gota de tamaño dos veces más grande que otra, requerirá cuatro veces más tiempo para quemarse y producirá una flama más larga, [Williams, A., (1990)].

Molino (1987) realizó investigaciones de combustión de gotas de emulsiones suspendidas en un filamento y confirmó la existencia de microexplosiones lo que provocó una atomización secundaria de la gota del combustible, y redujo el tiempo total de quemado, siendo este el mismo efecto que notó Doohar (1980).

Jacques (1976) analizó también el efecto de las emulsiones agua en combustóleo y utilizó las técnicas gravimétricas y fotográficas con combustóleos de diferente contenido de asfáltenos. Además encontró que con las emulsiones la combustión se mejoró al reducir el tamaño de gota y se redujo el tiempo necesario para la combustión. Otro resultado que obtuvo fue que a mayor cantidad de asfáltenos aumentó la cantidad de exceso de oxígeno requerido para completar la combustión.

1.3.2. Estudios en hornos piloto

Experimentos realizados en la cámara de combustión del I.I.E., preparando la emulsión con un mezclador estático, han mostrado que al atomizar las emulsiones al horno caliente, el agua se evapora rápidamente y literalmente hace explotar las gotas de combustible, incrementando la superficie de mezclado con el aire y disminuyendo aproximadamente 28% la emisión de (NOx), donde al dispersar agua al combustóleo se obtiene una flama con temperatura mas homogénea, evitando de esta forma los puntos calientes, que aumentan debido a la formación de los (NOx) [Lee, Diego (1996)].

Ballester (1996) utilizó una emulsión preparada con un mezclador estático en la línea de alta presión, y realizó mediciones en la flama donde observó una disminución de la longitud de la misma de 1m a 0.6m. Sugirió que con el uso de emulsiones se obtiene un proceso de evaporación y mezclado en una zona de reacción más corta, disminuyendo la temperatura de flama.

En cuanto a la emisión de los óxidos de nitrógeno se tienen 2 posibles explicaciones encontradas en la literatura por la baja producción de (NOx) en flama de emulsiones. Un efecto relevante en este caso es el de Cunningham (1983) quien atribuye un 10% de la reducción de (NOx) térmico al decremento de la temperatura de flama por la adición de agua.

El efecto químico en las emulsiones al producir radicales (OH^{*}), dada la presencia del agua adicionada, puede reducir la formación de (NOx) por la baja concentración de átomos de oxígeno (O₂), siendo este un precursor de la formación de (NOx) tanto térmicos como del combustible. Como lo explican Smart (1990) y Soete en su investigación al decir que la formación de N₂O puede ser inhibida por la reacción del hidrogeno (H₂) de la siguiente forma:



1.3.3. Estudios en hornos industriales

Un experimento realizado por Molino (1986) en un generador de vapor de 450 MW, con el uso de emulsiones combustible pesado-agua, con un sistema emulsificador por aglomeración, mostró una producción de gotas de agua entre 2 y 5 μm , que permitió una rápida combustión. La emisión de NOx no mostró cambio alguno con respecto a las emisiones en línea base.

Behrens (1986) en sus experimentos utilizó calderas de 60 y 80 MW, quemó emulsiones preparadas con un mezclador estático con 7% de contenido de agua en volumen, logrando reducir entre el 10 y 15% de la emisión de (NOx) térmicos. Explicó que el efecto físico del agua dispersa en el combustible, fue provocar una segunda atomización, lo que permitió tener una mayor superficie de contacto con el aire, por lo que se necesita un bajo exceso de aire para completar la combustión.

Experimentos realizados por Lalena (1987) en un horno con capacidad de 185 MW, donde utilizó emulsiones agua en combustible que preparó con un sistema emulsificador rotatorio, obtuvo una disminución en la emisión de NOx al emitir 178 ppm con el uso de una emulsión con 7% de contenido de agua, comparada con 202 ppm emitidas en la combustión de combustible solo.

Estos estudios han demostrado así que la formación y emisión de los (NOx), provenientes de la combustión de combustible, no está claramente establecido, por lo que se hace necesario continuar investigando sobre el efecto que tiene el agua dispersa en el combustible, para tratar de esclarecer esta controversia.

capítulo 2

Descripción del equipo experimental, norma y método de medición

Equipo experimental

2.1. Cámara de combustión

La cámara de combustión es un equipo en donde se tiene control de todos y cada uno de los parámetros de operación establecidos para el proceso de combustión en un determinado experimento. En este equipo se simula el proceso de combustión del combustóleo y los perfiles de temperatura de los gases de combustión obtenidos en un generador de vapor. Por tratarse de un equipo experimental se tiene un bajo costo de operación comparado con el de una caldera.

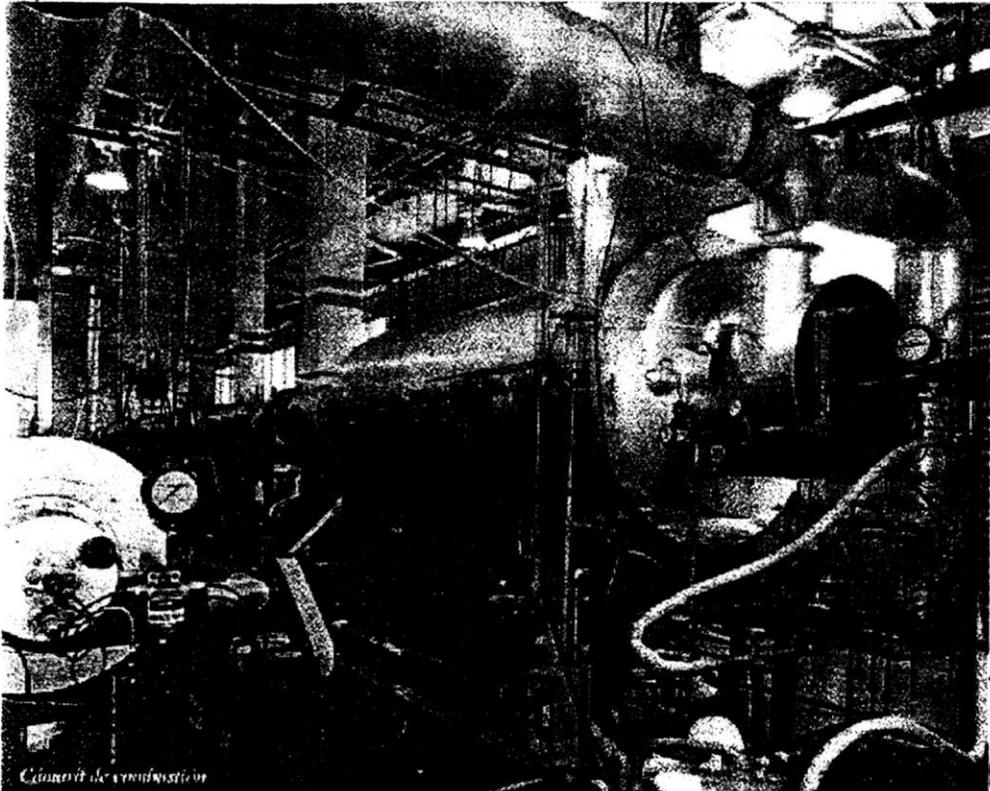


Figura 2.1 Cámara de combustión

Este equipo experimental se utiliza para evaluar el comportamiento de la combustión del combustóleo de diferentes calidades; el uso de aditivos y emulsiones para mejorar la eficiencia de la combustión y reducir las emisiones. La cámara de combustión consta fundamentalmente de las partes siguientes:

- a) Sistema de alimentación.
- b) Cámara de combustión.
- c) Sistema de enfriamiento de los gases de combustión.

Sistema de alimentación.

Este sistema comprende los dispositivos para el suministro de combustible, aire de combustión y aire comprimido para la atomización.

El sistema de alimentación del combustible tiene tanques de almacenamiento de combustóleo, dotados de calentadores eléctricos para elevar la temperatura del combustible, permitiendo que fluya con mayor facilidad, pasando a través de filtros tipo canasta dúplex localizados antes de una bomba de trasiego. Esta bomba conduce el combustible hacia el tanque de día y tiene capacidad para 8 horas de experimentación. Este está instalado sobre una báscula electrónica, que mide el consumo de combustóleo. Del tanque de día, una bomba succiona el combustóleo, que pasa por calentadores eléctricos, instrumentos para el control de flujo, filtros y llega hasta el quemador.

El flujo de combustóleo se controla con un sistema automático, que incluye un medidor de flujo másico, un controlador electrónico y una válvula automática. En este sistema se tiene un retorno al tanque de día, que se utiliza normalmente para la recirculación del combustóleo. Este control de flujo de combustóleo funciona de la siguiente manera:

El equipo de medición másico de combustóleo envía una señal electrónica al controlador automático que tiene una referencia de la abertura de la válvula (set point), que abre o cierra según lo requiera ésta, por medio de una señal neumática.

El sistema de alimentación del aire de atomización y el aire de combustión se conectan en forma independiente. El aire de combustión se suministra con un ventilador centrífugo, controlado por un variador electrónico de velocidad, el cual permite controlar el flujo de aire al valor requerido en cada experimento.

El proceso de atomización del combustible se realiza utilizando aire comprimido como medio auxiliar, en un atomizador de mezclado interno. El aire de atomización se controla por válvulas reguladoras de presión y un rotámetro que permite medir el flujo de aire.

Cámara de combustión

La cámara de combustión no produce vapor, es horizontal de forma cilíndrica, de 0.90 m de diámetro y 3.25 m de longitud y se enfría con aire. Tiene un quemador localizado en la parte central de la pared frontal y utiliza hasta 40 kg de combustible por hora. Cuenta con puertos laterales (mirillas) para realizar análisis de las flamas y está cubierta con material refractario el cual soporta temperaturas de hasta 1600 °C. Después del refractario se encuentra la camisa de enfriamiento de la cámara, anulo de 35 mm de altura formado por dos placas de acero inoxidable de 12.7 mm de espesor, por el cual fluye aire de enfriamiento. En la Figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático de la cámara de combustión.

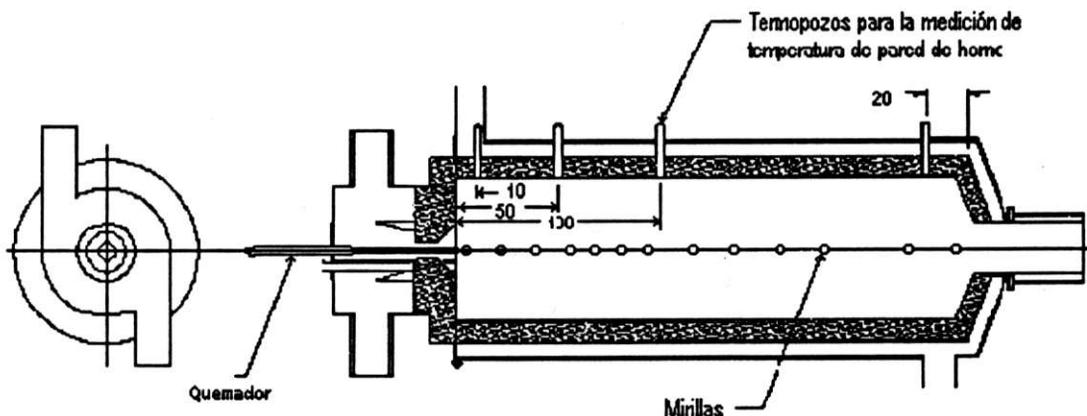


Figura 2.2. Diagrama esquemático de la cámara de combustión.

Sistema de enfriamiento de los gases combustión.

Para enfriar los gases de combustión se utilizan intercambiadores de calor con aire como medio refrigerante. Éste se utiliza por las ventajas que brinda con respecto a otros fluidos refrigerantes; por ejemplo el evitar problemas de abastecimiento, no requiere procesos de purificación, ni se hace necesario reciclarlo. El aire se suministra con ventiladores centrífugos, cuyo flujo puede regularse manualmente. Este sistema de enfriamiento consta de cinco intercambiadores de calor, los cuales enfrían los gases de combustión de 1100°C a 160°C aproximadamente. Los dos primeros son de tubos concéntricos y los otros tres son de tubo y coraza, como se muestra en la Figura 3.1.

2.2. Método aplicable para la medición de concentración de óxidos de nitrógeno.

Método 7E de la EPA. Determinación de la emisión de óxidos de nitrógeno para hornos estacionarios.
[40 CFR Ch. 1 (7-1-95)]

1. Aplicabilidad y Principio

1.1 Aplicabilidad: este método se aplica para la determinación de óxidos de nitrógeno (NO_x), en hornos estacionarios, cuando estos cumplen con los requisitos especificados y aceptados por la EPA (Environmental Protection Agency por sus siglas en ingles).

1.2 Principio: Una mezcla de gases de combustión se extrae continuamente de la chimenea y se conduce a un instrumento analizador de luminiscencia química, para la determinación de la concentración de (NO_x).

2. Rango y Sensibilidad

2.1. Rango: El rango se determina por el diseño del instrumento.

2.2. Sensibilidad. Para un buen diseño del sistema el límite mínimo detectable puede ser hasta 2% del gas de calibración (span).

5. Aparatos y Reactivos

5.1. Sistemas de medición. Todo el sistema de medición para los (NO_x) debe cumplir con las especificaciones de este método. Los componentes esenciales del sistema de medición se describen a continuación.

5.1.1. Prueba muestra. Línea de muestra, válvula de calibración ensamblada. Sistema de remoción de muestra. Filtro de partículas, bomba, control de flujo muestra, muestra de gas, adquirente de datos.

5.1.2. Convertidor de NO₂ a NO

5.1.3. Analizador de NO_x. Analizador basado en el principio de luminiscencia química, que determina continuamente la concentración de NO_x en una muestra de gases de combustión.

5.2. Calibración de gases de NO_x.

Rango alto. Concentración equivalente del 80 al 100% del gas de calibración (span).

Rango medio. Concentración equivalente del 40 al 60% del gas de calibración (span).

Rango cero. Concentraciones menores al 0.25% del gas de calibración (span). Aire ambiente purificado puede ser utilizado como gas cero.

2.3. Norma mexicana aplicable para la medición de (NO_x).

La norma ecológica mexicana NOM-085-ECOL-1994 entró en vigor el 2 de Diciembre de 1994. Esta establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de contaminantes productos de la combustión (NO_x, SO_x, PST). Esta redujo los límites de emisiones a partir del 1 de enero de 1998, en la Tabla 2.1 se presentan los límites de emisiones de (NO) establecidos por esta norma.

Un requisito para la medición de la emisión de (NO_x) es que en la combustión de las calderas se lleve una bitácora de operación y mantenimiento del equipo, de la medición y análisis de las mediciones así como de los certificados de calidad del combustible empleado. La bitácora debe tener información del control de operación: fecha, turno, hora de reporte, presión de vapor, temperatura de gases, temperatura del agua de alimentación, consumo de combustibles, presión en el horno, color de humo, aire en exceso, O₂, CO, opacidad de humo, SO₂, NO_x, PST.

La medición y análisis de las emisiones deben realizarse con la frecuencia y métodos indicados, la aplicación de métodos equivalentes o algún otro método propuesto debe de hacerse con previa autorización de la autoridad competente.

Tabla No. 2.1. Emisiones de NOx permitidas a partir del 1° de Enero de 1998.

CAPACIDAD DEL EQUIPO DE COMBUSTIÓN MJ/h	TIPO DE COMBUSTIBLE	OXIDOS DE NITRÓGENO ppm. 5% agua, 25 °C, 1 atm.		
		ZMCM	ZC (4)	RP
HASTA 5,250	COMBUSTÓLEO O GASOLEO	NA	NA	NA
DE 5,250 a 43,000	LÍQUIDOS	190	190	375
DE 43,000 a 110,000	LÍQUIDOS	110	110	375
MAYOR DE 110,000	LÍQUIDOS	110	110	375

4) Únicamente las zonas metropolitanas de Monterrey, Guadalajara y las ciudades de Tijuana, Baja California Norte y Cd. Juárez Chihuahua.

2.4 Instrumentos de análisis de productos de la combustión.

2.4.1 Analizador de luminiscencia química

Principio de operación.

El principio de este analizador está basado en la reacción química que se muestra a continuación:



En la reacción (a) el monóxido de nitrógeno (NO) y el ozono (O₃), reaccionan para formar bióxido de nitrógeno en un estado electrónicamente excitado (NO₂^{*}) y (O₂)

En la reacción (b) el NO₂^{*} excitado electrónicamente, inmediatamente después pasa a un estado de más baja energía, emitiendo fotones (esencialmente luz roja). La luz emitida se mide por medio de un fotodiodo, la intensidad de la luz emitida es directamente proporcional a la concentración de NO (monóxido de nitrógeno).

Este principio de operación se muestra en la Figura 2.3.

En este estudio se utilizó un equipo analizador NGA 2000 (Fisher Rosemount), que se muestra en la Figura 2.4, éste tiene una pantalla digital donde se muestra la concentración de (NO) de los gases de combustión y de calibración, así como los parámetros de operación del analizador, como son los flujos y presiones de los gases de la combustión a analizar y los gases de calibración, además de la temperatura del convertidor de (NO) a (NO₂).

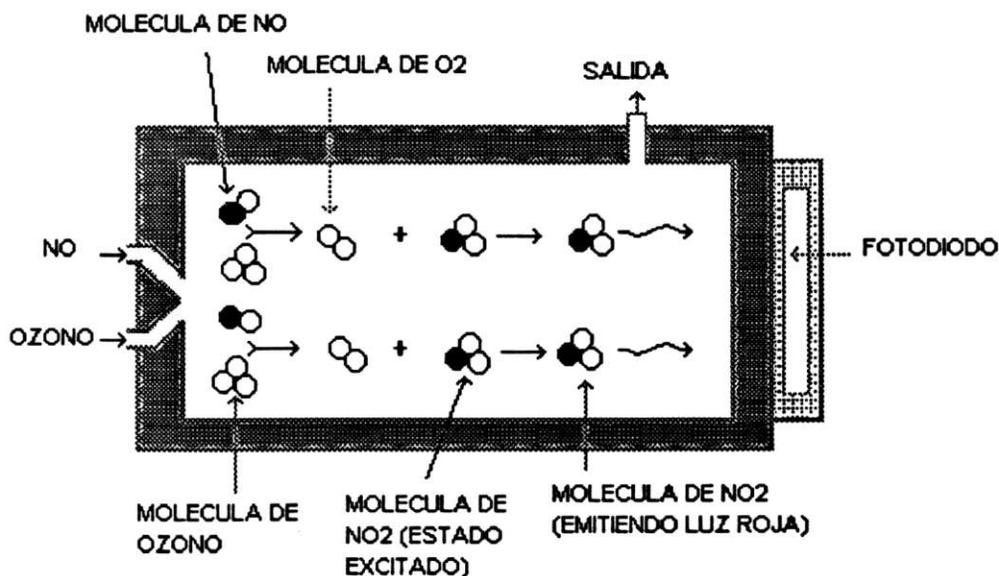


Fig. No. 2.3. Principio de operación del analizador de NO mediante luminiscencia química.

El equipo muestra el modo de inicio (run mode), que es el modo normal de operación, este indica la concentración de (NO) del gas estándar, en una gráfica de barra que representa la concentración de (NO) como un porcentaje de escala total en ppm.

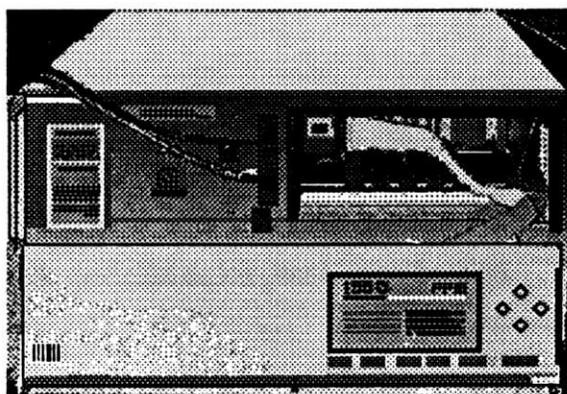


Fig. No. 2.4. Analizador de luminiscencia química.

Los principales componentes del equipo analizador son los siguientes:

Convertidor de NO ₂	Generador de ozono
Reactor	Multiplicador
Bomba	Censor de flujo

El analizador que se muestra en la Figura 2.3 cuenta con el equipo complementario siguiente:

Un tanque de gas de aire seco para el ozonador.

Un tanque de nitrógeno certificado (gas cero).

Un tanque de óxido de nitrógeno para calibración certificado (gas estándar).

Sistema acondicionador de muestra.

Procedimiento de inicio.

Se enciende el modulo analizador y se espera aproximadamente 1 hora para que el equipo establezca la temperatura del convertidor de (NO) a (NO₂). Los componentes del sistema, el controlador, el tablero y la red se instalan durante el arranque. Al concluir el período de estabilización, se calibra el equipo y se establece la presión del aire hacia el ozonador y el flujo de la muestra dentro de los límites establecidos por el fabricante.

Calibración del analizador.

Modificando los parámetros de medición de los gases de calibración.

Los parámetros de operación del equipo analizador, se establecen en función de las concentraciones de los gases de calibración con que cuenta el usuario, siendo estos gases los que se van utilizar como patrones, para asegurar que las mediciones de la concentración de NO sean representativas y reales del flujo de gases de combustión analizados.

Se inicia este procedimiento de acuerdo los pasos siguientes:

Del modo inicio, se presiona la tecla MENU y del menú principal se pasa al siguiente proceso.

MAIN MENU

EXPERT CONTROL AND SET UP

ANALYSER MODULE AND SET UP

CALIBRATION OF GAS LIST

Con las flechas se posiciona en el GAS CERO y se le anota la cantidad de 0.00.

De la misma forma se coloca el gas estándar y dependiendo de la concentración del tanque de gas de calibración de (NO) se le anota la cantidad apropiada. En este estudio el gas de calibración fue de 295 ppm. Una vez establecidos los parámetros, se presiona la tecla HOME y después la tecla DISPLAY, en donde se entra nuevamente al modo de inicio, donde aparecerá la gráfica de barra indicando la concentración de (NO) del gas muestra o estándar.

Una vez que los parámetros de operación estén establecidos, el tanque de nitrógeno se conecta al detector con un flujo de 1220 ml/min., regulado a una presión de 344 hpa (5 psi). Posteriormente se conecta el tanque de aire para el ozonador a una presión entre 689 a 1034 hpa (10 a 15 psi), con una variación de ± 0.5 psi. Del menú principal se sigue la secuencia siguiente:

MAIN MENU

EXPERT CONTROL AND SET UP

EXPERT ANALYSER CONTROL

ZERO/SPAN CALIBRATION

MEASUREMENT RANGE NUMBER

Se selecciona la tecla CERO, para que el equipo ajuste la programación (software) a 0.00 la medición de gas.

Se presiona nuevamente la tecla CERO y se espera que el equipo se calibre para el nitrógeno (gas cero).

Una vez concluido el proceso se presiona la flecha izquierda y se continua con el siguiente proceso.

Se cierra el tanque de nitrógeno y se conecta el tanque de gas de calibración de (NO, gas estándar), a un flujo de 1220 ml/min., regulado a una presión de 344 hpa (5 psi), posteriormente se presiona la tecla SPAN para que el analizador ajuste a el valor del gas estándar seleccionado. Se presiona nuevamente la tecla SPAN y se espera a que el equipo se calibre con las condiciones establecidas.

Con el equipo calibrado, se puede trabajar 8 horas continuas antes de requerir nuevamente calibración. Se cierra el tanque de gas de calibración de (NO) y se conecta un tubo de teflón succionando el gas muestra hacia el equipo detector con un flujo de 1220 ml/min. y una presión de 344 hpa (5 psi).

Se presiona la tecla HOME y la tecla DISPLAY, para regresar al modo de inicio, donde aparecerá la gráfica de barra indicando la concentración real de (NO) de los gases de combustión analizados.

2.4.2. Analizador LANCOS 6500.

Los óxidos de nitrógeno (NO) también se analizaron con un equipo basado en celdas electroquímicas, éste analizador es el Lancom 6500. Éste analizador es portable, de monitoreo continuo de gases de combustión, adaptable a medición directa en calderas y hornos. Los gases que se pueden analizar son los siguientes:

O₂, CO (ALTO), CO (BAJO), NO, NO₂, SO₂

Cuenta con comunicación serial a un adquirente de datos que envía la información a una computadora personal. Al encender el instrumento se autocalibra con los parámetros de gases estándares utilizados previamente, esta calibración se puede verificar utilizando de nuevo gases de calibración. Una vez calibrado el instrumento, se conecta la muestra de gases de combustión con ayuda de una bomba de succión que se encuentra dentro del equipo. Esta pasa por 3 filtros para proteger la vida de los sensores, estos filtros tienen la función de proteger el sistema de partículas grandes, removiendo el 99.9% de las partículas mayores a 0.9 micras.

Este equipo fue certificado y calibrado con lo que se aseguró una medición confiable de la emisión de los gases de combustión.

Especificaciones técnicas

Tipos de combustibles que pueden analizarse con este equipo:

GAS OIL, ACEITE COMBUSTIBLE LIGERO, ACEITE COMBUSTIBLE PESADO (COMBUSTOLEO),
PROPANO, GAS NATURAL, CARBON, COQUE, OTROS GASES.

Las características técnicas del analizador de gases se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla No. 2.2. Características técnicas del analizador de gases Lancom 6500

MEDICIÓN	INSTRUMENTO
O ₂ , CO (BAJO), CO (ALTO), SO ₂ , NO, NO ₂	CELDAS ELECTROQUÍMICAS
TEMP. DE FLUJO DE GAS	TERMOPAR TIPO K
TEMPERATURA AMBIENTE	SENSOR DE ESTADO SÓLIDO
ARRASTRE	SENSOR DE PRESIÓN
MEDICIÓN	RANGOS
TEMP. MÁXIMA DE PRUEBA CONTINUO	600 °C/112 °F
TEMP. MÁXIMA DE PRUEBA INTERMITENTE	1000 °C/1832 °F
ENERGÍA	110/240v ± 10%, 50/60Hz, 21 WATTS
PORCENTAJE DE ERROR	O ₂ , MEJOR QUE EL 1% EN VOL. OTROS GASES MEJOR QUE EL 4%
TEMPERATURA AMBIENTE	-5 A 50 °C/23 A 122 °F

2.5. Mezclador estático.

La preparación de la emulsión inicia con la adición de agua al combustóleo. El combustóleo es la fase continua y el agua es la fase dispersa.

Las emulsiones agua en combustóleo utilizadas en esta experimentación se prepararon en línea con un mezclador estático. Las emulsiones se obtienen a través del mezclado continuo del agua y el combustóleo.

Donde las diferencias de concentración, temperatura y velocidad se igualan a través de la longitud del mezclador estático.

Los mezcladores estáticos se utilizan no solamente para mezclados sencillos, si no también, donde el calor y la transferencia de masa o reacciones químicas estén envueltos. Ambos procesos requieren mezclados puros, buena transferencia de calor, tiempos de permanencia uniformes y donde dos o mas fases estén envueltos con dispersión íntima y en contacto. Este mezclador consta de varios elementos de mezclado colocados dentro de un tubo con bridas a los extremos, como se muestra en la Figura 2.5.

Un mezclador estático está formado por componentes de diversas formas. Lo que permite homogeneizar el flujo que pase a través del mezclador. En éste estudio el mezclador estático utilizado en esta pruebas fue pequeño y de implementación sencilla, su colocación en línea se ajustó al diámetro de la tubería y se colocó con ayuda de bridas, no tuvo partes movibles. La necesidad de otros elementos para su funcionamiento son abatidos, resultando en costos bajos, con mínimo mantenimiento y sin problemas de sellado.

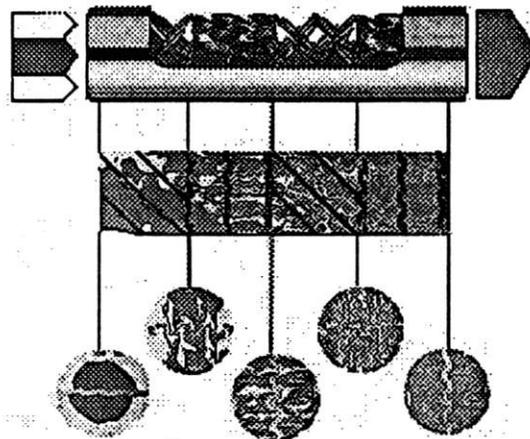


Figura 2.5. Principio de operación de un mezclador estático

Los instrumentos de medición y el equipo experimental están dentro de las normas y procedimientos establecidos para realizar trabajos experimentales, por lo que se puede iniciar con las experimentaciones programadas para evaluar el efecto de las emulsiones en la reducción de los (NOx).

capítulo 3

Experimentación.

3.1. Puesta en marcha de la cámara de combustión.

Las pruebas experimentales para evaluar la combustión de las emulsiones agua en combustóleo, se desarrollaron en el horno piloto del I.I.E. (Figura 3.1). Este horno cuenta con instrumentos de medición del flujo de aire y combustible muy precisos, lo que permite realizar pruebas de manera estable y repetibles.

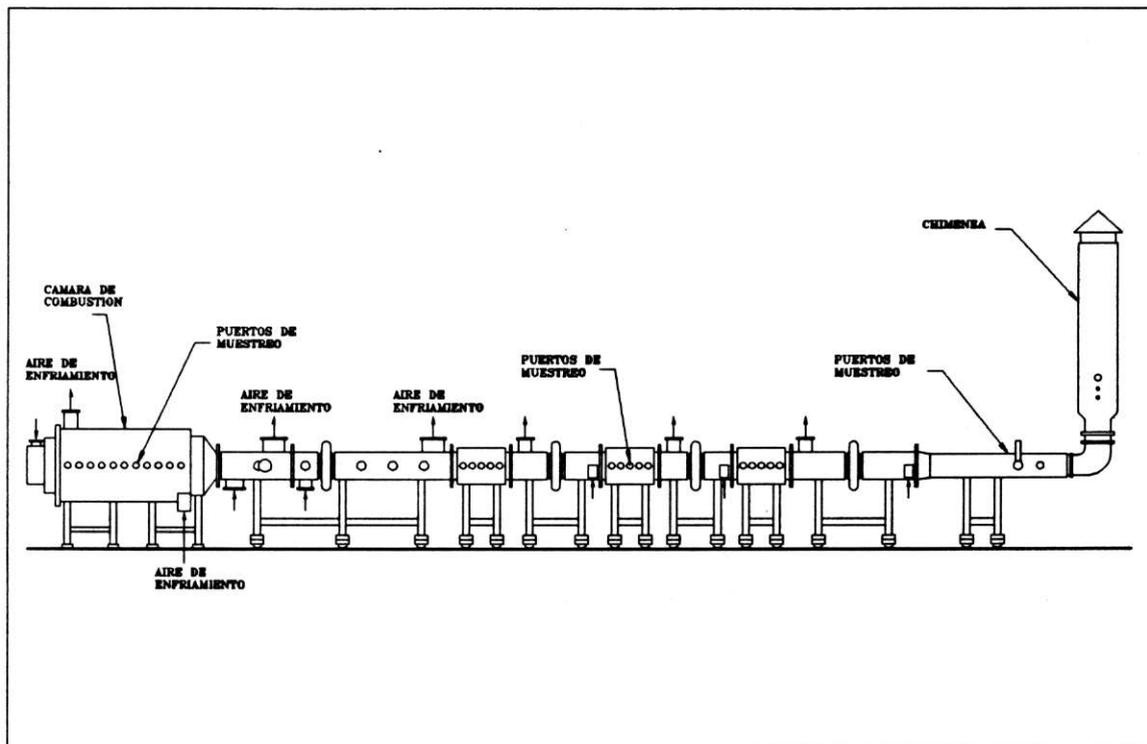


Figura 3.1. Cámara de combustión y enfriadores de los gases de combustión.

La cámara de combustión inicia su operación con el calentamiento del horno. Se encendió un piloto con gas LP con el que se encendió el combustible ligero (diesel), siendo ésta la primera etapa de calentamiento. Para el calentamiento de la cámara de combustión se utilizaron cinco atomizadores de diesel de diferente capacidad para aumentar gradualmente la temperatura hasta alcanzar aproximadamente 800°C.

En este período se inició también el calentamiento de combustóleo, a través de la recirculación al tanque de día, alcanzando una temperatura de 90 a 120°C en el combustible.

Aproximadamente a los 800°C de temperatura de la cámara de combustión, se cambió el atomizador de diesel por un atomizador de combustóleo incrementando paulatinamente el flujo de combustible hasta alcanzar en la cámara una temperatura de 1300 °C aproximadamente.

El flujo volumétrico del aire de combustión se midió en forma continua con una placa de orificio (precisión \pm 1%), instalada en el ducto de suministro y un micromanómetro diferencial electrónico cuya señal de salida se registró continuamente con un sistema adquirente de datos. La placa de orificio se calibró con un anemómetro de hilo caliente, marca Kurs, modelo 1440 m-5.

El combustible se inyectó en el horno de la cámara de combustión con un atomizador de mezclado interno, marca Delavan 30615-2. Se utilizó aire comprimido como medio auxiliar para la atomización del combustible. El aire de atomización se midió con un rotámetro (precisión 2%), el cual se calibró con una tobera sónica. La presión del combustible se mantuvo entre 2.5 y 3.4 kg/cm² durante la prueba.

3.2. Acondicionamiento de la muestra de gases de combustión.

La muestra de gases de combustión se acondicionó antes de enviarse a los analizadores. Esto consistió en condensar la humedad de los gases de combustión, utilizando un sistema de refrigeración, además de eliminar las partículas (<2 micras) con filtros de lana mineral.

Para suministrar los gases de combustión a los instrumentos analizadores fue necesario preparar estos, a condiciones que garantizaran la operación segura y confiable de los analizadores.

Una vez cumplidas las condiciones de la muestra, como se observa en la Tabla 3.1. Se procedió a iniciar las pruebas experimentales. El flujo de gases se controló con un rotámetro colocado antes de la entrada del instrumento analizador de (NO_x), este se calibró previamente para asegurar una medición confiable.

Tabla No. 3.1. Condiciones de la muestra de gases producto de la combustión.

PARÁMETRO	CONDICIÓN
TEMPERATURA	0°C A 55°C
FLUJO	900 A 2200 ml/min.
PRESIÓN	344 hPa (5 psi)
FILTRO DE PARTÍCULAS	< 2 micras
PUNTO DE CONDENSACIÓN	5.5°C abajo de la temperatura ambiente.
MATERIAL EN CONTACTO	Tubo de teflón

3.3. Preparación de los instrumentos de medición.

El instrumento de luminiscencia química cuenta con un programa que permite seleccionar el rango de operación, para este estudio se utilizó la escala de 0-1050 ppm, con la que se analizó la concentración de (NO) en los gases de combustión. Una vez realizado, se calibra el instrumento con el gas cero (nitrógeno) y con el gas de calibración de (NO). El instrumento tiene una exactitud de ± 0.5 ppm. A continuación se adicionó la muestra de gases de combustión al instrumento analizador, con las condiciones que se indican en la Tabla 3.1.

Al ozonador del equipo analizador de luminiscencia química se le adicionó aire con un flujo de 1 l/min. máximo, a una presión de entrada entre 689 y 1034 hpa (10 a 15 psi), manteniendo una presión constante de ± 34 hpa (± 0.5 psi). Una vez establecidos estos parámetros, se obtuvo la lectura de la emisión de (NO_x) de los gases producto de la combustión de combustóleo en línea base y con el uso de emulsiones.

El instrumento Lancom 6500 tuvo una exactitud de $\pm 1\%$ del valor medido para el oxígeno y de $\pm 4\%$ para los demás gases. El análisis de las concentraciones de (O_2) y (CO) se realizó de manera continua.

Se registraron alrededor 1200 lecturas con un sistema adquisitor de datos, para cada uno de los productos de combustión por corrida.

También se midió el flujo de calor total incidente en la pared del horno, con una sonda portátil Land/Cerl, (precisión 5%), este instrumento se utiliza para medir el flujo de calor total; conducción + convección + radiación. En los procesos de combustión la transferencia de calor por conducción es despreciable, en comparación de con las de convección y radiación. El tiempo de respuesta de este instrumento es de 30 seg. El rango de medición de flujos de calor que comprende es de 200 a 600 KW/m².

El principio de funcionamiento de este dispositivo se basa en la medición del gradiente de temperatura de un material de conductividad térmica conocida, el cual se encuentra montado en el extremo de una sonda refrigerada, ya que cuenta con un sistema de aletas para disipar el calor con el aire del medio ambiente. La superficie del bloque cilíndrico que esta en contacto con el ambiente a analizar, es corrugado y de color negro para así lograr un elevado coeficiente de absorción, que en la superficie del bloque del sensor es de 0.9.

3.4. Preparación de la emulsión agua en combustóleo

Las emulsiones agua en combustóleo se prepararon en línea, con un mezclador estático. El flujo de combustóleo fue aproximadamente de 32 kg/h en cada corrida, mas la adición de agua necesaria para preparar la emulsión de acuerdo a la prueba a realizar (5, 10, 20, 25 y 30% de agua).

El agua se adicionó al combustible pasando a través del mezclador estático, su flujo se varió dependiendo las pruebas experimentales que se realizaron (5, 10, 20, 25, 30% de contenido de agua). El agua se obtuvo de la línea de servicios del Laboratorio de Combustión, se suministró con ayuda de una bomba centrífuga controlando su flujo con un rotámetro con precisión de 2%, previamente calibrado y el flujo se ajustó para los diferentes porcentajes de agua necesarios en la preparación de las emulsiones. La presión del agua se reguló con una válvula de recirculación colocada en la descarga de la bomba.

La temperatura del combustible se controló con calentadores de resistencia eléctrica ajustados a la temperatura de experimentación. El combustóleo tuvo una temperatura entre 90 y 120 °C y la del agua adicionada fue de 60 °C, con lo que se mantuvo la misma viscosidad para las emulsiones y el combustóleo.

La viscosidad es uno de los parámetros importantes a cuidar, ya que al mantener la misma viscosidad en las emulsiones se asegura que el efecto que se está analizando es la adición del agua al combustóleo y no por factores asociados a la viscosidad.

La viscosidad del combustóleo con 14% de asfaltenos a 90 °C fue de 110 cSt, para mantener este mismo valor en las emulsiones fue necesario incrementar 5 °C por cada 5% de agua adicionada al combustóleo, por eso la temperatura de la emulsión con 30% de agua fue de 120 °C. En la Tabla 3.2 se muestran las diferentes temperaturas con las que se mantuvo una viscosidad de 110 cSt.

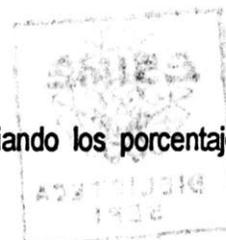
Tabla 3.2 Temperatura del combustóleo y emulsiones para mantener una viscosidad de 110 cSt

% AGUA EN EMULSIÓN	0	5	10	20	25	30
TEMPERATURA °C	90	95	100	110	115	120

Para medir y controlar el flujo de combustible se contó con un sistema automático que consistió de un medidor de flujo másico tipo "coriolis", marca Fischer and Porter, un controlador (DPR 900) y una válvula automática. El medidor másico se calibró en Alemania y su precisión fue de $\pm 0.5\%$ del valor promedio medido. El consumo de combustóleo se registró con un sistema adquirente de datos acoplado a una computadora personal, simultáneamente se midió el consumo de combustible con una báscula electrónica previamente calibrada y certificada, sobre la cual se encuentra el tanque de día de donde se envía el combustible al quemador.

3.5. Pruebas experimentales en línea base

Se realizaron pruebas experimentales con combustóleo solo (línea base), variando los porcentajes de oxígeno en cada experimento (0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2%).



Los parámetros operativos utilizados en las pruebas de línea base (sin adición de agua), como son las variables de entrada al horno, flujo de combustóleo y aire de combustión, se muestra en la Tabla 4.1.

3.6 Pruebas de emulsiones con 5, 10, 20, 25 y 30% de agua.

Como se mencionó anteriormente la emulsión se preparó en línea con la adición de agua al combustóleo a través de un mezclador estático. Se mantuvo constante el flujo de combustóleo a 32 kg/h, variando la cantidad de agua utilizada para la emulsión en cada prueba experimental. En las pruebas se varió el porcentaje de oxígeno para cada emulsión en los mismos límites que la línea base, para la emulsión con 5% de agua se realizó además una prueba con 1.6% de oxígeno. En la Tabla 4.1, se muestran los parámetros operativos de las pruebas realizadas con las emulsiones y la línea base. Las emulsiones que se utilizaron para las pruebas experimentales fueron con 5, 10, 20, 25 y 30% de contenido de agua. En la Tabla 3.3 se muestran las pruebas que se realizaron.

Tabla 3.3 Pruebas experimentales realizadas

	% O ₂					
LÍNEA BASE	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	
EMULSIÓN 5% AGUA	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5
EMULSIÓN 10% AGUA	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	
EMULSIÓN 20% AGUA.	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	
EMULSIÓN 25% AGUA	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	
EMULSIÓN 30% AGUA	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	

Estas pruebas se realizaron de manera estable y bajo las mismas condiciones de operación, lo que permitió que los resultados obtenidos sean confiables.

capítulo 4

Análisis de resultados.

4.1. Repetibilidad de las pruebas realizadas.

En las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan los parámetros operativos de las pruebas realizadas de línea base y emulsiones, con 0.4% y 1.2% de exceso de oxígeno respectivamente. La media aritmética del flujo de aire de combustión a bajo exceso de aire \cong 4.3%, es de 460 kg/h, con una desviación estándar de 1; y para el caso siguiente con alto exceso de aire \cong 10.5%, es de 487 kg/h con una desviación estándar de 1.

En el caso del combustóleo los valores son 31.4 kg/h y 31.6 kg/h con una desviación estándar de 0.16. El flujo másico del combustóleo tuvo una variación de aproximadamente 160 gramos para cada prueba experimental. Lo anterior muestra la buena repetibilidad del experimento.

El análisis realizado en los parámetros operativos de "entrada" en las pruebas en línea base y con emulsiones, demuestran que las pruebas fueron repetitivas, dentro de las precisiones de los instrumentos utilizados en las mediciones. Es importante señalar que los instrumentos utilizados en la cámara de combustión permiten obtener condiciones mas controladas que en una caldera, por lo que la emisión de (NOx) se cuantificó de manera más precisa.

4.2. Concentración de (NOx) en línea base y emulsiones.

En la Tabla 4.3 se presenta el resumen de los resultados de las emisiones obtenidas en las pruebas de línea base y con las emulsiones.

Los datos de la concentración de oxígeno para cada prueba son, la media aritmética de alrededor de 1200 mediciones. La concentración de óxidos de nitrógeno es el resultado de un muestreo puntual cada 10 segundos, siendo la media aritmética de alrededor de 360 mediciones.

En las Gráficas 4.1 a 4.5 se puede observar el comportamiento de las emisiones de óxidos de nitrógeno al quemar las emulsiones agua en combustóleo y combustóleo solo.

En la gráfica 4.1 se puede observar la tendencia de los (NOx) emitidos en línea base, la cual se incrementa conforme se aumenta el oxígeno. La emisión de los (NOx) con la emulsión de 5% de agua mostró una menor emisión de los (NOx), con la misma tendencia a incrementarse con el aumento del oxígeno. En la Tabla 4.3. se presentan los valores reales obtenidos durante la experimentación con la línea base y las emulsiones, las cuales muestran una tendencia en la emisión de los (NOx) a disminuir conforme se le adiciona agua a las emulsiones

4.3. Características del aceite combustible pesado (Combustóleo)

Las características del combustóleo utilizado en las pruebas experimentales se presentan en la Tabla 4.4. Al comparar el contenido de ceniza, carbón y azufre, con los resultados obtenidos en la Tabla 1.3, se concluye que el combustóleo utilizado en las pruebas experimentales fue similar al que se utiliza en calderas de Comisión Federal de Electricidad y PEMEX. En la Tabla 4.5 se presenta un análisis del contenido de elementos químicos en el combustóleo.

4.4. Características del agua.

El agua utilizada en las emulsiones se suministró de la línea de servicios de la cámara de combustión, su análisis químico se presenta en la Tabla 4.6. El análisis del agua se realizó para garantizar que no produjera ningún daño en las partes internas de la cámara de combustión. Este análisis confirmó que el agua no tuvo ningún elemento que afectara a este equipo experimental.

4.5 Flujo de calor incidente total.

En las Gráficas 4.6., 4.7. y 4.8 se muestran los flujos de calor incidente en la pared del horno, obtenidos al quemar combustóleo y emulsiones, al comparar los flujos térmicos obtenidos en flama, medidos en las diferentes mirillas de observación de la cámara de combustión, se notó que mientras más lejos de la zona intensa de flama, es decir, a mayor distancia del quemador, disminuyó el flujo de calor gradualmente.

El flujo de calor incidente total que se midió en la pared de la cámara de combustión, está en función de la temperatura de la flama ya que su principio de operación permite medir la transferencia de calor por radiación y convección principalmente, por lo que se infiere que las variaciones en la lectura del flujo de calor están relacionadas con la temperatura de la flama.

4.6. Microestructura de emulsiones.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las microestructuras de las emulsiones de 5 y 30% de agua, éstas son representativas de las emulsiones utilizadas durante la experimentación, donde se puede observar como fue la dispersión del agua dentro del combustóleo.

El fondo gris es el combustóleo y los puntos oscuros son gotas finas de agua ($<10 \mu\text{m}$). Los puntos blancos representan conglomeraciones de gotas de agua, formando gotas de éstas mayores a $20 \mu\text{m}$.

Tabla No. 4.1. Parámetros operativos de la cámara de combustión para 0.4% de exceso de O₂.

PARÁMETRO	UNIDADES	L. BASE	5% H ₂ O	10%H ₂ O	20%H ₂ O	25%H ₂ O	30%H ₂ O
CONSUMO DE COMBUSTÓLEO O EMULSIÓN	kg./h	31.70	33.3	34.9	38.1	39.7	41.3
FLUJO DE AIRE DE COMBUSTIÓN	kg./h	460	460	461	461	460	461
FLUJO DE AIRE DE ATOMIZACIÓN	kg./h	2.08	2.18	2.29	2.49	2.60	2.70
PRESIÓN DEL COMBUSTIBLE A LA ENTRADA DEL MEZCLADOR	kg/cm ²	2.5	2.5	3.0	3.6	3.9	3.2
TEMPERATURA DEL AIRE DE COMBUSTION	°C	33.8	34.3	36.8	38.1	34.4	34.2
TEMPERATURA DEL HORNO	°C	1334	1329	1325	1313	1307	1307
TEMPERATURA DEL COMBUSTIBLE A LA ENTRADA DEL QUEMADOR	°C	90	94	98	109	113	118
CONDICIONES AMBIENTALES							
TEMPERATURA DE BULBO SECO	°C	26.0	24.0	26.0	30.0	25.5	26.0
TEMPERATURA DE BULBO HUMEDO	°C	18.5	17.5	19.0	20.5	19.0	19.0
PRESIÓN BAROMÉTRICA	mmHg	655.4	655.5	658.5	652.4	654.3	657.2

Tabla No. 4.2. Parámetros operativos de la cámara de combustión para 1.2 % de exceso de O₂.

PARAMETRO	UNIDADES	L. BASE	5% H ₂ O	10%H ₂ O	20%H ₂ O	25%H ₂ O	30%H ₂ O
CONSUMO DE COMBUSTÓLEO O EMULSIÓN	kg./h	31.70	33.3	34.9	38.1	39.7	41.3
FLUJO DE AIRE DE COMBUSTIÓN	kg./h	487	487	487	487	488	487
FLUJO DE AIRE DE ATOMIZACIÓN	kg./h	2.08	2.18	2.28	2.49	2.60	2.70
PRESIÓN DEL COMBUSTIBLE A LA ENTRADA DEL MEZCLADOR	kg/cm ²	2.7	2.5	3.2	3.7	3.9	3.2
TEMPERATURA DEL AIRE DE COMBUSTION	°C	37.0	33.6	34.4	34.4	34.4	35.8
TEMPERATURA DEL HORNO	°C	1335	1328	1320	1309	1303	1300
TEMPERATURA DEL COMBUSTIBLE A LA ENTRADA DEL QUEMADOR	°C	92	94	96	108	115	117
CONDICIONES AMBIENTALES							
TEMPERATURA DE BULBO SECO	°C	28.0	25.0	25.0	25.5	24.0	27.0
TEMPERATURA DE BULBO HUMEDO	°C	18.0	19.0	18.0	19.5	18.0	19.0
PRESIÓN BAROMÉTRICA	mmHg	654.8	655.9	654.7	654.1	654.8	656.6

Tabla 4.3. Concentración de las emisión de (NOx) en ppm.

	LÍNEA BASE	EMULSIÓN 5% AGUA	EMULSIÓN 10% AGUA	EMULSIÓN 20% AGUA	EMULSIÓN 25% AGUA	EMULSIÓN 30% AGUA
OXÍGENO (%)						
0.4	193.0 ppm	173.4 ppm	168.0 ppm	155.0 ppm	161.0 ppm	216.0 ppm
0.6	194.0 ppm	173.5 ppm	170.0 ppm	162.0 ppm	162.0 ppm	
0.8	204.5 ppm	171.7 ppm	166.0 ppm	171.3 ppm	161.0 ppm	235.0 ppm
1.0	200.0 ppm	177.6 ppm	167.5 ppm	173.4 ppm	164.0 ppm	
1.2	203.7 ppm	179.0 ppm	197.5 ppm	176.7 ppm	180.4 ppm	246.0 ppm
1.5		184.0 ppm				

Tabla No. 4.4. Análisis del combustóleo.

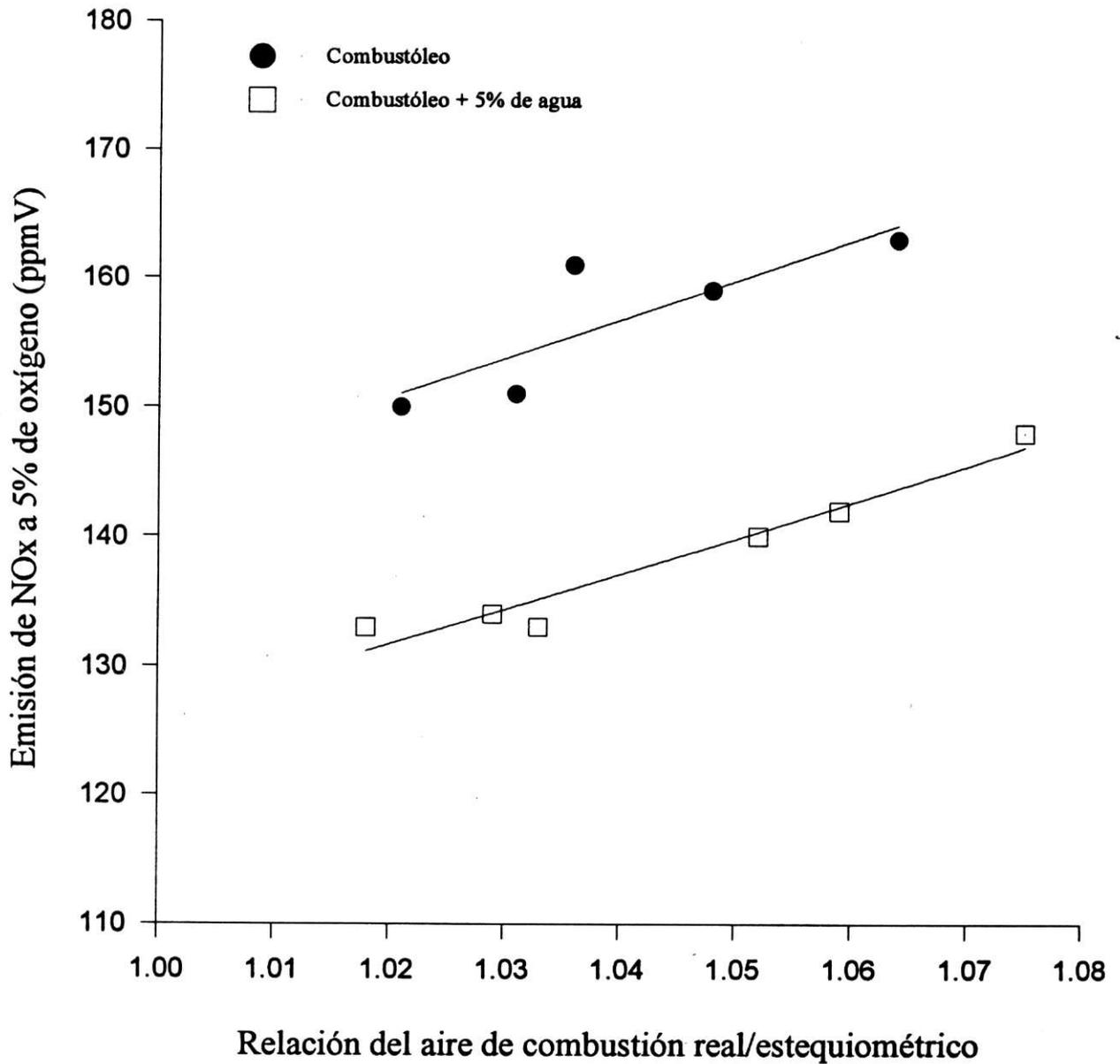
DETERMINACIÓN	RESULTADO	NORMA ASTM	PRECISIÓN
AZUFRE (POR BOMBA)% EN PESO	2.63	D129-95	± 0.18
PESO ESPECÍFICO 60/60 °F	0.9800	D1298-90	± 0.0006
INSOLUBLES EN n-C5 % EN PESO	14.01	===	===
INSOLUBLES EN n-C7 % EN PESO	10.36	D3279-90	± 0.05
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN P.M. °C	130	D93-96	± 5 °C
PODER CALORÍFICO BRUTO cal/gr. CALOR DE COMB.	10,172	D240-92	± 31 CAL
PODER CALORÍFICO NETO cal/gr.	9,573	D240-92	± 31 CAL
CARBONO % EN PESO	85.60	D5291-92	± 0.96
HIDRÓGENO % EN PESO	11.40	D5291-92	± 0.39
NITRÓGENO % EN PESO	0.25	D5291-92	± 0.05
OXÍGENO % EN PESO	0.25	=====	CALCULADO
TENSIÓN SUPERFICIAL dinas/cm	32.7	D1331-89	=====
AGUA POR DESTILACIÓN % EN VOL.	0.15	D95-90	± 0.05
CARBON CONRADSON % EN PESO	15.6	D189-95	1.5 %
CENIZAS TOTALES % EN PESO	0.075	D482-95	± 0.003
VISCOSIDAD S.S.F 50 °C	523	D88-94	1 %
VISCOSIDAD S.S.F 82.2 °C	72	D88-94	1 %

Tabla No. 4.5. Análisis del contenido de elementos químicos en el combustible.

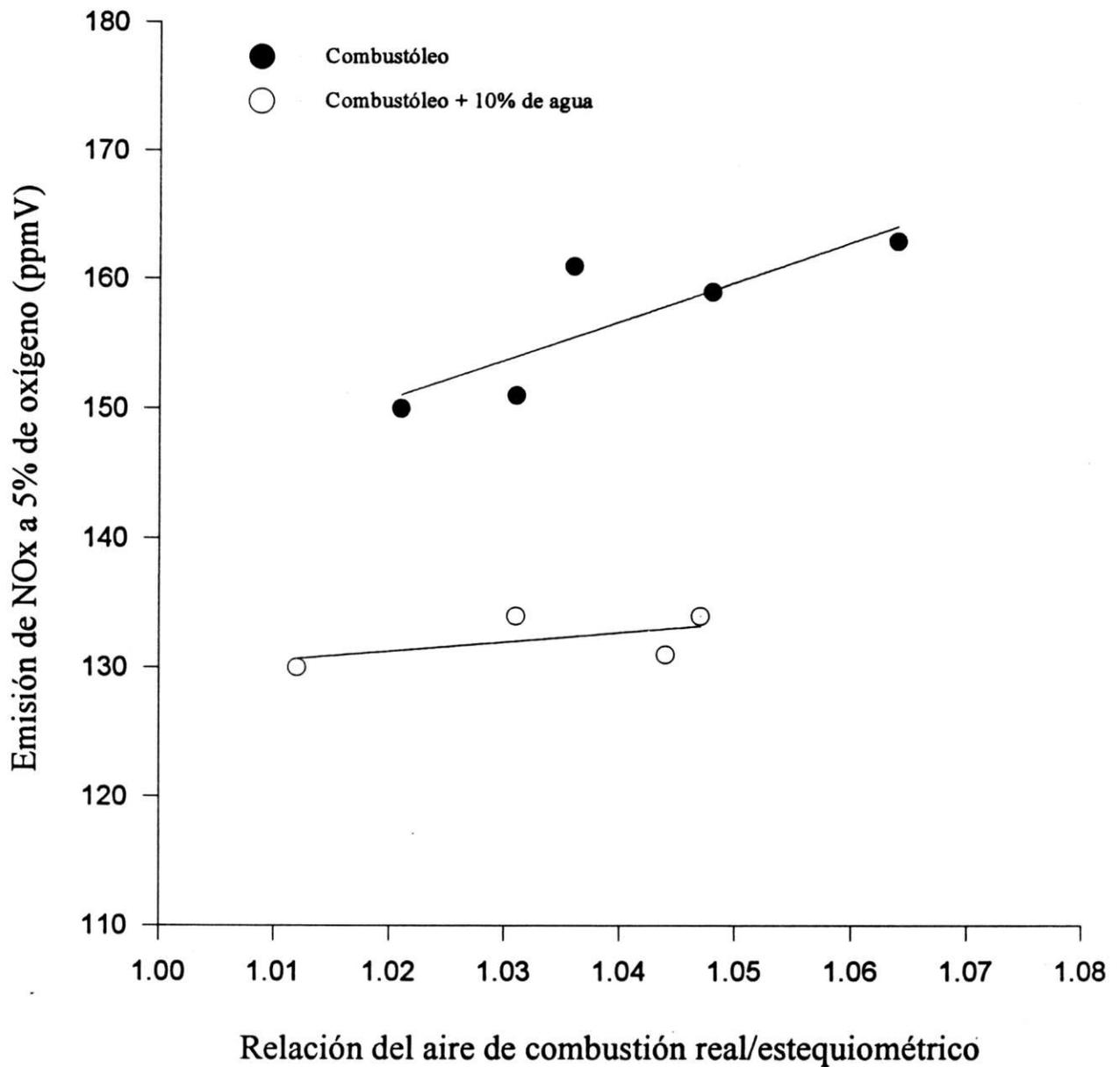
NORMA ASTM	METALES	$\mu\text{g/g}$
D1971-91 Y E1024-R-94	FIERRO	6.8 ± 0.4
"	NIQUEL	39 ± 1
"	VANADIO	300 ± 10
"	CALCIO	8.7 ± 0.9
"	POTASIO	3.8 ± 0.4
"	SODIO	28 ± 1
"	ALUMINIO	< 6.0

Tabla No 4.6. Análisis químico del agua empleada en la preparación de emulsiones

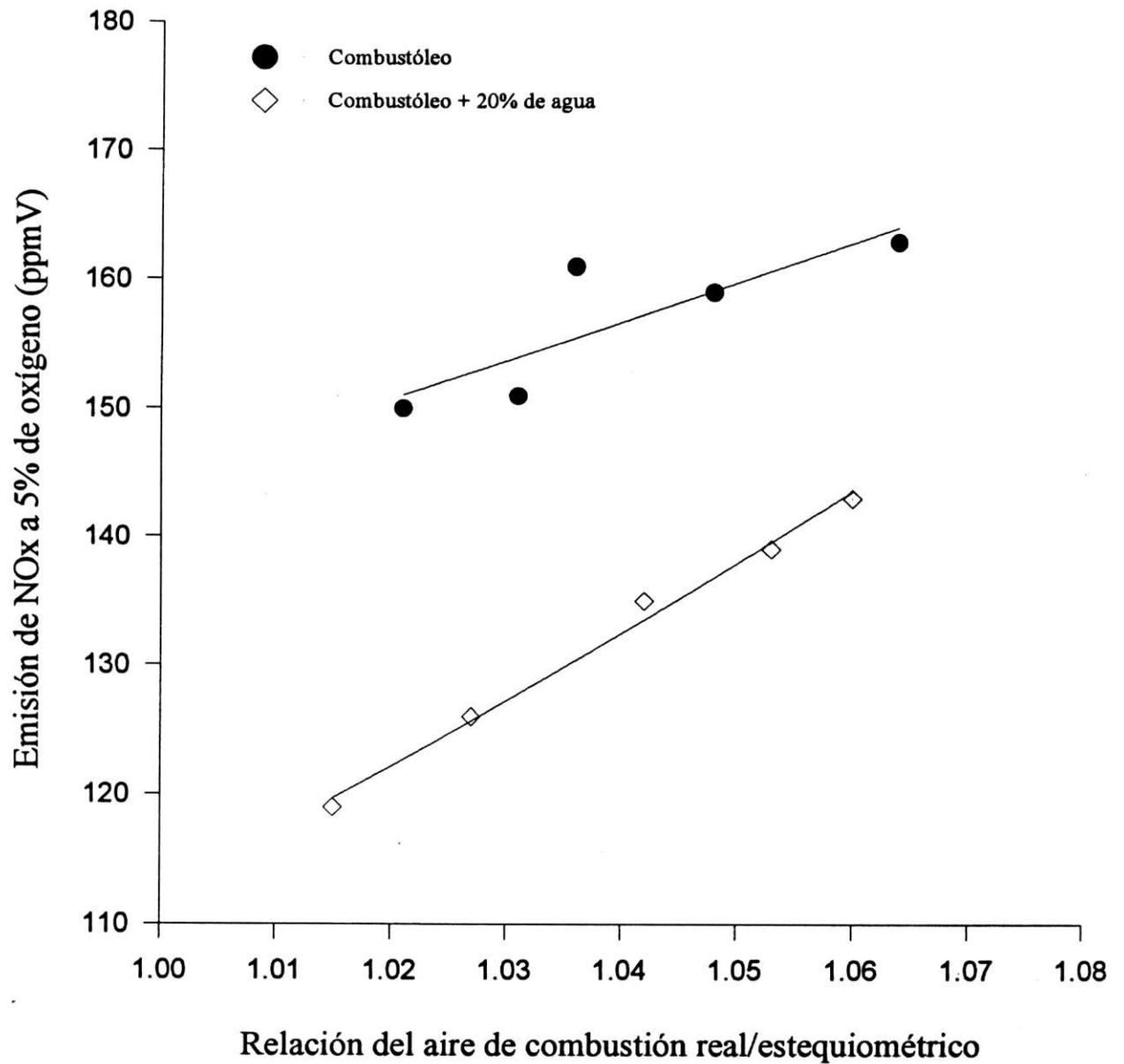
PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN	NORMA
CALCIO	$7.3 \pm 0.1 \text{ mg/l}$	ASTM D-1971-91 ASTM E-1024-R-94
MAGNESIO	$11.1 \pm 0.1 \text{ mg/l}$	"
POTASIO	$1.90 \pm 0.05 \text{ mg/l}$	"
SILICIO	$35 \pm 1 \text{ mg/l}$	"
NIQUEL	$< 0.03 \text{ mg/l}$	"
CLORUROS	$9.38 \pm 0.20 \text{ mg/l}$	ASTM D-512-94
SULFATOS	n/d	NOM-AA-74-81
pH	$8.1 \pm 0.1 \text{ mg/l}$	ASTM D-293-90



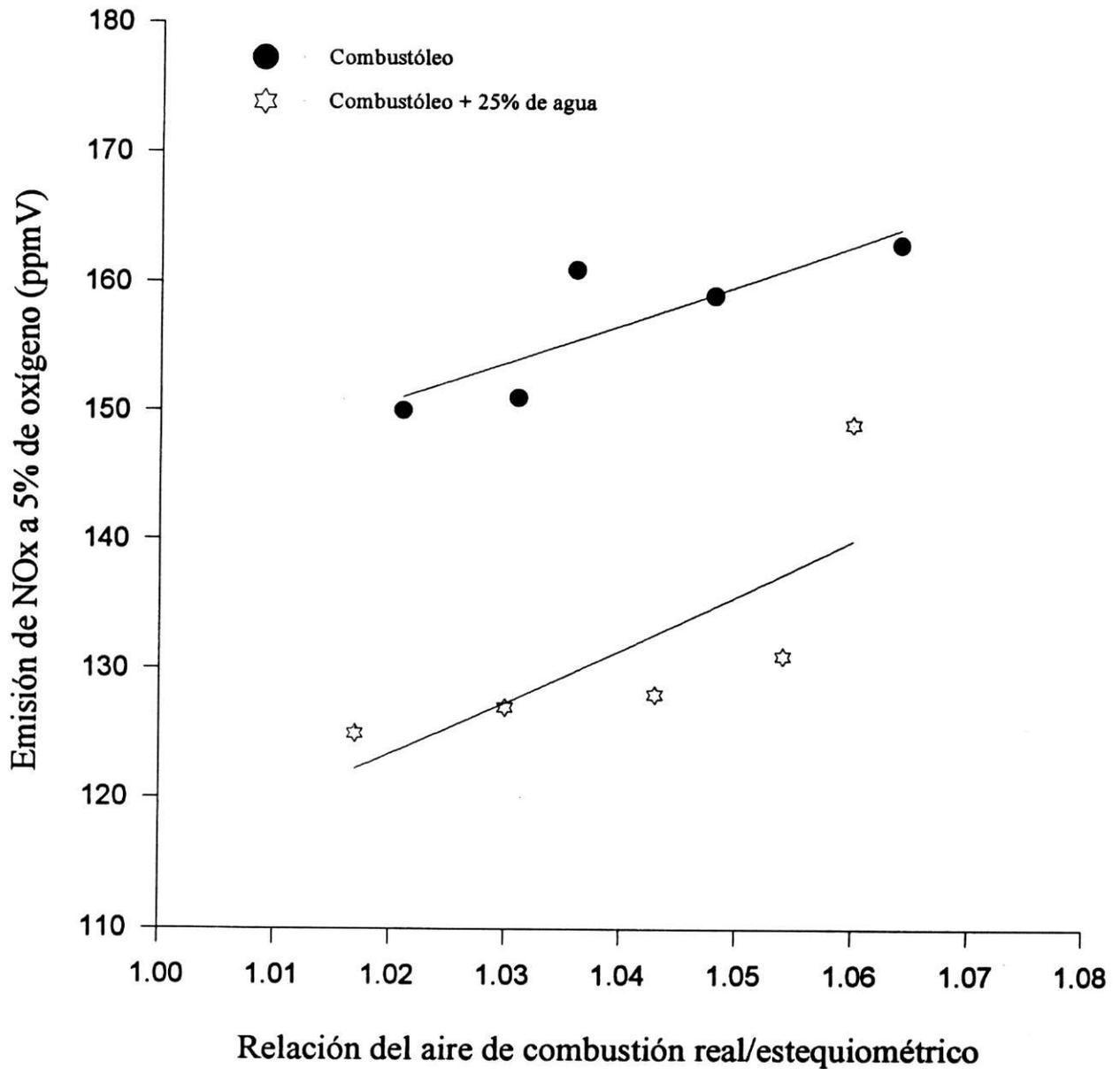
Gráfica 4.1. Emisiones de óxidos de nitrógeno para combustóleo y emulsiones con 5% de agua.



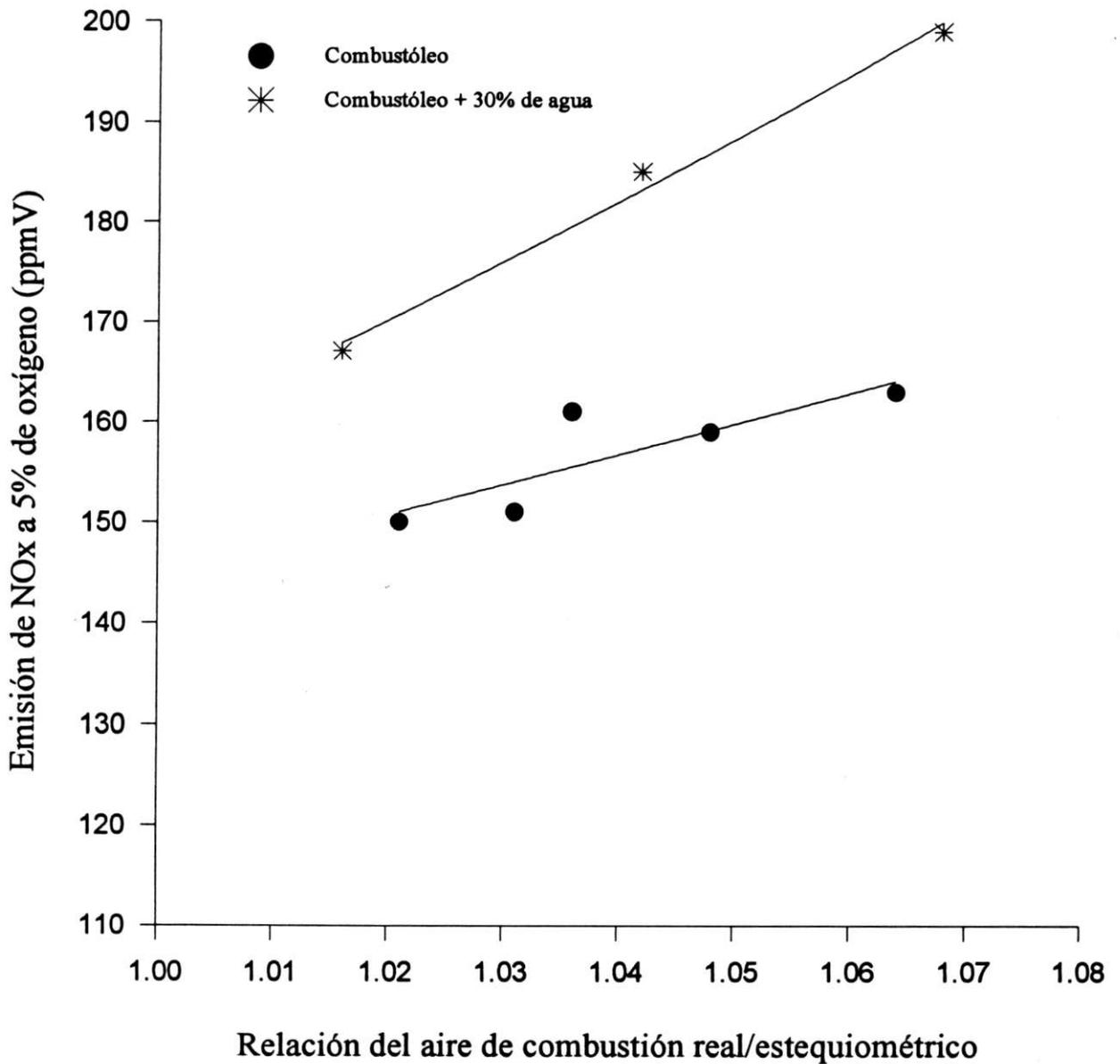
Gráfica 4.2. Emisiones de óxidos de nitrógeno para combustóleo y emulsiones con 10% de agua.



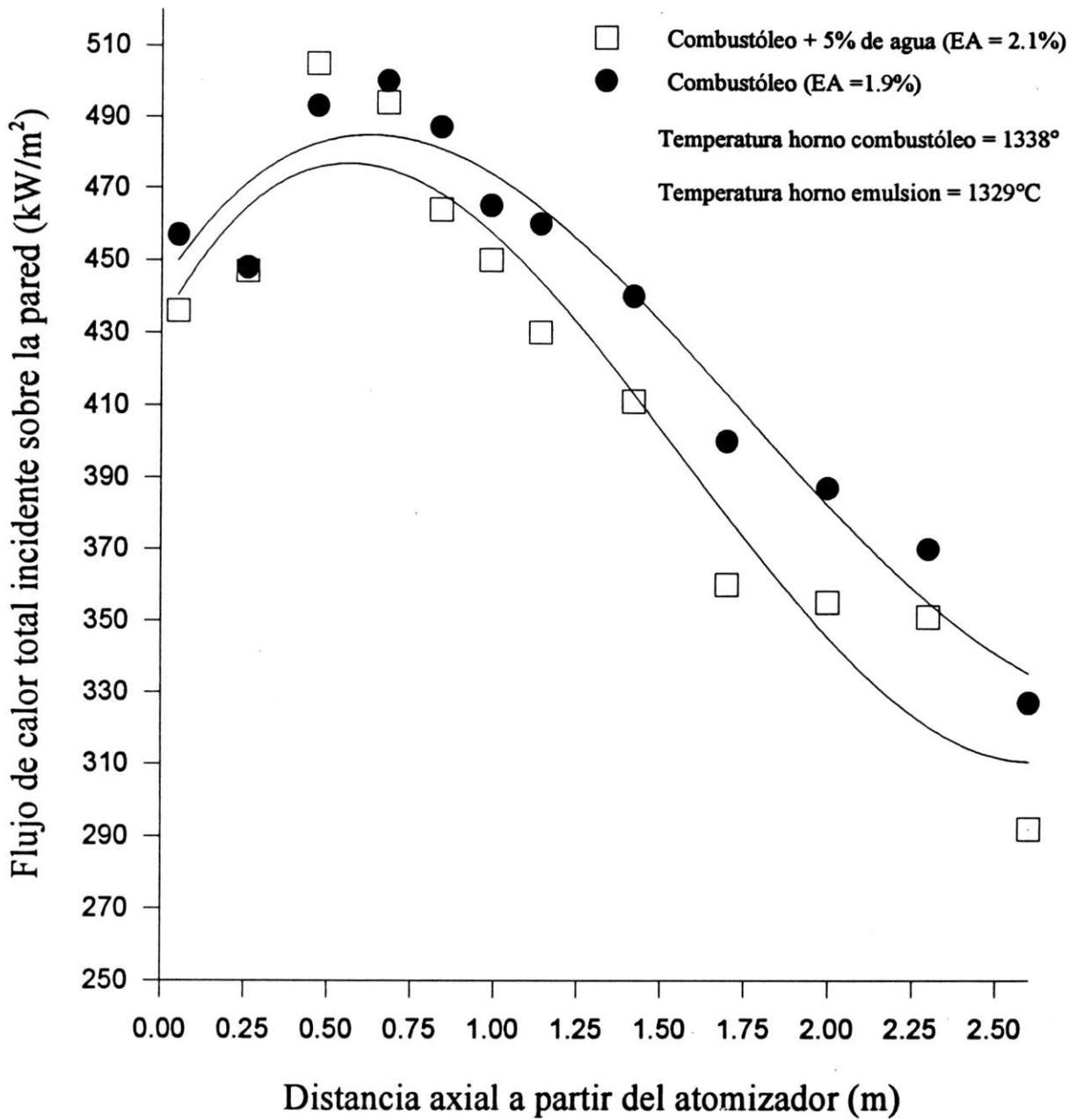
Gráfica 4.3. Emisiones de óxidos de nitrógeno para combustóleo y emulsiones con 20% de agua.



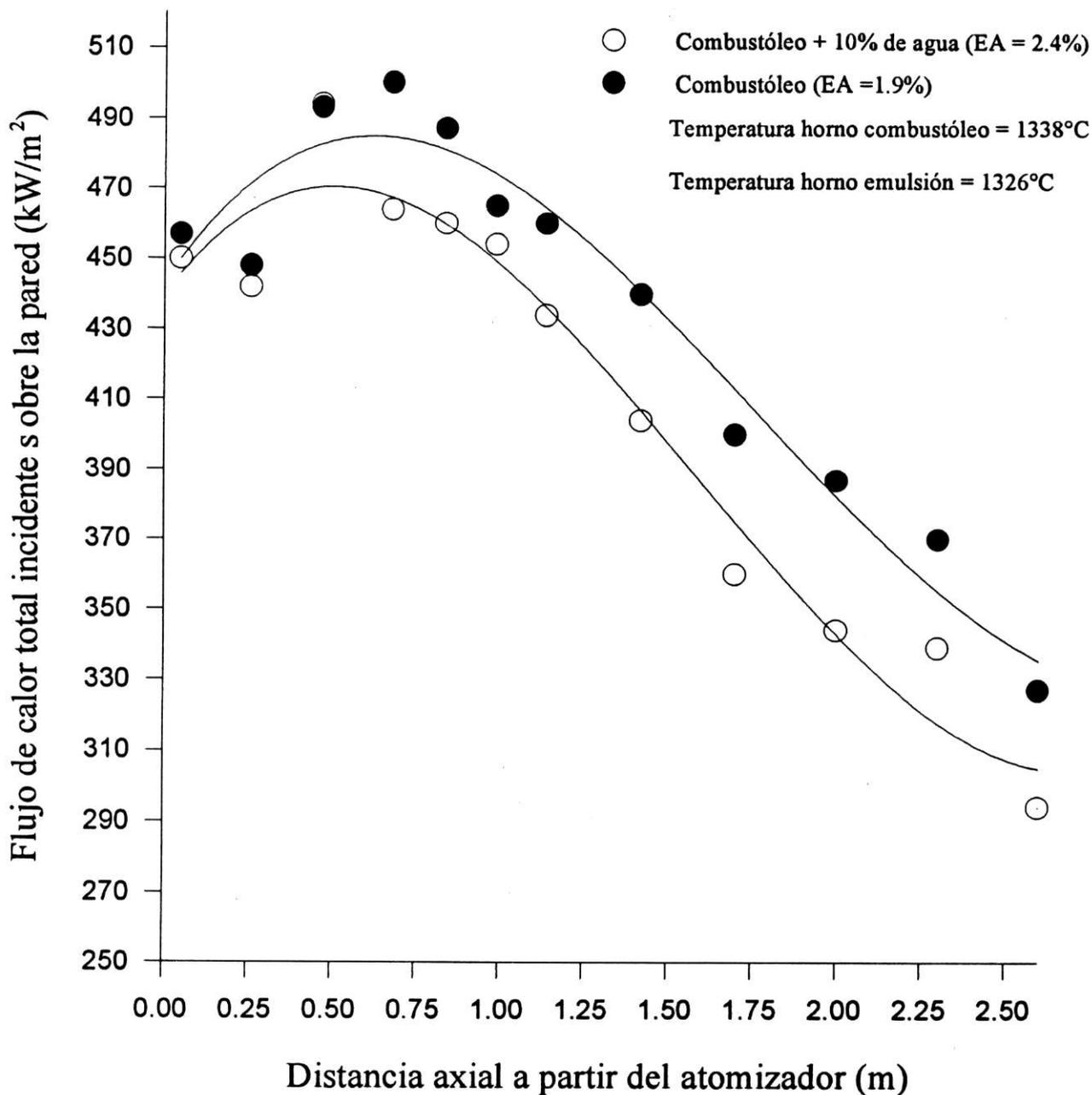
Gráfica 4.4. Emisiones de óxidos de nitrógeno para combustóleo y emulsiones con 25% de agua.



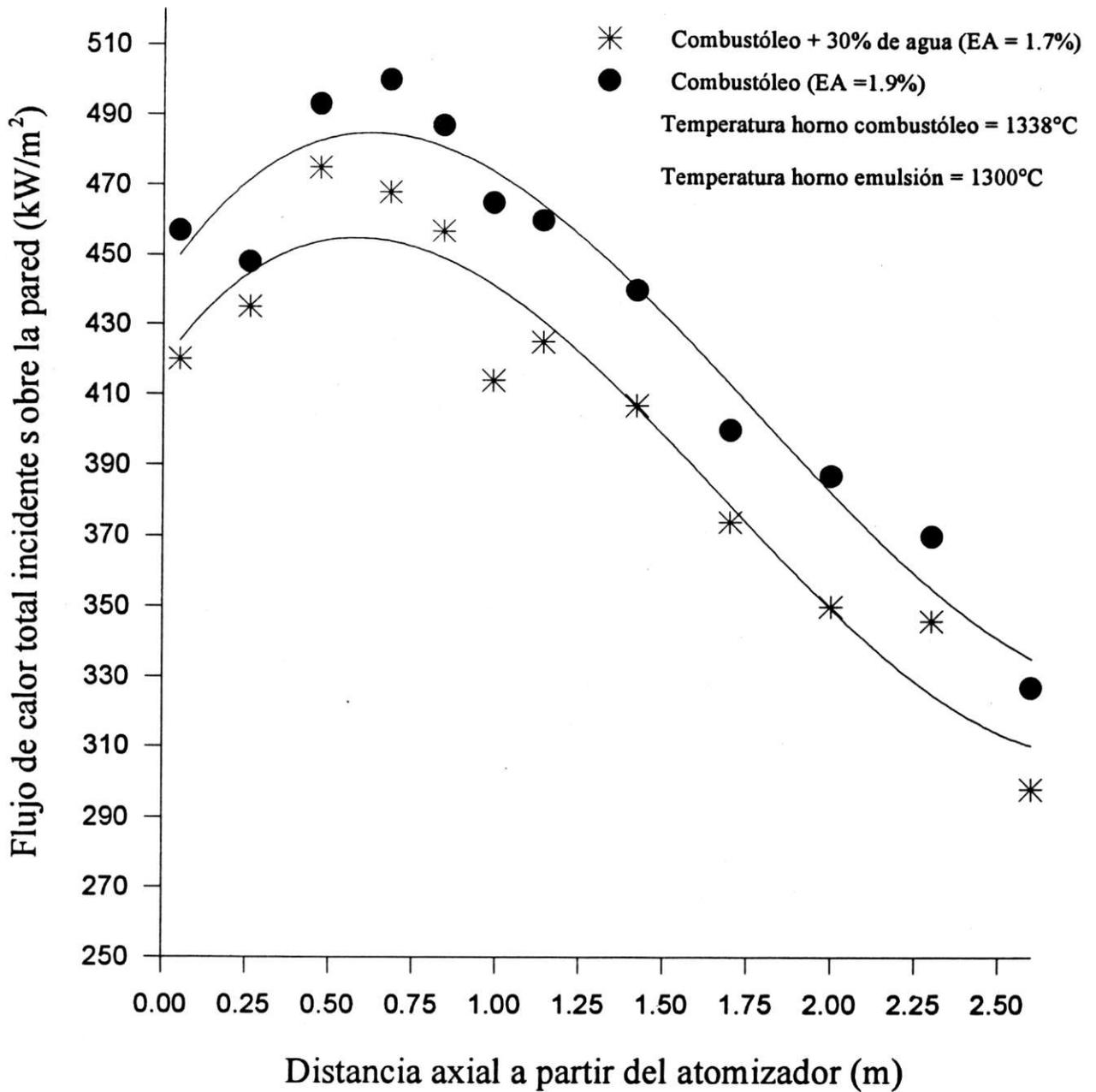
Gráfica 4.5. Emisiones de óxidos de nitrógeno para combustóleo y emulsiones con 30% de agua.



Gráfica 4.6 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsiones con 5% de agua.



Gráfica 4.7 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsiones con 10% de agua.



Gráfica 4.8 Flujos de calor incidente con el combustóleo y emulsiones con 30% de agua.



Figura 4.1. Microestructura de una emulsión con 5% de agua.



Figura 4.2. Microestructura de una emulsión con 30% de agua.

El análisis de estos resultados permitió obtener la información necesaria para determinar que el uso de emulsiones agua en combustóleo permite disminuir la emisión de los (NO_x).

capítulo 5

Discusión de resultados.

5.1. Resultado de las emisiones de (NOx) en línea base.

Se estudió el comportamiento de los óxidos de nitrógeno en la combustión de combustóleo mediante emulsiones, usando un combustóleo con un contenido de asfaltenos de 14% en peso.

En el proceso de combustión del combustóleo, la relación entre el exceso de oxígeno y la formación de (NOx) mostró una tendencia consistente. Al aumentar el exceso de oxígeno se incrementó la formación de (NOx), como se observa en la Gráfica 4.1. La temperatura promedio del horno fue de 1338 °C. Resultados similares fueron observados por Hall (1976), Kerho (1991) y Dopazo (1996), quienes indicaron que al trabajar con atmósferas ricas en oxígeno en zonas de alta temperatura se incrementa la formación de óxidos de nitrógeno. En la ecuación (XI) se observa que la formación de (NOx) está en función de la temperatura y la concentración de oxígeno, en una atmósfera de alta temperatura e incrementando el oxígeno libre se favorece la formación de los (NOx).

En la Gráfica 1.3. se muestra el comportamiento de los (NOx) en una flama difusiva, en la que conforme se aumenta el exceso de oxígeno se observa un incremento en la formación de (NOx). Hall (1976) observó que de acuerdo a la relación estequiométrica, se incrementa o disminuye la formación de (NOx), donde a mayor cantidad de oxígeno aumenta la formación de (NOx), siendo este el efecto que se notó en esta experimentación. Mientras más rápido sea el proceso de combustión y el exceso de oxígeno sea alto en una zona de alta temperatura de flama, resulta en un incremento en la formación de (NOx) térmico. De igual forma un incremento de la concentración de oxígeno en la zona de la flama indicada, provoca una mayor formación de (NOx) del combustible.

Se estima que la formación de (NO_x) del combustible se incrementa de 5 a 10 ppm por cada 1 por ciento de exceso de oxígeno quemando aceite combustible pesado [Kerho y colaboradores (1991)]. El análisis de los resultados obtenidos en la emisión de (NO_x) en las corridas de línea base en estos experimentos, comparados con los resultados obtenidos por otros investigadores son consistentes, por lo que se confirma así que los experimentos realizados son confiables.

5.2. Análisis de las emisiones de (NO_x) entre combustóleo y emulsiones.

En las Gráficas 4.1 a 4.5 se muestran los resultados de las emisiones de óxidos de nitrógeno obtenidas de la combustión de combustóleo en línea base comparado con las emisiones obtenidas de la combustión de las emulsiones agua en combustóleo.

En la Gráfica 4.1, se muestran las emisiones de (NO_x) emitidas al quemar combustóleo y las emisiones debidas a la combustión de la emulsión de 5% de agua. Se puede observar que con esta emulsión se logró una reducción en promedio de 12% de la emisión de (NO_x), con respecto al combustóleo. Esto posiblemente debido a la disminución de la temperatura de horno provocada por la adición del agua, lo que originó una disminución en la temperatura de la flama, limitando la formación de (NO_x) térmico.

La temperatura promedio en el combustóleo fue de 1338 °C, mientras que la de la emulsión con 5% de agua fue de 1329 °C. Un efecto similar encontró Dopazo (1996) en un experimento realizado en un horno experimental, donde utilizó un mezclador en línea para formar una emulsión. La emisión de los (NO_x) se redujo en 25% al disminuir la temperatura de la flama 25 °C. También Beherens (1986) quemó una emulsión de 7% de agua, preparada en línea con un mezclador estático, logró reducir entre el 10 y 15% de las emisiones de (NO_x) y concluyó que esto se logró al disminuir la temperatura de la flama.

En la Gráfica 4.2. se muestra la emisión de los (NO_x) obtenidas al quemar la emulsión con 10% de agua. Con esta emulsión se produjo una reducción del 12% de la emisión de (NO_x) con respecto a la línea base. Posiblemente esto se debió a la disminución de la temperatura de flama y efectos químicos ocurridos durante la combustión de esta emulsión, donde su tuvo una temperatura del horno de 1326 °C.

Zwillemborg (1977) quemó emulsiones en una caldera industrial, donde disminuyó la emisión de los (NO_x) térmicos al decrecer la temperatura de flama y posiblemente al efecto químico del agua adicionada al combustóleo al formar radicales (OH), reduciendo el exceso de oxígeno necesario para la formación de (NO_x). LaLena (1987) utilizó una caldera de 185 MW en la que quemó emulsiones agua en combustóleo preparada con un emulsificador rotatorio, obtuvo una emisión de (NO_x) de 178 ppm para las emulsiones y de 202 ppm en línea base, confirmando así que el uso de emulsiones disminuye la emisión de los (NO_x).

En la combustión de las emulsiones con 20 y 25% de agua, se notó una disminución promedio en la emisión de (NO_x) de 16 y 17% con respecto a la línea base como se muestra en las Gráficas 4.3. y 4.4. respectivamente. Esto también se debe posiblemente a la disminución de la temperatura del horno, provocada por la adición de agua al combustóleo, disminuyendo la formación de (NO_x) térmico, estas temperaturas disminuyeron 27 y 32 °C respectivamente con respecto a la temperatura del combustóleo. Al disminuir la temperatura promedio del horno se infiere una disminución de la temperatura de la flama y con ello disminuyó el flujo de calor incidente en la pared del horno, como se puede observar en las Gráficas 4.6 a 4.8. En éstas se muestra que al aumentar el agua en las emulsiones, el flujo de calor total incidente disminuyó.

Existen otros factores que influyen en la formación de (NO_x). La velocidad de formación de (NO_x) depende del exceso de oxígeno y de la intensidad de la mezcla aire-combustóleo en la zona de flama. La velocidad de la mezcla determina la estequiometría de la relación hidrocarburo-oxígeno y por lo tanto de la velocidad de reacción y la temperatura máxima de flama, como lo menciona Dopazo (1996), quien en su experimento analizó directamente en flamas la formación de (NO_x), indicando que en la zona de reacción donde existe mayor concentración de oxígeno es donde se forma la mayor cantidad de (NO_x).

La emulsión con 30% de agua originó un incremento en la emisión de los (NO_x) como se observa en la gráfica 4.5. Con esta emulsión se produjo la temperatura más baja en el horno y se esperaba la máxima reducción de (NO_x). Sin embargo, se obtuvo un efecto opuesto incrementándose esta emisión alrededor de 16% con respecto al combustóleo. Con este resultado se deriva que la temperatura no es el único factor importante en la formación y emisión de los (NO_x).

Otros factores que pueden influir significativamente en la formación de este contaminante son: La dispersión del agua en el combustóleo, la atomización, la velocidad y la mezcla del aire con el combustóleo, [Pershing (1973), Dryer (1976), Appleton (1973)], factores que no fueron analizados en este trabajo, por lo que se deduce que alguno de estos fenómenos influyó para modificar la formación de los (NOx) en este experimento.

Dryer (1976) indicó que la microestructura de las emulsiones puede originar resultados controversiales en el abatimiento de partículas y óxidos de nitrógeno. En la figura 4.2 se muestra la microestructura de la emulsión con 30% de agua. En ésta se puede observar que la distribución de las gotas de agua no es uniforme y además existen gotas de agua mayores a 50 micras. Esto se debió a que el mezclador estático utilizado se diseñó para un flujo de agua menor. En las emulsiones anteriores se tuvo una dispersión uniforme y gotas de agua muy finas, como se muestra en la figura 4.1.

La medición de los (NOx) se realizó en forma paralela con el equipo analizador Land de celdas electroquímicas y un analizador de luminiscencia química, mostrando ambos una tendencia similar al incrementarse las emisiones de los (NOx) con la emulsión con 30% de agua, por lo que se descarta que el aumento de estas emisiones haya sido resultado de una falla del equipo de luminiscencia química.

En cuanto al comportamiento de la eficiencia térmica en las calderas con el uso de emulsiones, se puede realizar algunas predicciones, de acuerdo a la norma ASME PTC4.1 (1991).

Si se utiliza 10% de agua, la eficiencia térmica se afectaría 0.7%. Sin embargo esta se incrementaría aproximadamente en 0.28% al reducir la emisión de partículas sólidas en 250 mg/m³ N. Si se reduce el exceso de oxígeno 1% en los gases de combustión la eficiencia se aumentaría alrededor de 0.23%. En una caldera específica sería necesario realizar una evaluación del efecto en la eficiencia térmica debido al uso del agua utilizada en la emulsión.

En este estudio se demostró que las emulsiones agua en combustóleo tienen un alto potencial para disminuir la emisión de (NOx), lo que permitió cumplir con el objetivo de este trabajo experimental.

CONCLUSIONES

La emisión de (NO_x) en la combustión de combustóleo (línea base), mostró una tendencia consistente, aumentó al incrementarse el exceso de oxígeno, manteniendo una temperatura promedio de la cámara de combustión de 1338 °C.

La emisión de (NO_x) en la combustión de la emulsión con 5% de agua se redujo en 12% aproximadamente con respecto a las emisiones de la línea base. La temperatura promedio de la cámara de combustión con esta emulsión fue de 1329 °C, lo que significó una reducción de 9 °C con respecto a línea base. La reducción en la temperatura de la cámara y con ello de la flama podría ser la causa de la reducción obtenida en la emisión de los (NO_x).

La emisión de (NO_x) en la combustión de las emulsiones con 10, 20 y 25% de agua se redujo 13, 16 y 17%, con respecto a las emisiones de la línea base, teniendo una disminución en la temperatura promedio de la cámara de combustión de 12, 27 y 32 °C respectivamente. Por lo que se infiere que la temperatura posiblemente fue un factor importante en la disminución de los (NO_x).

La emisión de (NO_x) en la combustión de las emulsión con 30% de agua tuvo un comportamiento inverso a las anteriores. Con esta emulsión se incrementó la concentración de los (NO_x) en 16%, con respecto a las emisiones de la línea base, teniendo una temperatura promedio de la cámara de combustión de 1300 °C. Con esta emulsión, se tuvo la temperatura más baja en la cámara de combustión y con ello se esperaba la máxima reducción de la emisión de los (NO_x).

Sin embargo existen otros factores que influyen también en el proceso de combustión y que pueden modificar la formación de los (NO_x), entre los que se encuentran la microestructura de las emulsiones, la atomización así como la relación estequiométrica.

La microestructura de la emulsión con 30% de agua no fue homogénea, ya que algunas gotas de agua dispersa en el combustóleo tuvieron un diámetro mayor a 50 μm , mientras que en la emulsiones anteriores, el diámetro de la gota de agua se mantuvo menor a 20 μm . Esto pudo haber sido la causa que originó los resultados obtenidos.

El uso de emulsiones agua en combustóleo, utilizada en esta experimentación ha demostrado un alto potencial en la reducción de óxidos de nitrógeno. Siendo esta tecnología una opción para disminuir la emisión de este contaminante a la atmósfera, además de ser económica y de fácil implementación en calderas.

RECOMENDACIONES

Los mecanismos que influyen en la formación y abatimiento de los (NOx) son muy complejos, este estudio mostró que la temperatura no es el único factor que modifica la formación de este contaminante. Por lo que se sugiere se continúe investigando en esta área sobre los siguientes aspectos:

Realizar mediciones locales en la flama para identificar los fenómenos involucrados en la conversión del nitrógeno (N₂) en (NOx).

Analizar la microestructura de la emulsión donde se identifique el efecto que se tiene en la formación de los (NOx) al modificar el tamaño de la gota de agua y la dispersión de ésta en el combustible.

Investigar la relación que existe entre las gotas de combustible y las gotas de agua al modificar el proceso de atomización.

Variar la velocidad de la mezcla aire-combustible para identificar los fenómenos involucrados en la formación de los (NOx).

Realizar un modelo matemático que simule los diversos mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la formación de los (NOx), con la finalidad de poder predecir la variación que se tendrá de éstos, al modificar los parámetros operativos de una cámara de combustión experimental. Este modelo se debe validar con los resultados obtenidos en los estudios experimentales con las emulsiones.

En calderas realizar análisis de eficiencia térmica para así evaluar el costo-beneficio de esta tecnología en la en la reducción de los (NOx).

Referencias

- Abbas, T., Costen, P., and Lockwood, F.C.; "The influence of near burner region aerodynamics on the formation of and emission of Nitrogen Oxides in a Pulverized Coal-fired furnace". *Combustion and Flame* 91:346-363, 1991.
- Appleton, J. P., and Heywood, J. B.: "The effects of imperfect fuel-air mixing in a burner on NO formation from nitrogen in the air and the fuel." *Fourteen Symposium (Int'l) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 777-786, 1973.
- ASME, Power test code for steam generation units, ASME PTC 4.1 (R1991).
- Barreiros, A., and Carvalho, M. G., Costa, M., and Lockwood, F.C.: "Production of the near burner region and measurement of NOx and particulate emission in heavy fuel oil spray flames". *Combustion and Flame* 92:231-240, 1993.
- Ballester, J.M., Fueyo, N. and Dopazo, C.: "Combustion Characteristics of Heavy oil-water emulsions". *Fuel* 1996 volume 75 No. 6 pp. 695-705
- Beherens, E. S.: "Utility case history on firing enhanced emulsified fuel oil to reduce particulate and NOx emissions". 6^o symposium on the transfer and utilization of particulate control technology, New Orleans, Louisiana U. S. A. February 1986.
- Blanco, C.A., Planes de Expansión del Subsector Eléctrico, CFE, Ponencia en la Mesa Redonda: Utilización de Tecnologías Limpias en el Uso del Carbón Mineral para la Generación de Electricidad, Secretaría de Energía, 7 Nov. 1997.
- Bowman, C.T.: "Kinetics of pollution formation and destruction in combustion". *Prog. Energy Combustion Sci.* Vol. 1, p 33, 1975.
- Bowman, C. T., Hanson, R. K., Louge, M., and Garman, A.: "Gas phase reaction kinetics of NOx formation from fuel nitrogen in fossil fuel combustion". EPA # 807942-01, University of Stanford.
- Breen, B. P., Bell, A. W., Bayard de Volo, N.: "Combustion control for elimination of Nitric Oxide emissions from fossil fuel power plants". *Air Pollution*.
- Caretto, 1976. Citado por Wark, Kenneth, Warner, C. T.: "Contaminación del aire, origen y control". Libro, ed. Limusa-Noriega, pp. 467-507 1984.
- Costa, M., Costen, P. and Lockwood, F.C.: " Pulverized coal and heavy-fuel-oil-flames: large scale experimental studies at Imperial College, London". *Journal of the Institute of Energy*, , pp. 64-76, June 1991.
- Code of Federal regulation, Environmental Protection Agency. "Method 7E, Determination of nitrogen oxides emission from stationary sources." Volumen 40, part. 60, USA, 1995.
- Cunningham, A.T.S. and Jackson, P. J.; "The reduction of atmospheric pollutants during the burning of residual fuel oil in large boilers". *Conference of Advancing energy technology*, Institute of fuel's Golden J. year, 1977.

Cunningham, A.T., and Gliddon, B.J.: "Water as an additive for the combustion of extra heavy fuel oil". CEGB Marchwood Engineering Laboratories Marchwood, Southampton, 504-42B. pp. 1-13.

Cunningham, A. T. S., Glidon, B. J. and Squires, R. T. In Conference on Combustion in Engineering Institution of Mechanical Engineers, London 1983 pp. 147-154.

Chigier, N.: "Energy Combustion, and Environment." Mc Graw Hill Series in Energy, pp. 326-337 Combustion Environmental 1981.

De Soete, G.G.: "Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen". Fifteen symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, p 1093, 1975.

Dopazo Cesar, Ballester, J.M., Fueyo, N.: "Combustion Characteristics of Heavy oil-water emulsions". Fuel 1996 volume 75 No. 6 pp. 695-705

Dooher, J., Gemberg, R., Lippman, R., Morrone, T., Moon, S. and Wright. D.: "Emulsions as Fuel". Adelphi Center for Energy Studies, Garden City, N.Y. November 1976, Mechanical Engineering.

Diego, M. A., Ocampo, B. R., Martínez, F., Alarcón, Q., Tamayo F., García, F., Gómez, G., Ramírez, B. J.R.: "Abatimiento de emisiones mediante la combustión de emulsiones agua en combustóleo". XX Taller Internacional de capacitación en calderas recipientes a presión, temas afines y exposición industrial, AMIME, 1998.

Diego, M. A., Ocampo, B. R.: "An experimental study on supported singled droplet combustion of a Mexican heavy fuel oil and its emulsions". Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and thermodynamics 1997. M. Giot, F. Mayinger, G.P. Celata (Editors) Edizioni ETS. PISA.

Dryer, F. L.: "Water addition to practical combustion system-concepts and applications". Proceeding of the 16th symposium (Int'l) of combustion. The Combustion Institute, 1976.

Dooher, J., Genberg, R., Moon, Sung., Gilmartin, B. Jakkat, S., Skura, J., and Wright, D.: "Combustion studies of water-oil emulsions on a commercial boiler using No. 2 oil and low and high sulphur No. 6 oil". Fuel, vol. 59, pp. 883-892. December 1980.

Espinoza, J., Huerta, M., Penna, A.: " Mayor eficiencia y menor impacto ambiental de generadores de vapor a través del balance de aire/combustible". Taller internacional de capacitación en calderas , recipientes a presión , temas afines y exposición industrial. AMIME, Noviembre de 1996.

Eskinazi, D., Cichanowics, E. Kokkinos, A. and Stalling, J.: "Retrofit NOx control technologies for utilities boilers". Technology Development Status. April 1992, EPRI.

Eskinazi, D.: "Retrofit NOx control technology development issues". EPRI may 1992.

Eskinazi, D., Kokkinos, A.: "Retrofit combustion NOx control experience oil and gas fired utility boilers". EPRI, June 1993.

Eskinazi, D., Kerho, S. E., Giovanni, D.V.: "Factors affecting NOx emissions in heavy oil combustion." GS-7353, Research project 2869-4, final report, June 1991.

Foster, D. E., Keck, J. C.: "Factors affecting NOx formation from nitrogen-containing fuels". *Combustion and Flame* 38:199-209, 1980.

Fenimore, C.P.: "Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames". *Combustion and Flame* 19, p 289, 1972.

Fernández, S. E.: "Contaminación ambiental". Tesis de Licenciatura, UNAM, 1994.

Flagan, R.C., and Appleton, J.C.: "A stochastic method of turbulent mixing with chemical reaction: nitric oxide formation in plug-flow burner". *Combustion and Flame* 23, pp 249-267, 1974.

García, Rdz. F.: "Asphaltene content on the combustion of Mexican Heavy fuel oil droplets". Ph.D. Thesis, Universidad de Leeds, Gran Bretaña, 1997.

Garg, Ashutosh: "Specify better low-NOx Burners for furnaces". *Chemical Engineering Progress*, pp. 46-49 January 1994.

Garg, Ashutosh: "Triming NOx". *Chemical Engineering* vol. 99 No. 11 pp. 122-129, November 1992.

Hemsath, K. H. Dr.-Ing., Schultz, T.J., Chojnacki, D. A.: "Designing furnaces for low NOx emissions". Surface Combustion Division. Midland Ross Corporation, Toledo, Ohio, 1974.

Hakkarinen, C.: "An overview of environmental issue related to Nitrogen Oxides in the atmosphere". Symposium on Stationary Combustion NOx control. Electric Power Research Institute Palo Alto CA, 1987.

Hall, R. E.: "The effect of Water/Residual oil emulsion on air pollutant emissions and efficiency of commercial boilers". *Journal of Engineering of power*, pp. 425-434. October 1976.

Ivanov, V.M., and P.I. Nefedov, Trudy Instituta Goryachikh Iskopayemykh 19, 1962, ver también NASA TTF-258, 1965, citado por Dryer, 1976.

Jacques, M. T., Jordan, J.B. Williams, A: and Hadley-Coates, L.: "The Combustion of Water -in-oil Emulsions and the Influence of Asphaltene Content". Proceeding of the 16th Symposium (Int'l) of Combustion. The Combustion Institute 1976. pp. 307-319.

Jordan, J.B., BSc and Alan William, BSc, Ph D, Cchem, FRIC, CENg, FIGaSE, Flaste, Flaspett.: "Fuel Oil-Water Emulsions". Section of the Institute of Energy, November 1981 Portsmouth Polytechnic U. K. pp. 56-73.

Kirk, R.E., Athmer, D.F. *Encyclopedia of chemical Technology*, vol. 8; 3rd edition, John Wiley y Sour, pp 900-930, U.S.A.

Lefebvre, A. H. "Pollution control in continuous combustion engines". Fifteen Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. 1975.

Lee. P.K. Szuhaj, B:F., and Diego A.: "Evaluation of soy based heavy fuel oil emulsifiers for energy efficiency and environmental improvement". 1996.

LaLena, p.p., Driscoll, T.J. and May, W. W.: "Controlling the effects of deteriorating fuel oil quality through use of oil-water emulsion." EPRI fuel Oil utilization workshop 1986, EPRI A.P. 5247, June 1987, pp.3-166-3-199.

- Longoria, R. R.: "Asfaltenos en combustóleos mexicanos." Artículos técnicos pp. 79-85. Boletín I.I.E. Marzo/Abril 1996.
- Molino, M:N: and Dusatko, G.C.: "Field test of a processed and emulsified residual oil". EPRI, Fuel oil utilization workshop 1986, EPRI AP-5247, June 1987, pp. 3-134-3-165.
- Molero, L.J., and Burgess, A. R.: "Combustion generated NO_x and SO₂ from heavy liquid fuels". 06/03/97, <http://www.chemmng.vel.ac.uk/research/combustion/fjavmad.html>.
- Ocampo, R.B.: "Combustion of Mexican heavy fuel oil/water emulsions." Ph.D., Tesis, Universidad de Leeds, Gran Bretaña, 1997.
- Ocampo, R.B.: "Combustión de emulsiones de agua combustóleo y perspectivas de aplicación en México". Artículos técnicos pp. 128-136. Boletín I.I.E., Mayo/Junio 1998.
- Pershing, D. W., Cichanowicz, J. E., England, G.C. Heap, M.P., and Martin, G.B.: "The influence of fuel composition and flame temperature on the formation of thermal and fuel NO_x in residual flames." 17^o Symposium (Int) on Combustion, The Combustion Institute, 1973.
- Peter, A.A.F., and Weber, R.: "The development of a No_x postprocessor". A first approach. Results of the MMF4-1. Investigations, IFRF doc. No. 36/Y/17, The Netherlands, 1991.
- Radown, A. H., and Sadowski, R. S.: "An experimental correlation of oxides of nitrogen emmissions from power boilers based on field data". Journal of engineering for power, July 1973.
- Romo, C., y Huerta, M.: "Métodos para el control de óxidos de nitrógeno (NO_x) en Centrales Termoeléctricas". Boletín IIE, Artículos técnicos, mzo-abril 1994.
- Rodas, G. A.: "Modificaciones y adaptaciones al diseño de quemadores para reducir la emisión de NO_x". Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutierrez Chis. 1994.
- Rink, K:K: and Lefebvre, A.H.: "The influences of fuel composition and Spray Characteristic on Nitric oxide formation". Combust Science. And Tech. 1989 vol. 68 pp. 1-14
- Sarofim, A. F., and Flagan, R.: "NO_x control for stationary combustion sources". Prog. Energy Combustion Sci. Vol. 2 pp. 1-25, Pergamon Press. Great Britain, 1976.
- Sawyer, R.F.: "The formation and destruction of pollutants in combustion processes, clearing the air on the role of combustion research". Eighteen Symposium (Int'l) on combustion. The Combustion institute. 1981.
- Sjögren, Arne.: "Burning of Water in oil emulsions": Proceeding of the 16th Symposium (Int'l) of combustion. The Combustion Institute 1976, pp. 297-305.
- Schramm, L.L.: "Emulsion, Fundamental and applications in the Petroleum Industries". The American Chemical Society, Washington D. C. 1992.
- Smart, J. P., Roberts, P. A. and de Soete, G. G.: "The formation of nitrous oxide in large-scale pulverized-coal flames". JFRF, Join Committee of the foundation 1990.

Sandoval, A.: "Los crudos mexicanos, sus características". Boletín I.I.E. sector industrial, mayo/junio 1998.

Secretaría de Energía, Prontuario del Sector Energético 1991-1996, Subsecretaría de Política y Desarrollo Energéticos, Septiembre 1997.

SEMARNAP (1996), citado en el Universal 1996.

Turner, D. E., Andrews, R. L. and Siegmund, C. W.: "Influence of combustion modification and Fuel Nitrogen Content on Nitrogen Oxides Emission from fuel oil combustion". Combustion, August 1972, pp. 21-30.

Tirpark, D. A.: "The role of Nitrous oxide (NO₂) in Global climate change and stratospheric ozone Depletion". U. S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1987.

Williams, Alan: "Combustion of sprays of liquid fuels". Elek Science Books Ltd. Great Britain 1976.

Wark, Kenneth, Warner, C. T.: "Contaminación del aire, origen y control". Libro, ed. Limusa-Noriega, pp. 467-507 1984.

Westenberg, 1975. Citado por Wark, Kenneth, Warner, C. T.: "Contaminación del aire, origen y control". Libro, ed. Limusa-Noriega, pp. 467-507 1984.

Zuilleberg, M.L., Sengupta, C., And Guerra, C.R.: "Water-oil emulsions combustion in boilers and gas turbines". Proceedings of the Int'l conference of ash deposits and corrosion for impurities in combustion gases. June 1977 pp. 336-366.

Norma Oficial Mexicana, NOM 085-ECOL-1994.

Land combustion: "Analizador portátil de gases". Lancom 6500 portátil, Division de Land Instruments, International Inc, 2525-B Peart Buck Read, Bristol PA 19007, USA.

Rosemount Analytical: "NGA 2000 Chemilumiscente Detector, Analyzer module." Instruction manual 7488333 Rev. B, Fisher Rosemount Managing the Process Better, May 1996.