



POSGRADO INTERINSTITUCIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

**SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA QUÍMICA DEL
PROCESO SNCR PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x
APLICADA AL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN LA
CALDERA DE UNA UNIDAD TERMOELÉCTRICA
CONVENCIONAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO

ACADÉMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA
EN LA ESPECIALIDAD DE
DISEÑO MECÁNICO**

PRESENTA

ING. RODOLFO CORIA SILVA.

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, NOVIEMBRE DE 2016.

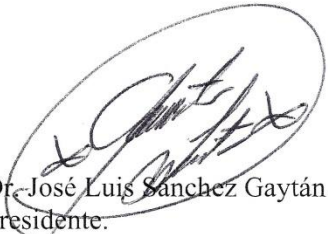


CIENCIA Y TECNOLOGÍA

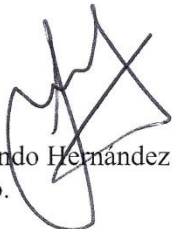
M en C. Emerenciano Salvador Lecona Uribe.
Director de Posgrado
PICYT – CIDESI
Querétaro, Qro.

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno **Rodolfo Coria Silva**, una vez leída y revisada la Tesis titulada “**SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA QUÍMICA DEL PROCESO SNCR PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NOX APLICADA AL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN LA CALDERA DE UNA UNIDAD TERMOELÉCTRICA CONVENCIONAL**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumno para aspirar al grado de **Maestría en Ciencia y Tecnología** en la opción terminal de **Diseño Mecánico** durante el Examen de Grado correspondiente.


Y para que así conste firmamos la presente a los quince días del mes de noviembre del año de dos mil diez y seis.



Dr. José Luis Sánchez Gaytán.
Presidente.



Dr. Fernando Hernández Rosales.
Secretario.



Dr. José Alfredo Manzo Preciado.
Vocal.

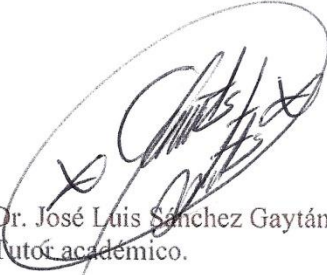


CIENCIA Y TECNOLOGÍA


M en C. Emerenciano Salvador Lecona Uribe.
Director de Posgrado.
PICYT – CIDESI.
Querétaro, Qro.

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del alumno **Rodolfo Coria Silva**, una vez leída y revisada la Tesis titulada “**SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA QUÍMICA DEL PROCESO SNCR PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NOX APLICADA AL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN LA CALDERA DE UNA UNIDAD TERMOELÉCTRICA CONVENCIONAL**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de **Maestría en Ciencia y Tecnología** en la opción terminal de **Diseño Mecánico** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los catorce días del mes de noviembre del año dos mil diez y seis.



Dr. José Luis Sánchez Gaytán.
Tutor académico.



Dr. Carlos E. Romero.
Cotutor académico.

A mi esposa, Lupita:
Mi amor, mi compañera y soporte de mi vida.

A mis hijos, Iris y Rodolfo:
La alegría de mi corazón.

A mis padres, Austreberta y Rodolfo:
Mi mayor orgullo.

A mis hermanos: Isidro, Bernardo, Armando, Ma.
Angélica y Carlos:
Mi ejemplo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Carlos E. Romero, por su incuantificable apoyo y guía para la realización de este trabajo y por su muestra de trabajo incansable.

A los Doctores José Luis Sánchez Gaytán, Fernando Hernández y José Alfredo Manzo por orientación en la elaboración de esta memoria.

A los Doctores Manuel Bandala Sánchez, Horacio Estrada Vázquez y Guillermo Ronquillo Lomelí por su apoyo para alcanzar el término de esta memoria.

A todos los compañeros de las distintas áreas de trabajo del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial con quienes he tenido la fortuna de trabajar, por su enseñanza invaluable.

Al Director General del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Dr. Jesús González Hernández por permitirme ser parte de tan noble institución.

A todo el personal de postgrado, por su enorme actitud de servicio.

RESUMEN.

Los óxidos de nitrógeno comúnmente conocidos como NO_x son los precursores primarios de la lluvia ácida y contribuyen a la formación de ozono troposférico regional. La reducción de estos contaminantes ha sido el objetivo de distintas legislaciones a nivel mundial así como de estrategias locales de reducción de emisiones. Se presenta la memoria de tesis del estudio de la simulación de la cinética química que se realizó para obtener las estimaciones de magnitud de orden de algunos de los parámetros de operación en la caldera de una unidad termoeléctrica convencional, incluyendo la relación de estequiometría normalizada, la línea base de los NO_x , CO y O_2 , la información aerodinámica debido a la temperatura y el tiempo de residencia, para investigar el efecto del rendimiento de los parámetros durante la aplicación del proceso de REDUCCIÓN SELECTIVA NO CATALÍTICA o SNCR por sus siglas en inglés.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	5
INDICE DE TABLAS.....	6
SIGLAS Y FÓRMULAS QUÍMICAS MÁS UTILIZADAS: DEFINICIONES.....	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA.....	12
1.1.1. FUENTES DE FORMACIÓN Y EMISIÓN DE NO_x	13
1.1.2. PROBLEMAS DERIVADOS DE LA EMISIÓN DE NO_x A LA ATMÓSFERA.....	15
1.1.3. PROCEDIMIENTOS PARA EVITAR LA EMISIÓN DE NO_x A LA ATMÓSFERA.....	16
1.2. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	19
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	26
1.4. OBJETIVOS.....	28
1.4.1. OBJETIVO GENERAL.....	28
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
1.5. PLANTEAMIENTO DE LA HIPÓTESIS.....	29
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	30
2.1 INTRODUCCIÓN.....	31
2.2. ASPECTOS BÁSICOS DEL PROCESO SNCR.....	31
2.3. LA VENTANA DE TEMPERATURA.....	32
2.4. COMPOSICIÓN DEL EQUIPO DE UN SISTEMA SNCR.....	33
2.5. PROCESO BASADO EN EL USO DE ACIDO ISOCIÁNICO.....	37
2.6. EL PROCESO BASADO EN EL USO DE UREA.....	37

2.7.	PROCESO BASADO EN EL USO DE AMONIACO.....	38
2.8.	PROCESO BASADO EN EL USO DE MONOMETILAMINA.	41
2.9.	REPORTE DEL RENDIMIENTO Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO CON USO DE AMONIACO.....	43
2.10.	LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE LA REACCIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE AMONIACO.....	43
2.11.	LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE REACCIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE UREA.	46
2.12.	USO DE OTROS REACTIVOS.	47
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO DE INVESTIGACIÓN.		49
3.1.	DESARROLLO DEL MODELO TEÓRICO.....	50
3.2.	DESARROLLO DE CÓDIGO.....	58
3.3.	INSTALACIÓN DEL CÓDIGO.....	61
3.4.	DESCRIPCIÓN DE ENTRADA DE DATOS Y ARCHIVOS.....	61
3.5.	DESCRIPCIÓN DE SALIDA DE DATOS Y ARCHIVOS.....	63
3.6.	VERIFICACIÓN DEL MODELO.....	65
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y VALIDACIÓN DEL DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO QUÍMICO EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x.		68
4.1.	LA UNIDAD TERMOELÉCTRICA ANALIZADA.....	69
4.2.	VALIDACIÓN DEL MODELO.....	69
4.3.	CARACTERIZACIÓN DEL MODELO PARAMÉTRICO.	71
4.4.	RESULTADOS.....	79
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....		81
5.1.	CONCLUSIONES.....	82
6.	RECOMENDACIONES.....	83
6.1.	RECOMENDACIONES.....	84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		85

APÉNDICES.....	94
APÉNDICE 1. "SENK.INP"	95
APÉNDICE 2: "SLOPE.INP"	96
APÉNDICE 3: "CHEM.OUT"	97
APÉNDICE 4: "SENK.OUT"	101
APÉNDICE 5: "DATA.OUT."	105

LISTA DE ILUSTRACIONES.

Ilustración 1: Esquema del proceso SNCR.	31
Ilustración 2: Ventana de la temperatura.....	33
Ilustración 3. Aplicación del sistema SNCR a una caldera que quema residuos sólidos urbanos.	34
Ilustración 4. Esquema de niveles de inyección de urea y amoniaco.....	35
Ilustración 5. Diagrama de flujo para un sistema (SNCR) que utiliza NH_3	35
Ilustración 6. Diagrama del proceso de reducción de NO_x con urea.....	40
Ilustración 7. Campo de formación utilizado como entrada al código.....	53
Ilustración 8. Estructura del CKM	60
Ilustración 9. El archivo SENK.INP.....	63
Ilustración 10. Comparación de ventanas de temperatura.....	66
Ilustración 11. Comparación del efecto de la NSR sobre los NO_x	67
Ilustración 12. Reducción de los NO_x en relación con la Temperatura.	70
Ilustración 13. Reducción y corrimiento de los NO_x en relación con la temperatura.	73
Ilustración 14. Efecto de la NSR en la reducción de los NO_x	73
Ilustración 15. Efecto de la temperatura y la NSR sobre el corrimiento del NH_3	74
Ilustración 16. Efecto de los NO_x iniciales en la reducción de NO_x	74
Ilustración 17. Efecto del CO inicial en la reducción de NO_x	76
Ilustración 18. Efecto del O_2 en la reducción de NO_x	77
Ilustración 19. Efecto del perfil de temperatura de los gases en la reducción de NO_x	77
Ilustración 20. Efecto del tiempo de residencia del NH_3 en la reducción de NO_x	78
Ilustración 21. Efecto del tiempo de residencia del NH_3 en la reducción de NO_x	79

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Rendimiento general del NH_3 SNCR.....	36
Tabla 2. Esquema cinético químico del SNCR.....	54
Tabla 3. Comparación de las emisiones de NO_x del proceso vs. modelo CKM.....	80

SIGLAS Y FÓRMULAS QUÍMICAS MÁS UTILIZADAS: DEFINICIONES.

SNCR	SELECTIVE NON CATALYTIC REDUCTION (Reducción catalítica no selectiva).
SCR	SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (Reducción catalítica selectiva).
NO, NO_2	NO_x .
SO_2	Dióxido de azufre.
N_2O	Óxido nitroso.
CO	Monóxido de carbono.
EGR	Exhaust Gas Recirculation (Recirculación de gases de escape).
BTU	British Thermal Unit (Unidad térmica británica).
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección del Medio Ambiente).
ERE	Energy, Resources and the Environment (Energía, Recursos y Medioambiente).
CKM	Chemical Kinetic Modeling (Modelado de la cinética química).
$HNCO$	Ácido isociánico.
NH_3	Amoniaco.
$NH_2 CO NH_2$	Urea.
CH_3NH_2	Monometilamina.
NH_2	Grupo funcional amino.
NCO	Grupo funcional isociánico.
$NH_2-CO(NH)-CO-NH_2$	Amida.
EPRI	Electric Power Research Institute (Instituto de Investigación en Energía Eléctrica).
MMA	Monometilamina.

<i>HNCO</i>	Ácido isociánico.
<i>CH₄N₂O</i>	Urea.
ODE	ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS (Ecuaciones diferenciales ordinarias).
NSR	NORMALIZE STOICHIOMETRIC RATIO (Razón estequiométrica normalizada).
<i>NH₃</i> Slip	Amonia slip o Amoniaco residual sin reaccionar.

ESTRUCTURA GENERAL DE LA MEMORIA DE TESIS.

Esta memoria de tesis está estructurada en seis capítulos. El Capítulo 1 está dedicado a la presentación de una introducción general. En el Capítulo 2 se realizó una revisión bibliográfica de los trabajos relacionados sobre la reducción de NO_x . En el Capítulo 3 se exponen las técnicas empleadas en esta investigación. En el Capítulo 4 se presentan los resultados y la validación del modelo, incluyendo las pruebas de campo. En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones más relevantes de este estudio y en el Capítulo 6 se expresan las recomendaciones para futuros posibles trabajos. Más detalladamente, el contenido de cada uno de los capítulos se describe a continuación:

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe la problemática medioambiental derivada de la emisión a la atmósfera de los NO_x y se resumen los procesos más importantes empleados hoy en día para la eliminación de estos contaminantes en corrientes gaseosas generadas por fuentes estacionarias. En seguida, se realiza una retrospectiva sobre el trabajo desarrollado en esta línea de investigación en la que está enmarcada esta memoria de tesis, la simulación de la cinética química del proceso de REDUCCIÓN CATALÍTICA NO SELECTIVA o SNCR por sus siglas en inglés para las tecnologías que utilizan distintos reactivos y se exponen los objetivos generales y la hipótesis planteada para esta memoria de tesis.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

En el segundo capítulo se presenta una revisión de la bibliografía más relevante relacionada con el tema de esta memoria de tesis, sentando las bases para la comprensión de los capítulos dedicados a la presentación y discusión de los resultados. En esta revisión se discuten los mecanismos propuestos de la reacción según las opciones comerciales basadas en el uso de amoníaco y de urea.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO DE INVESTIGACIÓN.

En el tercer capítulo se expone el significado de la cinética química y se describen las diferentes técnicas y el software empleado en este trabajo para realizar la simulación de la reducción de los NO_x .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y VALIDACIÓN DEL DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO QUÍMICO EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x .

En este capítulo, se propone el mecanismo de reacción. La validez de este mecanismo se verifica simulando, mediante expresiones matemáticas que se derivan del modelo teórico, las curvas de reducción de NO_x y con pruebas de campo. Esto permite obtener parámetros cinéticos de las etapas que constituyen el mecanismo para obtener conclusiones interesantes sobre el papel del catalizador en la reacción. También se simula con varias concentraciones del reactivo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES.

En este capítulo de la memoria se expone un resumen del trabajo y las conclusiones más relevantes a las que se llegó en este estudio de investigación.

CAPITULO 6. RECOMENDACIONES.

En este capítulo se presentan las recomendaciones para posibles trabajos futuros.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA.

La industrialización está cambiando a un ritmo sin precedentes el modo de vida de las personas. Uno de los motores que está impulsando estos cambios y que lo seguirá haciendo en el futuro, es la capacidad de obtener energía. Hace cien años las principales fuentes energéticas eran el carbón, la madera y el petróleo recién comenzaba a ser utilizado para procesos productivos a nivel industrial [1].

Es aceptado por la mayoría que los que actualmente habitamos el planeta tenemos la obligación moral de dejar en herencia a las generaciones venideras un medio ambiente limpio y un planeta ecológicamente sano, por lo que el empleo de fuentes de energía renovables basadas en el sol [2, 3] y el viento [4] y otras [6], parece ser el camino a seguir junto al desarrollo de nuevos valores sociales que ayuden a regular el consumo.

Sin embargo, mientras que las fuentes de energía limpia sean poco redituables, se seguirán utilizando las fuentes de energía fósil para satisfacer la demanda industrial y doméstica, por lo que es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan su uso de manera efectiva y limpia [7], minimizando en lo posible el impacto ambiental de las emisiones gaseosas derivadas de su uso, como son los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), genéricamente denominados como NO_x , los cuales son unos de los compuestos que más preocupaciones generan dada su directa relación con la lluvia ácida [8, 9], con la destrucción de la capa de ozono [10] y con la formación de ozono troposférico [11]. Además de estos dos compuestos, hay otras especies emitidas como consecuencia de la utilización de combustibles fósiles que también tienen un impacto en el medio ambiente como son el SO_2 , los compuestos orgánicos volátiles, las pequeñas partículas carbonosas que quedan en suspensión tras la combustión, el N_2O o el CO entre otros.

1.1.1. FUENTES DE FORMACIÓN Y EMISIÓN DE NO_x .

Los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera, además de producirse como consecuencia de determinadas actividades humanas, también pueden tener un origen natural. Aunque las emisiones de origen antropogénico son cuantitativamente comparables a las emisiones naturales, su impacto sobre el medio ambiente es mayor debido a que se producen en zonas muy concretas del planeta. Esto da lugar a concentraciones locales elevadas de NO_x , así como del resto de los contaminantes mencionados, con los consecuentes perjuicios para la salud humana y el medio ambiente. La mayor parte de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera de forma industrial, entre 75 y 93% son generados en Estados Unidos, Europa y China [8].

Las emisiones de origen natural se deben principalmente a tres fuentes: la combustión de biomasa, la actividad microbiana y las descargas eléctricas naturales como los relámpagos [8].

Los óxidos de nitrógeno emitidos como consecuencia de la actividad humana pueden proceder de dos tipos de fuentes: móviles y estacionarias. Las fuentes móviles son generadas mayormente por los vehículos a motor que utilizan combustibles para su funcionamiento. Las fuentes estacionarias son principalmente las instalaciones de generación de energía a partir de materiales de origen fósil. Algunas estimaciones indican que las cantidades de NO_x generadas por ambos tipos de fuentes son equivalentes, de entre 55% en fuentes estacionarias frente a 45% en fuentes móviles. Sin embargo estos porcentajes tienden a equilibrarse con la mayor cantidad de vehículos día a día [11].

La formación de los óxidos de nitrógeno, NO y NO_2 , durante los procesos de combustión puede producirse por varios mecanismos los cuales se describen a continuación [9, 11, 12]:

NO_x térmico. En éste mecanismo de formación, los óxidos de nitrógeno se forman a partir del nitrógeno del aire que reacciona con el oxígeno atómico, y se presenta debido a las temperaturas elevadas alcanzadas durante la combustión. La formación de *NO_x* por esta vía depende de las temperaturas empleadas en la combustión y del tiempo que permanecen los gases en la zona más caliente de la cámara de combustión, siendo dichas variables las que afectan a la concentración de átomos de oxígeno en la atmósfera local. Este mecanismo de formación ocurre a temperaturas superiores a los 2372°F (1300°C) [13, 14,15].

NO_x promt. A partir del nitrógeno del aire y de radicales presentes en los combustibles ricos en hidrocarburos se producen compuestos cianurados que se transforman posteriormente en *NO*.

NO_x estructural. Los óxidos de nitrógeno se forman como consecuencia de la oxidación del nitrógeno presente en el combustible [16]. El carbón, por ejemplo, suele tener en torno al 1,5% de nitrógeno en peso y el petróleo del orden del 0,3%. El gas natural por el contrario no tiene prácticamente nitrógeno, por lo que no da lugar a la formación de *NO_x estructural*. La importancia de esta vía de formación depende, por lo tanto, del tipo de combustible utilizado [17, 18, 19].

Independientemente del mecanismo de formación, el *NO* es el óxido de nitrógeno que se forma mayoritariamente, aunque esta especie se oxida con facilidad incluso a temperatura ambiente según la reacción:



Debido a este equilibrio entre ambos óxidos, que es dependiente de la temperatura, del tiempo de contacto entre los gases involucrados y de la concentración de los mismos, suele utilizarse la terminología NO_x para hacer la alusión a la mezcla de NO y NO_2 como ya se mencionó anteriormente.

1.1.2. PROBLEMAS DERIVADOS DE LA EMISIÓN DE NO_x A LA ATMÓSFERA.

La inhalación de NO_x tiene graves afectaciones sobre la salud humana como el favorecer el desarrollo de bronquitis, neumonía y también favorecer la disminución de la capacidad de transporte de oxígeno por la sangre. La exposición prolongada puede llegar incluso a producir amnesia [9].

Otros problemas originados por las emisiones de NO_x son aquellas consecuencias de las transformaciones posteriores que sufren estos gases. El NO_2 y los compuestos orgánicos volátiles reaccionan generando ozono, especie altamente irritante para las mucosas y los ojos. Este gas puede también formarse directamente a causa de la descomposición fotolítica del NO_2 .



Otra reacción importante del NO_2 es la formación de ácido nítrico. En presencia de agua, tanto el NO_2 como el N_2O_4 dímero, con el que se encuentra en equilibrio, forman una mezcla corrosiva [20,21]:



Cuando ocurre lo anterior, en la atmósfera disminuye el pH del agua por lo que será posteriormente devuelta a la superficie terrestre en forma de lluvia ácida. Las consecuencias de este tipo de deposiciones son muy variadas:

- La aceleración del deterioro de los edificios construidos con materiales calcáreos y dolomíticos (afectando al patrimonio histórico de las ciudades) y aumentando la velocidad de corrosión de los metales.
- La acidificación de los suelos y aguas tiene graves consecuencias sobre la vegetación y la fauna pues modifica la solubilidad tanto de nutrientes como de sustancias tóxicas, afectando al delicado equilibrio de los ecosistemas.
- La acidificación del suelo también ocasiona que cationes alcalinos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , o Mn^{2+} no estén disponibles para las plantas, por lo que se han visto afectadas grandes extensiones forestales.
- La formación de ozono derivada de la presencia de NO_2 , junto con la acidificación de la lluvia, también afecta a plantas y árboles debido al ataque de las paredes celulares de las hojas.
- La salud humana también se pone en peligro debido al aumento de la solubilidad de metales tóxicos como plomo, cadmio, mercurio, cobre y aluminio, la cual parece estar relacionada con el desarrollo de la enfermedad de Alzheimer [10].

1.1.3. PROCEDIMIENTOS PARA EVITAR LA EMISIÓN DE NO_x A LA ATMÓSFERA.

Los procedimientos desarrollados para disminuir las cantidades de NO_x expulsados a la atmósfera son específicos según se trate de fuentes de emisiones: móviles o fijas. En el caso de las fuentes móviles se suelen utilizar catalizadores para hacer reaccionar los óxidos de

nitrógeno con las especies reductoras que los acompañan en las mezclas gaseosas de salida [22]. Para los vehículos a gasolina, cuyo funcionamiento se basa en el ciclo Otto, se han desarrollado los catalizadores de tres vías tan populares en la actualidad, que eliminan simultáneamente los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados presentes en los gases de salida. Para los vehículos que utilizan motor diésel se han diseñado catalizadores de oxidación para evitar la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados o tecnologías de modificación de la combustión como la de retardo del ángulo de quemado, la RECIRCULACIÓN DE GASES DE ESCAPE o EGR por sus siglas en inglés, etc.

En el caso de las fuentes fijas los principales focos emisores son las centrales de generación de energía que utilizan combustibles de origen fósil, de ahí que la mayor parte de los procesos diseñados para fuentes fijas estén pensados para estas instalaciones. En general, las diversas estrategias que se están aplicando hoy en día en dichas centrales pueden clasificarse según se apliquen: antes, durante o después del proceso de la combustión [11].

Antes de la combustión. Consiste en sustituir el combustible por otro con menor contenido en nitrógenos o en llevar a cabo procesos de desnitrificación. Desafortunadamente, no siempre pueden adoptarse este tipo de medidas fundamentalmente debido a los costos asociados.

Durante la combustión o medidas primarias. Se trata de evitar la formación de los óxidos de nitrógeno disminuyendo la temperatura a la que se realizan la combustión, reduciendo la cantidad de oxígeno disponible o disminuyendo el tiempo de residencia de los gases en la zona de máxima temperatura [7, 21, 22, 23, 24]. Son procesos relativamente económicos, aunque de eficacia moderada, pero el principal problema asociado está relacionado con el control del proceso de operación de la unidad generadora [7].

Después de la combustión o medidas secundarias. Se actúa sobre la corriente de gases procedente de la cámara de combustión para eliminar los óxidos de nitrógeno. Los procesos más habituales emplean un agente reductor apropiado, generalmente gaseoso, para transformar los óxidos de nitrógeno en N_2 . En concreto, los sistemas de REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA o SCR (por sus siglas en inglés de *Selective Catalytic Reduction*), ampliamente utilizados en la actualidad, emplea amoníaco como gas reductor en presencia de un catalizador. Estos catalizadores pueden ser de diferente naturaleza, como por ejemplo los de penta óxido de vanadio o V_2O_5 , soportado sobre dióxido de titanio o TiO_2 (el más empleado a nivel industrial), óxido de hierro (Fe_2O_3), carbón activado o zeolitas entre otros muchos. La temperatura de operación del proceso depende del catalizador, variando a temperaturas de entre 212 y 302°F (100 y 150°C) para los carbones activados y entre 572 y 700°F (300 y 400°C) aproximadamente para los catalizadores de óxidos metálicos [11], sin embargo los costos asociados a los catalizadores hacen poco viable la implementación.

Un tratamiento de post combustión alternativo a los SCR son los sistemas REDUCCIÓN CATALÍTICA NO SELECTIVA o SNCR (Por sus siglas en inglés de *Selective Non Catalytic Reduction*). En este caso suelen utilizarse urea o amoníaco como agentes reductores, especies que reaccionan con los óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno generando dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua. No es necesario el uso de un convertidor catalítico, pero se requieren temperaturas del orden de entre 1598 y 1898.6°F (870 y de 1037°C).

Actualmente se desarrollan procesos combinados de eliminación simultánea de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre en corrientes de post combustión, aunque la mayor parte de estos sólo se han ensayado a escala de laboratorio. Uno de los más prometedores, que sí ha llegado a aplicarse a nivel industrial, se basa en el empleo de carbón activado [11, 15]. En dicho proceso se eliminan el dióxido de azufre o SO_2 en una primera etapa mediante oxidación catalítica en presencia de agua a temperaturas entre 194 y 302°F (90 y 150°C), generándose ácido sulfúrico que queda retenido en el carbón. Los óxidos de nitrógeno son

reducidos con amoníaco en una segunda etapa, actuando el propio carbón como catalizador. El proceso se realiza a 50° C (122°F), obteniéndose un flujo rico en SO₂. En este proceso aún quedan por resolver ciertos inconvenientes como el sobrecalentamiento del carbón o la corrosión y taponamiento del regenerador del SO₂ [11, 15].

1.2. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.

El descubrimiento y el desarrollo del proceso para la disminución de los NO_x, se describe a continuación [8]. Un aspecto importante de este desarrollo fue la continuación de la investigación básica para desarrollar el modelo de simulación por computadora de la química de la reducción de NO_x. Este modelo probó ser útil en la optimización del uso del proceso, aplicable a las calderas y a los hornos, y para entender otros usos potenciales, como las turbinas de gas, automóviles, cámaras de combustión de cama fluida, gases de bajos BTU y en problemas que entienden a la química tal como el efecto de auto inhibición y la carencia de un efecto de adición de los óxidos de azufre.

En 1972 la forma de controlar las emisiones de NO_x por la Industria Norteamericana fue principalmente la de reducir las emisiones producidas por los automóviles. En el Acta de Aire Limpio, el Congreso Norteamericano decretó por ley el nivel de 0.4 g de NO_x partes por millón (ppm) para los vehículos nuevos y un plazo determinado para alcanzar esta meta, junto con estándares y plazos para el CO y las emisiones de hidrocarburos totales. El desarrollo de la tecnología para resolver estas metas fue un mandato para ser una prioridad urgente. El espectro de agentes contaminantes que un motor de automóvil genera es una función compleja de las condiciones de funcionamiento. El problema de controlarlo todo a los niveles bajos fue dejado de lado, ya que había una preocupación considerable dentro de la industria por tener la tecnología lista a tiempo.

La situación para las fuentes fijas emisoras de NO_x era diferente. Bajo el acta de Aire Limpio, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA por sus siglas en ingles), adoptó con determinación lo que pudo ser la mejor tecnología probada y fijó estándares de las emisiones basado en lo que podría ser alcanzado por dicha tecnología. Así, en 1972, el “Acta de aire limpio” no fue percibida en el medio industrial como un mandato para el desarrollo de nuevas tecnologías para las fuentes fijas.

Dada esta percepción, no es de sorprender que en 1972 las preocupaciones de la comunidad científica internacional fueran influenciadas fuertemente por esta decisión del Congreso de los Estados Unidos de América para hacer a los NO_x producidos por las fuentes móviles una prioridad nacional, pero las formas que esta influencia tomó fue algo sutil. Las emisiones de NO_x en fuentes fijas y móviles son científicamente algo diferentes. La gasolina es necesariamente un combustible altamente refinado que no contiene esencialmente ningún nitrógeno químicamente limitado. Por lo tanto, las emisiones de NO_x de los motores de la combustión son NO_x enteramente del tipo térmico, esto es, el NO producido por la fijación termal del nitrógeno atmosférico. En principio, controlar el NO_x térmico es simple: solo se necesita limitar la temperatura máxima alcanzada durante la combustión. En la práctica, para los motores de combustión, las necesidades de mantener la operación satisfactoria y de controlar la emisión de otros agentes contaminadores hacen esto un problema desafiante.

Esta situación se invierte para los sistemas de combustión fijos. Con pocas excepciones, el NO_x térmico se puede controlar con técnicas de modificación de la combustión tales como recircular gases de combustión y procesos de combustión de dos etapas sin impacto en otras emisiones y sin dificultades de funcionamiento. Muchos sistemas fijos, sin embargo, queman combustibles sin refinar tales como el carbón y el aceite residual que contienen nitrógeno químicamente limitado. Las técnicas de la modificación de la combustión han limitado la eficacia contra el NO_x combustible (el NO formado a partir de este nitrógeno químicamente limitado).

Si en vez de alterar el proceso de la combustión para producir menos NO se intenta hacer la reducción de él en la post combustión, los problemas para hacer frente en las fuentes fijas y móviles son otra vez diferentes. El motor de combustión es un caso aparte, pues es el sistema principal de la combustión capaz de la operación con una mezcla aire combustible rica y de forma satisfactoria. Así, para las fuentes móviles, se tiene la opción de pasar el gas de salida que contiene un exceso neto, y reducir la especie a través de un catalizador para reducir no selectivamente NO y el O_2 . Con tal que el plomo se quite de la gasolina, no se espera tener problemas de ensuciamiento o de desactivación del catalizador.

Las fuentes fijas, sin embargo, generan necesariamente humo en los que el O_2 está en orden de magnitud mayor que el NO . Así, cualquier técnica para la reducción NO_x durante la post combustión, debe ser más selectiva. También se debe hacer frente a la dificultad de que las fuentes estacionarias tales como los hornos de proceso industrial y las calderas de las centrales eléctricas, comúnmente producen gases de combustión que contienen cantidades de partículas bastante grandes para ensuciar y para tapar rápidamente una cama del catalizador y cantidades substanciales de gases tóxicos tales como los óxidos de azufre. Además, puesto que las fuentes fijas tienen tiempos de vida mucho más largos que el automóvil, la tecnología para controlar sus emisiones debe ser capaz del reajustarse en las instalaciones existentes. Encontrar el espacio necesario para la abultada cama del catalizador puede ser muy difícil dentro de una instalación existente.

Como un ejemplo de la influencia del Acta de Aire Limpio en el pensamiento científico, se puede entender el "Simposio internacional No. 14 de control de los contaminantes" sobre la combustión llevado a cabo en agosto de 1972. El "Coloquio sobre la formación del agente contaminador y la destrucción en Flamas", tuvo 23 artículos, de los cuales 14 fueron referidos a lo concerniente con el NO_x . De estos, 13 fueron referidos sobre la fijación térmica del

nitrógeno con poco o ninguna mención del problema del NO_x combustible. Solamente un artículo se refirió explícitamente al problema de la presencia de NO_x en las fuentes fijas.

Explorando el resto de los procedimientos del simposio, se encuentra una gran cantidad de artículos ampliamente relacionados a los problemas de controlar las emisiones de las fuentes móviles. Para las fuentes fijas, sin embargo, hubo pocos artículos ocupados de la transferencia de calor y de la formación del hollín, asuntos de interés durante muchos años en la comunidad estudiosa de los fenómenos de la combustión.

Así, en 1972 había mucho interés y muchas investigaciones activas dirigidas hacia el control de las emisiones de los NO_x , pero este interés e investigación fue enfocado puntualmente, limitando las aplicaciones importantes a aquellas relacionadas con las fuentes móviles. El problema de las emisiones de NO_x en fuentes móviles era esencialmente fijo; es decir, con excepción del aumento en el número de vehículos, no había presión natural que tendiera a aumentar las emisiones de NO_x . Como las fuentes de combustibles limpios disminuían, había la necesidad de incrementar el uso de carbón y otros combustibles que contienen grandes cantidades de nitrógeno químicamente limitado. Desde entonces las técnicas disponibles para el control de los NO_x combustible en fuentes fijas fueron escasas y complicadas de aplicar. Las emisiones de NO_x eran un problema que tendía a empeorar.

Tres factores favorecieron el descubrimiento y el desarrollo del proceso para la disminución del NO_x térmico:

El primero y más importante fue el enorme fondo del programa de investigación y desarrollo para el control de los NO_x denominado “ENERGÍA, RECURSOS Y MEDIOAMBIENTE” o ERE por sus siglas en inglés (“Energy, Resources and the Environment”). Esto proveyó de recursos

financieros y humanos, el conocimiento experto de la gente en una amplia variedad de disciplinas, y de mucho equipo existente para la investigación y el desarrollo.

El segundo factor fue el gran impulso dado para la investigación relacionada con el problema de los NO_x . Mientras que la preocupación más importante para la empresa Exxon[®] en 1972 concerniente al control de los NO_x , era el problema automotor, por distintas razones otros aspectos también eran considerados importantes, incluyendo las necesidades de la empresa “Toa Nenryo Kogyo KK”, afiliado japonés de Exxon[®], pues además de adoptar el estándar de 0.4 g / mi de NO_x , el gobierno japonés también había adoptado un sistema de normas para las fuentes fijas y un plazo exigente para cumplir con esos estándares. Los estándares japoneses al que su afiliado hizo frente, prácticamente obligaron al desarrollo de la nueva tecnología. En ese año en la compañía Exxon[®] laboraba el investigador Lyon, R. K (quien finalmente inventaría el método para la reducción de NO_x sería el propietario de la patente), y que era miembro del laboratorio de investigación corporativo de “Exxon[®] Research” y de la empresa “Engineering Enterprise Company”.

El tercer factor era la estrategia científica que influenció Exxon[®] a su interior. Fueron considerados múltiples objetivos de los programas de investigación; por ejemplo, si alguien podía idear un programa de investigación que tenía el potencial para hacer descubrimientos relevantes tanto en las fuentes fijas como en el problema del NO_x producido por los automotores, éste sería considerado como el programa prioritario. Un programa de investigación en la reducción del NO_x catalítico, sería dirigido necesariamente a una u otra fuente para su uso debido a los requisitos muy diversos de los catalizadores implicados. Así, el deseo para alcanzar múltiples objetivos implicó una metodología diferente que la utilizada para el uso de sistemas catalíticos.

En 1972 la gran mayoría de los grupos de investigación interesados en la reducción de los NO_x , trabajaban en varios métodos catalíticos. La alternativa a la reducción catalítica de los

NO_x , es la reducción por reacción homogénea en fase gaseosa. Ninguna reacción en fase gaseosa conocida tenía las características necesarias para el proceso del control práctico de los NO_x . Los muchos problemas de la catálisis, como las caídas excesivas de presión a través de la cama, el ensuciamiento y el envenenamiento del catalizador por las impurezas, finalmente se encontrarían una solución alternativa al proceso. Para las fuentes fijas tales como las calderas de las centrales termoeléctricas y unidades del proceso industrial, Lyon, R. K., ideó el proceso general y simplemente encontró la localización ideal dentro de la unidad en la cual las condiciones eran apropiadas para la reacción e instaló una red de tuberías para inyectar ahí el agente de reducción. **Esta es la condición más importante. La localización del lugar ideal suele obtenerse mediante un proceso largo y costoso debido al proceso de prueba y error que implica identificar dicha localización.** Para controlar la emisión de los NO_x automotores, sería necesario hacer la reducción dentro del dispositivo del sistema de salida de los gases, lo que resulta poco conveniente contrario a lo necesario en las fuentes fijas. El hardware para hacer el trabajo en las fuentes fijas estaba potencialmente disponible puesto que R. Lang (1971) había desarrollado un reactor extractivo para la oxidación no catalítica en fase gaseosa del CO y los hidrocarburos.

Debido a los grandes volúmenes de gas producidos en las fuentes fijas, los tiempos de reacción disponibles son cortos, de apenas 0.5 segundos o menos. Por lo tanto, para ser útil, la reacción de reducción en fase gaseosa del NO_x tendría que ser rápida.

Puesto que las fuentes fijas funcionan con exceso de aire producen necesariamente gases de combustión que contiene magnitudes de órdenes de mayores de O_2 que de NO_x , la reacción deseada en fase gaseosa homogénea debe ser selectiva, reduciendo el NO mientras que debe dejar en gran parte el O_2 sin cambios.

Antes de 1972 la cinética química de la reacción homogénea ocurrida entre las mezclas binarias $NO + NH_3$, $NH_3 + O_2$ y $NO + O_2$ fue estudiada a fondo [9]. Para las condiciones

prácticas, como ejemplo, 1020 del partes por millón o ppm de NO (las partes por millón o ppm, son una unidad de medida de concentración y se refiere a la cantidad de unidades de la sustancia, agente, etc., que hay por cada millón de unidades del conjunto), 1400 del ppm NH_3 , 22% de O_2 , y el resto de gas inerte a 1 atmósfera de presión, a 1799.6°F (982°C), y 0.075 segundos de tiempo de reacción) la literatura predice que las tres mezclas binarias reaccionarían en cierto grado.

A partir de este punto, se establecieron en general, las técnicas SNCR que involucran la inyección de uno o más agentes químicos que son inyectados en la zona primaria de la combustión y de ellas se desprendieron los desarrollos que llevaron a la obtención de diversos métodos aplicables. La reducción de óxido nítrico por medio de estos procesos es un conjunto de reacciones químicas entre los radicales producidos por la inyección de químicos y los productos de la combustión. Un prerequisite necesario para un agente químico es la presencia de por lo menos un átomo de nitrógeno en esta estructura molecular.

Para la mayoría de los casos, el proceso SNCR es efectivo sobre un rango estrecho de temperatura. La reducción a altas temperaturas es pobre porque el agente reductor de por sí mismo oxida al NO . Debajo de la temperatura optima, la reacción de reducción selectiva es muy lenta y un agente sin reacción puede ser emitido en el flujo de gases. En sistemas con cámara de combustión, la localización espacial de la temperatura óptima (referida como la “ventana de la temperatura”) puede variar con las condiciones de operación o bien ocurrir en regiones de gradientes térmicos grandes. Estas restricciones de diseño de espacio tan severas en el sistema de inyección del agente, el cual debe dispersar el compuesto químico a través de la corriente de gases, son producto de la combustión y la mezcla con los óxidos de nitrógeno mientras los gases están dentro de la ventana de temperatura apropiada.

En general, un número de factores afectan el desempeño general del proceso SNCR. Estos factores incluyen los siguientes detalles químicos: la mezcla de los gases de salida con el

agente, la no uniformidad de las temperaturas de los gases y la posibilidad de las reacciones catalíticas. La química es afectada por agentes específicos: temperaturas, presión, concentraciones de las especies y tiempo de residencia. Estas características específicas de la química son muy importantes e incluyen la relación del agente con la concentración de óxido de nitrógeno y el oxígeno, el monóxido de carbono y la concentración de agua.

La química para este proceso es complicada y las reacciones que son más importantes para la remoción del óxido de nitrógeno varían con las condiciones de operación. En general, para que estos procesos sean exitosos es necesaria la producción de radicales. Los radicales son responsables de la generación activa de especies las cuales reducen el NO y el NO_x .

1.3. JUSTIFICACIÓN.

Los procesos que actúan sobre los gases de post combustión son los más eficaces alcanzándose niveles de reducción de NO_x teóricos de hasta el 90% [15]. Sin embargo, tienen el inconveniente de que generalmente queda una cierta cantidad de reactivo sin consumir (“ammonia slip”) que es expulsado a la atmósfera con el consecuente impacto ambiental. El empleo de amoniaco, además, acelera el deterioro de los materiales de las conducciones debido a la formación de sales amoniacaes. Otro aspecto importante es que el transporte y manipulación de amoniaco en grandes cantidades resulta en sí potencialmente peligroso por lo que este es un primer aspecto a considerar para la implementación de un proceso de simulación.

En un segundo aspecto, los procesos de combustión tienen asociados grandes costos de operación. Cuando se pretende implementar un sistema de reducción que implica la aplicación de aditivos para disminuir el nivel de alguno de los productos de la combustión, es común realizar pruebas que suelen representar altos costos debido a las instalaciones y al mismo agente químico, por lo que la simulación se convierte en un proceso indispensable

para el desarrollo de nuevos procesos en este campo. La simulación ayuda a alcanzar importantes mejoras para el desempeño de los sistemas en el menor tiempo posible. El costo y tiempo invertido en simular un sistema es minúsculo comparado con los grandes ahorros a largo plazo por tener sistemas bien diseñados que operen de manera eficiente. El costo de la simulación usualmente se recupera pronto. En muchas aplicaciones, los ahorros que conllevan la simulación son enormes, por mucho, comparados con el costo de la misma. La simulación durante la fase del diseño de un sistema resulta en ahorro de dinero, al identificar y eliminar problemas e ineficiencias que antes no se habían detectado. También se reducen los costos al eliminar factores de seguridad excesivos que se habrían añadido al no conocer el desempeño del sistema. Aun cuando no se logren grandes ahorros o mejoras, cada vez que se construye un modelo, al menos inspira seguridad de que el diseño de un sistema en particular es capaz de alcanzar determinados objetivos de desempeño y minimizar el riesgo asociado con los nuevos procesos. Muy comúnmente, la simulación ayuda a lograr mejoras en la productividad sin la necesidad de grandes inversiones en nuevas tecnologías.

Por otro lado, la química se puede dividir en forma arbitraria en el estudio de estructuras, equilibrios y velocidades de reacción. La estructura está descrita en forma precisa por la mecánica cuántica, los fenómenos de equilibrios por la mecánica estadística y la termodinámica y, el estudio de las velocidades de reacción es el área de la cinética.

La cinética se puede subdividir en la cinética física que estudia los fenómenos físicos tales como la difusión y la viscosidad, y la cinética química, que estudia las velocidades de las reacciones químicas (que incluye tanto cambios de enlaces covalentes como no covalentes).

En los cursos de termodinámica se aprende que las propiedades de estado dependen solamente de los estados inicial y final de un sistema, consecuentemente la termodinámica no puede proporcionar ninguna información respecto a los estados por los que pasa un sistema. Estos estados intermedios constituyen el área de estudio de la cinética química.

Las propiedades de un sistema en equilibrio no cambian con el tiempo, por lo que el tiempo no es una variable termodinámica. Un sistema sin constricciones y que no se encuentra en equilibrio cambia espontáneamente con el tiempo, de forma que los estudios tanto teóricos como experimentales de estos cambios incluyen al tiempo como una variable. La presencia del tiempo como un factor en la cinética química añade tanto interés como dificultad a esta área de la química.

En la cinética química se adopta una noción bastante primitiva del tiempo, como una cuarta dimensión lineal (las primeras tres son espaciales), cuyo valor inicial ($t = 0$) se puede fijar experimentalmente. El experimentador lo puede fijar por ejemplo, al mezclar dos soluciones y persiste como variable hasta que el experimentador deja de observar la reacción, o hasta el “tiempo infinito”, que es el tiempo en que la reacción se ha llevado prácticamente completa. El estudio de los mecanismos de reacción es una aplicación importante de la cinética química.

La cinética también puede ser utilizada entre otras aplicaciones para la optimización de las condiciones de un proceso, como es el caso de la reducción de los NO_x en efluentes gaseosos de una unidad generadora convencional, de ahí la decisión de considerar simular el proceso.

1.4. OBJETIVOS.

1.4.1. OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de esta tesis es:

Seleccionar y adaptar un modelo de cinética química” para el diseño, la evaluación y especificaciones de un sistema selectivo no catalítico a base de urea / amoniaco. Utilizando la información de la literatura, se desarrollará un modelo de cinética química que represente los caminos de reacción importantes para el proceso de SNCR. Este modelo hará posible realizar los cálculos de reacción, comenzando en el plano de salida del horno y hasta la parte trasera de la caldera.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Profundizar en el estudio del papel que juegan el amoniaco y la urea en la reacción para la reducción de los NO_x con atmósferas que contienen NO_x y O_2 similares a los encontrados en corrientes de post-combustión.
- Optimizar la cantidad de reactivo introducido, así como acotar un intervalo de temperaturas en el que la reducción de NO_x sea viable desde un punto de vista práctico.
- Plantear un mecanismo o modelo cinético para las reacciones NO_x -Urea y NO_x -Amoniaco coherente con los resultados anteriores. A partir de este modelo, se pretenden simular mediante ecuaciones teóricas las curvas de reducción de NO_x y de consumo de reactivo.

1.5. PLANTEAMIENTO DE LA HIPÓTESIS.

Es posible desarrollar la simulación del modelado de la cinética química o CKM (por sus siglas en inglés) del proceso SNCR de las tecnologías de reducción que utilizan urea o amoniaco como agente reductor de los NO_x en los gases de salida provenientes del hogar de una caldera, para obtener los parámetros cinéticos más relevantes como la ventana de temperatura, tiempo de residencia y la relación estequiométrica normalizada para las especificaciones de diseño del sistema.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1 INTRODUCCIÓN.

Hay cuatro procesos principales SNCR que se utilizan actualmente. Estos procesos son procesos registrados como marca comercial en los Estados Unidos. A continuación, se presenta una revisión bibliográfica donde se describen cada uno a saber: 1. El proceso que utiliza el ácido isocianico ($HNCO$), 2. El proceso que utiliza amoníaco (NH_3), 3. El proceso de que utiliza la urea ($NH_2 CO NH_2$), y 4. El proceso basado en el uso de monometilamina (CH_3NH_2) el cual tiene menor extensión en su uso que los tres primeros.

2.2. ASPECTOS BÁSICOS DEL PROCESO SNCR.

El SNCR es conceptualmente un proceso simple para el control de los NO_x . A temperaturas de entre 1598 y 1898.6°F (870 y 1037°C), se inyecta un reactivo particular, y se mezcla a fondo en una corriente de gas de combustión que contiene los NO_x . Una fase de reacción rápida y homogénea de gas se produce de tal manera que a pesar de la presencia de exceso de oxígeno generalmente requerido en el horno, el reactivo reduce selectivamente el NO_x dejando gran parte del oxígeno intacto. El esquema del concepto SNCR se muestra en la ilustración 1.

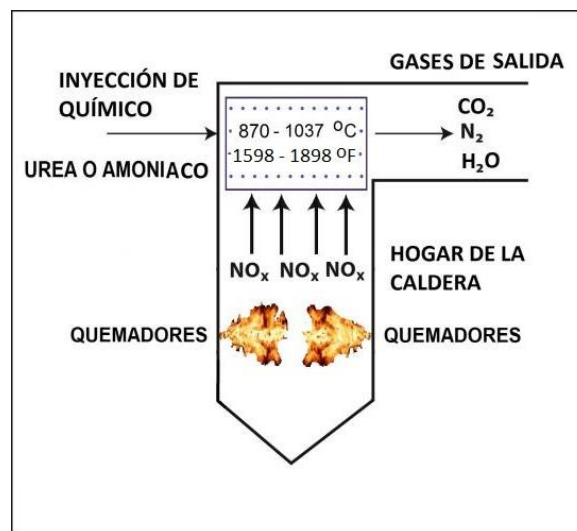


ILUSTRACIÓN 1: ESQUEMA DEL PROCESO SNCR.

La tecnología es atractiva debido a su simplicidad: un sistema libre de catalizador (y por lo tanto libre de los problemas asociados), la facilidad de instalación en las plantas existentes, la aplicabilidad a todo tipo de equipos estacionarios, el capital y costos de operación menores, el hecho de que en gran parte no es afectada por cenizas volantes y la facilidad de uso de forma adicional a otras tecnologías de control de emisiones de NO_x [25].

En la mayoría de las aplicaciones a gran escala, los reactivos seleccionados son amoníaco o urea. En ciertos experimentos de laboratorio y a escala piloto se ha utilizado ácido isocianico como un reactivo potencial. Muzio y Arand (1982) [26] presentan una historia detallada de SNCR mostrando algunos experimentos tempranos de laboratorio, así como algunas obras a escala comercial.

2.3. LA VENTANA DE TEMPERATURA.

El rango de temperatura en el que se produce una reducción neta del NO en la reacción, se denomina como “ventana de la temperatura”. Se trata de un intervalo estrecho, porque por debajo de los 1472°F (800°C) la reacción es demasiado lenta para dar cualquier reducción y la mayor parte del agente inyectado queda sin reaccionar. A temperaturas más altas, es decir, mayor que 2192°F (1200°C), tiende a oxidar para formar NO en lugar de reducirlo como se muestra en la ilustración 2.

El rango, en el que cualquier tasa significativa de eliminación de NO_x se puede lograr, varía de un sistema a otro dependiendo de los parámetros del sistema, tales como los constituyentes de gases de combustión, la chimenea de gradientes de velocidad de gas y la geometría del sistema que influye en la mezcla entre el reactivo y el gas de combustión. La tabla 1 también muestra los rangos de temperatura y las temperaturas pico óptimas reportadas en la literatura por distintos investigadores.

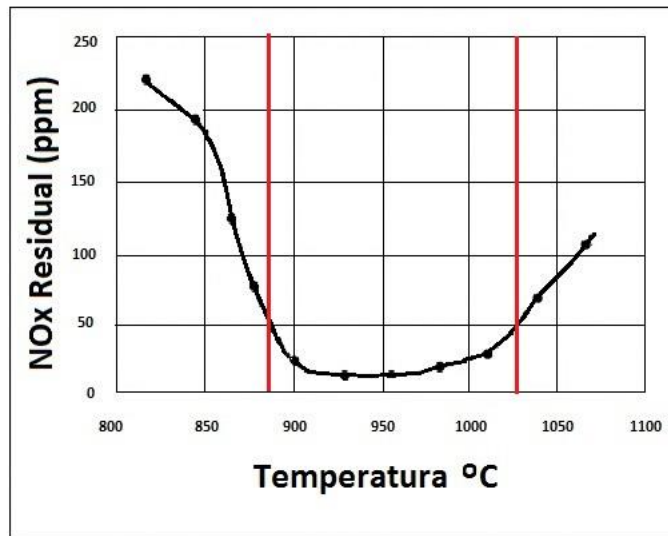


ILUSTRACIÓN 2: VENTANA DE LA TEMPERATURA.

Varios investigadores han discutido el efecto de la temperatura sobre el reactivo, el N y el O₂, sobre la base de un mecanismo de cinética de reacciones en cadena (Lyon y Hardy, 1986, Lyon, 1987, 1979, Muzio et al., 1976. Salimian y Hanson, 1980; Fenimore, 1980, Miller et al., 1981; Dean et al., 1982; plata y Kolb, 1982; Miller y Bowman, 1989) [25].

2.4. COMPOSICIÓN DEL EQUIPO DE UN SISTEMA SNCR.

El sistema (SNCR) se compone de un equipo para:

- El almacenamiento y manipulación del amoníaco o de la urea.
- La mezcla del agente reactivo con el fluido de transporte (aire comprimido, vapor o agua).
- La inyección.

El equipo principal del sistema (SNCR) es el de inyección, integrado por una serie de toberas ubicadas en las paredes del hogar a distintas alturas sobre el hogar, para alcanzar la temperatura de operación en los humos. La mayoría de las aplicaciones ordinarias de estas

tecnologías se hacen sobre calderas de plantas generadoras de energía y sobre calderas que queman residuos o biomasa a mediana escala, en las que la zona de temperaturas idóneas se ubica en la parte alta del hogar, Ilustraciones 3 y 4. El número de toberas de inyección y su ubicación son aspectos muy relevantes para obtener una buena distribución del agente reactivo en el interior del flujo de humos [64].

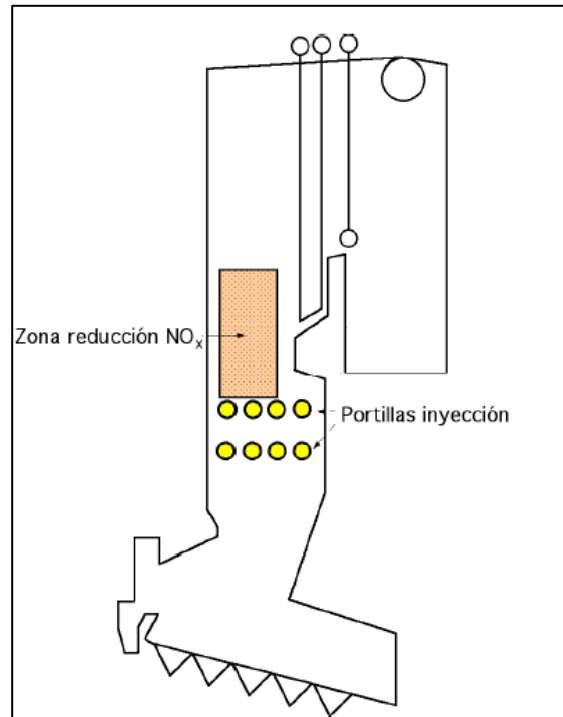


ILUSTRACIÓN 3. APLICACIÓN DEL SISTEMA SNCR A UNA CALDERA QUE QUEMA RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

Una de las diferencias entre el uso de amoníaco o de urea, es que el amoníaco se inyecta, normalmente en el flujo de humos en estado gaseoso, mientras que la urea se inyecta como solución acuosa. La tecnología de la urea implica un mayor tiempo de residencia para las reacciones debido al tiempo requerido para vaporizar las gotitas de líquido, una vez inyectadas en el flujo de humos.

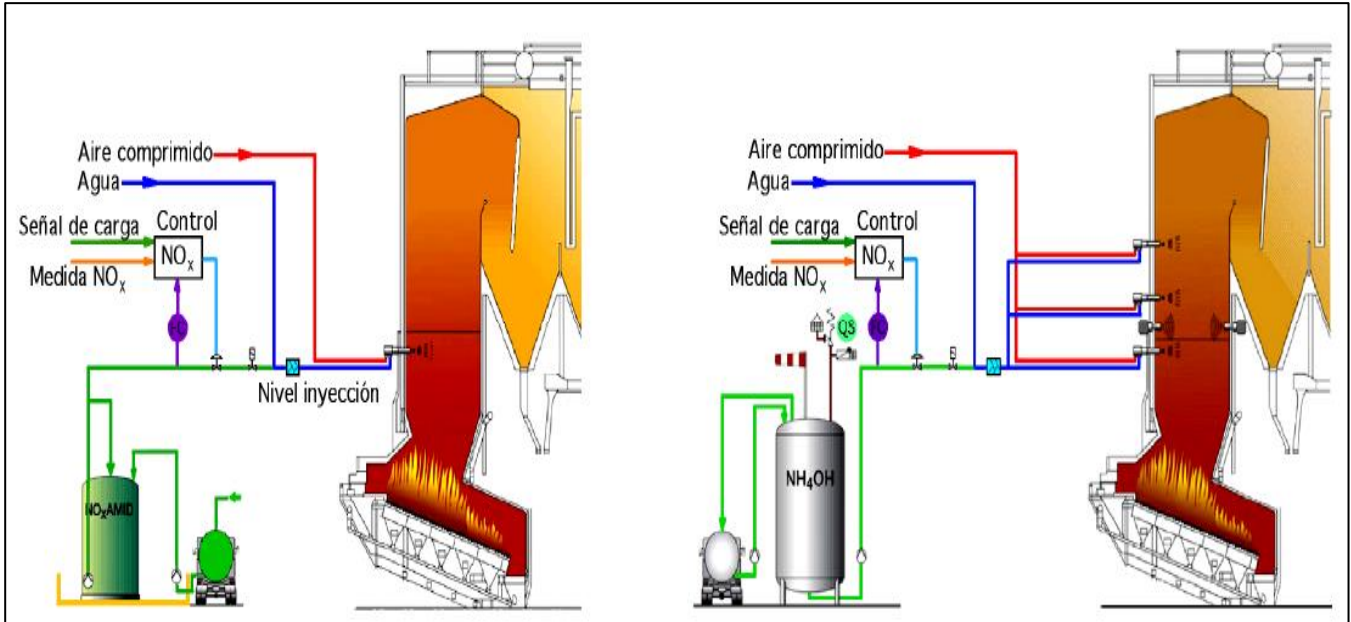


ILUSTRACIÓN 4. ESQUEMA DE NIVELES DE INYECCIÓN DE UREA Y AMONIACO.

Cada vez son más frecuentes los sistemas para amoniaco acuoso, en los que el amoniaco se inyecta en estado líquido, precisando un tiempo de residencia mayor para vaporizar las gotas. En la ilustración 5 se hace una representación simple de un diagrama de flujo para un sistema (SNCR) que utiliza NH_3 [64].

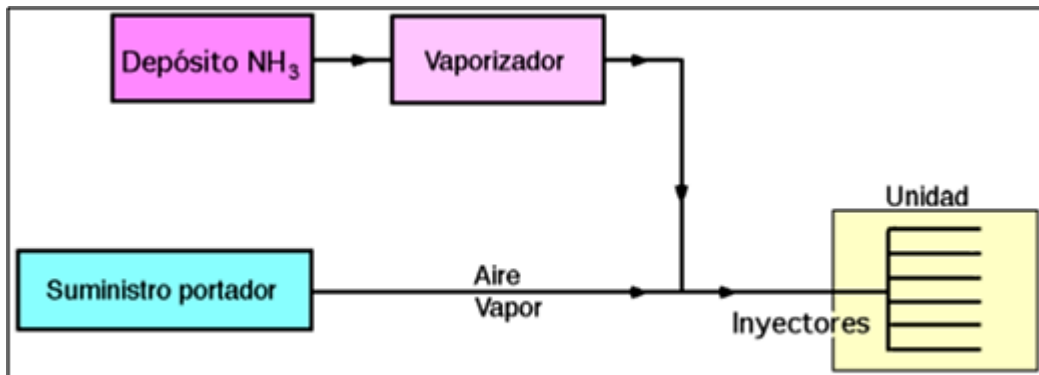


ILUSTRACIÓN 5. DIAGRAMA DE FLUJO PARA UN SISTEMA (SNCR) QUE UTILIZA NH_3

TABLA 1: RENDIMIENTO GENERAL DEL NH_3 SNCR.

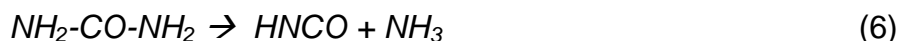
Investigado por	Año	Intervalo T (°C)	Óptimo T (°C)	Max. (%)Red	R*	NO_i (ppm)	Tiempo (s)	Oxígeno (%)
Lyon	1975	925–1045	980	>90	1.5	1020	0.075	0.5–2.2
Muzio et al.	1976	700–1100	970	~78	1.0	300	0.50	4.0
Muzio et al.	1978	870–1065	940–1000#	55–65	1.0	500	>1.0	5.0
Lyon	1979	800–1070	950	>90	1.7	220	0.20	2.0
Banna et al.	1981	---	947	90	2.0	1450	~0.01	0.88
Lucas y Brown	1982	830–1025	951	>95	4.4	510	0.04	0.83
Hurst	1983	850–1050	950	>95	2.0	1000	0.80	4.0
Lodder y Lefers	1985	827–1077	1000–1025	75	1.5	345	>1.0	1.0
Mittlebach y Voge	1986	1000–1100	1000–1050	50	1.0	700	0.6	15
Chen et al.	1988	890–1070	970	60	1.5	240	~1.0	~4.0
Wenli et al.	1989	700–1000	960	65	1.0	500	0.076	4.0
Jodal et al.	1990	800–1050	950	70	1.3	~450	0.25	4.0
Robin et al.	1991	940–1040	985	40	1.0	~225	>1.0	3.0
Robin et al.	1991	880–1150	1000	67	1.0	400	>1.0	2.4
Teixeria et al.	1991	750–1050\$	925	50	2.0	125	0.5	---
Sowa et al.	1992	790–1040	955	>90	2.0	400	0.50	3.0
Muris et al.	1994	427–1027	1210	>95	1.5	500	0.60	2.0
Caton et al.	1995	900–1100	1025	98	1.5	330	2.1	15
Genteman et al.	2001	525–1025	850	85	1.8	420	1.3–2.1	13

2.5. PROCESO BASADO EN EL USO DE ACIDO ISOCIÁNICO.

En este proceso el cianuro sólido se inyecta en los gases de escape calientes. El cianuro sólido se sublima a cerca de 710°F (376.85°C) en ácido isociánico gaseoso (HNCO). El ácido isociánico gaseoso inicia una serie de reacciones para las condiciones apropiadas que dan lugar al retiro del óxido nítrico. Este proceso primero fue propuesto por Perry y Siebers [50], y ha sido estudiado por varios investigadores [38-43]. Una característica de este proceso es la posible emisión del óxido nitroso (N_2O). Aunque los procesos pueden producir N_2O , el proceso del ácido isociánico no suele ser de uso tan extendido debido a los costos de operación, razón por la cual este estudio no incluye su análisis cinético químico.

2.6. EL PROCESO BASADO EN EL USO DE UREA.

En este proceso, típicamente la urea sólida en polvo o bien una solución de urea (con agua) se inyecta en los gases de salida calientes. La urea puede descomponerse en $HNCO$ y el NH_3 bajo ciertas condiciones [32-35]:



Por estas razones, el proceso de la urea se ha descrito como una combinación de los procesos del amoníaco y del ácido isociánico. Según lo discutido por Jodal [44], sin embargo, la interrupción térmica de la urea a las temperaturas sobre 620°F (327°C) puede conducir a la formación de los radicales NH_2 y del NCO , y a las moléculas de H_2 en proporciones iguales. Los estudios numéricos del proceso de la urea para estas otras trayectorias de la descomposición han sido divulgados por Alzueta [48]. Alternativamente, la urea se ha encontrado para descomponerse por medio de biuret (es un método que detecta la presencia de compuestos con dos o más enlaces peptídico, $NH_2-CO(NH)-CO-NH_2$ bajo diversas condiciones [50]. El proceso basado en la urea ha sido estudiado numéricamente por varios grupos [44-50]. Una característica dominante a modelar ha sido el tratamiento de la

descomposición de la urea. También, Brouwer tiene divulgado un modelo que incluye los tres procesos.

Los métodos para el control y la reducción de los NO_x ocurren después de terminan su formación. Otros métodos tales como la recirculación de gases y la combustión escalonada, limitan la formación de NO_x bajando la temperatura de la combustión o limitando el oxígeno para la oxidación del N_2 . Una vez que se forma el NO_x , los métodos de control de la post combustión se aprovechan de las reacciones altamente selectivas entre el NH_3 y el NO , o la $NH_2-CO-NH_2$ y el NO_x . Estas reacciones ocurren a las temperaturas entre 1562 y 2012°F (850 y 1100°C) sin un catalizador y se llaman reacciones selectivas no catalíticas. La inyección de la $NH_2-CO-NH_2$ fue patentada por el “Instituto de Investigación en Energía Eléctrica” o EPRI por sus siglas en inglés [4,5] y se le conoce como proceso $NOxOut^{\text{®}}$. El combustible de Nalco Tech[®] es el agente con licencia exclusivo de EPRI. A bajas temperaturas de entre 572 y 932°F (300 y 500°C), se requieren varios metales y catalizadores de cerámica para reducir los NO_x .

2.7. PROCESO BASADO EN EL USO DE AMONIACO.

Al inicio de los años 1970's, se presentó un conflicto entre la demanda pública de aumentar un control más terminante en las emisiones de NO_x de fuentes móviles y fijas, y de la disponibilidad de tecnologías para resolver estas demandas. Lyon [6] trabajaba en este problema y finalmente desarrollaría el método. En aquella época los catalizadores que permitieron la reducción selectiva de NO a NH_3 en la presencia de grandes cantidades de oxígeno ya eran conocidos, solamente que esta metodología implicó dificultades obvias. La caída de presión a través de la cama del catalizador podía ser excesiva, la cama podía ensuciarse o taparse o el catalizador se podía desactivarse por el SO_2 u otras impurezas. Incluso si estas dificultades pudieran haber sido manejadas, la cama del catalizador ocuparía un volumen grande. En algunas aplicaciones que se presentaron, el tamaño del volumen fue una dificultad y en todos los casos esta metodología fue costosa. Sin embargo, si se pudiera encontrar una reacción homogénea en la fase del gas que redujera el NO , entonces toda la dificultad de la reducción catalítica sería evitada. Los motores diésel, las turbinas de gas, las

calderas, los hornos y muchos otros sistemas de la combustión funcionan necesariamente con cantidades substanciales de exceso de aire, produciendo un escape que contiene la magnitud de O_2 en órdenes mayores que el NO . Así la reacción de la reducción de la fase de gas debe ser selectiva, reduciendo el NO mientras que deja una cantidad mucho más grande de O_2 sin cambios. Además, el NO se debe reducir al N_2 desde la otra posible reducción de los productos, lo que no es ambientalmente aceptado.

Este proceso fue el proceso original de SNCR. El amoníaco se inyecta en el gas caliente de salida. La forma en que se introduzca el amoníaco puede ser como solución acuosa (con agua) o como amoníaco anhidro (sin agua). Este proceso fue desarrollado por Lyon en 1972 [8,9] para el uso en las corrientes de salida de los gases, por ejemplo, de los hornos y las calderas. Desde el trabajo original, muchos grupos han explorado el proceso del amoníaco de manera experimental y numérica [26-29]. Las preocupaciones específicas con el proceso que utiliza amoníaco incluyen el envío, el almacenaje y la entrega del mismo, debido a las condiciones de riesgo intrínsecas. También el hecho de que cualquier amoníaco no consumido en el proceso se puede emitir a la atmósfera ("amoníaco slip"). Por éstas y otras razones, se han propuesto durante los años subsecuentes otros agentes alternativos. Dos de éstos, que han tenido interés significativo de la comunidad estudiantil de los fenómenos asociados a la reducción de NO_x , son el cianuro y la urea. Aunque fue el último de los tres procesos que se descubrieron, el proceso de la urea se puede describir como una combinación de los procesos del amoníaco y del cianuro.

Razonando que el NO se pueda convertir más fácilmente en N_2 con un agente de reducción que contenía nitrógeno, Lyon [9] hizo una serie de experimentos en un reactor pequeño de laboratorio. En aquella época no había algo nuevo sobre la reacción de la fase de gas del NO y NH_3 o del O_2 y NH_3 o del NO y O_2 . La cinética de estas tres reacciones ha sido estudiada a través una amplia gama de condiciones [9], pero la cinética de la reacción de las mezclas que contenían NO , el NH_3 y el O_2 no había sido estudiada. La ilustración 6 muestra que la mezcla con los tres componentes reacciona rápidamente, el NH_3 que reduce selectivamente el NO en la presencia de un exceso masivo del O_2 . La ilustración 2 muestra que esta nueva reacción tiene una ventana de temperatura, es decir ocurre solamente en una gama estrecha de temperaturas. Si la temperatura es demasiado alta, el NH_3 oxida para formar NO . Si la

temperatura es demasiado baja, poco o nada de la reacción ocurre. La adición de H_2 al NH_3 cambia la ventana de temperatura a valores bajos, pero no la hace más ancha. Las propiedades de la reacción del proceso definen la situación / aplicación en la cual puede ser utilizada para controlar las emisiones de NO_x . Debe ser posible mezclar rápida y totalmente el NH_3 con el gas que es tratado. Cuando se hace esto el gas debe estar a una temperatura media en la gama de $1300^\circ F$ ($704.44^\circ C$) a $2000^\circ F$ ($1093.33^\circ C$) y a la temperatura más uniforme y mejor del gas. Los costos y los requisitos del proceso en uso para calderas y hornos con un exceso modesto de NH_3 en una proporción de 1.5 a 1 respecto al NO , la reacción del proceso es capaz de reducir NO_x serían muy bajos los niveles en un caso ideal. Para el NH_3 en un precio de US\$290 / tonelada, le corresponde un costo de US\$161 / ton de NO_x eliminado.

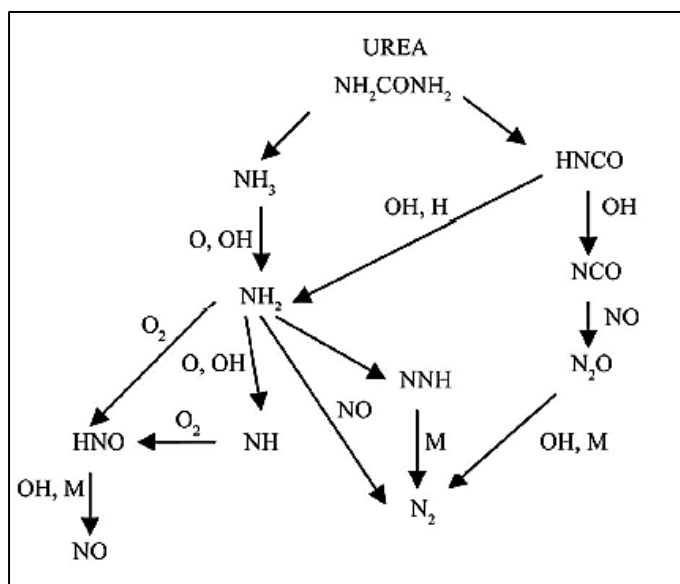


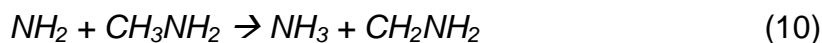
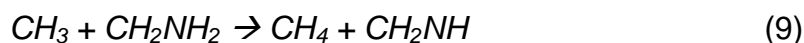
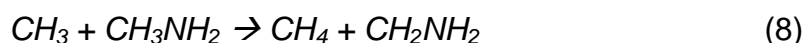
ILUSTRACIÓN 6. DIAGRAMA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x CON UREA.

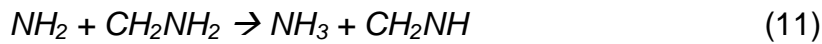
En algunos usos el hidrógeno no es necesario para efectuar la reacción, pero en otros sí. Para algunas de las últimas aplicaciones desarrolladas que lo requieran, está disponible de forma fácil y a bajo costo, pero en otras, el hidrógeno se debe generar por la descomposición del NH_3 . Para una situación en la cual el H_2 tiene una relación 2 a 1 respecto al NH_3 será necesario, pero entonces se debe considerar que la cantidad del NH_3 a ser utilizado se estima que tiene un costo de US\$2140.00 / ton de NO_x eliminado. Mientras que el proceso de inyección de amoníaco se ha aplicado con éxito en numerosas calderas, hornos y a otros

sistemas de la combustión, el costo total del proceso ha sido mucho más alto que los costos de los reactivos, y la reducción de NO_x se ha limitado típicamente hasta el 70%. Esto refleja las dificultades de proporcionar las condiciones que el proceso requiere en las modificaciones de reacondicionamiento de las calderas y hornos, más bien que cualquier limitación inherente de la química. Mezclar pequeñas cantidades de NH_3 con la una gran cantidad de humo que pasa a través de una caldera o de un horno, requiere un gas portador, que puede ser vapor o aire comprimido en cantidades substanciales y a un costo substancial. La limitación del 70% de reducción de NO_x refleja la dificultad de aplicar el proceso en calderas y a los hornos reacondicionados. La temperatura a través de cualquier sección transversal de una caldera o de un horno no es uniforme, quedando en parte dentro y en parte fuera de la ventana de la temperatura del proceso. Esto hace inevitable alguna degradación del funcionamiento de proceso.

2.8. PROCESO BASADO EN EL USO DE MONOMETILAMINA.

A continuación se presenta un compendio de información tomada del trabajo de Qin, Yan [49]. Los primeros estudios sobre metilamina o monometilamina (MMA) fueron realizados por Jolley y Eméleus e indicaron que la MMA puede ser descompuesta térmicamente a H_2 , (HCN) , CH_4 y NH_3 a temperaturas en el intervalo entre 1070 y 1248°F (576.8 y 676.8°C). Más tarde Dorko et al., estudiaron la descomposición térmica de la MMA en un tubo de choque a temperaturas que van de 1833 y 3858°F (1001.8 a 2126.8°C) y el mecanismo de descomposición que se propuso, como se muestra a continuación a continuación:





Wenli llevó a cabo una investigación experimental con el objetivo de ampliar la ventana de temperatura del proceso de eliminación de NO_x y SNCR estudiando el comportamiento de MMA, tanto como un reactivo y un aditivo. Los datos de los experimentos de laboratorio indican que el MMA es capaz de lograr reducciones significativas de NO a temperaturas tan bajas como 978°F (526.8°C), con una ventana de temperatura de reacción relativamente amplia. El uso de MMA como reactivo en los sistemas de reducción de NO_x SNCR también fue estudiada por Yoshihara y Nakanishi, quienes aplicaron MMA a un sistema SNCR propuesto para motores diésel. Los resultados experimentales mostraron que hasta el 80% de eliminación de NO_x se puede obtener en la temperatura del sistema en el intervalo entre 780 y 825°F (416.8°C y 441.8°C). Los resultados fueron confirmados por Xu usando un motor real equipado con un sistema experimental SNCR, con 40% de inyección de solución acuosa MMA. Además, Milewska a prueba una configuración de reducción de NO_x SNCR basado en MMA a escala de laboratorio, con altas eficiencias de remoción de NO_x obtenidos a temperaturas entre 861.8 y 888°F (460 y 476.8°C), con tiempos de residencia relativamente largos, por encima de 3 segundos. Sin embargo, se detectaron altas emisiones de HCN en las pruebas que puedan ser considerados como un importante inconveniente de un sistema de control de NO_x SNCR basado en MMA. La literatura disponible y los resultados experimentales sobre la posible aplicación de MMA aún no son suficientes para ser considerados en la reducción de las emisiones de NO_x en las calderas de carbón. Sin embargo, los estudios a escala de laboratorio y los experimentos en los motores diésel proporcionan una posibilidad prometedora de utilizar MMA como reactivo en los sistemas de reducción de NO_x para las calderas a carbón.

2.9. REPORTE DEL RENDIMIENTO Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO CON USO DE AMONIACO.

El proceso SNCR de la inyección de NH_3 se introdujo en las áreas de Investigación e Ingeniería de Exxon® en 1975 (Lyon, 1975) [8] y es quizás el más difundido. El proceso se ha investigado en el laboratorio, en las instalaciones a escala piloto y en plantas a escala comercial. El rendimiento general, con NH_3 reportado en la literatura se resume en la Tabla 1. A pesar de la atención de la investigación que se ha dado a la misma, el proceso todavía presenta retos importantes en su aplicación. Estos pueden ser descritos por diversos rasgos y características del proceso.

2.10. LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE LA REACCIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE AMONIACO.

El descubrimiento de la reacción del proceso continuó con estudios de su mecanismo por el grupo de trabajo de Lyon [9] y por otros grupos de investigación. Los esfuerzos anteriores culminaron en el desarrollo de una base de datos cinética y de un modelo de computadora. La base de datos consistió en 742 puntos de referencias distribuidos sobre el uso de amoniaco en una gama de temperaturas, tiempos de reacción, y concentraciones iniciales de NO , NH_3 , O_2 , H_2 y H_2O . El modelo de computadora utilizó un sistema de 31 rangos elementales de la reacción. De estas 31 reacciones 27 tenían constantes de rango que eran conocidas o podrían ser razonablemente estimadas porque tenían poco efecto en las predicciones del modelo. Usando las 4 constantes de rango de las reacciones restantes como parámetros ajustables, era posible fijar la base de datos con una incertidumbre experimental del 7%.

En este mecanismo aceptado, el NO es reducido por el radical NH_2 en una reacción de dos vías, es decir.



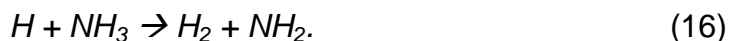


Melius y Binkley [34] hicieron dos cálculos para la reacción de NH_2 con NO . Una molécula de H_2NNO se forma inicialmente. Cuando está formada esta molécula contiene una gran cantidad de energía vibratoria. Ésta energía permite que la molécula experimente un cambio molecular en el cual el primer hidrógeno del NH_2 emigra al oxígeno. Esto convierte la molécula de H_2NNO en una molécula de $HNNOH$, transformándose inicialmente en el isómero de transporte. Un isómero es un compuesto por los mismos elementos, y en las mismas proporciones, que otro u otros, pero que difiere en algunas propiedades a causa de una diferencia en la estructura molecular se denomina como de transporte porque permite hacer el traslado de sus componentes hasta espacios donde ocurren otras transformaciones. Este isómero de transporte puede descomponerse para formar N_2H y el OH o puede formar otro isómero y entonces el segundo hidrógeno del NH_2 puede también emigrar al oxígeno, y las moléculas se descomponen en N_2 y en H_2O .

En la relación en la cual ocurren estos dos procesos que dependen de la temperatura, el HN_2OH aumenta a expensas del $N_2 + H_2O$ según la temperatura se incrementa. En el rango de temperaturas en el cual la reacción (13), es más rápida que la segunda reacción (14). El HN_2 producido por la segunda reacción se descompone según la reacción 15.



El átomo de H formado así, puede reaccionar con los radicales regenerados NH_2 vía la reacción 16.



La secuencia de las reacciones 13, 14 y 15 tiene un factor de ramificación de cadena de 2,

pero, el factor de ramificación de cadena total para las reacciones 12, 13, 14, y 15 es $2(1 - a)$ donde está el cociente a del factor constante para la reacción 13 a la suma del rango de las constantes de las reacciones 12 y 13. Puesto que la reacción 12 es más rápida que la reacción 13, a es menos de uno. Esto significa que será necesaria una reacción en cadena que promueva a ocurrir otra reacción que proporcione la ramificación adicional de la cadena. Se conviene generalmente que la reacción 17 del proceso tiene ese papel.



El ciclo de cadena entonces es terminado por las reacciones 18 y 19.

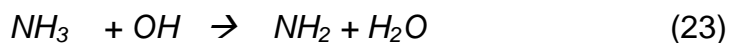
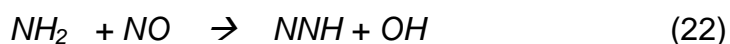


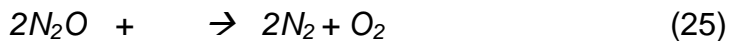
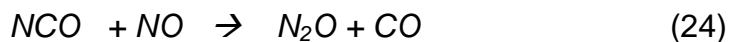
La reacción 16 desempeña un papel crítico en la química del proceso dado el hecho de que se reduce el NO en la presencia del O_2 , pero no en su ausencia. La importancia de la reacción 15 es demostrada por el hecho de que si la concentración del NH_3 se aumenta, inicialmente el rango de reducción del NO se incrementa, pero se alcanza un punto en el cual la reducción de NO se detiene.

Reacciones de activación

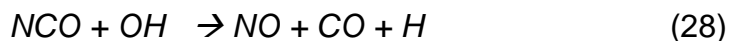
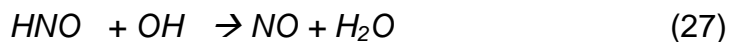
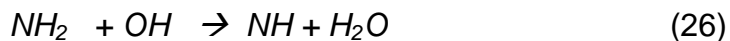


Reacciones de la reducción del NO_x .





Reacciones de formación de los NO_x .



El hecho de que la química del proceso tiene un límite de temperatura más bajo cuando se utiliza el NH_3 solamente mientras que el agente de reducción es explicado por la dependencia de la temperatura de las reacciones 12 y 13. Mientras que se disminuye la temperatura, el cociente de los índices de estas reacciones cambia de puesto en favor de la reacción 12. Usando el NH_3 en una mezcla con H_2 resuelve este problema porque la oxidación del H_2 es un proceso de ramificación de cadena que puede proporcionar los portadores de cadena a la reducción de NO por medio de NH_3 .

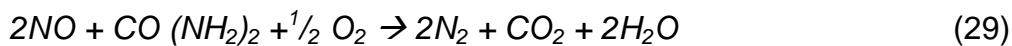
2.11. LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE REACCIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE UREA.

En la investigación realizada para Nalco Fuel Tech® por Sun et al., se muestran los trabajos experimentales que convalidan el comportamiento de la cinética química como parte de un esfuerzo para el modelo que se desarrolló para entender la química básica, se determinan los factores importantes y para definir los límites de la capacidad de proceso.

Este modelo describe un flujo ideal, ningún gradiente de la concentración, es decir, de la temperatura o de la especie en la dirección radial y ninguna mezcla posterior. Las reacciones químicas a lo largo de un flujo ideal se pueden describir por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. El conjunto de reacciones se adopta del trabajo de Miller y Bowman [38]. De este sistema, las reacciones que implican los hidrocarburos fueron despreciadas. Las

reacciones húmedas de la oxidación del CO , las reacciones de la oxidación del amoníaco, y las reacciones de la oxidación del HCN completan el sistema. Se modela la descomposición de la urea como una interrupción rápida y de un solo paso del NH_3 a $HNCO$. El sistema de las reacciones consiste en 92 reacciones que describen interacciones entre 31 especies. La ruta principal de la interrupción y de la reacción de la urea con el NO_x , se demuestra en la ilustración 3. El NH_4 , el $HNCO$ y los productos de descomposición asumidos de la CH_4N_2O , deben reaccionar con los radicales portadores de cadena del O , OH , y H , antes de reaccionar con el NO . Bajo condiciones ricas de oxígeno, las concentraciones del OH son de varios órdenes de magnitud más arriba del H o del O .

Por lo tanto, las reacciones que implican radicales del OH son más importantes que los que implican O , o los del H . Las reacciones del NH_3 y de $HNCO$ con el OH producen NH_2 y NCO . El equilibrio entre la formación y la destrucción de NO_x depende de la concentración del OH y de la temperatura. La reacción de reducción sería:



2.12. USO DE OTROS REACTIVOS.

Algunos otros reactivos novedosos para el proceso de reducción de NO_x SNCR han sido estudiados por varios investigadores. Chen et al., llevaron a cabo estudios de modelos experimentales y cinéticos sobre la reducción de NO_x por compuestos de $-NH$ y $-CN$, que incluyó $(HOCN)_3$, $CO(NH_2)_2$ y sulfato de amonio. Entre los reactivos estudiados, el sulfato de amoníaco mostró un rendimiento superior como un reactivo reductor NO , en comparación con los reactivos tradicionales, tal como la urea, sin embargo, la producción de SO_2 adicional podría ser un inconveniente para su aplicación industrial real. Mahmood et al. realizaron experimentos sobre el rendimiento de carbonato de amoníaco para la eliminación de NO_x y logró una eficiencia de reducción del nivel de los NO_x del 32% a aproximadamente 1608°F

(876.8°C). Wenli et al., investigaron el uso de etilendiamina (CH_2NH_2)₂ como reactivo para los procesos SNCR para la reducción de NO_x comienza a reaccionar con NO a temperatura alrededor de 1205°F (651.8°C) y obtiene una ventana de temperatura más amplia a aproximadamente 1520°F (826.8°C).

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO DE INVESTIGACIÓN.

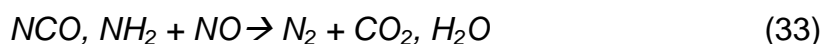
3.1. DESARROLLO DEL MODELO TEÓRICO.

Una descripción detallada de la reducción de NO_x mediante el proceso SNCR en la región superior del horno, que acopla la dinámica del flujo de fluidos del gas y la dinámica de la inyección de gotas pulverizadas de reactivo al mecanismo químico de reacción es computacionalmente irresoluble. La solución numérica implicaría resolver un conjunto de ecuaciones diferenciales escalares ordinarias (ODE- ordinary differential equations) para las especies químicas presentes en la reacción, así como para la continuidad de la masa, cantidad de movimiento y conservación de la energía. Estas ecuaciones simultáneas se acoplan a través de términos de reacción no lineal de constantes de tiempo muy diferentes. Las limitaciones de tamaño y velocidad computacionales serían severamente probadas aun cuando las variaciones espaciales serían restringidas a una dimensión.

Un análisis basado en un enfoque simplificado puede ser usado para producir resultados realistas. Puesto que la reacción de la urea (CH_4N_2O) con los NO_x libera suficiente calor para elevar la temperatura del gas de combustión al menos $5^\circ F$ (aproximadamente $2.8^\circ C$) [51] el proceso puede ser tratado como si se obtuviera de un solo acoplamiento. Esta pequeña exotermicidad indica que, aunque el proceso de mezcla tiene una considerable influencia sobre lo que sucede en la reacción química, la reacción química no libera suficiente calor para causar un cambio significativo a la aerodinámica en el proceso de mezcla. Por esta razón, tiene sentido físicamente desarrollar un desacoplado, detallando el modelo de la química cinética, que represente los caminos de reacción importantes para la química del SNCR.

Los mecanismos químicos han sido desarrollados para el estudio del amoníaco y las especies productoras de radicales relacionados, tales como la urea, en gases de combustión típica [52, 53, 54]. Estos conjuntos de reacción y las tasas correspondientes han sido diseñados de acuerdo con los datos experimentales disponibles para este tipo de procesos no selectivos. Estos esquemas químicos incluyen no sólo las reacciones entre el amoníaco (NH_3) y los NO_x

en presencia de CO y O_2 , también son lo suficientemente detallados para incluir los productos apropiados de descomposición, que incluyen grupos de amino (NH_2), y las reacciones de radicales libres de la siguiente manera:



También se llevan a cabo reacciones similares que involucran a los radicales NH y a otros radicales que contienen nitrógeno. Con un conjunto detallado de tales reacciones elementales y constantes de velocidad, un modelo computacional cuantitativo fue diseñado para calcular el grado de reducción de NO_x para un conjunto de dichas condiciones.

Un esquema detallado de la química cinética fue desarrollado para describir el tiempo de evolución en las interacciones de especies químicas de CH_4N_2O - NO_x . La descomposición de urea (CH_4N_2O) fue modelada como paso de la descomposición rápida e instantánea para el amoníaco (NH_3) y el ácido isociánico ($HNCO$). El esquema incluye la reacción de oxidación del $HNCO$ y el NH_3 , así como la reacción de oxidación del CO -húmedo. El esquema detallado se compone de 105 reacciones reversibles y 24 especies como se muestra en la Tabla 2. Este esquema incluye las 92 reacciones propuestas por Nalco Fuel Tech en su patente [26] e incorpora 13 reacciones del modelo $RAPRENOx^{\text{®}}$ [7]. El esquema comprende tres subconjuntos completos de reacciones principales: (1) las reacciones de especies $N / H / O / C$ que son importantes en la oxidación de amoníaco y en el proceso de $De-NOx^{\text{®}}$ térmico, (2) reacciones importantes en la oxidación de CO , y (3) las reacciones que implican $HNCO$ y NCO .

El proceso de la química cinética de la reacción de flujo, que se describe en el sistema $C/H/N/O$, en condiciones del reactor de flujo o de tubo, se integró numéricamente para un historial de temperatura específica. El modelo numérico describe una conexión de flujo ideal, es decir, sin declive de concentración en temperatura o especies en la dirección radial y sin remezcla. El historial de la temperatura se aproxima a un perfil lineal derivado de las mediciones o bien por medio de una temperatura estimada por medio de la simulación mediante la dinámica de flujo computacional y los campos de velocidad inmediatamente decrecen del punto de inyección. La información sobre estos parámetros y/o la información de la velocidad del flujo de gas determinan los requisitos de mezcla, así como el historial de temperatura y tiempo de residencia real disponible para la reacción.

El enfoque utilizado supone que se especifican las principales especies en el gas de combustión en el lugar de inyección y la proporción de inyección del reactivo. También se supone que el reactivo ya se ha atomizado y las gotas se evaporan completamente antes de iniciar el cálculo. La ilustración 7 muestra una representación del campo de información utilizado como entrada del código.

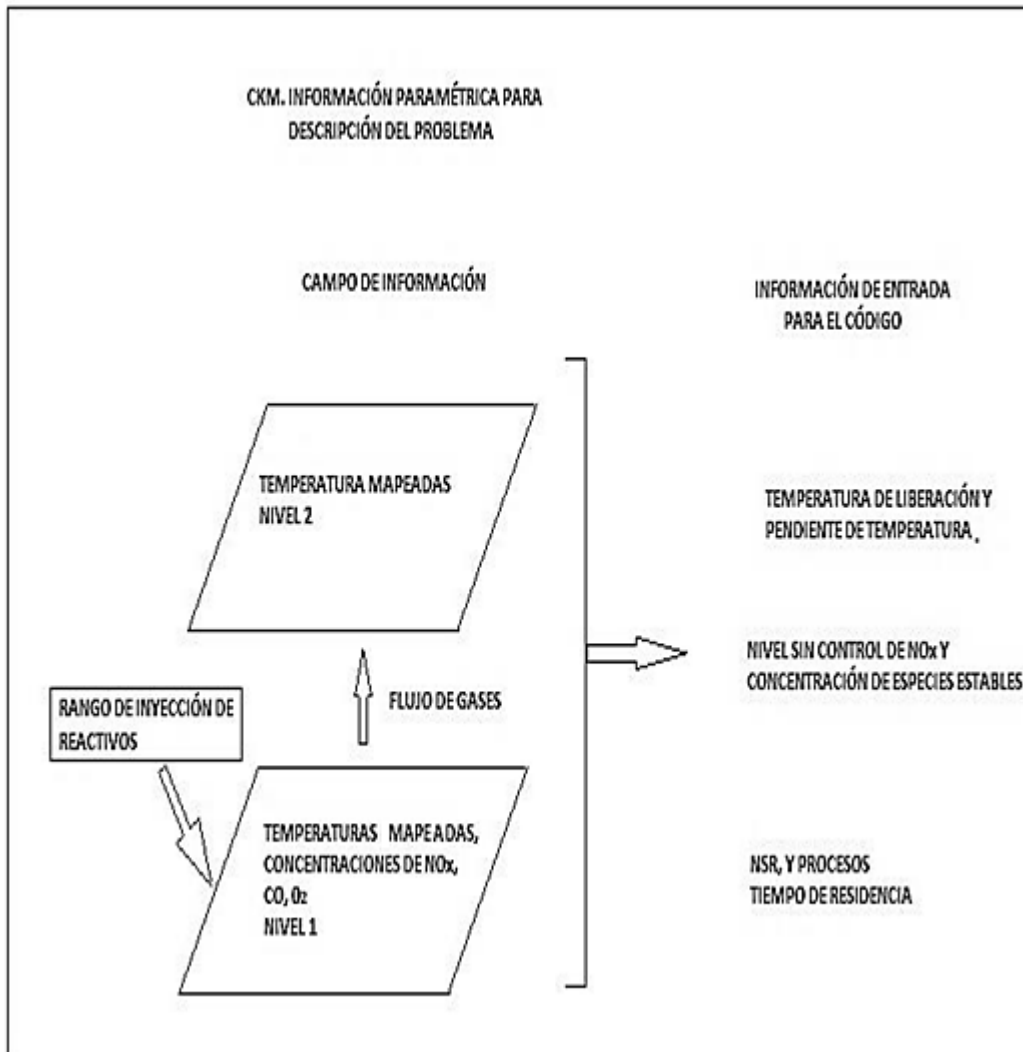
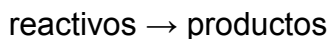


ILUSTRACIÓN 7. CAMPO DE FORMACIÓN UTILIZADO COMO ENTRADA AL CÓDIGO.

TABLA 2. ESQUEMA CINÉTICO QUÍMICO DEL SNCR.

ELEMENTOS CONSIDERADOS			
1. C	2. H	3. O	4. N
ESPECIES CONSIDERADAS			
1. NO	7. NO ₂	13. HCO	19. HNCO
2. NH ₃	8. H ₂	14. H ₂ O ₂	20. NH
3. CO	9. OH	15. N ₂ O	21. HNO
4. O ₂	10. H	16. N ₂	22. NH ₂
5. CO ₂	11. O	17. N	23. NNH
6. H ₂ O	12. HO ₂	18. NCO	24. N ₂ H ₂
REACCIONES CONSIDERADAS			
1. H ₂ +O ₂ =OH+OH	28. N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	55. HNO+NH ₂ =NH ₃ +NO	82. CO+O+M=CO ₂ +M
2. OH+H ₂ =H ₂ O+H	29. NH+OH=HNO+H	56. HNO+HNO=N ₂ O+H ₂ O	83. CO+OH=CO ₂ +H
3. O+OH=O ₂ +H	30. NH+OH=N+H ₂ O	57. HNO+NO=N ₂ O+OH	84. CO+O ₂ =CO ₂ +O
4. O+H ₂ =OH+H	31. NH+N=N ₂ +H	58. N+NO=N ₂ +O	85. HO ₂ +CO=CO ₂ +OH
5. H+O ₂ +M=HO ₂ +M	32. NH+H=N+H ₂	59. N+O ₂ =NO+O	86. NCO+H=NH+CO
6. OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	33. NH+O=NO+H	60. N+OH=NO+H	87. NCO+O=NO+CO
7. H+HO ₂ =OH+OH	34. NH ₂ +O=HNO+H	61. HO ₂ +NO=NO ₂ +OH	88. NCO+N=N ₂ +CO
8. O+HO ₂ =O ₂ +OH	35. NH ₂ +O=NH+OH	62. NO ₂ +H=NO+OH	89. NCO+OH=NO+HCO
9. OH+OH=O+H ₂ O	36. NH ₂ +OH=NH+H ₂ O	63. NH ₂ +NH=N ₂ H ₂ +H	90. NCO+O ₂ =NO+CO ₂
10. H+H+M=H ₂ +M	37. NH ₂ +H=NH+H ₂	64. NH+NH=N ₂ +H+H	91. NCO+M=N+CO+M
11. H+H+H ₂ =H ₂ +H ₂	38. NH ₂ +NO=NNH+OH	65. NH ₂ +N=N ₂ +H+H	92. NCO+NO=N ₂ O+CO
12. H+H+H ₂ O=H ₂ +H ₂ O	39. NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	66. N ₂ H ₂ +M=NNH+H+M	93. NCO+H ₂ =HNCO+H
13. H+OH+M=H ₂ O+M	40. NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	67. N ₂ H ₂ +H=NNH+H ₂	94. HNCO+H=NH ₂ +CO
14. H+O+M=OH+M	41. NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	68. N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	95. HNCO+M=NH+CO+M
15. O+O+M=O ₂ +M	42. NH ₃ +O=NH ₂ +OH	69. N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	96. NH+HNCO=NH ₂ +NCO
16. H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	43. NNH=N ₂ +H	70. N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	97. NH ₂ +HNCO=NH ₃ +NCO
17. HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	44. NNH+NO=N ₂ +HNO	71. N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	98. OH+HNCO=NCO+H ₂ O
18. H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	45. NNH+H=N ₂ +H ₂	72. N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	99. OH+HNCO=NH ₂ +CO ₂
19. H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	46. NNH+OH=N ₂ +H ₂ O	73. N ₂ H ₂ +NH ₂ =NH ₃ +NNH	100. O+HNCO=NH+CO ₂
20. H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	47. NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃	74. NH ₂ +NH ₂ =N ₂ H ₂ +H ₂	101. O+HNCO=HNO+CO
21. NH+O ₂ =HNO+O	48. NNH+NH=N ₂ +NH ₂	75. NH ₂ +O ₂ =HNO+OH	102. HO ₂ +HNCO=NCO+H ₂ O ₂
22. NH+O ₂ =NO+OH	49. NNH+O=N ₂ O+H	76. HCO+OH=H ₂ O+CO	103. HO ₂ +NH ₃ =NH ₂ +H ₂ O ₂
23. NH+NO=N ₂ O+H	50. HNO+M=H+NO+M	77. HCO+M=H+CO+M	104. NH ₂ +NO ₂ =N ₂ O+H ₂ O
24. N ₂ O+H=N ₂ +OH	51. HNO+OH=NO+H ₂ O	78. HCO+H=CO+H ₂	105. NH+NO ₂ =N ₂ O+OH
25. N ₂ O+M=N ₂ O+M	52. HNO+H=H ₂ +NO	79. HCO+O=CO+OH	
26. N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	53. HNO+O=OH+NO	80. HCO+O=CO ₂ +H	
27. N ₂ O+O=NO+NO	54. HNO+O ₂ =HO ₂ +NO	81. HCO+O ₂ =HO ₂ +CO	

Cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general



Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

En general, es más conveniente expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. Así, para la reacción $Y \rightarrow Z$, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{rapidez} = \frac{\Delta[Z]}{\Delta t}$$

donde $\Delta[Y]$ y $\Delta[Z]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo de tiempo o Δt . Debido a que la concentración de Y disminuye durante el intervalo, $\Delta[Y]$ es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva.

Por otra parte, la rapidez es directamente proporcional a la concentración de un elemento, es decir

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &\approx [Y] \\ &= k[Y] \end{aligned}$$

donde el término k se conoce como constante de rapidez, es una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo

Este es un problema de valor inicial que requiere condiciones iniciales para la temperatura de liberación y la composición de la mezcla. El problema se simplifica debido a que se conoce el historial de la temperatura, por tanto, la ecuación de energía es innecesaria y el problema está completamente definido por la siguiente ecuación:

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{w}_k W_k}{\rho} \quad 1$$

donde Y_k es la molaridad o m_k/m de las especies k 's, t es tiempo, \dot{w}_k es la tasa de producción molar de las especie k 's por reacción elemental o m_k para un tiempo t , W_k es el peso molecular de las especie k 's, y ρ es la densidad de la masa de la mezcla. La tasa de producción de sustancias químicas neta \dot{w}_k de cada especie resulta de una "competencia" entre todas las reacciones químicas que implican a esas especies.

Como la densidad es el cociente entre la masa y el volumen o $\rho = m / V$, la ecuación se puede representar como:

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{m_k V W_k}{m} \quad 2$$

o

$$\frac{dY_k}{dt} = [Y_k] V W_k \quad 3$$

pero

$$\frac{dY_k}{dt} = -k [Y_k] \quad 4$$

En este caso la constante de velocidad sería igual a la multiplicación del volumen por el peso molecular de la especie, sin embargo el peso molecular instantáneo de las especies es una variable y cuyo valor particular para un tiempo t resulta en un problema más complejo de determinar que la obtención del valor del tiempo mismo, por lo que la ecuación a utilizarse será:

$$\frac{dY_k}{[Y]_k} = -kdt \quad 5$$

Por medio de la integración definida de la expresión entre un $t_0 = 0$ y un $t_1 = t$, se obtiene que

$$\text{Ln} \frac{[Y_k]_t}{[Y_k]_0} = -kt \quad 6$$

cada reacción tiene lugar de acuerdo con la ley de acción de masas y los coeficientes hacia adelante se encuentran en forma de Arrhenius modificado:

$$k = AT^\beta \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad 7$$

donde la energía de activación E , el exponente de la temperatura β , y la constante pre-exponencial A , son parámetros en la formulación del modelo tomados de la base de datos del programa computacional y la temperatura T se toma del historial registrado, como se mencionó anteriormente. Para más detalles de las ecuaciones de reacción química y las propiedades termoquímicas consultar el manual del usuario para CHEMKIN [63].

Obteniendo cada valor correspondiente para k , se puede obtener la solución computacional mediante la integración simultánea de las ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) que rigen, configurando la evolución de todas las concentraciones de las 24 especies como una función del tiempo. El método numérico de solución se basa en las fórmulas de diferenciación retrasadas que son particularmente adecuados para la solución de las ecuaciones rígidas

(aquellas ecuaciones cuyas soluciones contienen escalas significativamente diferentes para la variable independiente) que son comunes en aplicaciones de química cinética.

3.2. DESARROLLO DE CÓDIGO.

Un enfoque estructurado fue utilizado para el desarrollo de código. El modelo de la cinética química fue desarrollado para funcionar en un PC utilizando el archivo ejecutable compilado de Microsoft Fortran Power-Station[®] [57]. La aportación de este trabajo consistió en desarrollar un programa en Fortran para abrir los archivos principales de entrada y salida requeridos y asignar el almacenamiento necesario por SENKIN[®] [58] en el equipo de trabajo (ver apéndice 1). SENKIN[®] es un programa informático de Fortran que calcula el tiempo de evolución de la reacción de una mezcla homogénea de gas y es responsable de las reacciones químicas elementales en la tasa finita. SENKIN[®] utiliza el software DASAC[®] [59] para resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que describen las especies de fracciones de masa para un sistema en el que la temperatura es una función de un tiempo específico. Este programa se ejecuta en conjunto con el paquete CHEMKIN[®] [60], que maneja el mecanismo de reacción química y brinda de información sobre las tasas de producción química, propiedades del gas e información termodinámica.

La estructura CKM se describe en la ilustración 8. El paquete de CHEMKIN[®] está compuesto por el intérprete, que es un programa que lee la descripción simbólica del mecanismo específico de la reacción química (una entrada a la vez), y la base de datos termodinámica, que contiene información termodinámica para las especies involucradas en el proceso. La salida del intérprete es un archivo de datos que genera un enlace con la subrutina de la librería, que es una colección de más de 100 subrutinas que devuelve información a las especies y las reacciones, las tasas de producción de químicos, las ecuaciones sobre propiedades de estado y la termodinámicas. El archivo de vinculación es leído por una subrutina de inicialización llamada desde el código de la aplicación [62].

Una subrutina de entrada convierte la información de la temperatura, la composición inicial de las especies y cantidades de inyección de urea para ser introducidas en el archivo de entrada SENKIN® que define el problema en particular y los parámetros necesarios para resolverlo. El proceso de la subrutina de entrada con la información de la temperatura (temperatura de liberación y la pendiente de temperatura estimada o medida) en la forma de la condición limitada de temperatura inicial y el perfil de temperatura lineal y calcula la concentración de las especies necesaria a introducirse. La subrutina de entrada crea un archivo de texto para los registros de usuario, el archivo de entrada que utiliza SENKIN®, y un archivo con la información de la temperatura que podría ser modificado para incluir los datos de temperatura de un código CFD si se cuenta con dicha información.

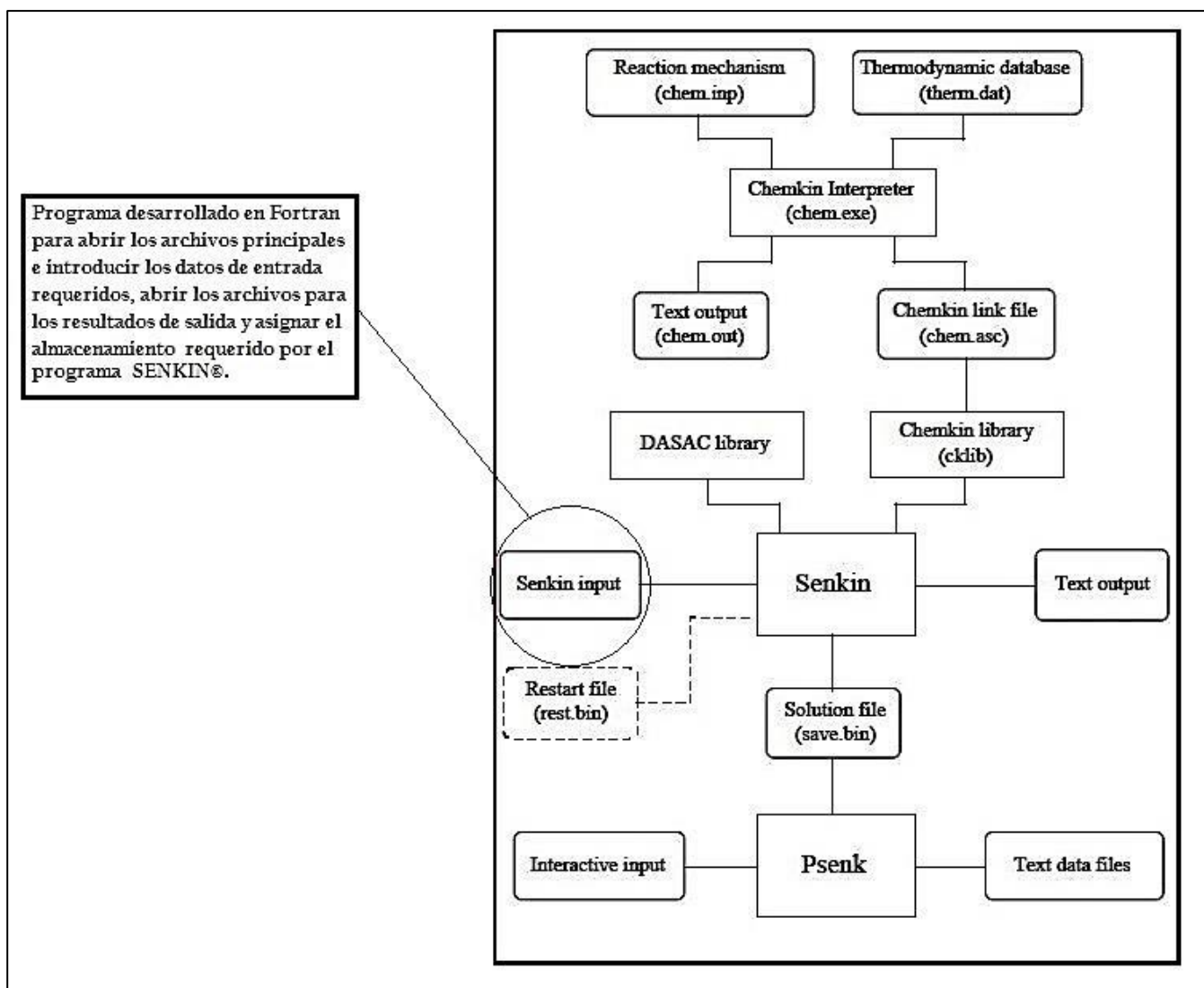


ILUSTRACIÓN 8. ESTRUCTURA DEL CKM

El programa coordina las interacciones entre la librería CHEMKIN®, el archivo de enlace y el código SENKIN®, que en realidad simula el comportamiento de la mezcla del gas reaccionando químicamente bajo condiciones de flujo de acoplamiento. Los archivos de salida de SENKIN® se escriben en dos formas: texto y binarios. Dos archivos de texto proporcionan un resumen de las condiciones iniciales y los resultados del modelo para los registros de usuario y los datos tabulados también, a intervalos de tiempo seleccionados, que se pueden importar hasta un software de gráficos para obtener más gráficos de post-procesamiento. El

archivo binario es usado en cálculos posteriores en el reinicio para simular la inyección de reactivos en varias etapas. La salida también está dirigida a la pantalla de la computadora donde se muestra la temperatura de liberación, la línea de base de *NO*, el porcentaje de reducción de *NO*, y el amoníaco sin reaccionar y la información de la NSR.

3.3. INSTALACIÓN DEL CÓDIGO.

Esta sección está considerada como ayuda en la creación y funcionamiento del modelo. Se incluye una descripción de las entradas y salidas de código. El código no requiere subrutinas o paquetes externos para su ejecución, sin embargo los datos de entrada para el proceso con la definición de los valores para las variables de entrada, se proporcionan con el archivo principal de entrada (ver apéndice 2). La instalación del código inicia por ejecutar el archivo SNCR.BAT. Este archivo crea un directorio de trabajo (C:\SIMULACION\SNCR), y este se expandirá y copiará los archivos necesarios para que el código se ejecute. Estos archivos son: CHEM.BIN (el archivo binario contiene el esquema químico); SNCR.EXE (el archivo de interfaz ejecutable), y DRINEW.EXE (el archivo ejecutable de código del controlador real, que se ejecuta en MS-DOS). Los archivos GSW.EXE, GSWDLL.DLL, VBDB300.DLL, VBRUN300.DLL también deberán ser copiados, junto con el archivo GRAPH.VBX que es copiado en el directorio: C:\WINDOWS\SYSTEM. Estos últimos archivos son requeridos por la interfaz de Visual-Basic. El código fue instalado para ejecutarse en una versión de Windows 7[®]. Un aspecto del programa se puede configurar, dentro del entorno de Windows[®], para el código. El tiempo de ejecución es relativamente corto (típicamente de uno a tres minutos para un segundo de tiempo de residencia). Es recomendable simular múltiples condiciones para que sean corridas como un trabajo por lotes.

3.4. DESCRIPCIÓN DE ENTRADA DE DATOS Y ARCHIVOS.

Los datos de entrada que se requieren especificar son: la presión isobárica, la temperatura de la liberación y la pendiente de temperatura del gas ya sea estimada o medida, el tiempo de

residencia, los intervalos de tiempo, los registros de salida, la concentración de entrada de NO (lb / MBtu) y la información disponible del CEMS para especies estables (CO , CO_2 , H_2O , y O_2), la inyección de urea en galones por hora, y el flujo volumétrico de la chimenea en millones de pies cúbicos por hora (Mscfh). Las unidades de temperatura son grados Fahrenheit. Se requiere la estimación o el cálculo de la pendiente de la temperatura. Las pendientes de temperatura pueden ser tomadas de la información de temperatura disponible ajustando los datos en dos elevaciones con una función lineal basada en la velocidad del gas correspondiente.

El archivo principal de entrada es "SENK.INP" (véase el apéndice 1), que será utilizado por el código SENKIN[®]. Este archivo de entrada está en un formato de palabras clave (nombre lógico LIN), donde por cada declaración de entrada debe aparecer en primer lugar una palabra clave de identificación. La declaración "TTIM" especifica que la solución al problema se obtendrá manteniendo una presión constante y la temperatura en función del tiempo. "PRES" y "TEMP" especifican la presión constante (en atmósferas) y la liberación de la temperatura de la mezcla de gas (en grados Fahrenheit). "TIME" especifica el tiempo (en segundos), para el producto de integración desde el tiempo cero, y "DELTA" especifica el intervalo de tiempo (en segundos) para los resultados de salida en la pantalla y el texto. "REAC" debe ser seguida por el nombre de la especie y el valor numérico correspondiente a la entrada del usuario o un valor de equilibrio aproximado ya establecida en el código. Las fracciones molares de las especies se normalizan de las cantidades molares de entrada por lo que se suman a la unidad. El archivo SENK.INP puede ser modificado al ejecutar casos especiales como las aplicaciones donde la concentración de NO_2 difiere de los valores de equilibrio, y para ejecutar diferentes combinaciones del reactivo base amoníaco (por ejemplo, la inyección de amoníaco anhidro). "END" debe aparecer al final de cada grupo de entrada de datos. El archivo "SLOPE.INP" (véase el apéndice 2) (nombre lógico LSLOPE) contiene información para la temperatura de la subrutina "TEMPT" para ser llamado a SENKIN[®]. El primero y el último valor en este último archivo corresponden a la temperatura inicial y a la pendiente de temperatura en grados Kelvin.

```
TTIM
PRES 1
TEMP 1366.48
NSR 2.0
TIME .1
DELT 0.01
REAC NO .0003
REAC NO2 0.0000
REAC O2 0.01848
REAC CO2 0.1479
REAC CO .0001
REAC HNCO 0.0000
REAC NH3 .00036
REAC H2O 0.0955
REAC N2 .73736
END
```

ILUSTRACIÓN 9. EL ARCHIVO SENK.INP

3.5. DESCRIPCIÓN DE SALIDA DE DATOS Y ARCHIVOS.

Los resultados de salida del CKM consiste en un archivo de texto, el cual describe el historial de especies; un archivo que contiene la Tabla de datos para el post-proceso; un archivo binario de reinicio, el cual puede ser usado para simular distintos estados de inyección de urea. El archivo "CHEM.OUT" es un archivo de texto de salida que obtiene los coeficientes A y

b y el exponente E para cada una de las 104 reacciones consideradas en preparación para la obtención de las soluciones, en los intervalos de tiempo especificados por el usuario, a las temperaturas y las fracciones molares de las especies seleccionadas.

La subrutina "TEXT45", es llamada desde el SENKIN[®] para producir un archivo de registro, "SENK.OUT" (véase el apéndice 4), y un archivo de impresión, "DATA.OUT" (véase el apéndice 5). El archivo "SENK.OUT" (nombre lógico LIGN ver el apéndice 5)) es un archivo de texto de salida que resume todos los parámetros de entrada (propiedades termodinámicas y fracciones molares de entrada). También incluye las impresiones de soluciones, en los intervalos de tiempo especificados por el usuario, de las temperaturas y las fracciones molares de las especies seleccionadas. Las especies seguidas en este archivo son: NO , NH_3 , CO , O_2 , CO_2 , H_2O , NO_2 , y N_2O . Una muestra de este archivo de salida se adjunta en el Apéndice 4 para el mismo caso para el cual se muestra el archivo de entrada. El archivo "DATA.OUT" (nombre lógico "LPLO") es un archivo que incluye salida de datos en el siguiente orden: time (segundos), temperatura (grados Kelvin), fracciones molares de CO , fracciones molares de NO , fracciones molares de NH_3 , fracciones molares de NO_2 , y fracciones molares de N_2O . El archivo "DATA.OUT" puede ser importado en una hoja de cálculo para su posterior post-procesamiento. Una pantalla de salida también fue diseñada para la interfaz. Esta pantalla muestra los parámetros de salida de más relevancia: reducción de NO (en lb / MBtu), escape de amoníaco (en ppm), el problema de liberación de temperatura (en °F), el NSR usado, el porcentaje de reducción de NO . Se brindan dos graficas adicionales en la interfaz. Estos gráficos proporcionan información sobre la dependencia del tiempo de NO y NH_3 .

El archivo binario de reinicio, "REST.BIN" (nombre lógico LREST), incluye información en el ejecutor de salida de la computadora sobre la temperatura del gas y la concentración de especies que puede ser usada para formular un problema de reactor del tipo continuo. Esta característica se puede utilizar para simular la inyección de reactivo de múltiples etapas, pero se requerirá alguna modificación al código.

3.6. VERIFICACIÓN DEL MODELO.

Como parte del esfuerzo de desarrollo del esquema químico, los resultados del mecanismo cinético primero fueron comparados con los resultados del modelado reportados en CHEMKIN 10112, Reaction Design [63] para condiciones isotérmicas. Los resultados de la comparación se muestran en las ilustraciones 10 y 11. Las comparaciones de la ventana de temperatura se muestran en la ilustración 10. El modelo desarrollado predice bastante bien la posición y rango de temperatura del NO_x frente a las curvas de temperatura para diferentes tiempos de residencia. La forma de las curvas de temperatura es el resultado de la cinética química. A temperaturas inferiores a esta ventana, las reacciones inician concentraciones radicales y la velocidad de reacción es menor. Estos dos factores retardan la descomposición del NH_3 y $HNCO$. Por lo tanto, para la reducción de NO_x se requieren tiempos de reacción más largos. A medida que aumenta la temperatura, la reducción de NO_x mejora y el rendimiento del sistema alcanza un nivel superior sostenido o una meseta. La velocidad de la reacción y la concentración del radical son óptimas en esta zona para la reducción de los NO_x . Un aumento adicional de la temperatura más allá de la zona de la meseta promueve la reacción de oxidación de NH_3 y $HNCO$ a NO_x . Estas trayectorias de reacción compiten con reacciones de reducción de los NO_x para el reactivo. Para las condiciones presentadas en la ilustración 9, el nivel inicial de NO_x es de 200 ppm, el O_2 al 2 por ciento, y una NSR de 2 (el NSR se define como la relación molar actual de urea para los NO_x dividido por la relación estequiometría teórica), los resultados obtenidos están de forma correspondiente con los resultados de temperaturas menores a 2000°F de la referencia [61]. A mayores temperaturas, el modelo predice niveles de NO_x que son menores que aquellos publicados previamente.

En la ilustración 11 se muestra una comparación de la reducción de NO_x como una función de la tasa de tratamiento de la NSR para varias temperaturas. El CKM predice la tendencia decreciente de los NO_x al aumentar la NSR a temperaturas de hasta 2000°F (1093°C). Para temperaturas entre 1700 y 2000°F (926 y 1093°C), el modelo predice con precisión el límite inferior de los NO_x en un retorno neto aproximadamente de 2. A temperaturas más altas,

donde el aumento de la NSR aumenta los NO_x , las predicciones del CKM se desvían de los resultados del modelo [61].

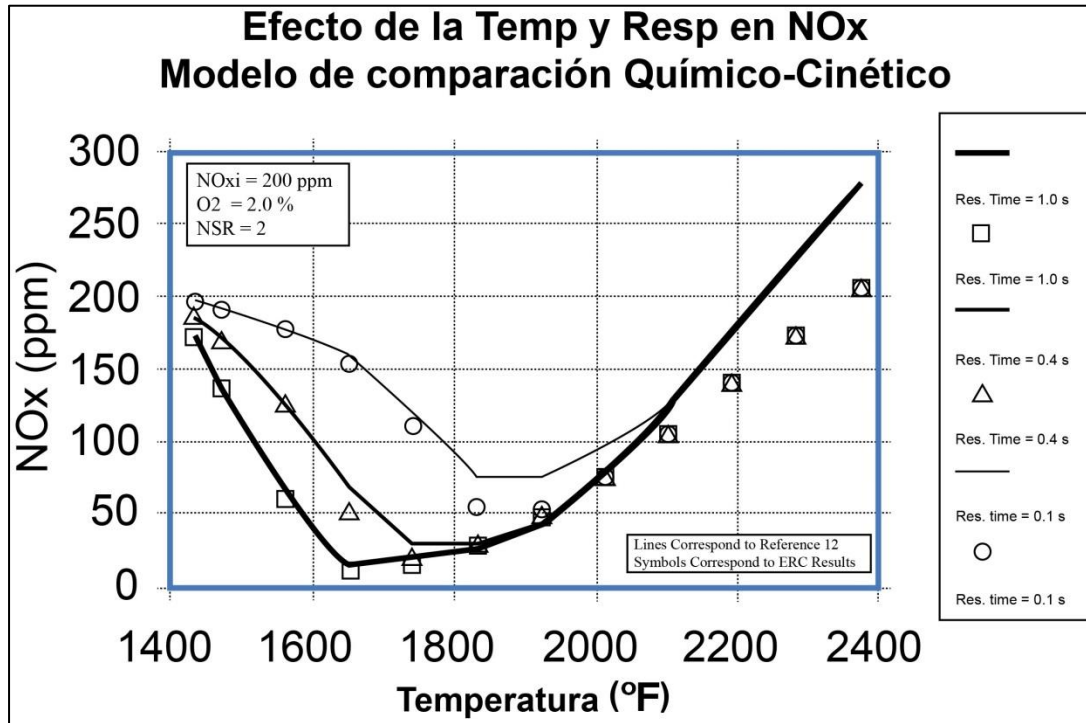


ILUSTRACIÓN 10. COMPARACIÓN DE VENTANAS DE TEMPERATURA.

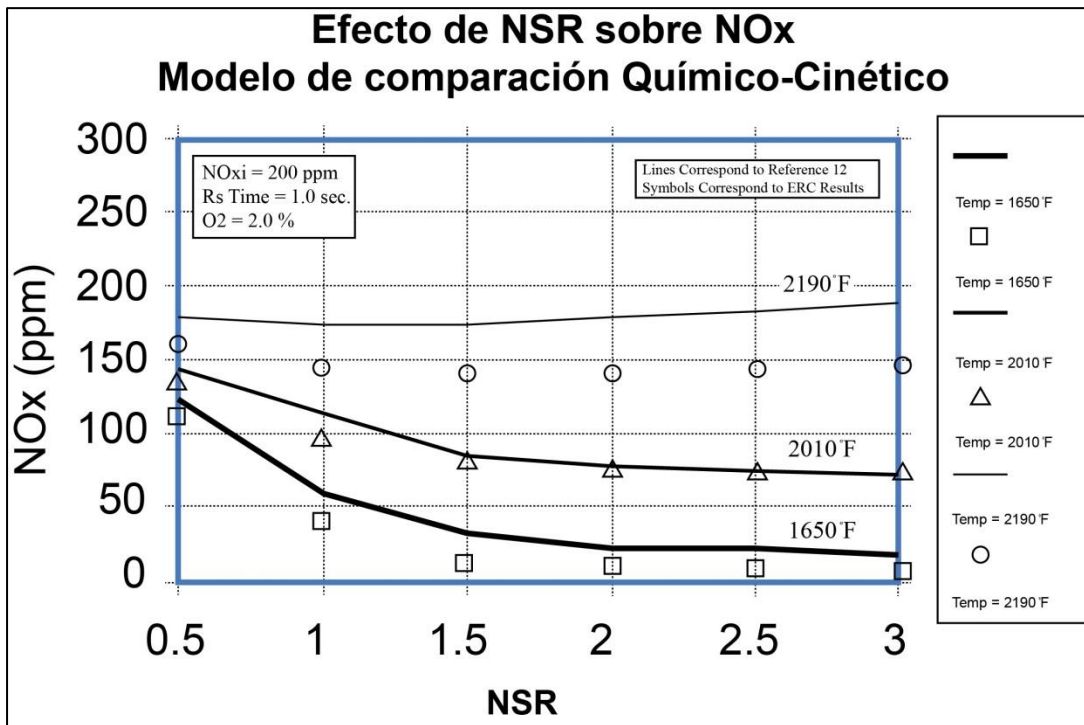


ILUSTRACIÓN 11. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LA NSR SOBRE LOS NO_x .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y VALIDACIÓN DEL DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO QUÍMICO EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO_x .

4.1. LA UNIDAD TERMOELÉCTRICA ANALIZADA.

La capacidad de la CKM para evaluar el desempeño de la urea en base al proceso SNCR para aplicaciones particulares fue analizada en detalle en una unidad termoeléctrica convencional. Sólo se mencionan como unidad generadora por condiciones de confidencialidad.

La unidad de estudio, es una unidad generadora con un hogar con quemadores dispuestos tangencialmente. La unidad está diseñada para utilizar carbón pulverizado y aceite Bunker "C". Su capacidad de generación nominal de diseño es de 115 MW aunque la carga máxima de trabajo es de 112 MWw. Las dimensiones de ancho, profundidad y altura del hogar son 32' 4" (9.8 m), 25' 7" (7.8 m) y 230' (70 m) respectivamente.

4.2. VALIDACIÓN DEL MODELO.

El CKM se utilizó para hacer una evaluación del desempeño del proceso SNCR en la unidad generadora. Se realizaron veinticuatro mediciones de temperatura en las elevaciones de 212 ft y 204 ft (64 y 62 m). De la línea de base se obtuvieron los valores de los NO_x objetivo de 0.49 y 0.35 lb/MBtu. No se proporcionaron por parte del propietario de la unidad las emisiones de CO, pero se especificó un límite del mismo de 100 ppm para los cálculos. El modelado de la cinética química se realizó en varios rangos de temperatura que corresponden al máximo, medio y mínimo valor de las pendientes y con unas NSR de 0.7 y 1.2. Las mediciones indican que a carga completa, la reducción de los NO_x se produce a temperaturas inferiores a 2500°F (1371.1°C). La reducción de los niveles de los NO_x por debajo del valor objetivo se produjeron a temperaturas de liberación por debajo de 2250 y 2200°F (1232 y 1204°C) para NSR 1.2 y 0.7 respectivamente (Ilustraciones 11 y 12). Distintas ventanas de temperatura fueron identificadas entre 1900 y 2250°F (1037 y 1232°C) para una NSR igual a 1.2 y 1800 y 2200°F (932 y 1204°C) para una NSR igual a 0.7 como se muestra en la ilustración 12. Para este rango de urea en proporción de los NO medidos, podrían alcanzarse reducciones por encima de la requeridas del 29 por ciento, con una concentración de amonía insignificante en los

puntos de inyección ubicadas en zonas donde la temperatura de los gases de combustión es entre el 1900° a 2250°F (1037 – 1232°C). Esto corresponde a ubicaciones de elevación de 204 ft (62.2 m).

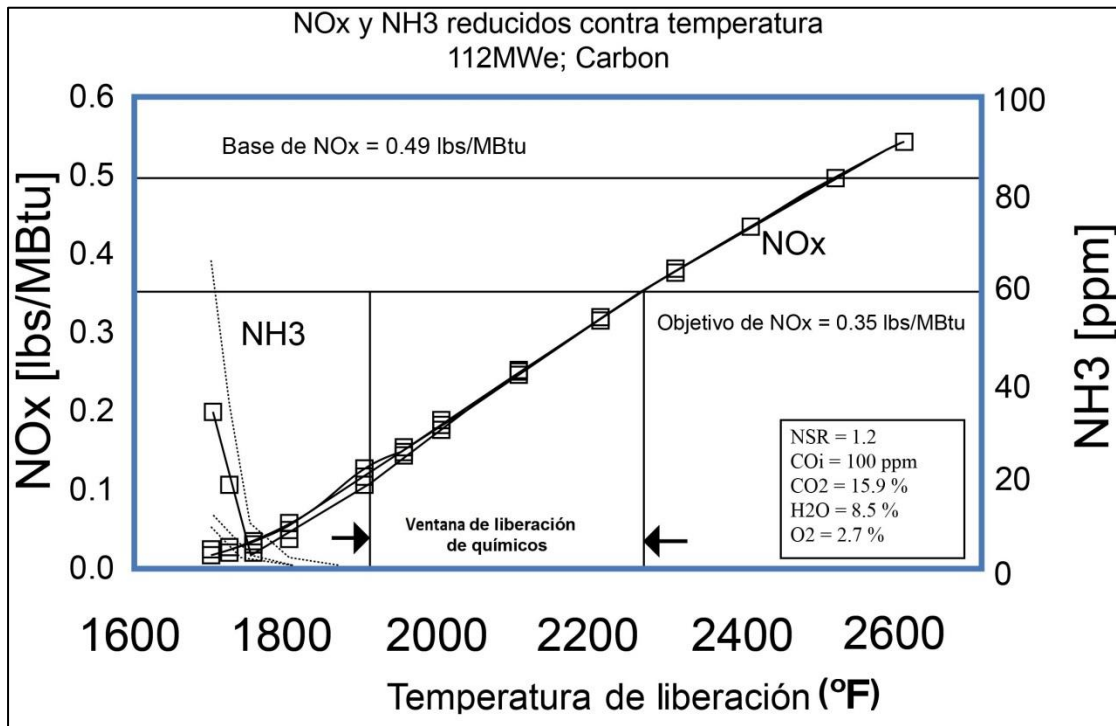


ILUSTRACIÓN 12. REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN RELACIÓN CON LA TEMPERATURA.

Para predecir el rendimiento del sistema SNCR, en el archivo de entrada del CKM se incluyeron mediciones del CEMS de NO_x , CO, CO_2 , y O_2 ; se calculó la NSR basado en el flujo total de inyección de urea; y la información de la temperatura correlacionada a partir de mediciones de temperatura del horno utilizando una sonda de temperatura óptica. Las emisiones de la línea de base de los NO_x y la reducción de los NO_x en función de la velocidad de flujo de la urea total fueron altamente repetibles.

Los resultados de la modelización, utilizando el CKM, indican que para ambas NSR (1.2 y 0.7), la reducción de NO_x comenzó a ocurrir a temperaturas de liberación inferior a 2400°F (1315°C). Un nuevo aumento de la temperatura más allá de este nivel aumenta el nivel de los NO_x por encima del valor de referencia. El nivel meta de NO_x se alcanzó a temperaturas de

liberación por debajo de 2175 y 2075°F (1190 y 1135°C) para valores de 1.2 y 0.7 de la NSR respectivamente. El amoníaco comenzó a decaer a temperaturas de liberación inferior a 1900°F (1037°C). Como era de esperar, con una NSR de 1.2, hubo un exceso de amoníaco producido por algunas líneas de corriente para temperaturas de liberación por debajo de la marca de 1800°F (932°C). Se identificaron las ventanas de temperatura de liberación química para cada NSR investigado, 1900-2175°F (1037 – 1190°C) para una NSR de 1.2 y 1800-2075°F (932 – 1135°C) para un NSR de 0.7. Teniendo en cuenta que los supuestos de la fase química de gas homogéneo y la cobertura química completa se hacen cuando se utiliza un CKM desacoplado de la dinámica de flujos, una gama de temperaturas de liberación podría ser aproximada para la gama de cada NSR investigada. Estos resultados predicen reducciones de NO_x por encima del objetivo de reducción del 29 por ciento (de 0.59 a 0.38 lb / MBtu), con una concentración insignificante de amoníaco, siempre que el escape químico se encuentra donde las temperaturas del gas están entre el rango entre 1900 y 2175°F (1037 – 1190°C). Esto corresponde a una localización inferior a los 204 pies de elevación (62.2 m).

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL MODELO PARAMÉTRICO.

En teoría, una reducción de hasta el 70% de NO_x se puede lograr mediante el proceso de urea-SNCR, aunque los niveles típicos de reducción suelen ser del 30%. Mayores reducciones de NO_x están limitadas por las emisiones de NH_3 sin reaccionar (escape de amoníaco o “ammonia slip”), lo que excluye el uso intensivo de la urea. En una caldera de gran tamaño o en un horno de gran proporción, la reducción de los NO_x por medio de la inyección de urea también es muy dependiente de un número de parámetros específicos de la caldera que se oponen a niveles más altos de reducción de NO_x . En particular, estos incluyen la estequiometría del proceso químico (línea de base de los NO_x y de la proporción de la inyección de reactivo), los niveles de monóxido de carbono y del exceso de O_2 , y el declive inmediato tanto de la temperatura y como de la velocidad de los gases en el punto de inyección, ya que estos parámetros determinan los requisitos de la mezcla, el valor de la temperatura y el tiempo de residencia disponible para la reacción. La dinámica de fluidos del

proceso de inyección de reactivos a base de urea y la distribución del tamaño de la gota también afectan el rendimiento del sistema SNCR.

El efecto de la inyección de CH_4N_2O se representa para un nivel de una NSR en la curva de reducción de NO_x como se muestra en la Ilustración 14. Para una línea base fija de NO_x , O_2 , un nivel de CO definido, bajo condiciones isotérmicas, y un tiempo típico de residencia de 0.5 segundos, como se especifica en la ilustración 14, una disminución en la NSR por un factor de 4, disminuye los niveles máximos de reducción de NO_x a la mitad. La posición de la ventana de la temperatura y la forma de la curva de baja temperatura no se ven afectados por la NSR. El efecto de la NSR también es importante en la región de alta temperatura conocida como “lado derecho” de la ventana de la reducción de NO_x respecto a la curva de la temperatura, donde es más probable que opera el SNCR. Esto es debido al hecho de que el amoníaco comienza a desplazarse a temperaturas más altas que las temperaturas de meseta. El impacto de la NSR en la concentración de amoníaco también se muestra en la ilustración 15. Los valores más grandes de una NSR se asocian con el mayor desplazamiento de amoníaco para unas condiciones fijas.

El efecto de la línea base de los NO_x se muestra en la ilustración 16 para las mismas condiciones presentadas en la ilustración 13 y una NSR de 2.0. Una vez más, el nivel de la línea de base de los NO_x afecta al rendimiento del sistema SNCR a temperaturas más altas, aunque, la reducción máxima de los NO_x no es afectada por la línea de base los NO_x . Una reducción en la línea de base de los NO_x desde 1.3 hasta 0.4 lbs / MBtu, a una temperatura liberación de 2000°F (1093°C), puede afectar a la reducción de NO_x hasta un 30%.

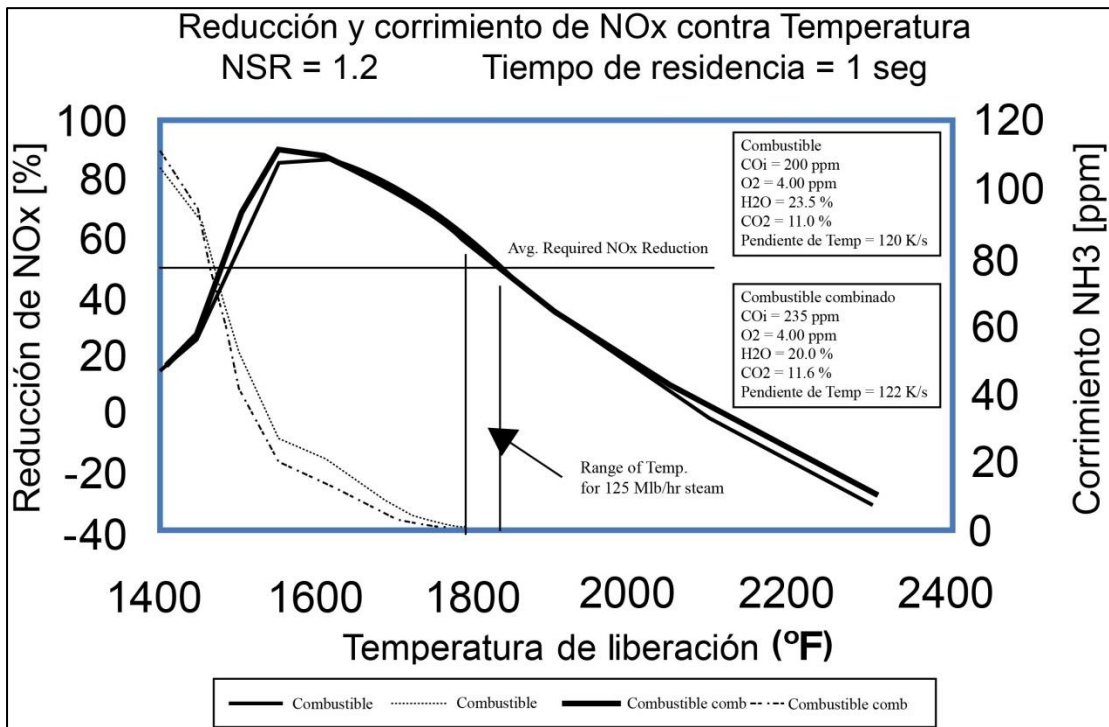


ILUSTRACIÓN 13. REDUCCIÓN Y CORRIMIENTO DE LOS NO_x EN RELACIÓN CON LA TEMPERATURA.

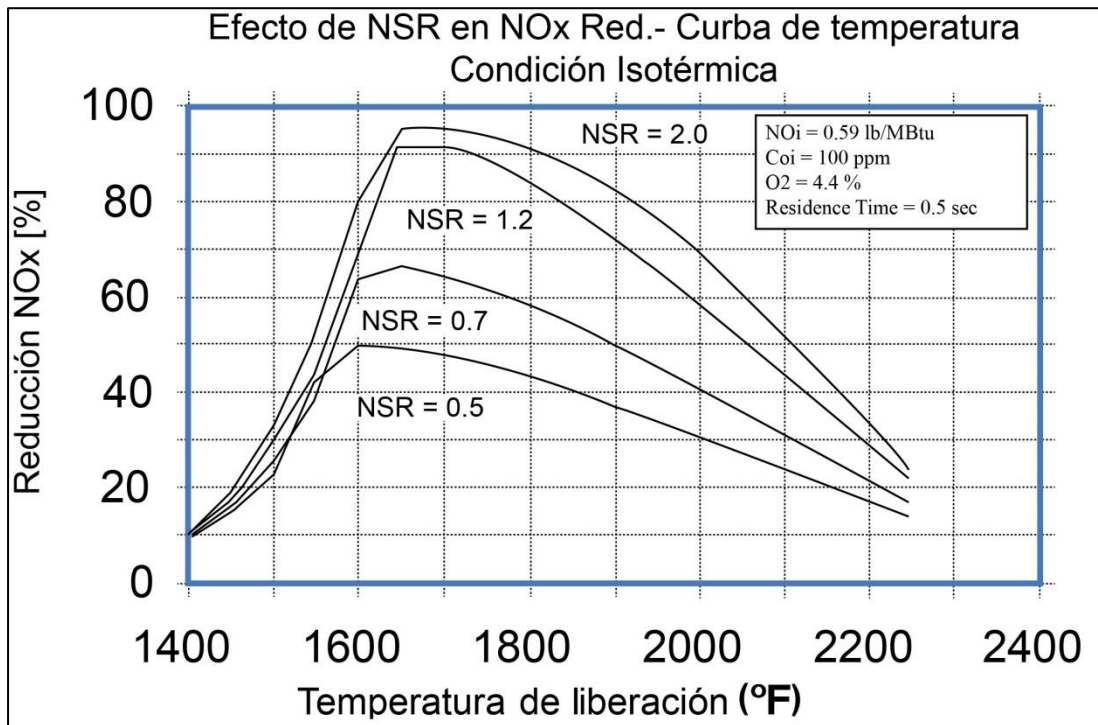


ILUSTRACIÓN 14. EFECTO DE LA NSR EN LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x.

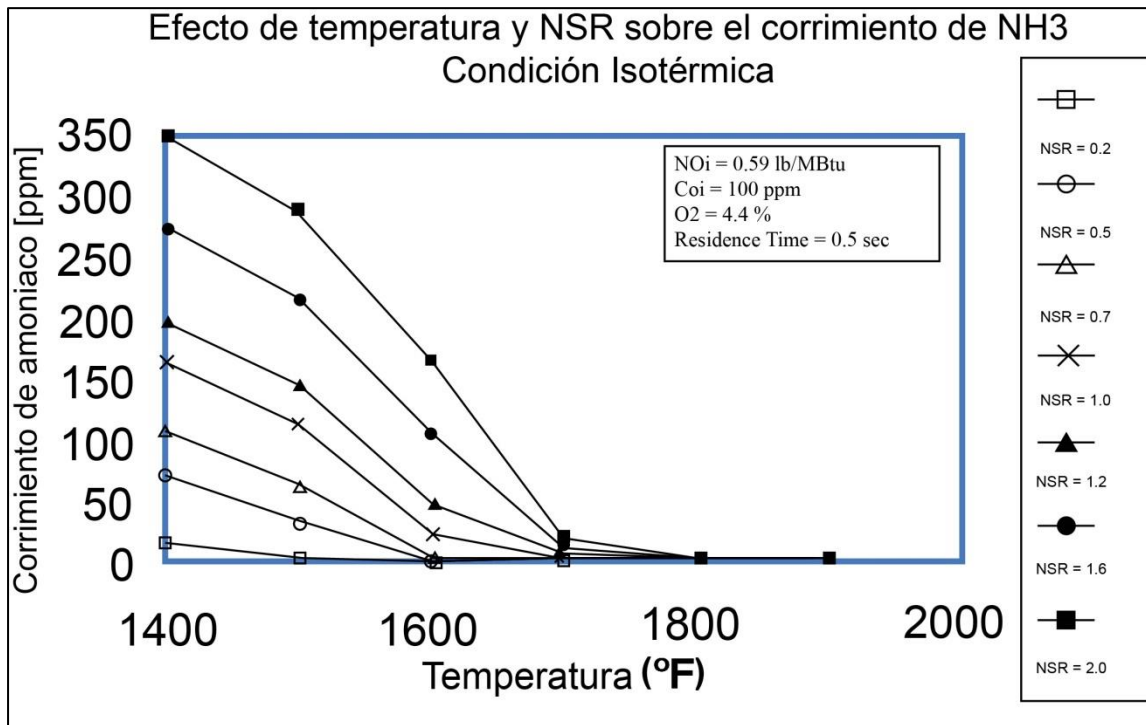


ILUSTRACIÓN 15. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA NSR SOBRE EL CORRIMIENTO DEL NH₃.

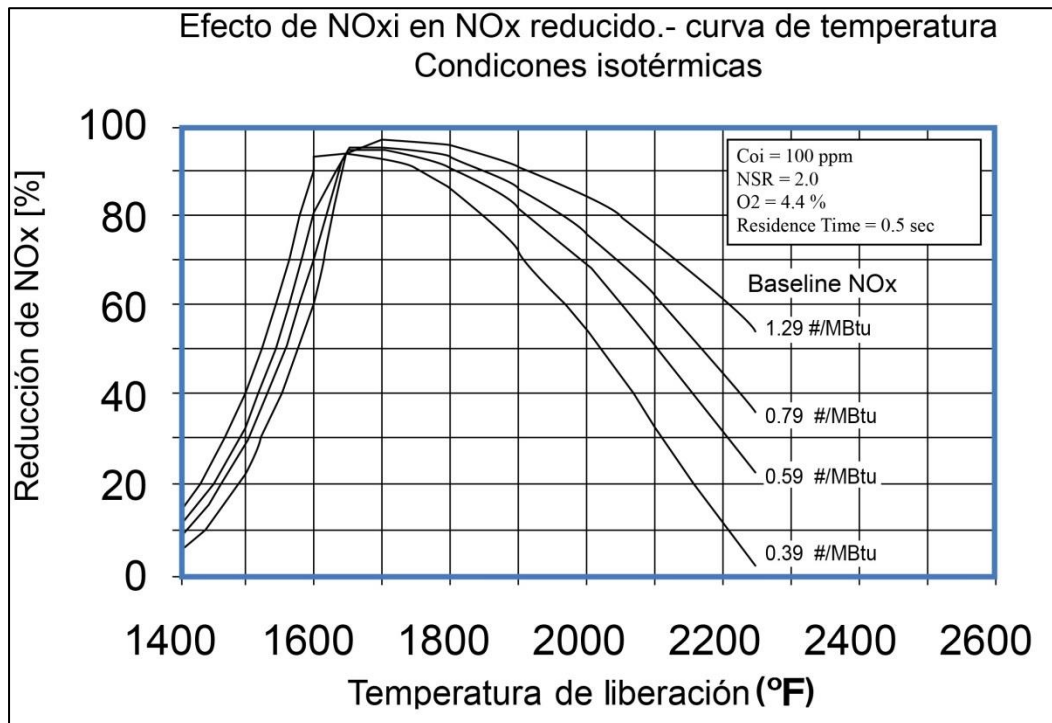


ILUSTRACIÓN 16. EFECTO DE LOS NO_x INICIALES EN LA REDUCCIÓN DE NO_x.

El efecto del monóxido de carbono y el exceso de O_2 en la reducción de NO_x con relación a la curva de temperatura se muestra en las ilustraciones 17 y 18. La concentración del CO en el gas de combustión mejora el proceso de reducción de NO en el lado de las curvas de baja temperatura y la inhibe a temperaturas más altas. La meseta de la curva también se desplaza hacia las temperaturas más bajas para el aumento de los niveles de CO. El CKM proporciona una explicación para este efecto. El paso crítico en la oxidación de CO es:



Debido a que los compuestos a base de amoníaco compiten eficazmente por el radical OH, la adición del reactivo a los gases cargados de CO retarda la oxidación de CO. Dado que la oxidación de CO implica mayores concentraciones de OH y también del átomo de O que hace la reacción de $CH_4N_2O-NO-O_2$, las concentraciones mayores de CO aceleran la reacción de $CH_4N_2O-NO-O_2$. Sin embargo, dentro de la reacción de $CH_4N_2O-NO-O_2$, una de las principales rutas para la formación de NO es la reacción de los NH_2 con el O_2 . En este caso, el aumento de la concentración de CO causa más NH_2 para formar NO, por consiguiente, se da un desplazamiento de la selectividad. Dependiendo de la temperatura de reacción, la presencia de CO puede mejorar la reducción de NO, ya que acelera la reacción global, o la empeora, porque desplaza la selectividad de las reacciones de oxidación del NH_2 . El exceso de O_2 es una variable de segundo orden (ilustración 18). Un aumento en O_2 , de 0,8 a 6,6 por ciento, no tuvo impacto en el rendimiento de reducción de los NO_x a temperaturas por debajo 2000°F (1093°C), aunque, el efecto del O_2 necesita ser considerado para aplicaciones donde la temperatura de liberación es en exceso de O_2 esa temperatura.

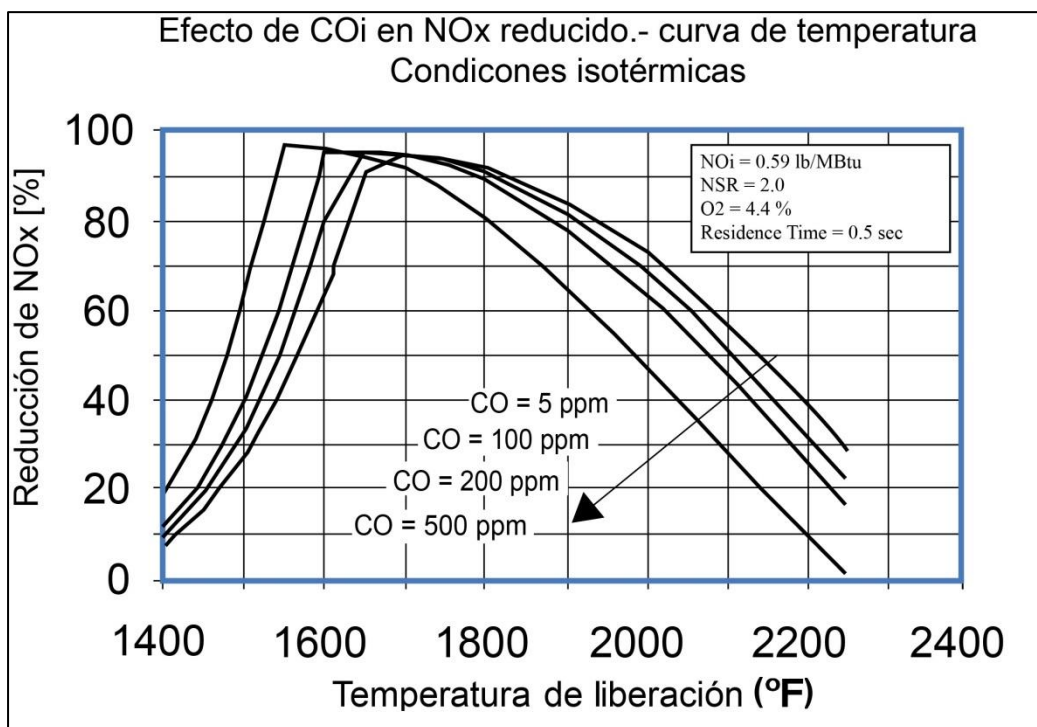


ILUSTRACIÓN 17. EFECTO DEL **CO** INICIAL EN LA REDUCCIÓN DE **NO_x**.

El efecto del perfil de temperatura del gas se muestra en la ilustración 19. Una gráfica de temperatura-reducción de los NO_x se aproxima en el modelo a un perfil lineal. Para las condiciones especificadas en la ilustración 19, la variación de temperatura no influye en el porcentaje de reducción de los NO_x en el "lado derecho" de la reducción de los NO_x respecto a la curva de la temperatura, esto debido al hecho de que, a temperaturas relativamente altas, las velocidades de reacción son tan rápidas que la reducción alcanzable de los NO_x se produce cerca de la ubicación de la liberación CH_4N_2O . Esto indica que el proceso no se controla químicamente, sino que está determinado por los tiempos característicos asociados con la dinámica de fluidos del gas y de la inyección del reactivo pulverizado.

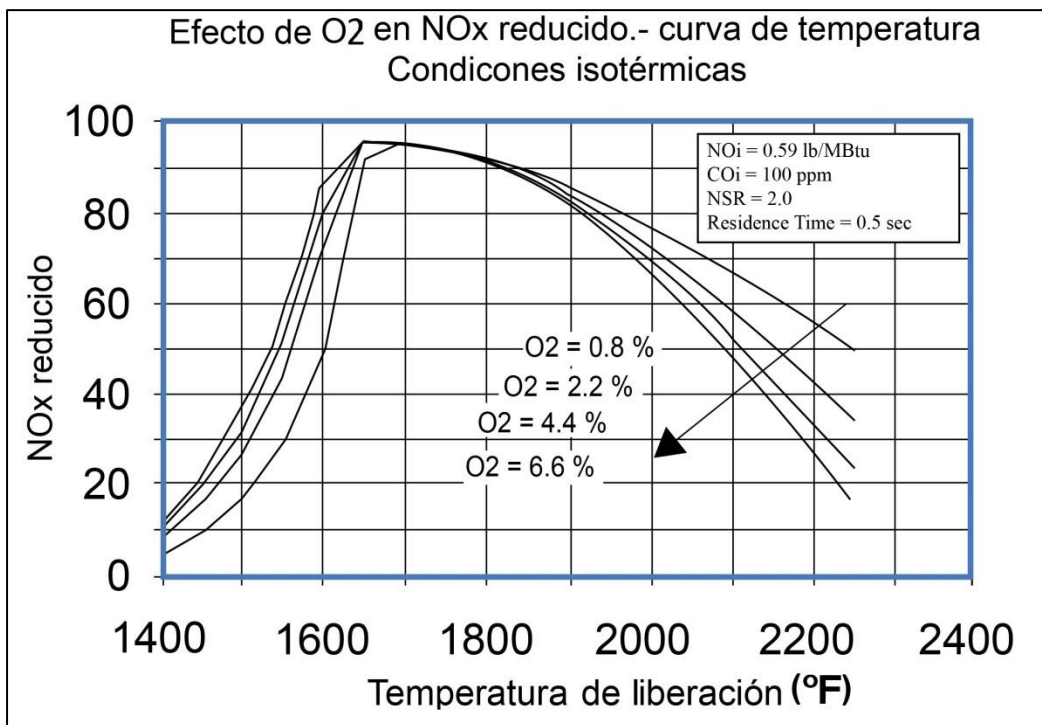


ILUSTRACIÓN 18. EFECTO DEL O₂ EN LA REDUCCIÓN DE NO_x.

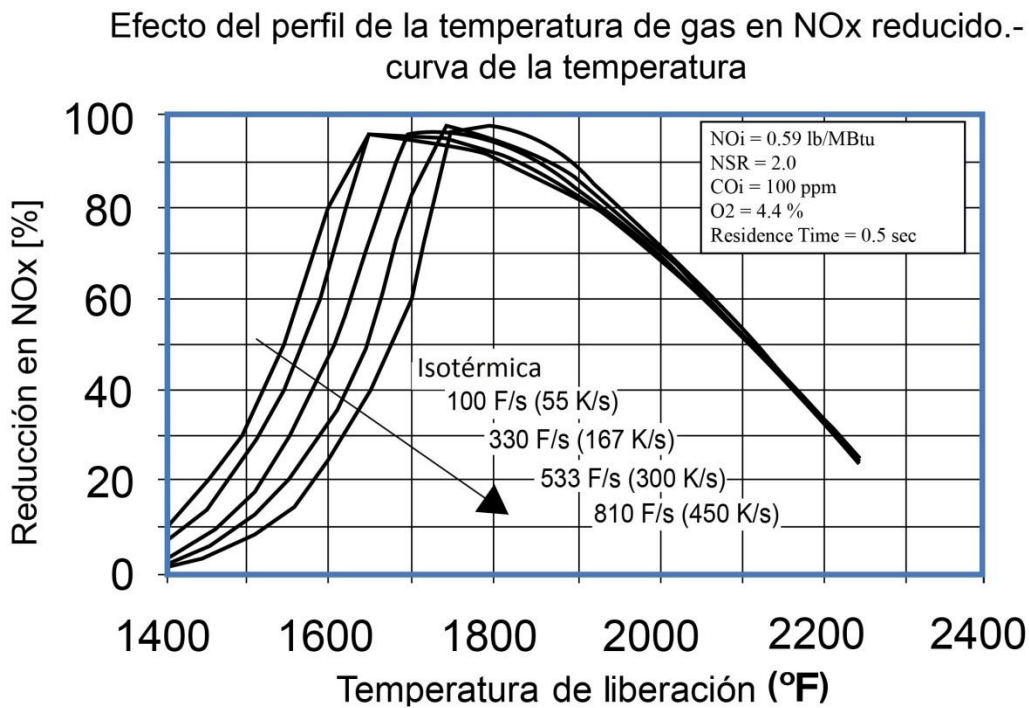


ILUSTRACIÓN 19. EFECTO DEL PERFIL DE TEMPERATURA DE LOS GASES EN LA REDUCCIÓN DE NO_x.

El efecto del tiempo de residencia en el NO y NH_3 se muestra en las ilustraciones 20 y 21. Para una línea de base de los NO_x de 0.59 lb / MBtu, CO y los niveles de O_2 de 100 ppm y 4.4 por ciento, respectivamente, las condiciones isotérmicas, y una NSR de 2 según lo presentado en la ilustración 20, los resultados del CKM indican que, para un rango razonable de temperaturas de entre 1700 a 2100°F (926 a 1148°C), el alcance de reducción del NO se produce dentro de los primeros 200 milisegundos. Para una temperatura de liberación de 1500°F (815°C), la reducción de NO_x se limita debido a las tasas de reacciones lentas y las concentraciones de radicales bajos. Con una NSR igual a 0.5 cómo se muestra en la ilustración 21, las reacciones que ocurren a temperaturas por encima de 1700°F (926°C) se efectuaran dentro de 200 milisegundos, aunque los niveles finales de NO son controlados por la NSR. Una vez más, la concentración más baja alcanzable de los NO_x , a 1500°F (815°C), se produce dentro de un segundo. Esto indica que el tiempo de residencia requerido para completar la reacción es independiente de la cantidad de reactivo utilizado y de la temperatura de liberación de diseño habitual, siendo del orden de un cuarto de segundo.

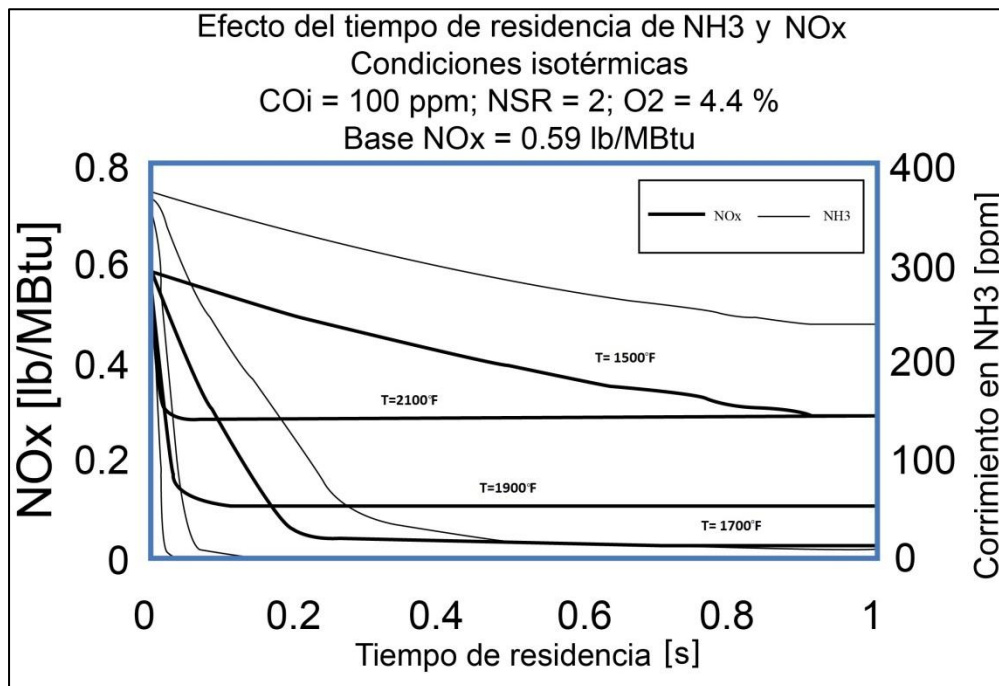


ILUSTRACIÓN 20. EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DEL NH_3 EN LA REDUCCIÓN DE NO_x .

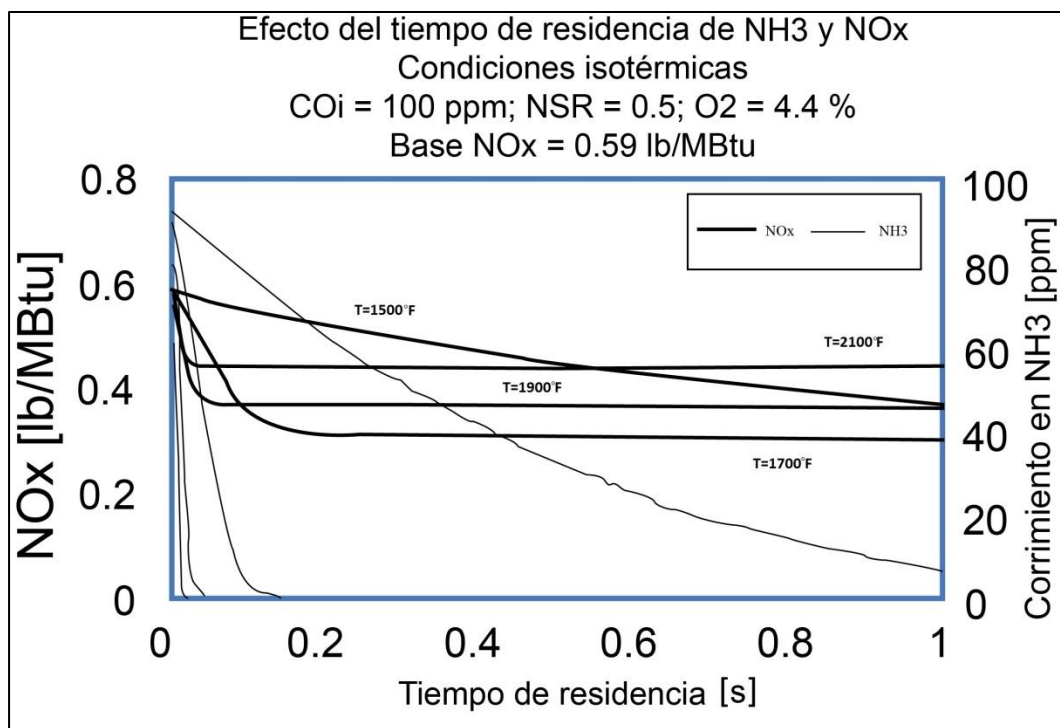


ILUSTRACIÓN 21. EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DEL NH₃ EN LA REDUCCIÓN DE NO_x.

4.4. RESULTADOS.

Corrida de prueba.

Para los datos de prueba se midieron las temperaturas para una carga de 112 MW. Con temperaturas de 2220°F (1215°C), una media de 2110°F (1154°C) y una muestra de la desviación estándar de 68 grados. Se midieron doce temperaturas en el nivel de 204' (62 m) con un rango de entre 2,115 a 2,295°F (1157 a 1257°C), con una temperatura media de 2203°F (1206°C) y la desviación estándar de la muestra de 51 grados. La prueba se realizó entre 14:05 y 15:10 horas y fueron registrados los siguientes datos de las emisiones:

O₂ 2.7%
 CO 15.9%
 NO 0.35 lbs/ Mbtu.

Después de realizar el procesamiento de la información, se realizó la comparación entre los resultados de la evaluación de desempeño para condiciones completas de carga previstas según los datos de proceso comparados con las predicciones CKM se incluyen a continuación en la Tabla 3.

TABLA 3. COMPARACIÓN DE LAS EMISIONES DE NOX DEL PROCESO VS. MODELO CKM.

Condiciones de operación.
 $O_2 = 2.7 \%$; $CO_2 = 15.9 \%$; Flujo en la chimenea = 16.4 Mscfh

	Línea base de NO_x	Límite de CO	Urea	NSR	Reducción de NO_x	Amoniaco sin reaccionar
	(lbs/MBtu)	(ppm)	(gph)		(lbs/MBtu)	(ppm)
R-C Data	0.49	100	70	2	0.35	10
CKM	0.49	100	70	2	0.3411	0

Calculado sobre la base de 0,3 segundos de tiempo de residencia y la pendiente media de la temperatura.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

5.1. CONCLUSIONES.

El CKM se utilizó para obtener estimaciones del orden de magnitud, incluyendo la NSR, la línea de base de NO_x , CO , O_2 , la información aerodinámica de temperatura (pendiente de temperatura), y tiempo de residencia. Los resultados así obtenidos indican que la CKM se puede utilizar para investigar el efecto del rendimiento del proceso de los parámetros en el proceso SNCR.

El desarrollo de capacidades de modelado en los procesos de combustión, permiten su entendimiento e inducen a la implementación y al desarrollo de tecnologías que brinden una alternativa de control y reducción de la producción de emisiones contaminantes (NO_x). El trabajo de investigación realizado contribuye con esta parte, elaborando en el estudio la simulación orientada a la tecnología de la reducción selectiva no catalítica.

El modelo desarrollado predice bastante bien la posición y rango de temperatura de los NO_x frente a curvas de temperatura para diferentes tiempos de residencia. La forma de las curvas de temperatura es el resultado de la cinética química. Se pudieron determinar las ventanas de temperatura asociadas a varias NSR. A temperaturas inferiores de las ventanas, las reacciones inician concentraciones radicales y una velocidad de reacción es menor. Estos dos factores retardan el deterioro de NH_3 y $HNCO$. Por lo tanto, la reducción de NO_x requiere tiempos de reacción más largos. A medida que aumenta la temperatura, la reducción de NO_x mejora y el rendimiento del sistema alcanza una meseta. A mayores temperaturas, el modelo predice niveles de NO_x que son menores que aquellos publicados anteriormente.

El trabajo desarrollado permitió confirmar la hipótesis, pues se realizó la simulación de la cinética química (CK) del proceso del SNCR de las tecnologías de reducción de NO_x , que utilizan urea o amoníaco como agente reductor mediante herramientas computacionales.

6. RECOMENDACIONES.

6.1. RECOMENDACIONES.

Se recomienda como posibilidad para futuros estudiantes con el interés en el tema, adaptar esta función a un código de dinámica de fluidos computacional o CFD por sus siglas en inglés.

Se recomienda a futuros estudiantes que tengan interés en el tema, la complementación del sistema con más distribuciones para la demanda y el tiempo de espera, y aún más recomendable sería la implementación de más metaheurísticas en el proceso de optimización, para hacer comparaciones entre los resultados arrojados por estas.

Otra recomendación sería incluir más modelos de inventarios, para que el sistema se adapte a las necesidades de una mayor variedad de empresas. Una recomendación para brindarle mayor velocidad al programa, es colocar en macros separadas la parte estocástica y la constante. Ya que, en este momento se encuentran en la misma subrutina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

REFERENCIAS.

1. Bueno López A., Tesis Doctoral “Reducción de NOx en efluentes gaseosos”, Introducción. Universidad de Alicante. (2002).
2. Sawyer, R. F., 1981, “The Formation and Destruction of Pollutants in Combustion Processes: Clearing the Air on the Role of Combustion Research,” *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1-22.
3. Prather, M. J., and Logan, J. A., 1994, “Combustion’s Impact on the Global Atmosphere,” *The Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1513–1527.
4. Bowman, C. T., 1992, “Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation,” *The Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 859-878.
5. Groff, P. W., and Gullett, B. K., 1997, “Industrial Boiler Retrofit for NOx Control: Combined Selective Noncatalytic Reduction and Selective Catalytic Reduction,” *Environmental Progress*, Vol. 16, No. 2, pp. 116–120.
6. Chang, M. B., and Cheng, C. F., 1997, “Plasma-Assisted Removal of NO from Gas Streams via Ammonia Injection,” *Environmental Engineering Science*, Vol. 14, No. 4, pp.193–200.
7. Miller, J. A., 1996, “Theory and Modeling in Combustion Chemistry,” *The Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 461–480.

8. Lyon, R. K., 1975, "Method for the Reduction of the Concentration of NO in Combustion Effluents Using Ammonia," U. S. Patent No. 3,900,554.
9. Lyon, R. K., 1987, "Thermal DeNox ®: Controlling Nitrogen Oxides Emissions by a Noncatalytic Process," *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, No. 3, pp. 231–236.
10. Miller, J. A., Branch, M. C., and Kee, R. J., 1981, "A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *Combustion and Flame*, Vol. 43, pp. 81–98.
11. Caton, J. A., Narney, J. K., III, and Laster, W. R., 1994, "Nitric Oxide Reductions and Nitrous Oxide Emissions Using Ammonia in a Selective Non-Catalytic Process for Exhaust Streams with up to 15% Oxygen," Proceedings of the 1994 Central States Section/Combustion Institute Spring Technical Meeting, Madison, WI, Paper No. 15, pp. 90–95, June 1994.
12. Caton, J. A., Narney, II, J. K., Cariappa, C., and Laster, W. R., 1995, "The Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide Using Ammonia at up to 15% Oxygen," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73 (3), pp. 345–350, June 1995.
13. Bowman, C. T., 1997, "Mechanisms and Modeling of Gas- Phase Aftertreatment Methods for NO Removal from Combustion Products", Gordon and Breach Science Publishers, United Kingdom, pp. 29–68.
14. Perry, R. A., and Siebers, D. L., 1986, "Rapid Reduction of Nitrogen Oxides in Exhaust Gas Streams," *Nature*, 324, pp.657–658.

15. Caton, J. A., and Siebers, D. L., 1989, "Reduction of Nitrogen Oxides in Engine Exhaust Gases by the Addition of Cyanuric Acid," *ASME Transactions — Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 111, (3), pp. 387– 393, July 1989.
16. Caton, J. A., and Siebers, D. L., 1989, "Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia," *Combustion Science and Technology*, 65, pp. 277–293.8
17. Caton, J. A., and Siebers, D. L., 1991, "Effects of Hydrogen Addition on the Removal of Nitric Oxide in Exhaust Gases by Cyanuric Acid," *The Twenty-Third (International) Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 225–230.
18. Siebers, D. L., and Caton, J. A., 1990, "Removal of Nitric Oxide from Exhaust Gas with Cyanuric Acid," *Combustion and Flame*, 79, pp. 31–46.
19. Miller, J. A., and Bowman, C. T., 1991, "Kinetic Modeling of the Reduction of Nitric Oxide in Combustion Products by Isocyanic Acid," *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, pp. 89–313.
20. Glarborg, P., Kristensen, P. G., Jensen, S. H., Dam- Johansen, K., 1994, "A Flow Reactor Study of H₂NCO Oxidation Chemistry," *Combustion and Flame*, 98, pp. 241–258.
21. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., and Ibanez, J. C., 1998, "Interactions Between Nitric Oxide and Urea Under Flow Reactor Conditions," *Energy and Fuels*, 12, pp. 1001–1007.
22. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., and Ibanez, J. C., 2000, "Impact of New Findings Concerning Urea Thermal Decomposition on the Modeling of the Urea- SNCR Process," *Energy & Fuels*, 14 (2), pp. 509–510.

23. Muzio, L. J., Martz, T. D., Montgomery, T. A., Quartucy, G. C., Cole, J. A. and Kramlich, J. C., 1990, "N₂O Formation in Selective Non-Catalytic Nitric Oxides Reduction Process," Paper No. 39, Fall International Symposium of the American Flame Research Committee, San Francisco, November 1990.
24. Brouwer, J., Heap, M. P., Pershing, D. W., and Smith, P. J., 1996, "A Model for Prediction of Selective Non-Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric acid with Mixing Limitations in the Presence of CO," *The Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 2117–2124.
25. Caton J. A., Xia Z., "The selective Non-Catalytic Removal (SNCR) of Nitric Oxides From Engine Exhaust Streams: Comparison of three processes"
26. Arand, J.K., and Muzio, L.J., U.S. Patent 4,208,386, 1980.
27. Arand, J.K., Muzio, L.J., Teixeira, D.P., U.S. Patent 4,325,924, 1982.
28. Benson, C.E., Chittick, G.D.', and Wilson R.P., Selective Catalytic NO, Reduction Technology for Cogeneration Plants, Arthur D. Little Report, Prepared for New England Cogeneration Association, November 1988.
29. Kee, R.J., Miller, J.A., Jefferson, T.H., "CHEMKIN: A General Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package", Sandia Laboratories Report #SAND80-8003, Livermore, CA, 1980.
30. Sun, W.H., Stamatakis, P., Michels, W.F., Comparato, J.R., Hofmann, J.E., 'Selective Non-Catalytic NO, Control with Urea: Theory and Practice, Progress Update', AFRC 1992 Fall International Symposium, October 1992.

31. Miller, J.A., Bowman, C.T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", Fall Meeting of the Western States Section/The Combustion Institute, Dana Point, California, October, 1988.
32. Epperly, W.R., O'Leary, J.H., Sullivan, J.C., U.S. Patent 4,780,289, 1988.
33. Fenimore, C.P., 'Destruction of NO by NH₃ in Lean Burnt Gas', *Combustion and Flame*, 37, 245, 1980.
34. Melius, C. F., and Brinkley, J. S. 1986, "Thermochemistry of decomposition of nitrates in gas phase, in Twenty' Fst Symposium International on Combustion, The combustion Institute, Pittsburgh.
35. Caton, J. A., and Siebers, D. L., 1989, "Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia", *Combustion Science and Technology*, 65, pp. 277–293.8
36. Caton, J. A., and Siebers, D. L., 1991, "Effects of Hydrogen Addition on the Removal of Nitric Oxide in Exhaust Gases by Cyanuric Acid," *The Twenty-Third (International) Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 225–230.
37. Siebers, D. L., and Caton, J. A., 1990, "Removal of Nitric Oxide from Exhaust Gas with Cyanuric Acid," *Combustionand Flame*, 79, pp. 31–46.
38. Miller, J. A., and Bowman, C. T., 1991, "Kinetic Modeling of the Reduction of Nitric Oxide in Combustion Products by Isocyanic Acid," *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, pp. 89– 313.

39. Cariappa, C., Caton, J. A., and Laster, W. R., 1994, "Modeling the Physical Effects of Selective Non-Catalytic Removal of Nitric Oxide with Cyanuric Acid," Proceedings of the 1994 Central States Section/Combustion Institute Spring Technical Meeting, Madison, WI, Paper No. 16, pp. 96–101, June 1994.
40. Cariappa, C., Caton, J. A., and Smith, T. S., 1995, "Modeling the Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide Using Isocyanic Acid," Proceedings of the 1995 Central States Section/Combustion Institute Spring Technical Meeting, Sheraton Gunter Hotel, San Antonio, TX, Paper No. 95S–58, pp. 299–304, 24–25 April 1995.
41. Arand, J. K., Muzio, L. J. and Sotter, J. G., 1980, "Urea Reduction of Nitric Oxides in Combustion Effluents," U.S. Patent No. 4,208,386, June 17, 1980.
42. Jodal, M., Nielsen, C., Hulgaard, T. and Dam-Johansen, K., 1990, "Pilot-Scale Experiments with Ammonia and Urea as Reductants in Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide," The Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 237- 243.
43. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., and Ibanez, J. C., 2000, "Impact of New Findings Concerning Urea Thermal Decomposition on the Modeling of the Urea-SNCR Process," Energy & Fuels, 14 (2), pp. 509–510.
44. Muzio, L. J., Martz, T. D., Montgomery, T. A., Quartucy, G. C., Cole, J. A. and Kramlich, J. C., 1990, "N₂O Formation in Selective Non-Catalytic Nitric Oxides Reduction Process," Paper No. 39, Fall International Symposium of the American Flame Research Committee, San Francisco, November 1990.
45. Glarborg, P., Kristensen, P. G., Jensen, S. H., Dam- Johansen, K., 1994, "A Flow Reactor Study of HNCO Oxidation Chemistry," Combustion and Flame, 98, pp. 241–258.

46. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., and Ibanez, J. C., 1998, "Interactions Between Nitric Oxide and Urea Under Flow Reactor Conditions," *Energy and Fuels*, 12, pp. 1001–1007.
47. Brouwer, J., Heap, M. P., Pershing, D. W., and Smith, P. J., 1996, "A Model for Prediction of Selective Non-Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO," *The Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 2117–2124.
48. Perry, R. A., and Siebers, D. L., 1986, "Rapid Reduction of Nitrogen Oxides in Exhaust Gas Streams," *Nature*, 324(6098), pp. 657-658.
49. Qin, Yan, "Chemical Kinetics Analysis of Alternative Reagents for the SNCR Process" (2014), Review.
50. Environmental Protection Agency: Proposed Rules, Acid Rain Program; Nitrogen Oxides Emission Reduction Program. 40CFR, Part 76, Fed. Reg., v. 57, n. 228.
51. Lyon, R.K. *Environ. Sci. and Technol.*, v. 21, p. 231, 1987.
52. Salimian, S., and Hanson, R.K. *Combust. Sci. and Technol.*, v. 23, p. 225, 1980.
53. Miller, J.A., Branch, M.C., and Kee, R.J. *Combust. and Flame*, v. 43, p. 81, 1981.
54. Miller, J.A. and Bowman, C.T. *Prog. Energy Comb. Sci.*, v. 15, p. 287, 1989.

55. Hofmann, J.E. and Sun, W.H. "Process for Nitrogen Oxides Reduction to Lowest Achievable Level," United States Patent NOx. 5,229,090.
56. Miller, J.A. and Bowman, C.T. Int. Jour. of Chem. Kinetics, v. 23, p. 289, 1991.
57. Microsoft Fortran Power Station, v. 1.0, Microsoft Corporation, 1993.
58. Lutz, A.E., Kee, R.J., and Miller, J.A. "SENKIN[®]: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis." Sandia National Laboratories, Report SAN87-8249.
59. Caracotsios, M. and Stewart, W.E. Computers and Chem. Eng., v. 9, p.359, 1985.
60. Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A. "CHEMKIN: A Fortran Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics." Sandia National Laboratories, Report SAN89-8009.
61. Sun, W.H. and Hofmann, J.,E. "Post-Combustion NOx Reduction with Urea: Theory and Practice," Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference, 1990.
62. Lutz, Andrew E., Kee, Robert J. and Miller, James A. "Senkin[®]: a Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics" SAND87-8248 Revised Unlimited Release, Sandia National Laboratories, Livermore, p. 14, 1990.
63. CHEMKIN 10112, Reaction Design: San Diego, 2011.
64. <http://www.pfernandezdiez.es/CentralesTermicas/PDFs/33CT>

APÉNDICES.

APÉNDICE 1. "SENK.INP"

TTIM
PRES 1
TEMP 1366.48
NSR 2.0
TIME .1
DELT 0.01
REAC NO .0003
REAC NO2 0.0000
REAC O2 0.01848
REAC CO2 0.1479
REAC CO .0001
REAC HNCO 0.0000
REAC NH3 .00036
REAC H2O 0.0955
REAC N2 .73736
END

APÉNDICE 2: "SLOPE.INP"

1366

0

APÉNDICE 3: "CHEM.OUT".

CHEMKIN INTERPRETER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 3.3 Jan. 1994
DOUBLE PRECISION

ELEMENTS CONSIDERED	ATOMIC WEIGHT
1. C	12.0112
2. H	1.00797
3. O	15.9994
4. N	14.0067

SPECIES CONSIDERED	C		MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT			
	S	G		LOW	HIGH	C	H	O	N
1. NO	G	0	30.00610	300.0	5000.0	0	0	1	1
2. NH3	G	0	17.03061	300.0	5000.0	0	3	0	1
3. CO	G	0	28.01055	200.0	6000.0	1	0	1	0
4. O2	G	0	31.99880	200.0	6000.0	0	0	2	0
5. CO2	G	0	44.00995	200.0	6000.0	1	0	2	0
6. H2O	G	0	18.01534	200.0	6000.0	0	2	1	0
7. NO2	G	0	46.00550	300.0	5000.0	0	0	2	1
8. N2O	G	0	44.01280	300.0	5000.0	0	0	1	2
9. H2	G	0	2.01594	200.0	6000.0	0	2	0	0
10. OH	G	0	17.00737	200.0	6000.0	0	1	1	0
11. H	G	0	1.00797	200.0	6000.0	0	1	0	0
12. O	G	0	15.99940	200.0	6000.0	0	0	1	0
13. HO2	G	0	33.00677	200.0	6000.0	0	1	2	0
14. HCO	G	0	29.01852	200.0	6000.0	1	1	1	0
15. H2O2	G	0	34.01474	200.0	6000.0	0	2	2	0
16. N2	G	0	28.01340	200.0	6000.0	0	0	0	2
17. N	G	0	14.00670	300.0	5000.0	0	0	0	1
18. NCO	G	0	42.01725	300.0	4000.0	1	0	1	1
19. HNCO	G	0	43.02522	300.0	4000.0	1	1	1	1
20. NH	G	0	15.01467	300.0	5000.0	0	1	0	1
21. HNO	G	0	31.01407	300.0	5000.0	0	1	1	1
22. NH2	G	0	16.02264	300.0	5000.0	0	2	0	1
23. NNH	G	0	29.02137	250.0	4000.0	0	1	0	2
24. N2H2	G	0	30.02934	300.0	5000.0	0	2	0	2

$$(k = A T^{**b} \exp(-E/RT))$$

REACTIONS CONSIDERED	A	b	E
1. H2+O2=OH+OH	1.70E+13	.0	47780.0
2. OH+H2=H2O+H	1.17E+09	1.3	3626.0
3. O+OH=O2+H	4.00E+14	-.5	.0
4. O+H2=OH+H	5.06E+04	2.7	6290.0
5. H+O2+M=HO2+M	3.61E+17	-.7	.0
H2O	Enhanced by	1.000E+01	
H2	Enhanced by	2.900E+00	
N2	Enhanced by	1.300E+00	
6. OH+HO2=H2O+O2	2.12E+15	-.6	340.0
7. H+HO2=OH+OH	1.40E+14	.0	1073.0
8. O+HO2=O2+OH	1.40E+13	.0	1073.0
9. OH+OH=O+H2O	6.00E+08	1.3	.0
10. H+H+M=H2+M	1.00E+18	-1.0	.0
H2	Enhanced by	0.000E+00	
H2O	Enhanced by	0.000E+00	
11. H+H+H2=H2+H2	9.20E+16	-.6	.0
12. H+H+H2O=H2+H2O	6.00E+19	-1.3	.0
13. H+OH+M=H2O+M	1.60E+22	-2.0	.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00	
14. H+O+M=OH+M	6.20E+16	-.6	.0
H2O	Enhanced by	5.000E+00	
15. O+O+M=O2+M	1.89E+13	.0	-1788.0
16. H+HO2=H2+O2	1.25E+13	.0	.0
17. HO2+HO2=H2O2+O2	2.00E+12	.0	.0
18. H2O2+M=OH+OH+M	1.30E+17	.0	45500.0
19. H2O2+H=HO2+H2	1.60E+12	.0	3800.0
20. H2O2+OH=H2O+HO2	1.00E+13	.0	1800.0
21. NH+O2=HNO+O	1.00E+13	.0	12000.0
22. NH+O2=NO+OH	7.60E+10	.0	1530.0
23. NH+NO=N2O+H	2.40E+15	-.8	.0
24. N2O+H=N2+OH	7.60E+13	.0	15200.0
25. N2O+M=N2+O+M	6.95E+14	.0	56530.0
N2	Enhanced by	1.500E+00	
O2	Enhanced by	1.500E+00	
H2O	Enhanced by	5.000E+00	
26. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	.0	28200.0
27. N2O+O=NO+NO	1.00E+14	.0	28200.0
28. N2O+OH=N2+HO2	2.00E+12	.0	10000.0
29. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	.0	.0
30. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	.5	2000.0
31. NH+N=N2+H	3.00E+13	.0	.0
32. NH+H=N+H2	1.00E+14	.0	.0
33. NH+O=NO+H	2.00E+13	.0	.0
34. NH2+O=HNO+H	6.63E+14	-.5	.0

35.	$\text{NH}_2+\text{O}=\text{NH}+\text{OH}$	6.75E+12	.0	.0
36.	$\text{NH}_2+\text{OH}=\text{NH}+\text{H}_2\text{O}$	4.00E+06	2.0	1000.0
37.	$\text{NH}_2+\text{H}=\text{NH}+\text{H}_2$	6.92E+13	.0	3650.0
38.	$\text{NH}_2+\text{NO}=\text{NNH}+\text{OH}$	6.40E+15	-1.3	.0
39.	$\text{NH}_2+\text{NO}=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$	6.20E+15	-1.3	.0
40.	$\text{NH}_3+\text{OH}=\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$	2.04E+06	2.0	566.0
41.	$\text{NH}_3+\text{H}=\text{NH}_2+\text{H}_2$	6.36E+05	2.4	10171.0
42.	$\text{NH}_3+\text{O}=\text{NH}_2+\text{OH}$	2.10E+13	.0	9000.0
43.	$\text{NNH}=\text{N}_2+\text{H}$	1.00E+04	.0	.0
44.	$\text{NNH}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{HNO}$	5.00E+13	.0	.0
45.	$\text{NNH}+\text{H}=\text{N}_2+\text{H}_2$	1.00E+14	.0	.0
46.	$\text{NNH}+\text{OH}=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.00E+13	.0	.0
47.	$\text{NNH}+\text{NH}_2=\text{N}_2+\text{NH}_3$	5.00E+13	.0	.0
48.	$\text{NNH}+\text{NH}=\text{N}_2+\text{NH}_2$	5.00E+13	.0	.0
49.	$\text{NNH}+\text{O}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$	1.00E+14	.0	.0
50.	$\text{HNO}+\text{M}=\text{H}+\text{NO}+\text{M}$	1.50E+16	.0	48680.0
	H2O	Enhanced by	1.000E+01	
	O2	Enhanced by	2.000E+00	
	N2	Enhanced by	2.000E+00	
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
51.	$\text{HNO}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$	3.60E+13	.0	.0
52.	$\text{HNO}+\text{H}=\text{H}_2+\text{NO}$	5.00E+12	.0	.0
53.	$\text{HNO}+\text{O}=\text{OH}+\text{NO}$	1.00E+13	.0	.0
54.	$\text{HNO}+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{NO}$	1.00E+13	.0	25000.0
55.	$\text{HNO}+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{NO}$	2.00E+13	.0	1000.0
56.	$\text{HNO}+\text{HNO}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	3.95E+12	.0	5000.0
57.	$\text{HNO}+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{OH}$	2.00E+12	.0	26000.0
58.	$\text{N}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{O}$	3.27E+12	.3	.0
59.	$\text{N}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{O}$	6.40E+09	1.0	6280.0
60.	$\text{N}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}$	3.80E+13	.0	.0
61.	$\text{HO}_2+\text{NO}=\text{NO}_2+\text{OH}$	2.11E+12	.0	-479.0
62.	$\text{NO}_2+\text{H}=\text{NO}+\text{OH}$	3.50E+14	.0	1500.0
63.	$\text{NH}_2+\text{NH}=\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}$	5.00E+13	.0	.0
64.	$\text{NH}+\text{NH}=\text{N}_2+\text{H}+\text{H}$	2.54E+13	.0	.0
65.	$\text{NH}_2+\text{N}=\text{N}_2+\text{H}+\text{H}$	7.20E+13	.0	.0
66.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{M}=\text{NNH}+\text{H}+\text{M}$	5.00E+16	.0	50000.0
	H2O	Enhanced by	1.500E+01	
	O2	Enhanced by	2.000E+00	
	N2	Enhanced by	2.000E+00	
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
67.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}=\text{NNH}+\text{H}_2$	5.00E+13	.0	1000.0
68.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{NH}_2+\text{NO}$	1.00E+13	.0	.0
69.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{NNH}+\text{OH}$	2.00E+13	.0	.0
70.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{NNH}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	.0	1000.0
71.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_2$	3.00E+12	.0	.0
72.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NH}=\text{NNH}+\text{NH}_2$	1.00E+13	.0	1000.0
73.	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{NNH}$	1.00E+13	.0	1000.0
74.	$\text{NH}_2+\text{NH}_2=\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	5.00E+11	.0	.0
75.	$\text{NH}_2+\text{O}_2=\text{HNO}+\text{OH}$	50E+12	.0	25000.0
76.	$\text{HCO}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	1.00E+14	.0	.0
77.	$\text{HCO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	2.50E+14	.0	16802.0

	CO	Enhanced by	1.900E+00		
	H2	Enhanced by	1.900E+00		
	CO2	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	5.000E+00		
78.	HCO+H=CO+H2	1.19E+13	.3		.0
79.	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	.0		.0
80.	HCO+O=CO2+H	3.00E+13	.0		.0
81.	HCO+O2=HO2+CO	3.30E+13	-.4		.0
82.	CO+O+M=CO2+M	6.17E+14	.0	3000.0	
83.	CO+OH=CO2+H	1.51E+07	1.3	-758.0	
84.	CO+O2=CO2+O	2.53E+12	.0	47688.0	
85.	HO2+CO=CO2+OH	5.80E+13	.0	22934.0	
86.	NCO+H=NH+CO	5.00E+13	.0		.0
87.	NCO+O=NO+CO	2.00E+13	.0		.0
88.	NCO+N=N2+CO	2.00E+13	.0		.0
89.	NCO+OH=NO+HCO	5.00E+12	.0	15000.0	
90.	NCO+O2=NO+CO2	2.00E+12	.0	20000.0	
91.	NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-.5	48000.0	
92.	NCO+NO=N2O+CO	1.00E+13	.0	-390.0	
93.	NCO+H2=HNCO+H	8.58E+12	.0	9000.0	
94.	HNCO+H=NH2+CO	2.90E+08	1.5	5300.0	
95.	HNCO+M=NH+CO+M	1.14E+16	.0	86800.0	
96.	NH+HNCO=NH2+NCO	3.00E+13	.0	23700.0	
97.	NH2+HNCO=NH3+NCO	5.00E+12	.0	6200.0	
98.	OH+HNCO=NCO+H2O	1.99E+12	.0	5540.0	
99.	OH+HNCO=NH2+CO2	6.62E+11	.0	5540.0	
100.	O+HNCO=NH+CO2	1.35E+12	.0	10300.0	
101.	O+HNCO=HNO+CO	1.90E+12	.0	10300.0	
102.	HO2+HNCO=NCO+H2O2	3.00E+11	.0	29000.0	
103.	HO2+NH3=NH2+H2O2	3.00E+11	.0	22000.0	
104.	NH2+NO2=N2O+H2O	2.84E+18	-2.2		.0
105.	NH+NO2=N2O+OH	1.00E+13	.0		.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole

NO ERRORS FOUND ON INPUT...CHEMKIN LINKING FILE WRITTEN.

WORKING SPACE REQUIREMENTS ARE

INTEGER:	1795
REAL:	1715
CHARACTER:	28

APÉNDICE 4: “SENK.OUT”.

SENKIN: Sensitivity Analysis
CHEMKIN-II Version 1.8, June 2016
DOUBLE PRECISION

Sensitivity analysis will not be performed.

Temperature is a function of time.

Initial Conditions:

Pressure (atm) = 1.0000E+00
Temperature (K) = 1.3660E+03
Density (gm/cc) = 2.6315E-04

Mole Fractions:

NO = 3.0000E-04
NH3 = 3.6000E-04
CO = 1.0000E-04
O2 = 1.8480E-02
CO2 = 1.4790E-01
H2O = 9.5500E-02
NO2 = 0.0000E+00
N2O = 0.0000E+00
H2 = 0.0000E+00
OH = 0.0000E+00
H = 0.0000E+00
O = 0.0000E+00
HO2 = 0.0000E+00
HCO = 0.0000E+00
H2O2 = 0.0000E+00
N2 = 7.3736E-01
N = 0.0000E+00
NCO = 0.0000E+00
HNCO = 0.0000E+00
NH = 0.0000E+00
HNO = 0.0000E+00
NH2 = 0.0000E+00
NNH = 0.0000E+00
N2H2 = 0.0000E+00

Time Integration:

t(sec)= 0.0000E+00 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03
 NO = 3.00E-04 NH3 = 3.60E-04 CO = 1.00E-04 O2 = 1.85E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.55E-02 NO2 = 0.00E+00
 N2O = 0.00E+00 H2 = 0.00E+00 OH = 0.00E+00 H = 0.00E+00
 O = 0.00E+00 HO2 = 0.00E+00 HCO = 0.00E+00
 H2O2 = 0.00E+00 N2 = 7.37E-01 N = 0.00E+00 NCO = 0.00E+00
 HNCO = 0.00E+00 NH = 0.00E+00 HNO = 0.00E+00
 NH2 = 0.00E+00 NNH = 0.00E+00 N2H2 = 0.00E+00 = 3.05E-04 = 2.08E-04 = 9.50E-05 = 2.00E-02

t(sec)= 1.0056E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03
 NO = 2.75E-04 NH3 = 3.31E-04 CO = 9.69E-05 O2 = 1.85E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.55E-02 NO2 = 7.75E-07
 N2O = 5.54E-07 H2 = 5.05E-06 OH = 8.27E-06 H = 4.15E-08
 O = 4.70E-08 HO2 = 4.52E-08 HCO = 1.14E-14
 H2O2 = 4.58E-10 N2 = 7.37E-01 N = 5.92E-11 NCO = 4.50E-11
 HNCO = 1.64E-07 NH = 1.87E-08 HNO = 5.17E-07
 NH2 = 2.38E-06 NNH = 3.29E-08 N2H2 = 2.41E-09 = 2.80E-04 = 1.91E-04 = 9.20E-05 = 2.00E-02

t(sec)= 2.0162E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03
 NO = 1.72E-04 NH3 = 1.40E-04 CO = 7.15E-05 O2 = 1.84E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.58E-02 NO2 = 9.91E-07
 N2O = 1.27E-05 H2 = 9.53E-06 OH = 3.82E-05 H = 1.70E-07
 O = 6.38E-07 HO2 = 1.27E-07 HCO = 3.55E-14
 H2O2 = 8.56E-09 N2 = 7.37E-01 N = 2.59E-09 NCO = 1.40E-09
 HNCO = 1.03E-06 NH = 1.65E-07 HNO = 5.14E-07
 NH2 = 4.63E-06 NNH = 5.74E-08 N2H2 = 3.96E-08 = 1.75E-04 = 8.06E-05 = 6.79E-05 = 1.99E-02

t(sec)= 3.0158E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03
 NO = 1.54E-04 NH3 = 1.83E-05 CO = 3.80E-05 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 5.72E-07
 N2O = 1.81E-05 H2 = 5.26E-06 OH = 5.80E-05 H = 1.47E-07
 O = 1.31E-06 HO2 = 1.02E-07 HCO = 1.81E-14
 H2O2 = 1.93E-08 N2 = 7.38E-01 N = 1.12E-09 NCO = 1.84E-09
 HNCO = 8.93E-07 NH = 4.77E-08 HNO = 9.77E-08
 NH2 = 9.10E-07 NNH = 1.01E-08 N2H2 = 6.27E-09 = 1.57E-04 = 1.06E-05 = 3.61E-05 = 1.98E-02

t(sec)= 4.0041E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03
 NO = 1.54E-04 NH3 = 1.54E-06 CO = 2.03E-05 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 4.81E-07
 N2O = 1.40E-05 H2 = 3.68E-06 OH = 5.83E-05 H = 1.05E-07
 O = 1.30E-06 HO2 = 7.68E-08 HCO = 7.14E-15
 H2O2 = 1.95E-08 N2 = 7.38E-01 N = 9.71E-11 NCO = 8.94E-10
 HNCO = 4.34E-07 NH = 4.09E-09 HNO = 8.65E-09
 NH2 = 7.72E-08 NNH = 8.29E-10 N2H2 = 3.50E-10 = 1.56E-04 = 8.86E-07 = 1.93E-05 = 1.98E-02

t(sec)= 5.0097E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO = 1.53E-04 NH3 = 1.99E-07 CO = 1.29E-05 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 4.44E-07
 N2O = 1.01E-05 H2 = 2.70E-06 OH = 5.15E-05 H = 6.78E-08
 O = 1.01E-06 HO2 = 5.70E-08 HCO = 2.88E-15
 H2O2 = 1.52E-08 N2 = 7.38E-01 N = 9.46E-12 NCO = 3.74E-10
 HNCO = 2.05E-07 NH = 4.37E-10 HNO = 1.27E-09
 NH2 = 9.02E-09 NNH = 9.80E-11 N2H2 = 2.95E-11 = 1.56E-04 = 1.15E-07 = 1.22E-05 = 1.98E-02

t(sec)= 6.0152E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO = 1.53E-04 NH3 = 5.14E-08 CO = 9.18E-06 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 4.15E-07
 N2O = 7.38E-06 H2 = 2.05E-06 OH = 4.53E-05 H = 4.55E-08
 O = 7.83E-07 HO2 = 4.38E-08 HCO = 1.35E-15
 H2O2 = 1.19E-08 N2 = 7.38E-01 N = 1.88E-12 NCO = 1.70E-10
 HNCO = 1.06E-07 NH = 9.33E-11 HNO = 4.53E-10
 NH2 = 2.11E-09 NNH = 2.33E-11 N2H2 = 5.15E-12 = 1.56E-04 = 2.97E-08 = 8.71E-06 = 1.98E-02

t(sec)= 7.0208E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO = 1.53E-04 NH3 = 2.19E-08 CO = 7.01E-06 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 3.90E-07
 N2O = 5.53E-06 H2 = 1.63E-06 OH = 4.06E-05 H = 3.24E-08
 O = 6.29E-07 HO2 = 3.50E-08 HCO = 7.19E-16
 H2O2 = 9.57E-09 N2 = 7.38E-01 N = 6.37E-13 NCO = 8.47E-11
 HNCO = 5.89E-08 NH = 3.34E-11 HNO = 2.65E-10
 NH2 = 8.22E-10 NNH = 9.21E-12 N2H2 = 1.52E-12 = 1.56E-04 = 1.26E-08 = 6.66E-06 = 1.98E-02

t(sec)= 8.0045E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO = 1.53E-04 NH3 = 1.22E-08 CO = 5.64E-06 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 3.67E-07
 N2O = 4.25E-06 H2 = 1.35E-06 OH = 3.71E-05 H = 2.45E-08
 O = 5.25E-07 HO2 = 2.91E-08 HCO = 4.29E-16
 H2O2 = 8.00E-09 N2 = 7.38E-01 N = 2.89E-13 NCO = 4.61E-11
 HNCO = 3.51E-08 NH = 1.59E-11 HNO = 1.89E-10
 NH2 = 4.20E-10 NNH = 4.77E-12 N2H2 = 6.05E-13 = 1.56E-04 = 7.02E-09 = 5.35E-06 = 1.98E-02

t(sec)= 9.0276E-02 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO = 1.53E-04 NH3 = 7.43E-09 CO = 4.65E-06 O2 = 1.82E-02
 CO2 = 1.48E-01 H2O = 9.60E-02 NO2 = 3.47E-07
 N2O = 3.27E-06 H2 = 1.14E-06 OH = 3.42E-05 H = 1.91E-08
 O = 4.46E-07 HO2 = 2.47E-08 HCO = 2.71E-16
 H2O2 = 6.81E-09 N2 = 7.38E-01 N = 1.48E-13 NCO = 2.59E-11
 HNCO = 2.14E-08 NH = 8.43E-12 HNO = 1.45E-10
 NH2 = 2.38E-10 NNH = 2.72E-12 N2H2 = 2.66E-13 = 1.56E-04 = 4.29E-09 = 4.41E-06 = 1.98E-02

t(sec)= 1.0000E-01 P(atm)= 1.0000E+00 T(K)= 1.3660E+03

NO	= 1.53E-04	NH3	= 4.93E-09	CO	= 3.96E-06	O2	= 1.82E-02
CO2	= 1.48E-01	H2O	= 9.60E-02	NO2	= 3.31E-07		
N2O	= 2.58E-06	H2	= 9.93E-07	OH	= 3.20E-05	H	= 1.56E-08
O	= 3.90E-07	HO2	= 2.16E-08	HCO	= 1.86E-16		
H2O2	= 5.97E-09	N2	= 7.38E-01	N	= 8.46E-14	NCO	= 1.57E-11
HNCO	= 1.39E-08	NH	= 4.96E-12	HNO	= 1.19E-10		
NH2	= 1.48E-10	NNH	= 1.71E-12	N2H2	= 1.31E-13	= 1.56E-04=	2.85E-09= 3.76E-06 = 1.98E-02

Binary file has 874 time datasets.

APÉNDICE 5: "DATA.OUT."

Time (sec) = 0.0000E+00 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	3.000000000E-04
REAC	NH3	3.600000000E-04
REAC	CO	1.000000000E-04
REAC	O2	1.848000000E-02
REAC	CO2	1.479000000E-01
REAC	H2O	9.550000000E-02
REAC	NO2	0.000000000E+00
REAC	N2O	0.000000000E+00
REAC	H2	0.000000000E+00
REAC	OH	0.000000000E+00
REAC	H	0.000000000E+00
REAC	O	0.000000000E+00
REAC	HO2	0.000000000E+00
REAC	HCO	0.000000000E+00
REAC	H2O2	0.000000000E+00
REAC	N2	7.373600000E-01
REAC	N	0.000000000E+00
REAC	NCO	0.000000000E+00
REAC	HNCO	0.000000000E+00
REAC	NH	0.000000000E+00
REAC	HNO	0.000000000E+00
REAC	NH2	0.000000000E+00
REAC	NNH	0.000000000E+00
REAC	N2H2	0.000000000E+00

Time (sec) = 1.0056E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	2.748770288E-04
REAC	NH3	3.309493915E-04
REAC	CO	9.692552621E-05
REAC	O2	1.846961985E-02
REAC	CO2	1.479015011E-01
REAC	H2O	9.553068450E-02
REAC	NO2	7.753781659E-07
REAC	N2O	5.539950883E-07
REAC	H2	5.053392887E-06
REAC	OH	8.265740520E-06
REAC	H	4.146328100E-08
REAC	O	4.696754110E-08
REAC	HO2	4.518488942E-08
REAC	HCO	1.139976936E-14
REAC	H2O2	4.577051336E-10
REAC	N2	7.373775468E-01
REAC	N	5.924564547E-11
REAC	NCO	4.497665126E-11
REAC	HNCO	1.641211991E-07

REAC	NH	1.869674950E-08
REAC	HNO	5.165813278E-07
REAC	NH2	2.378353686E-06
REAC	NNH	3.291010465E-08
REAC	N2H2	2.406426528E-09

Time (sec) = 2.0162E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	1.715966213E-04
REAC	NH3	1.395441575E-04
REAC	CO	7.152721702E-05
REAC	O2	1.835426010E-02
REAC	CO2	1.479202838E-01
REAC	H2O	9.579172069E-02
REAC	NO2	9.905967773E-07
REAC	N2O	1.273907356E-05
REAC	H2	9.530652718E-06
REAC	OH	3.816515052E-05
REAC	H	1.703441086E-07
REAC	O	6.379226345E-07
REAC	HO2	1.271391440E-07
REAC	HCO	3.554863144E-14
REAC	H2O2	8.558166059E-09
REAC	N2	7.374822608E-01
REAC	N	2.593349646E-09
REAC	NCO	1.397935687E-09
REAC	HNCO	1.031809974E-06
REAC	NH	1.649993371E-07
REAC	HNO	5.140787579E-07
REAC	NH2	4.625296098E-06
REAC	NNH	5.742944911E-08
REAC	N2H2	3.955892832E-08

Time (sec) = 3.0158E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	1.538684709E-04
REAC	NH3	1.830865133E-05
REAC	CO	3.801627101E-05
REAC	O2	1.824359679E-02
REAC	CO2	1.479518030E-01
REAC	H2O	9.597065384E-02
REAC	NO2	5.715805602E-07
REAC	N2O	1.805291061E-05
REAC	H2	5.260673291E-06
REAC	OH	5.802374381E-05
REAC	H	1.474981535E-07
REAC	O	1.312225540E-06
REAC	HO2	1.016599373E-07
REAC	HCO	1.813380460E-14
REAC	H2O2	1.929118685E-08
REAC	N2	7.375382954E-01

REAC	N	1.124187339E-09
REAC	NCO	1.835058782E-09
REAC	HNCO	8.929190715E-07
REAC	NH	4.767930441E-08
REAC	HNO	9.766332418E-08
REAC	NH2	9.104433667E-07
REAC	NNH	1.011410086E-08
REAC	N2H2	6.266542027E-09

Time (sec) = 4.0041E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	1.535605497E-04
REAC	NH3	1.535066745E-06
REAC	CO	2.028125535E-05
REAC	O2	1.822288824E-02
REAC	CO2	1.479704730E-01
REAC	H2O	9.599873237E-02
REAC	NO2	4.813024910E-07
REAC	N2O	1.397782257E-05
REAC	H2	3.682432531E-06
REAC	OH	5.830680941E-05
REAC	H	1.049353873E-07
REAC	O	1.300751308E-06
REAC	HO2	7.676344464E-08
REAC	HCO	7.143401167E-15
REAC	H2O2	1.945859690E-08
REAC	N2	7.375540532E-01
REAC	N	9.710300023E-11
REAC	NCO	8.943086059E-10
REAC	HNCO	4.339879514E-07
REAC	NH	4.091394497E-09
REAC	HNO	8.648385623E-09
REAC	NH2	7.720469645E-08
REAC	NNH	8.294212106E-10
REAC	N2H2	3.503087436E-10

Time (sec) = 5.0097E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	1.534552006E-04
REAC	NH3	1.985544021E-07
REAC	CO	1.286251408E-05
REAC	O2	1.822145984E-02
REAC	CO2	1.479786700E-01
REAC	H2O	9.600572423E-02
REAC	NO2	4.441271917E-07
REAC	N2O	1.006247219E-05
REAC	H2	2.697983288E-06
REAC	OH	5.145703131E-05
REAC	H	6.781032981E-08
REAC	O	1.010446245E-06
REAC	HO2	5.697423795E-08

REAC	HCO	2.884200446E-15
REAC	H2O2	1.522861806E-08
REAC	N2	7.375616009E-01
REAC	N	9.455209119E-12
REAC	NCO	3.739222872E-10
REAC	HNCO	2.054419168E-07
REAC	NH	4.369756354E-10
REAC	HNO	1.266540292E-09
REAC	NH2	9.024180519E-09
REAC	NNH	9.804853863E-11
REAC	N2H2	2.953428183E-11

Time (sec) = 6.0152E-02 T (K) = 1.3660E+03

REAC	NO	1.534275975E-04
REAC	NH3	5.135427577E-08
REAC	CO	9.175914987E-06
REAC	O2	1.822218578E-02
REAC	CO2	1.479828127E-01
REAC	H2O	9.600996702E-02
REAC	NO2	4.154919639E-07
REAC	N2O	7.381524791E-06
REAC	H2	2.052992480E-06
REAC	OH	4.532245460E-05
REAC	H	4.547781068E-08
REAC	O	7.833188405E-07
REAC	HO2	4.375281184E-08
REAC	HCO	1.348365057E-15
REAC	H2O2	1.186574707E-08
REAC	N2	7.375662139E-01
REAC	N	1.878408775E-12
REAC	NCO	1.699461665E-10
REAC	HNCO	1.059465761E-07
REAC	NH	9.326673304E-11
REAC	HNO	4.52

