

Formación de Óxidos de Nitrógeno en Condiciones de Combustión sin Llama

Alvarado T. Pedro¹, Cadavid S. Francisco², Mondragon P. Fanor¹, Amell A. Andrés^{*2}, y Machado R. Wilson¹.

1. Instituto de Química, Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente
 2. Facultad de Ingeniería, Grupo de Ciencia y Tecnología del Gas y Uso Eficiente y Racional de la Energía
- Universidad de Antioquia - A.A. 1226 - Medellín – Colombia
Calle 67 Nro. 53–108. Tel: 2196613. Fax: 2196565. *anamell@udea.edu.co

Resumen

La combustión sin llama es una tecnología que reduce significativamente la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) al ambiente, y simultáneamente incrementa la eficiencia en la utilización de calor. Este régimen se caracteriza por tener una atmósfera de baja concentración de oxígeno y alta temperatura de precalentamiento del aire de combustión, típicamente mayores que la temperatura de autoignición del combustible. La formación de NO_x en el proceso de combustión influenciado por una intensa dilución, es estudiada en el presente artículo mediante cinética química detallada en una llama de difusión a contraflujo de metano. Los resultados de los cálculos numéricos muestran que la velocidad de formación de radicales C_2 , especies responsables de la visibilidad de la llama, es disminuida en condiciones de bajas concentraciones de oxígeno y alta temperatura de precalentamiento del oxidante; igualmente, la formación de NO_x es fuertemente suprimida. En cuanto a los mecanismos de formación de NO_x el mecanismo térmico y prompt pierden importancia, y las reacciones del mecanismo NO vía NO_2 aumentan su relevancia pero, su contribución neta es nula por reacciones de oxidación de NO a NO_2 con radicales HO_2 y O .

Introducción

El estudio de la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en procesos de combustión es de vital importancia en el control de la formación de contaminantes en el ambiente. Los NO_x tienen un amplio rango de efectos negativos en el medio, incluyendo una contribución significativa a la lluvia ácida, reducción de la visibilidad atmosférica, producción de ozono troposférico y en el caso del N_2O calentamiento global y reducción del ozono estratosférico (Beer, 2000). Por lo tanto, la disminución de NO_x se ve favorecido por estrictas regulaciones ambientales impuestas por diversas legislaciones a nivel mundial.

Los mecanismos de formación de NO_x han sido investigados ampliamente (Ju y Niioka, 1997, Chan y col., 1998), al igual que las tecnologías de reducción como reducción catalítica selectiva, reducción selectiva no catalítica y la tecnología de reburning entre otras.

Una gran cantidad de óxidos de nitrógeno formados en cámaras y hornos de combustión en fase gaseosa, provienen del mecanismo térmico. Recientemente, ha sido sugerido un método viable para suprimir la formación de NO_x térmico (Wunning y Wunning 1997) usando aire precalentado a altas temperaturas con bajas concentraciones de oxígeno. En

este caso, la alta temperatura del aire compensa los problemas asociados con la inflamabilidad y la estabilización del sistema, lo cual se presenta cuando se usa aire altamente diluido. Bajo condiciones especiales de diseño del sistema de combustión se permite una alta recirculación de productos de combustión y una distribución uniforme de concentración de especies y temperatura; además no se observa la llama característica de la combustión convencional (Figura 1).

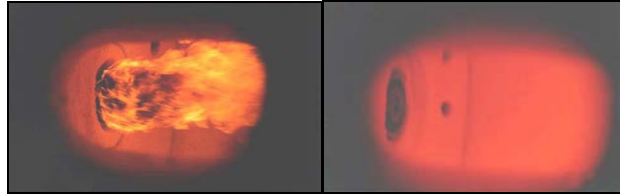


Figura 1. Horno en modo llama y en modo combustión sin llama

Esta tecnología permite una drástica reducción en emisiones de CO, CO₂ y NO_x además de un considerable ahorro de combustible cuando se utilizan sistemas recuperadores de energía (Mancini y col., 2002).

Objetivo

El objetivo del presente estudio es investigar por medio de cinética química detallada la formación de especies y los mecanismos de formación de óxidos de nitrógeno en condiciones de combustión sin llama; es decir a baja concentración de oxígeno y alta temperatura de precalentamiento del aire de combustión.

Metodología Numérica

La configuración adoptada en los cálculos numéricos del presente estudio es ilustrada en la Figura 2; corresponde a una llama laminar a contraflujo en dos dimensiones. El combustible y el oxidante son inyectados por boquillas opuestas y una llama plana es estabilizada, en la vecindad de la distancia media entre ambas boquillas (Lim y col., 2000) Este modelo es una de las mejores opciones para investigar las características locales de combustión de un horno industrial, en particular usando cinética química detallada.

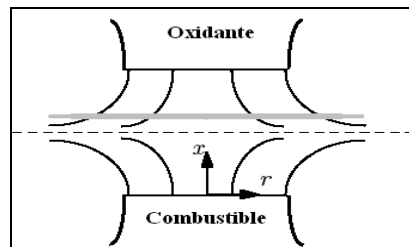


Figura 2. Geometría de cálculo de llamas planas a contraflujo

Las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluidos pueden ser encontrados en el trabajo de Kee y col., (1993). El esquema de reacción GRI 3.0 adoptado para llamas de metano / aire fue usado para determinar la concentración y velocidades de formación y consumo de especies químicas involucradas en la reacción de combustión de metano. Las propiedades termodinámicas y de transporte fueron obtenidas usando la base de datos de CHEMKIN versión 3.7.1

Condiciones de cálculo:

Velocidad de inyección de combustible y oxidante: 100 cm/s

Distancia entre las boquillas de combustible y oxidante: 2.0 cm

Temperatura de inyección del metano: 27°C

Composición y temperatura de precalentamiento del oxidante:

a. O₂ 5% hasta 21%, balance N₂. Temp. 300°C (para 21% de oxígeno) y 1000°C

b. 5% O₂ - 20% H₂O - 10% CO₂ - Balance N₂. Temp. 1100°C

Resultados y Discusión

La Figura 3 muestra un ejemplo del perfil de los gases y la temperatura calculado en condiciones de combustión convencional, es decir con una fracción en volumen de oxígeno de 21% y sin precalentamiento del aire de combustión. En ésta figura, $x = 0$ y 2 cm corresponden a la salida de combustible y aire de las boquillas, respectivamente; para una mejor visualización se gráfica desde 0,4 y 1,5 cm. En la región de máxima temperatura las fracciones molares de metano y oxígeno se aproximan a cero y la fracción de productos de combustión CO₂ y H₂O e intermedios CO e H₂ son máximos. El perfil de temperatura obtenido en el presente estudio es similar a los obtenidos experimentalmente por Puri y col., (1987) y a los perfiles de especies y temperatura obtenidos mediante cálculos numéricos por Yamashita y col., (1997) bajo condiciones de cálculo similares.

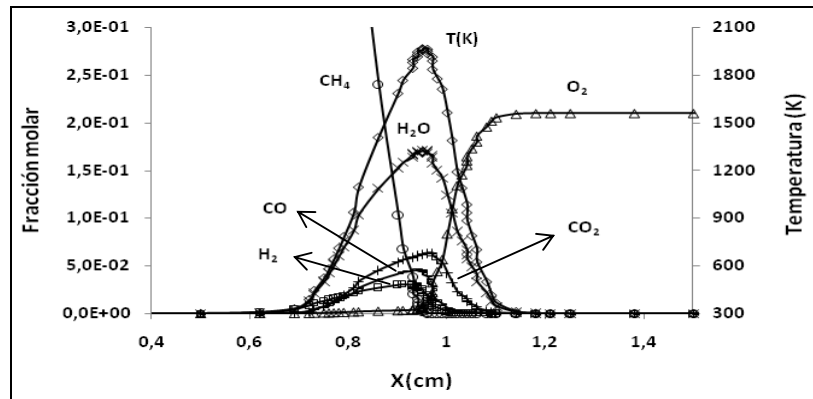


Figura 3. Distribución de temperatura y especies principales en la llama plana formada. 21% O₂, balance N₂ - temp. 300°C

La distribución de fracciones molares de NO, NO₂ y N₂O bajo las mismas condiciones de combustión son mostradas en la Figura 4. El NO tiene un máximo muy cerca de la

región de máxima temperatura mientras que la máxima fracción de NO_2 es ubicado a la derecha del máximo de NO en el lado de inyección del aire. Típicamente, las concentraciones de NO_2 son inferiores al 5% del total de los niveles de NO_x ; es formado por oxidación de NO en regiones de temperaturas bajas, y es consumido para formar NO por reacciones con radicales O , H y OH . El N_2O actúa como un intermedio que se consume rápidamente cuando se forma, lo que explica su baja concentración (Gardiner, 2000).

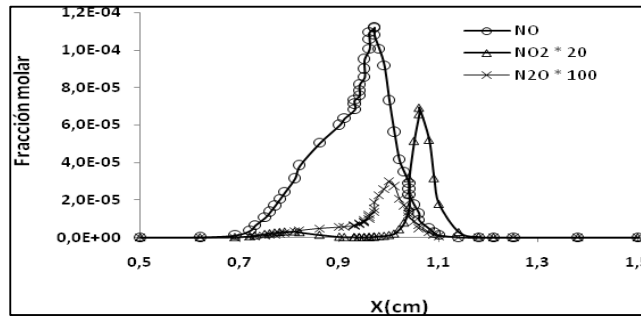


Figura 4. Distribución de fracciones molares de NO , NO_2 y N_2O . 21% O_2 , balance N_2 – temp 300°C

Efecto de la dilución del aire

Mediante los cálculos numéricos fue posible obtener una llama estable en condiciones de fuerte dilución del oxidante a una temperatura de precalentamiento del aire de 1000°C. En la Figura 5 se observa que al disminuir el % en volumen de oxígeno del aire, se obtiene una sensible disminución de la temperatura lo que contribuye a la reducción del NO térmico y a la reducción de la velocidad de reacción de las especies, por lo tanto, decae la concentración de radicales relevantes como O , H , OH y CH_3 . En la figura, se toman la temperatura y las fracciones de especies máximas, de la distribución obtenida en la llama plana.

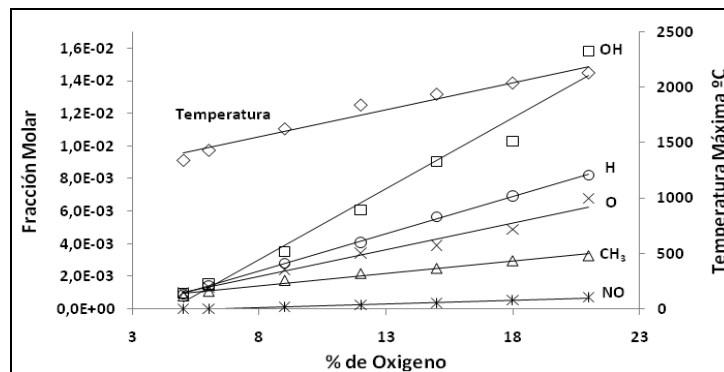
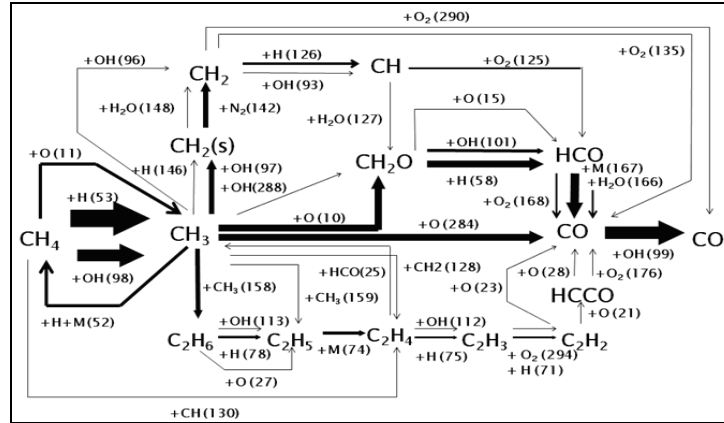


Figura 5. Variación de la temperatura y la concentración de especies al disminuir la fracción en volumen de oxígeno. Temp. de precalentamiento del aire: 1000°C. Gas diluyente N_2

Los radicales O y OH participan en reacciones de oxidación mientras que el radical H participa en reacciones de deshidrogenación. El CH_3 es el principal producto de deshidrogenación del metano como se puede observar en Lim y col., (2000) y en el

diagrama de rutas de reacción que se muestra en la Figura 6. Por lo tanto, al decaer las concentraciones de estas especies las velocidades de reacción disminuyen notablemente aumentando los tiempos cinéticos de reacción; lo cual, es una característica importante del régimen de combustión sin llama (Tabbaco y col., 2002).



**Figura 6. Condiciones de Combustión sin Llama. 5% volumen O₂, balance nitrógeno
Temp. 1000°C**

El diagrama de la Figura 6 consiste de símbolos químicos (reactivos, intermedios y productos) conectados por un set de flechas. Las flechas son nombradas con el número de la reacción individual en el mecanismo reaccional GRI-Mech 3.0 y el símbolo de una especie reactiva. El espesor de las flechas indica la velocidad de reacción integrada sobre el dominio computacional.

Lim y col., (2000) presentaron un diagrama de reacción cuantitativo para condiciones de combustión convencional (21% volumen O₂, Temp. 27°C) y observaron que la principal diferencia con la Figura 6, donde se plantean condiciones de combustión sin llama, es el favorecimiento de la ruta de oxidación directa CH₃ – CH₂O, HCO – CO – CO₂ sobre las reacciones de formación de radicales C₂H_n y reacciones de deshidrogenación de radicales CH_n.

En la literatura, se asume que los radicales C₂H_n son responsables de la visibilidad de la llama (Dally y col., 2004) luego, el modelo de llama laminar a contraflujo al predecir una considerable disminución de las velocidades de formación y consumo de éstas especies obtiene una buena aproximación al régimen de combustión sin llama en el presente estudio.

Formación de Óxidos de Nitrógeno

En llamas de metano el NO es formado principalmente por los mecanismos térmico y prompt, habiendo contribución significativa de otros mecanismos dependiendo de las condiciones de combustión (Gardiner, 2000). En Sohn y col., (2002) se obtuvo, estudiando el efecto de la presión en llamas de difusión a contraflujo, que el mecanismo térmico es el dominante en la formación de NO en condiciones de concentración de oxígeno de 21% en volumen, y temperatura de precalentamiento del aire de 727°C; se atribuyo este comportamiento a la abundancia de radicales O y OH los cuales son importantes en las reacciones del mecanismo térmico (1).



En condiciones de bajo contenido de oxígeno y alta temperatura de precalentamiento del oxidante, se obtiene disminución significativa de radicales O y OH - como se observa en la Figura 5 – lo que contribuye a la disminución de la influencia del mecanismo térmico y por ende la reducción de la formación de óxidos de nitrógeno. La máxima velocidad de formación de NO térmico, alcanzada con un contenido en volumen de oxígeno de 21% y una temperatura de precalentamiento del aire de 1000°C, fue 16,0 mol/m³-s en comparación con el máximo de NO térmico, mostrado en la Figura 7, aproximadamente igual a 1,4E-02 mol/m³-s.

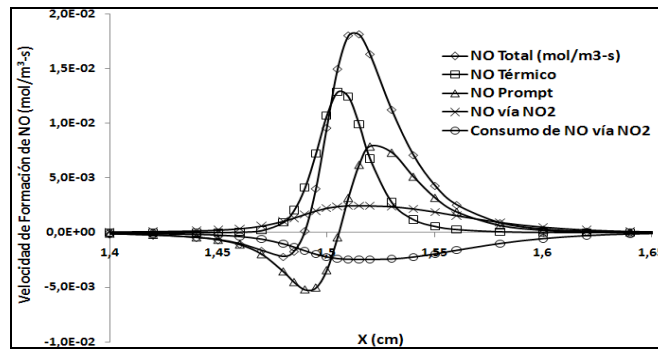


Figura 7. Velocidad de producción de NO mediante distintos mecanismos. 5% volumen O₂ - 10% CO₂ - 20% H₂O. Temp. 1100°C

El comportamiento observado en la Figura 7 fue similar cuando se diluyó el oxidante con nitrógeno en lugar de productos de combustión.

A pesar de ser fuertemente suprimido, se muestra que el mecanismo térmico es el que más contribuye a la formación de NO total, bajo las condiciones de cálculo estudiadas. El mecanismo prompt también es significativo en estas condiciones, observándose reacciones de formación y consumo de NO. El NO es consumido principalmente por reacciones de reducción con radicales de hidrocarburo CH, CH₂, CH₃ y HCCO.

Las reacciones del mecanismo NO₂ aumentan su velocidad de formación y consumo de NO en condiciones de combustión moderada. El NO es consumido por oxidación con radicales HO₂ molecular y O atómico y es formado mediante la reacción de reducción de NO₂ con H atómico. Sin embargo, la contribución neta de estas reacciones, a la formación del NO total es casi nula como se puede observar en la Figura 7.

Conclusiones

- Se logra reproducir algunas de las características del régimen de combustión sin llama usando el modelo de llama laminar a contraflujo. Como son disminución de la formación de radicales OH, H, O y CH₃, aumento de los tiempos cinéticos de reacción y reducción de la emisión de NO.
- Al observar la trayectoria de reacción química en condiciones de fuerte dilución se observa que se favorecen las reacciones de oxidación directa del CH₃ a CO₂ sobre

- las reacciones de deshidrogenación de ésta especie. Igualmente, la formación de radicales C_2H_n , responsables de la visibilidad de la llama, es altamente suprimida en condiciones de combustión sin llama.
- La formación de NO es suprimida bajo condiciones de intensa dilución del aire de combustión. Los mecanismos térmico y prompt son altamente suprimidos y la contribución del mecanismo vía NO_2 a la formación del NO total es nula por reacciones de oxidación de NO a NO_2 .

Agradecimientos:

Los autores agradecen el soporte financiero al programa “Sostenibilidad” de la Universidad de Antioquia y al proyecto de Colciencias: Desarrollo y evaluación de un horno de combustión sin llama y de alta eficiencia. Mecanismos de formación de NO_x . No 1115-332-18837

Los autores agradecen a la Universidad Castilla la Mancha por los cálculos numéricos realizados con el paquete computacional Chemkin versión 3.7.1

Bibliografía

- Beér, J. M.; (2000) Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 301-327
- Chan, S. H.; Yin, J. Q.; Shi, B. J.; (1998) Structure and extinction of methane-air flamelet with radiation and detailed chemical kinetic mechanism. *Combustion and Flame*, 112 (3), 445 – 456
- Dally, B.; Riesmeir, E.; Peters, S. (2004) Effect of fuel mixture on moderate and intense low oxygen dilution combustion. *Combustion and Flame*. 137, 418-431
- Gardiner, W; *Gas-phase Combustion Chemistry*. U.S.A. Springer, 2000, 51-60
- Ju, Y.; Niioka, T.; (1997) Computation of NO_x emission of a methane-air diffusion flame in a two-dimensional laminar jet with detailed chemistry. *Combustion Theory Modeling*, 1, 243-258
- Kee, R. J.; Grcar, J. F.; Smooke, M. D.; Miller, J. A.; (1993) A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Sandia report SAND85-8240
- Lim, J.; Gore, J.; Viskanta R. (2000) A study of the effects of air preheat on the structure of methane/air counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 121, 262-274
- Mancini, M.; Weber, R. Bollettini U. (2002) Predicting NO_x emissions of a burner operated in flameless oxidation mode. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 1155-1163
- Puri I.; Seshadri, M.; Smooke, M.; Keyes, D. (1988) A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow diffusion flame burning diluted methane in diluted air. *Symposium (International) on Combustion*, 21 (1), 1783-1792
- Sohn, C.; Jeong, I.; Chung, S.; (2002) Numerical Study of the Effects of Pressure and Air – Dilution on NO Formation in Laminar Counterflow Diffusion Flames of Methane in High Temperature Air. *Combustion and Flame*, 130, 83-93
- Tabacco, D.; Innarella, C.; Bruno, C. (2002) Theoretical and numerical investigation on flameless combustion. *Combustion Science and Technology*, 174 (7) 1 - 35
- Wüning, J. A.; Wüning, J. G.; (1997) Flameless oxidation to reduce thermal no-formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23 (1), 81-94
- Yamashita, H.; Nishioka, M.; Takeno, T.; (1997) Prediction of NO_x production rate in the turbulent diffusion flame. *Energy Conversion and Management*, 38 (10-13), 1343-135