

Minimización de emisiones de NO_x y hollín en procesos de combustión.

Minimization of NO_x and soot emissions in combustion systems.

M. Abián, M.U. Alzueta*

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza.

*Corresponding author: uxue@unizar.es

Resumen:

Actualmente, uno de los principales problemas medioambientales, derivado de la producción de energía en los distintos sistemas de combustión, es la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) y materia particulada tipo hollín. Debido a los complejos mecanismos de formación de estos contaminantes de la atmósfera y las características específicas de los mismos, resulta muy difícil quemar un combustible evitando conjuntamente la emisión de hollín y NO_x, sin aplicar alguna técnica específica de control de los mismos. Aunque mediante las técnicas adecuadas es posible reducir tanto las emisiones de NO_x como de hollín a los niveles deseados, estas estrategias de minimización tradicional de NO_x y hollín están enfocadas a reducir uno de los contaminantes exclusivamente, o bien en la minimización de uno tras otro.

Puesto que es muy difícil en la mayoría de escenarios de combustión el evitar la presencia de hollín y NO_x, una estrategia de minimización de estos contaminantes puede ser el intentar aprovechar la sinergia de la formación conjunta de ambos.

La presente contribución pretende ofrecer una visión general de la problemática de minimización de NO_x y hollín en procesos de combustión y la posibilidad de planteamiento de la minimización conjunta de ambos contaminantes.

Abstract:

Combustion processes are typically considered as one of the main responsible of the emission to the atmosphere of important pollutants such as nitrogen oxides and soot. The formation of these pollutants is produced through complex mechanisms which involve specific conditions and thus, it is very difficult to burn a fuel avoiding the emission of both, soot and NO_x, without applying a specific control technique for each one. With the appropriate technique, the NO_x and soot emissions may be reduced at the desired levels, however the traditional strategies are focused to reduce exclusively one of them, or to successively minimize them.

Since it is very difficult to avoid the formation of soot and NO_x in most combustion systems, a strategy to minimize these contaminants could be to take the advantage of the synergy between the combustion schemes of both compounds.

The present work aims to briefly describe the problematic related to the reduction of NO_x and soot emissions in combustion processes and to give an approach to the possibility of a joint minimization of both pollutants.

1. Problemática medioambiental.

La emisión de importantes contaminantes atmosféricos es uno de los principales problemas

medioambientales derivado de la producción de energía en los distintos sistemas actuales de combustión. Existe un gran número de contaminantes atmosféricos con distintos efectos en la atmósfera, entre los que destacan los óxidos de nitrógeno (NO_x y N₂O) y la materia particulada (tipo hollín).

Existen numerosas razones por las que los óxidos de nitrógeno y el hollín son considerados contaminantes. Los óxidos de nitrógeno son gases de carácter ácido que contribuyen a la lluvia ácida, a la generación de smog fotoquímico en los núcleos urbanos y a la reducción del ozono en la estratosfera. Así mismo, los óxidos de nitrógeno son gases irritantes que pueden provocar efectos dañinos en el sistema respiratorio de los seres vivos. Por su parte, el hollín es un contaminante liberado a la atmósfera en forma de partículas respirables de pequeño tamaño, PM10 y PM2.5, que, debido a sus características químicas al actuar como núcleo de condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), está asociado a efectos cancerígenos en los humanos. Además, el hollín produce problemas de ensuciamiento en los equipos al formar depósitos sólidos, empeorando el funcionamiento del sistema de combustión.

2. Formación y control de NO_x y hollín en sistemas de combustión

La combustión completa y eficiente sin penalización energética en forma de inquemados y hollín es el objetivo principal de un proceso de combustión. En un escenario compatible con el medio ambiente, la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín se plantea como un objetivo medioambiental y operacional prioritario. En este sentido, conocer los mecanismos de formación de estos contaminantes es el primer paso para poder plantear estrategias de reducción de los mismos, desde el punto de vista de poder alcanzar un compromiso entre eficiencia óptima del sistema de combustión y mínima emisión de contaminantes atmosféricos. Debido a las condiciones específicas de formación de NO y hollín, las técnicas tradicionales de minimización de estos contaminantes se han centrado fundamentalmente en la reducción exclusiva de cada uno de ellos, o bien en la reducción de uno tras otro.

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, a cuya suma se denomina NO_x, se generan principalmente en procesos de combustión a alta temperatura, tanto a partir del nitrógeno del aire de combustión (mecanismo de NO térmico o de Zeldovich [1] y mecanismo de Fenimore [2]) como a partir del nitrógeno contenido en el combustible, siendo éste el mecanismo de formación de NO más importante en el caso de combustibles sólidos. En condiciones de combustión la formación de la especie NO está termodinámicamente favorecida frente a la especie NO₂, y por tanto se suele hacer referencia de forma

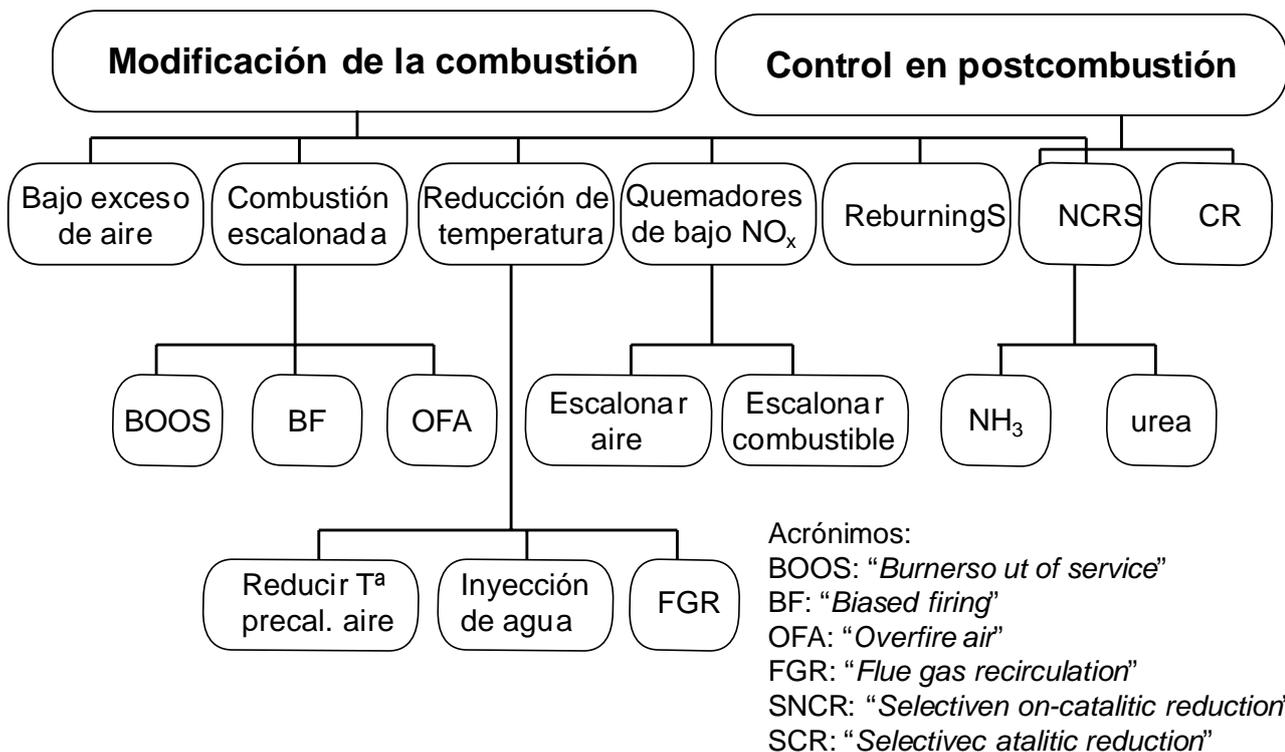


Figura 1. Técnicas de control de óxidos de nitrógeno en procesos de combustión.

Figure 1. Nitrogen oxides control techniques in combustion processes.

exclusiva al NO al hablar de emisiones de NO_x en procesos de combustión. La concentración de NO₂ presente en los gases de combustión es, en general, inferior al 5 % del total de los niveles de NO_x [3].

Teniendo en cuenta los distintos mecanismos de formación de NO, para minimizar las emisiones de óxidos de nitrógeno el primer paso lógico es optimizar las condiciones de operación del proceso de combustión: exceso de aire, temperatura, tipo de combustible, etc. Y, si estas medidas no son suficientes, se pueden aplicar una gran variedad de técnicas de control de NO_x mediante modificaciones de la combustión o en post-combustión, esquematizadas en la Figura 1.

En esta línea de investigación es interesante destacar la técnica de reburning [4] para la reducción de NO. Este proceso se basa en la posibilidad de reacción del NO en las zonas ricas en combustible de los sistemas de combustión con radicales hidrocarburo (HCs), conduciendo a la formación de compuestos nitrogenados intermedios como cianuro de hidrógeno (HCN) y amoníaco (NH₃) que posteriormente son oxidados a N₂ molecular y eventualmente NO.

El estudio de la interacción entre hidrocarburos gaseosos y óxidos de nitrógeno ha sido, y sigue siendo, un tema de investigación relevante para el estudio de estrategias de minimización de NO_x. En general, se ha identificado que, bajo condiciones de déficit de oxígeno, la interacción entre los hidrocarburos y las especies nitrogenadas, transcurre principalmente a través de la reacción de NO con radicales CH₁ y HCCO [5].

El hollín se forma en el interior de las cámaras de combustión, preferentemente cuando se tienen zonas ricas en combustible y altas temperaturas [6], debido a la combustión incompleta del combustible. Por ello, la formación de hollín se puede considerar

como una medida de la ineficiencia del sistema de combustión.

En las últimas décadas, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de los procesos de formación de hollín, impulsado por una legislación cada vez más restrictiva en relación a la emisión de materia particulada. No obstante, todavía existen grandes incertidumbres en las áreas de conocimiento sobre dichos procesos de formación, crecimiento y oxidación de hollín [7]. La Figura 2 muestra una representación esquemática del proceso de oxidación-pirólisis de hidrocarburos con formación de hollín.

En general, la teoría más aceptada sobre la formación de hollín es la propuesta por Haynes y Wagner en 1981 [6], según la cual, la pirólisis de hidrocarburos produce hidrocarburos más pequeños, en particular acetileno. El paso inicial es la formación de las primeras especies aromáticas a partir de estos hidrocarburos alifáticos, seguido por la adición de otros aromáticos y especies alquílicas más pequeñas para formar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) más grandes. El crecimiento continuado de estos PAH conduce a la generación de las más pequeñas partículas de soot identificables que tienen diámetros del orden de 1 nm y masas de alrededor de 500-2000 uma [9]. Finalmente, las partículas de hollín se aglomeran en las típicas estructuras de agregados en cadena.

Para minimizar e incluso evitar la formación de hollín en un sistema de combustión y, por tanto, conseguir una combustión lo más eficiente posible, la aproximación tradicional aplicada es la llamada "regla de las 3 Ts" que, básicamente, consiste en llevar a cabo una combustión en exceso de oxígeno a elevada temperatura (> 1100 °C), con un buen contacto entre combustible y oxígeno (elevada Turbulencia) y con un alto Tiempo de residencia

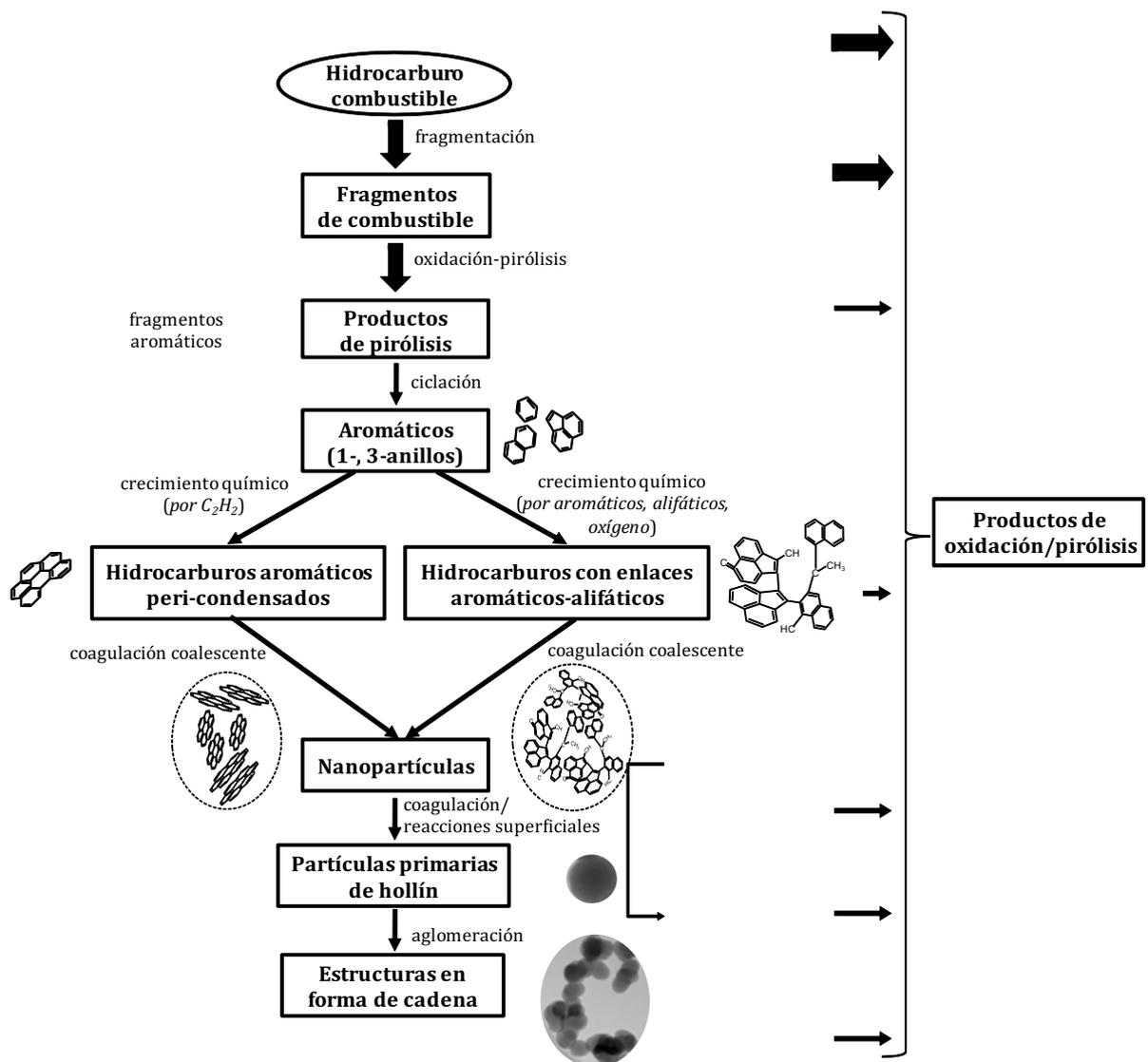


Figura 2. Representación esquemática de las rutas de oxidación y pirólisis para hidrocarburos combustibles (adaptada de D'Anna, 2008 [8]).

Figure 2. Schematic representation of the oxidation and pyrolysis routes for hydrocarbon fuels (adapted from D'Anna, 2008 [8]).

de los gases ($> 2s$). Con estas condiciones de operación se puede obtener una mínima formación de hollín pero, por el contrario, teniendo en cuenta los mecanismos de formación de NO_x , la formación de este contaminante va a estar maximizada. Por tanto, se plantea la problemática de alcanzar una combustión eficiente y evitar inquemados a la vez que minimizar la formación de NO_x .

En este campo de estudio enfocado a la minimización simultánea de las emisiones de NO_x y hollín mediante modificaciones de la combustión es donde actualmente se está dedicando un gran esfuerzo de investigación.

Otras alternativas planteadas para la minimización de hollín incluyen: la adición de inhibidores catalíticos o no-catalíticos en calderas de combustión de combustibles tradicionales, el uso de diluyentes, el cambio de combustible (aditivos oxigenados), etc.

3. Estrategias de minimización conjunta de NO_x y hollín

Puesto que es muy difícil en la mayoría de escenarios de combustión el evitar la presencia de hollín y NO_x , una estrategia de minimización de estos contaminantes puede ser el intentar

aprovechar la sinergia de la formación conjunta de ambos. En este contexto, puede ser interesante considerar estrategias tales como la recirculación de flujo de gas. La técnica de recirculación del flujo de gas de salida (conocida también como FGR, "Flue Gas Recirculation") es una alternativa interesante para controlar las emisiones de NO_x en diferentes procesos de combustión (Figura 1) tales como: motores de combustión interna [e.g. 10] o calderas de combustión [e.g. 11]. Cuando se aplican técnicas de recirculación del flujo de gas de salida, los reactivos se precalientan y se diluyen con los gases de combustión recirculados: principalmente CO_2 y agua, con concentraciones menores de oxígeno, CO y contaminantes como NO_x , de modo que tanto los óxidos de nitrógeno como los precursores de hollín pueden interaccionar dentro de la cámara de combustión, pudiendo dar lugar a una sinergia de reducción de ambos contaminantes.

En este sentido, y dado que como se ha indicado anteriormente, el NO puede reaccionar con radicales hidrocarburo (HCs), a través de reacciones de tipo reburning en zonas reductoras de la cámara de combustión, las reacciones, involucradas en la reducción de NO , pueden estar en competencia

con las rutas de reacción típicas que conducen a la formación de hollín y, por lo tanto, la presencia de NO y su propia reducción puede modificar las emisiones finales de hollín.

Un ejemplo de aprovechamiento de sinergias de reducción de ambos contaminantes se muestra a partir del análisis de la influencia de la presencia y concentración de los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), durante la pirólisis de etileno, sobre la formación de hollín y principales productos, en un estudio llevado a cabo a escala de laboratorio [12]. Los resultados de este estudio se examinaron para evaluar la eficacia de cada uno de los óxidos de nitrógeno en disminuir o promover la formación de hollín, para analizar la posible reducción de los óxidos de nitrógeno, y para identificar los principales caminos de reacción involucrados en la conversión de los óxidos de nitrógeno y del etileno en función de la presencia de los diferentes óxidos de nitrógeno. La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo, los principales resultados obtenidos de la cantidad total de hollín producido a 1475 K junto con los resultados de formación de CO y HCN, en función de la concentración inicial de óxido de nitrógeno, para cada una de las mezclas etileno-óxido de nitrógeno consideradas en este estudio.

Como se puede observar en la Figura 3, la presencia y concentración de un determinado óxido de nitrógeno durante el proceso de formación de hollín puede modificar las emisiones de hollín. En concreto, en ambos casos (NO y NO₂) la reducción de formación de hollín es más acusada cuanto mayor es la concentración de óxido de nitrógeno considerada. La conversión de etileno en presencia de los óxidos de nitrógeno hacia CO y HCN a través de reacciones de oxidación y reburning involucradas en la reducción de los propios óxidos de nitrógeno provoca la eliminación de carbono de los caminos de reacción que llevan a la formación de hollín. Por lo tanto, para una temperatura dada, se observan mayores valores de la suma de CO y HCN cuanto menor es la cantidad de hollín formada (Figura 3).

Mediante modelado cinético químico se pueden determinar las principales reacciones involucradas en el proceso de reducción de los óxidos de nitrógeno (Figura 4) y que, como se ha visto, interfieren en la formación de hollín en este estudio. Cabe destacar que independientemente de que los radicales HCCO han sido identificados, en general, como los principales radicales involucrados en la reducción de NO a partir de hidrocarburos en reacciones de

tipo reburning, a altas temperaturas y para muy baja concentración de oxígeno, cuando se aceleran las reacciones de pirólisis, los radicales de hidrocarburos intermedios, como C₂H, CH₂ o CH, formados a través de este tipo de reacciones, también juegan un papel importante [13, 14].

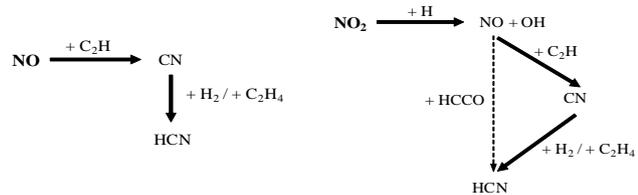


Figura 4. Secuencia de reacciones para la reducción de NO y NO₂.

Figure 4. Reaction scheme for the reduction of NO and NO₂.

En presencia de NO, el análisis de los caminos de reacción indica que el NO reacciona principalmente con radicales C₂H, formados a partir de la conversión de etileno, en reacciones de tipo reburning, dando lugar a la posterior formación de HCN y CO. Y en el caso del NO₂, a las temperaturas de reacción estudiadas, éste se convierte principalmente a NO y radicales OH, que a su vez están involucrados en reacciones de tipo reburning y de oxidación respectivamente, dando lugar a la formación de HCN y CO. En este caso, el NO formado reacciona principalmente con radicales C₂H, pero también con radicales HCCO generados a partir de reacciones de oxidación de hidrocarburos a través de su interacción con los radicales OH procedentes de la conversión del NO₂.

Este estudio muestra la capacidad de los óxidos de nitrógeno para modificar el proceso de conversión del combustible y, por tanto, para inhibir la formación de hollín en función de las condiciones de operación específicas, poniendo de manifiesto la posibilidad de minimización conjunta de emisiones de hollín y NO_x en procesos de combustión mediante el aprovechamiento de sinergias de reducción de ambos contaminantes a través de la optimización y el desarrollo de estrategias basadas en técnicas de recirculación del flujo de gas (FGR).

5. Agradecimientos

Este trabajo es parte de la actividad investigadora del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad de Zaragoza. Las autoras agradecen la financiación disponible al Gobierno de Aragón y al MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2012-34423).

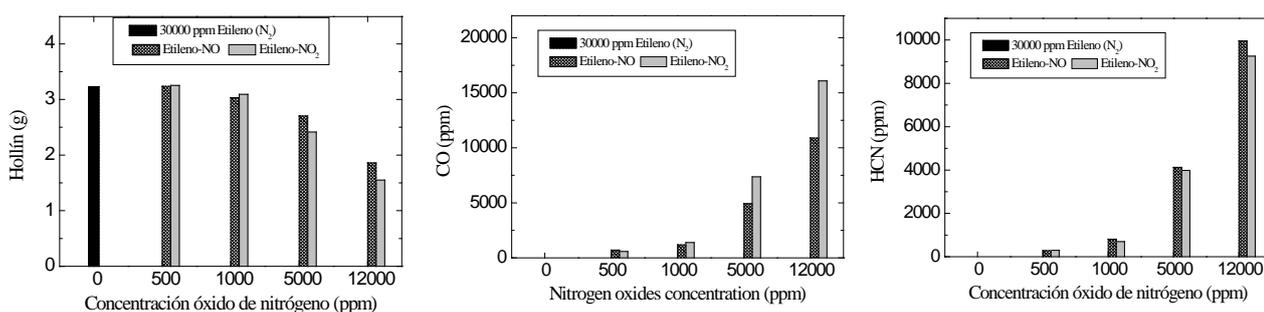


Figura 3. Cantidad total de hollín recogido en la pirólisis de C₂H₄ en atmósfera de N₂ y en la pirólisis de las diferentes mezclas de C₂H₄-óxido de nitrógeno, y resultados de formación de CO y HCN en función de la concentración inicial de óxido de nitrógeno a 1475 K. [12]

Figure 3. Amount of soot collected in the pyrolysis of C₂H₄ in N₂ atmosphere and in the different C₂H₄-nitrogen oxide mixtures pyrolysis, together with the CO and HCN results, as function of the inlet nitrogen oxide concentration at 1475 K. [12]

6. Bibliografía

- [1] Zeldovich J. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta physicochimica* 1946; 21:577-628.
- [2] Fenimore CP. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 1972; 13:373-379.
- [3] Lissianski VV, Zamansky VM, Gardiner (Jr) WC. Introduction to combustion chemistry modeling. In: *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Gardiner (Jr) W.C. (Ed.), Springer-Verlag, New York 1999 p. 1-123.
- [4] Wendt JOL, Sternling CV, Matoyich MA. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection. *Proceedings of the Combustion Institute* 1973; 14:897-904.
- [5] Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, Miller JA. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame* 1998; 115:1-27.
- [6] Haynes BS, Wagner HGg. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science* 1981; 7:229-273.
- [7] Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 2011; 33: 41-67.
- [8] D'Anna A. Particle inception and growth: Experimental evidences and a modeling attempt. In: *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, Bockhorn et al. (Eds.), KIT Scientific Publishing, Karlsruhe 2008 p. 287-319.
- [9] Richter H, Howard JB. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000; 26:565-608.
- [10] Muncrief RL, Rooks CW, Cruz M, Harold MP. Combining biodiesel and exhaust gas recirculation for reduction in NO_x and particulate emissions. *Energy & Fuels* 2008; 22:1285-1296.
- [11] Littlejohn AJ, Tonse S, Castaldini C, Cheng R. Laboratory investigations of an ultra low NO_x premixed combustion concept for industrial boilers. *Proceedings of the Combustion Institute* 2002; 29:1115-1121.
- [12] Abián M, Peribáñez E, Millera A, Bilbao R, Alzueta M.U. Impact of nitrogen oxides (NO, NO₂, N₂O) on the formation of soot. *Combustion and Flame* 2014; 161:280-287.
- [13] Bilbao R, Millera A, Alzueta MU. Influence of the temperature and oxygen concentration on NO_x reduction in the natural gas reburning process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994; 33:2846-2852.
- [14] Bilbao R, Alzueta MU, Millera A. Experimental study of the influence of the operating variables on natural gas reburning efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995; 34:4531-4539.