PROCESOS PARA LA CAPTURA DE CO_2. EMISIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO Y DE AZUFRE DURANTE LA OXI-COMBUSTIÓN DE UN CARBONIZADO

Astrid Sánchez*, Eric Eddings, Fanor Mondragón*****

RESUMEN

Sánchez A.; E. Eddings; F. Mondragón: Procesos para la captura de CO_2. Emisión de óxidos de nitrógeno y de azufre durante la oxi-combustión de un carbonizado. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **36** (138): 115-123, 2012. ISSN 0370-3908.

El carbón es uno de los combustibles fósiles más empleados para la producción de energía eléctrica, y para diferentes actividades industriales y domésticas. Sin embargo, el uso de este combustible genera emisiones nocivas para el ambiente; entre ellos se encuentra el CO_2, principal producto de combustión que actúa como gas de efecto invernadero. Se han estudiado diferentes procesos con el fin de disminuir la emisión de CO_2 a la atmósfera, entre ellos se encuentra la oxi-combustión, que consiste en emplear una atmósfera enriquecida en O_2, con el fin de obtener una alta concentración de CO_2 en los gases de combustión que facilite su separación. El incremento en la presión parcial de O_2 genera cambios importantes en el ambiente químico de la combustión que afecta las reacciones de oxidación y emisión de contaminantes como SOx y NOx. En la presente investigación se encontró que en procesos de oxi-combustión, altas concentraciones de CO_2 promueve la formación de NO_2. Por lo tanto, es importante evaluar los efectos que tendrán estas modificaciones en el proceso global.

Palabras clave: dióxido de carbono, captura de CO_2, perfiles de combustión, emisiones.

ABSTRACT

Coal is a fossil fuel widely employed to produce electric power, industrial and residential heating, among other activities. However, coal combustion produces pollutant emissions with negative impact on the environment. The main product of combustion is CO_2, considered a greenhouse gas that can contribute to climate change. Different technologies have been proposed with the aim to diminishing CO_2 emissions to the atmosphere. One of the alternatives consists in the use of a high O_2 concentration, almost free of nitrogen, during combustion in order to obtain the exhaust gases with high CO_2

* Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia

** Department of Chemical Engineering. University of Utah. 50 So Central Campus Dr. Salt Lake City, USA.

*** fmondra@gmail.com

content, which can facilitate its separation. The increasing in O_2 partial pressures causes important changes in the chemical environment of the combustion which affects the oxidation reactions and the pollutants emissions, such as NOx and SOx. In this research it was found that under oxy-combustion conditions, high CO_2 concentrations promote NO_2 formation. Therefore, it is important to determine the effect of these modifications on the global process.

Keywords: carbon dioxide, CO_2 capture, combustion profiles, emissions.

Introducción

La humanidad ha obtenido la energía necesaria para sus actividades diarias a partir de dos alternativas, las fuentes renovables (solar, térmica, hidroeléctrica, entre otras) y las fuentes no renovables (carbón, petróleo, gas natural y energía nuclear). De éstas, el carbón y el petróleo han sido principalmente usados desde la Revolución Industrial.

A nivel mundial, el carbón fue la fuente más empleada en la última década (Graus & Worrell, 2011), supliendo cerca del 40% de la demanda energética global, y es muy probable que este combustible continúe en esta importante posición ya que es abundante y ampliamente distribuido en la superficie de la tierra (Campbell & Mitchell, 2008), además tiene un precio relativamente bajo y es fácil de transportar comparado con otras fuentes fósiles.

El principal problema asociado con el uso de carbón está relacionado con las emisiones que se generan (**Mastral, Callén et al.,** 1999), cuyos principales contribuyentes son el material particulado, los óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y las emisiones de gases de efecto invernadero (**Gupta,** 2007).

Los principales productos de combustión son CO_2 y H_2O, pero, el carbón contiene azufre y nitrógeno en su estructura, que son convertidos a dióxido de azufre (SO_2) y compuestos nitrogenados NxOy (NOx, N_2 y N_2O) (**Perry,** 2004), donde NOx incluye la formación de NO y NO_2 (**Normann, Andersson et al.,** 2009), durante el proceso de combustión.

Los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno son gases que pueden causar lluvia ácida. El NO contribuye a la formación de smog fotoquímico, el N_2O está involucrado indirectamente en el deterioro de la capa de ozono (**Thomas,** 1997; **Zhu, Lu et al.,** 2009) y junto con el CO_2 son gases de efecto invernadero (**Ren, Zhao et al.,** 2008).

La formación de lluvia ácida ocurre cuando el SO_2 y NOx emitidos a la atmosfera se convierten en ácido sulfúrico y nítrico respectivamente, que subsecuentemente son disueltos en las gotas de agua lluvia (**Perry,** 2004). El efecto invernadero causa un incremento de la temperatura atmosférica, que se ha asociado con las emisiones de CO_2 debido a las grandes cantidades emitidas (**Wall,** 2007), que son a su vez afectadas por el tamaño de la población humana y la cantidad de energía usada por persona.

La emisión de material particulado causa efectos adversos en la salud e impactos negativos en el ambiente, con el objetivo de reducir esta emisión se han desarrollado ciclones, aunque su eficiencia es relativamente baja para material con tamaño menor a 10 mm (**Liu, Xu et al.,** 2007).

El control de las emisiones de SO_2 se realiza por medio de la adición de caliza (**Armesto, Boerrigter et al.,** 2003; **Perry,** 2004), que reacciona con el SO_2 para producir $CaSO_4$ que puede ser fácilmente extraído en forma sólida, evitando la liberación de SO_2 en forma gaseosa al ambiente. En algunos casos se realiza un tratamiento antes de la combustión de carbón (**Cheng, Zhou et al.,** 2003), con el fin de remover el azufre (**Matsuoka, Abe et al.,** 2001).

La combustión de carbón pulverizado, representa una de las principales fuentes de NOx (**Zhu, Lu et al.,** 2009), dados sus impactos negativos, desde 1970 y hasta ahora, existen regulaciones estrictas con respecto a sus emisiones a nivel global (**Normann, Andersson et al.,** 2009). El nitrógeno ingresa al sistema de combustión por dos vías importantes, una es el aire empleado para la combustión que contiene un 79% de N_2, y la otra es el nitrógeno asociado a la estructura química del carbón (fuel-N), que usualmente está presente en un rango de 0.7% - 2.1% en masa (**Valentim, Sousa et al.,** 2006).

A partir de estas fuentes la formación de NxOy puede presentarse por tres mecanismos básicamente: el N_2 del aire es oxidado a alta temperatura (NO térmico) (**Park, Park et al.,** 2006; **Normann, Andersson et al.,** 2008; **Normann, Andersson et al.,** 2009; **Toftegaard, Brix et al.,** 2010), o también puede reaccionar con radicales CH provenientes del combustible, dando lugar a la formación de intermedios que son fácilmente oxidados (**Fenimore,** 1971). El nitrógeno en la estructura del carbón puede dar lugar a la formación de NxOy a través de la oxidación de compuestos volátiles o por oxidación heterogénea del N contenido en el carbonizado (**Glarborg, Jensen et al.,** 2003). En los volátiles, el N se presenta como NH_3, HCN, y compuestos aromáticos de bajo peso molecular (**Baxter, Mitchell et al.,** 1996; **Armesto, Boerrigter et al.,** 2003), que son transformados a través de una serie de reacciones homogéneas a NO o N_2; mientras el nitrógeno en el carbonizado reacciona a través de una serie de reacciones heterogéneas que tienen lugar simultáneamente con la oxidación del carbonizado (**Normann, Andersson et al.,** 2008) dando lugar a NOx, N_2 y N_2O (**Thomas,** 1997).

Los productos de oxidación dependerán de la concentración de especies radicalarias O/OH/H propias de las condiciones de combustión (**Normann, Andersson et al.,** 2009). Por medio de estas rutas el carbón produce más NOx por unidad de energía producida que cualquier otra tecnología de combustión (**Baxter, Mitchell et al.,** 1996).

Para el control de NxOy se han desarrollado diferentes tecnologías, como “reburning”, “low-NOx burners”, reducción catalítica selectiva, combustión en lecho fluidizado (Normann, Andersson et al., 2009), entre otras.

Entre 1997 y 2006, el consumo de energía global incrementó a una velocidad anual de 2.3%, desde 402.0 EJ a 494.9 EJ (Liu, Georgiadis et al., 2010), durante el mismo período las emisiones de CO_2 aumentaron a una velocidad de 2.6%, pasando de 23.2 billones de toneladas métricas a 29.2 billones de toneladas métricas (Liu, Georgiadis et al., 2010). Los sectores que más aportaron a este incremento fueron la electricidad, la generación de calor a nivel industrial y el transporte.

En Colombia se tiene un escenario similar, donde el CO_2 incrementó en el 2008 y se alcanzaron los 65.1 millones de toneladas métricas (**www.eia.doe.gov,** 2010), dando lugar a una contribución del 0.21 % de las emisiones totales de CO_2 a nivel mundial.

Aproximadamente 91 kg de CO_2 son producidos por cada 100 kW h de electricidad producida cuando un carbón bituminoso es quemado con una eficiencia del 34% (**Campbell & Mitchell,** 2008). Debido al impacto que puede causar el CO_2 en el cambio climático y dado su incremento en años recientes, es necesario reducir estas emisiones pero sin afectar la producción de energía; para esto se cuenta con diferentes alternativas (**Wall,** 2007):

Las principales opciones son mejorar la eficiencia en las plantas convencionales, hacer un uso más adecuado de la energía, usando una proporción mayor de recursos renovables (**Liu, Georgiadis et al.,** 2010), sustitución de carbón por gas (**Wall,** 2007), y la captura y almacenamiento de CO_2, llamada CCS por sus siglas en inglés (Carbon Capture and Storage).

Es importante notar que aunque la reducción en las emisiones de CO_2 es posible cambiando la tecnología o el combustible empleado, las necesidades actuales deben ser satisfechas, de esta manera, la propuesta de capturar el CO_2 emitido es una de las opciones más atractivas, mientras se desarrollan sistemas más eficientes o nuevas tecnologías para el uso de combustibles alternos.

Todas las tecnologías de CCS incluyen la compresión de CO_2 producido a un estado supercrítico, antes del transporte y almacenamiento (**Wall,** 2007). Este proceso impone una perdida en la eficiencia del proceso de generación de energía (**Wall, Liu et al.,** 2009). Actualmente se adelantan numerosas investigaciones para desarrollar tecnologías que faciliten la captura de CO_2, dentro de las cuales se han propuesto principalmente cuatro:

Captura pre-combustión: En la captura pre-combustión el carbono es removido antes del proceso de oxidación del combustible (**Figueroa, Fout et al.,** 2008), por medio un reactor de gasificación para producir gas de síntesis (CO e H_2), posteriormente el CO es oxidado a CO_2 por medio de la reacción con H_2O produciendo más H_2. El H_2 es separado y enviado al reactor de combustión, mientras el CO_2 es capturado (**Figueroa, Fout et al.,** 2008). Este proceso implica el desarrollo de nuevos equipos que puedan utilizar hidrógeno como combustible.

Captura pos-combustión: En la captura pos-combustión, el CO_2 es separado de los otros gases producidos (**Figueroa, Fout et al.,** 2008) por medio de

sorbentes químicamente activos (**Wall,** 2007); en general, se utilizan sorbentes basados en aminas que reaccionan con el CO_2 a baja concentración (12% - 15%), si el combustible empleado es carbón o 4% - 8%, si el combustible es gas natural (**Figueroa, Fout et al.,** 2008). Las aminas son regeneradas por medio de calentamiento y el CO_2 es liberado en forma casi pura para ser comprimido y almacenado (**Rochelle,** 2009). El principal inconveniente con esta tecnología es el costo por la regeneración del sorbente y, adicionalmente el exceso de O_2 y SO_2 causan la degradación de las aminas (**Wall,** 2007).

Oxi-combustión: El principal problema con la separación de CO_2 a partir de combustión convencional es su baja concentración, que está alrededor de 15% en volumen (**Rathnam, Elliott et al.,** 2009) (**Seepana & Jayanti,** 2010), haciendo necesario procesos adicionales de purificación y separación. Sin embargo, sí la combustión se lleva a cabo con una mayor concentración de O_2 (**Bejarano & Levendis,** 2008), el CO_2 producto de la reacción también se obtendrá en mayor concentración (**Rathnam, Elliott et al.,** 2009) facilitando la separación del CO_2. Este procedimiento constituye el principio de la tecnología conocida como oxi-combustión, que fue propuesto inicialmente en 1982 (**Wall, Liu et al.,** 2009).

El O_2 puede ser suplido por medio de una unidad de separación de aire. Sin embargo, el uso de alta concentración de O_2 genera temperaturas muy altas en los hornos, provocando daños en los reactores, por este motivo se ha planteado la recirculación de gases de exhosto, conteniendo principalmente CO_2 y H_2O (**Bejarano & Levendis,** 2008; **Rathnam, Elliott et al.,** 2009), de esta manera la reacción se lleva a cabo en $O_2/CO_2/H_2O$ en lugar de O_2/N_2 (**Bejarano & Levendis,** 2008), como en el caso de la combustión convencional. El H_2O puede ser fácilmente condensada permitiendo la captura de CO_2 sin procesos adicionales.

Cuando se lleva a cabo la sustitución de N_2 por CO_2 se inducen cambios en el ambiente químico del proceso de combustión, ya que estos gases tienen propiedades físico-químicas diferentes, como la capacidad calorífica, el peso molecular, la densidad, la difusividad de O_2 en cada uno de los gases, entre otras (**Wall, Liu et al.,** 2009; **Zhang, Binner et al.,** 2010). Estas diferencias causan variaciones en el comportamiento de combustión tales como estabilidad, ignición y propagación de la llama, temperatura de gases, conversión del material carbonoso, emisión de contaminantes (**Czakiert, Bis et al.,** 2006; **Bejarano & Levendis,** 2008; **Rathnam, Elliott et al.,** 2009; **Wall, Liu et al.,** 2009; **Czakiert, Sztekler et al.,** 2010). Algunas diferencias pueden ser parcialmente explicadas por la menor temperatura de combustión generada al reemplazar el N_2 por el CO_2. Sin embargo, es importante tener en cuenta los efectos químicos generados por el incremento del CO_2 u O_2 durante la combustión.

El diseño de las plantas de oxi-combustión puede ser dividido en dos generaciones. Una primera generación se basa las modificaciones de condiciones operativas con el fin de imitar la combustión convencional con aire (**Normann, Andersson et al.,** 2009), y la segunda, basada en el diseño de nuevos reactores y nuevas condiciones (**Normann, Andersson et al.,** 2009), que permitan aumentar la eficiencia del proceso y disminuir las emisiones. Ambas tendencias requieren el estudio detallado de la reactividad de los combustibles en el nuevo ambiente químico con el fin de comprender los cambios en el proceso que permitan obtener información para desarrollos a nivel de planta piloto y/o escala industrial.

La presente investigación se enfocó en el análisis del efecto que tiene el aumento de la presión parcial de O_2 y de CO_2 en la evolución de óxidos de nitrógeno en los procesos de oxi-combustión.

Metodología experimental

Para las reacciones de oxidación en lecho fluidizado se utilizó un reactor de acero inoxidable de un diseño especial tal que permitía la adición de las muestras del material carbonoso a las condiciones de reacción. Los gases producto de la reacción fueron analizados por medio de una celda de gases acoplada a un espectrómetro infrarrojo Nicolet 560. Los espectros fueron tomados cada dos segundos dando lugar a perfiles de combustión muy detallados, la metodología experimental es descrita en detalle en un trabajo anterior (**Sánchez, Eddings et al.,** 2010).

Materiales

Un carbonizado obtenido a partir de un carbón de la región de Boyacá fue empleado para llevar a cabo este estudio. En cada experimento se emplearon 5 partículas de carbonizado dando lugar a una masa entre 10-14 mg de carbonizado (BC).

El carbonizado fue caracterizado mediante diferentes técnicas, donde se pudo determinar que el material es principalmente de naturaleza microporosa, ya que el área BET obtenida por medio de un sorptómetro ASAP 2000 - *Micromeritics* fue del orden 4 m^2/g, mientras el área obtenida por adsorción de CO_2 empleando el modelo de Dubinin-Radushkevich fue de 377 m^2/g.

El análisis próximo fue realizado en un analizador termogravimétrico 2950 - *TA Instruments*, indicando que es un material de alta estabilidad térmica con un porcentaje de volátiles de 0.2 %; 93,9 % de carbono fijo y 6.1 % de cenizas.

La composición elemental fue obtenida en un equipo TruSpec CHNS Micro - *LECO*, indicando que este material contiene 85.7 % de C, 0.5 % de N, 2.8% de S y 0.5 % de H.

Resultados

El carbonizado fue sometido a diferentes experimentos de combustión, donde se incrementó la presión parcial de O_2 y posteriormente se incrementó la concentración de CO_2 con el fin de determinar el efecto de ambas modificaciones en el sistema.

Incremento de la presión parcial de O_2

Debido a la naturaleza y estabilidad térmica del material empleado, no hubo evidencia de gasificación con CO_2 a 800°C; esto puede ser evidenciado por la ausencia de señales de CO en los espectros resultantes y el área de la señal de CO_2 permanece constante.

Las Figura 1-Figura 4 muestran los perfiles de evolución de las especies durante la combustión del carbonizado para $21O_2$/79Ar (léase como 21% de O_2 y 79 % de Ar), $30O_2$/70Ar, $40O_2$/60Ar y 100% de O_2. Es importante mencionar que la combustión empleando aire fue muy similar a $21O_2$/79Ar, permitiendo usar esta mezcla como una referencia.

Hay diferentes observaciones importantes con respecto a la Figura 1. Primero, es importante notar que el NO es la única especie nitrogenada que aparece en los productos de combustión; otra observación importante es con relación a la evolución de SO_2, indicando que empieza después de la evolución de los otros compuestos, en este caso la detección empieza alrededor de 80 s después de que inicia la evolución de

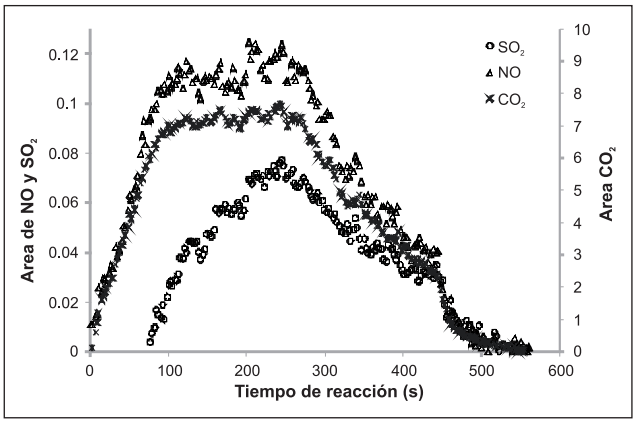


Figura 1. Evolución de gases durante la combustión de la muestra de coque BC en $21O_2$/79Ar

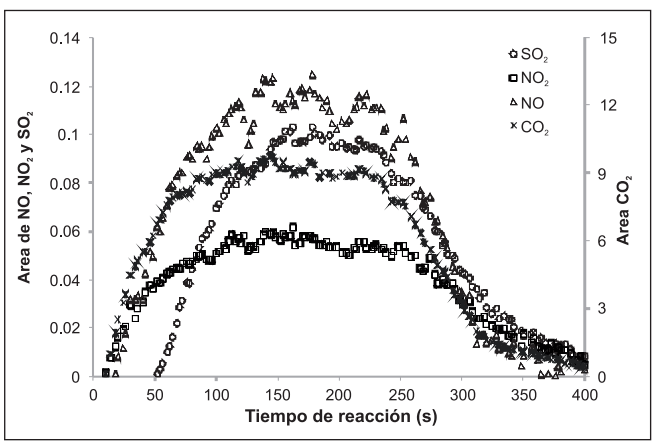


Figura 2. Evolución de CO_2, NO, NO_2 y SO_2 durante la combustión de coque BC en $30O_2$/70Ar

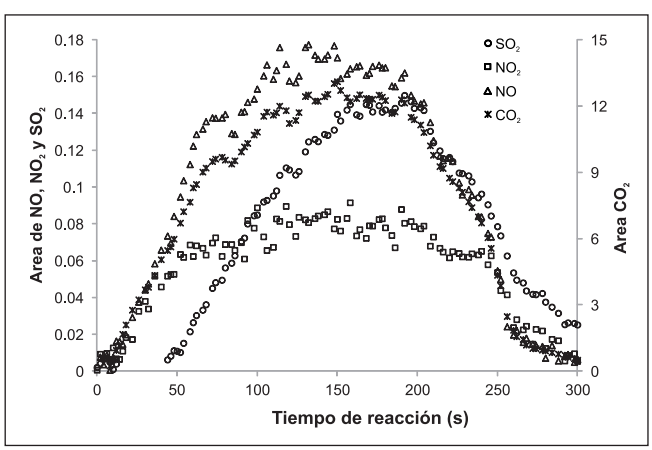


Figura 3. Evolución de CO_2, NO, NO_2 y SO_2 durante la combustión de coque BC en $40O_2$/60Ar

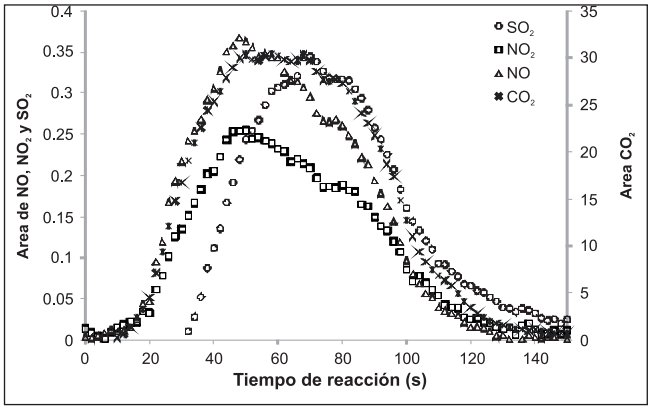


Figura 4. Evolución de CO_2, NO, NO_2 y SO_2 durante la combustión de coque BC en 100% O_2

NO y CO_2. Este evento se da probablemente debido al encapsulamiento de partículas de pirita por la materia orgánica (**Kelemen, Gorbaty et al.,** 1991), permitiendo la producción de SO_2 después de que el consumo del coque excede un valor específico.

Cuando la presión parcial de O_2 incrementa de 21% a 30% el tiempo de reacción disminuye desde 500 s a 400 s (casi un 20% menos tiempo para consumir la misma cantidad de muestra). La evolución de las especies es más estrecha, y las concentraciones instantáneas son mayores debido al consumo más rápido del material carbonoso. Más importante aun es notar la aparición de la señal de NO_2, posiblemente debido a la oxidación en fase gaseosa del NO.

Observaciones similares pueden ser apreciadas para los casos $40O_2$/60Ar y 100% O_2; donde el comportamiento general es resumido a continuación:

El incremento de la presión parcial de O_2 produce una disminución en el tiempo de reacción mientras la concentración máxima de las especies es mayor debido al rápido consumo del material carbonoso.

El área de NO_2 es mayor con el incremento de la concentración de O_2; adicionalmente, el perfil mostrado por el NO_2 es muy similar al del NO, indicando que posiblemente, sea producto de una oxidación homogénea del NO: $2\ NO + O_2 \leftrightarrow 2\ NO_2$

Finalmente, la evolución de SO_2 es observada después de que las otras especies empiezan a aparecer, el tiempo de retraso del SO_2 puede ser relacionado con la concentración de O_2 pasando de 76 s en el caso $21O_2$/79Ar a 32 s para el 100% de O_2. Este comportamiento es de esperar ya que las especies químicas son liberadas con mayor rapidez. En todos los casos el SO_2 empieza a aparecer cuando el CO_2 corresponde al 7% - 10% del total producido.

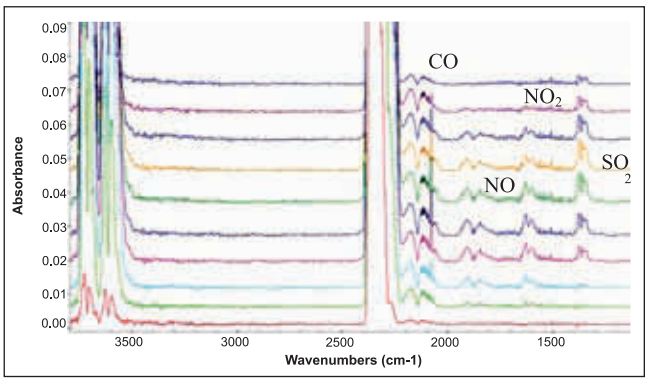


Figura 5. Espectros FTIR relevantes para la combustión de carbonizado en 100% O_2. Los espectros fueron tomados a diferentes tiempos: (12, 22, 32, 42, 48, 62, 72, 90, 102 y 120 s) empezando por el espectro rojo (de abajo hacia arriba en la figura).

La Figura 5 muestra los espectros relevantes seleccionados a partir de la Figura 4, donde la combustión fue llevada a cabo en 100% O_2. De esta figura es posible observar que el SO_2 es detectado después de 32 s de reacción, mientras el CO y CO_2 son detectados a los 12 s y el NO y NO_2 después de 22 s de reacción.

En la Figura 5 también es importante notar la presencia de CO, a pesar de la alta concentración de O_2, este comportamiento podría ser explicado por la estabilidad térmica del material y la baja temperatura a la que se llevó a cabo la combustión (800 °C).

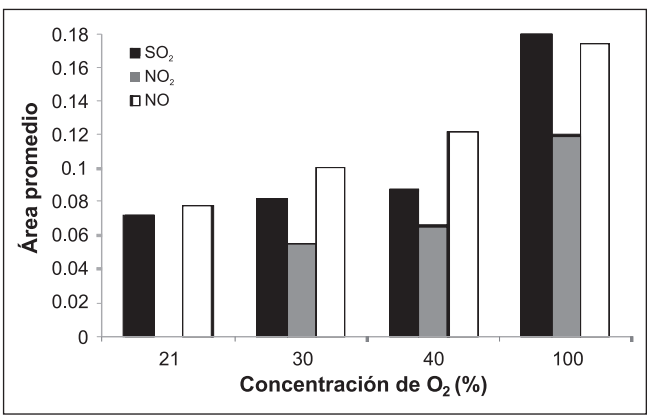


Figura 6. Área promedio de NO, NO_2 y SO_2 durante la combustión de carbonizado incrementando la presión parcial de O_2 en Ar.

El área promedio de cada perfil fue obtenido integrando cada curva y dividiendo por el tiempo necesario para la desaparición completa de las señales. La Figura 6 muestra el área promedio durante la combustión para cada escenario para el NO, NO_2 y SO_2 y la Figura 7 muestra el resultado en el caso del CO_2, donde es evidente que el área incrementa gradualmente con la presión parcial de O_2. El incremento en la concentración promedio es debido a la reducción del tiempo necesario para el completo consumo del carbonizado implicando una menor cantidad de gases de reacción.

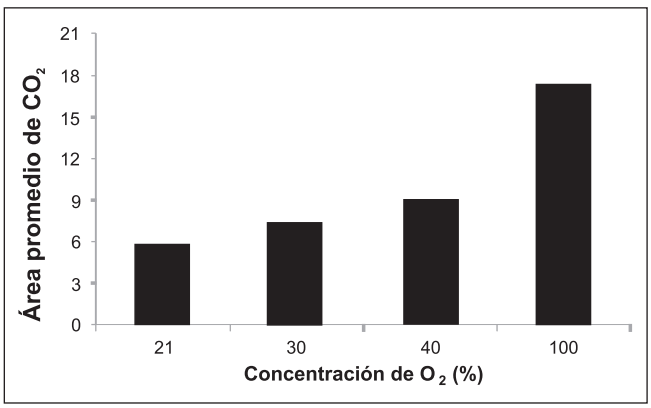


Figura 7. Área promedio de CO_2 durante la combustión con el incremento de la presión parcial de O_2.

La Figura 8 muestra el espectro correspondiente a la máxima evolución durante la combustión seleccionados de las Figuras 1 a 4 para cada concentración evaluada.

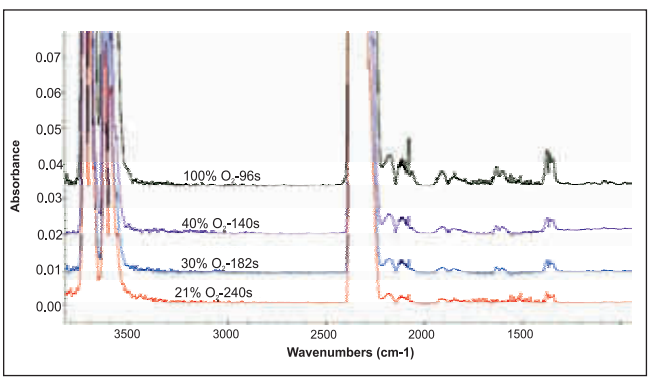


Figura 8. Espectros correspondientes a la máxima evolución para 21%O_2(rojo), 30%O_2 (azul), 40%O_2 (violeta) y 100%O_2 (negro) en Ar. Junto a la concentración de oxígeno aparece el tiempo de reacción.

A partir de la Figura 8 es posible observar que todas las especies incrementan, especialmente el SO_2 cuando la combustión se lleva a cabo con 100% O_2. Es evidente que empleando 21%O_2 la señal de NO_2 no es detectada y el área de NO es muy pequeña. La emisión de CO aumenta probablemente debido a los bajos tiempos de residencia inhibiendo la oxidación heterogénea de CO, o también puede ser debido al aumento de la temperatura local para altas concentraciones de O_2, lo cual afecta el equilibrio CO/CO_2.

Incremento de la concentración de CO_2

Dada la recirculación de los gases de combustión en el proceso de oxi-combustión, la concentración de CO_2 en los gases de reacción serán mayores que en procesos de combustión convencionales, por lo tanto es importante estudiar el efecto del CO_2 en los perfiles de evolución de las especies. En este caso, se empleó 30% O_2 incrementando gradualmente el CO_2 hasta obtener un balance total del 70%. Esta concentración de O_2 fue seleccionada ya que algunos reportes han indicado que para obtener temperaturas similares a las de combustión convencional el O_2 debe estar entre 28% - 35% para contrarrestar el efecto del mayor calor específico del CO_2 comparado con el de N_2.

Las Figuras 9 a 11 muestran los perfiles de evolución del CO_2, NO, NO_2 y SO_2 para la combustión en las mezclas $30O_2/xCO_2/70\text{-}xAr$; x = 20, 50, y 70. En estas figuras el eje x y el eje principal y son mostrados con la misma escala para facilitar la comparación.

La observación más importante a partir de estas figuras está relacionada con la evolución de NO_2, anteriormente se concluyó que el NO_2 aumenta con la presión parcial de O_2. Sin embargo, cuando la concentración de CO_2 aumenta, manteniendo constante la concen-

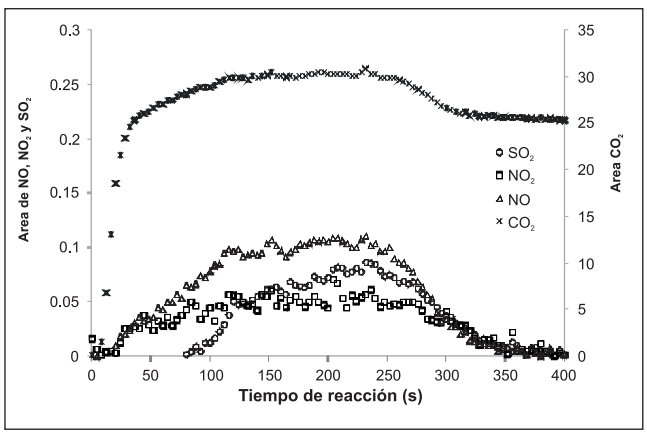


Figura 9. Combustión de BC en $30O_2/20CO_2/50Ar$

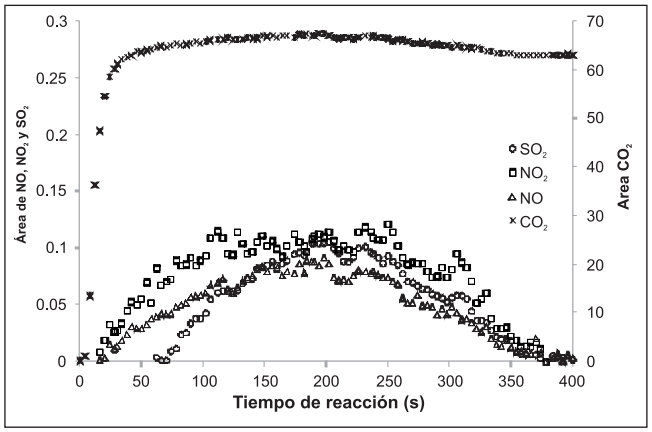


Figura 10. Combustión de BC en $30O_2/50CO_2/20Ar$

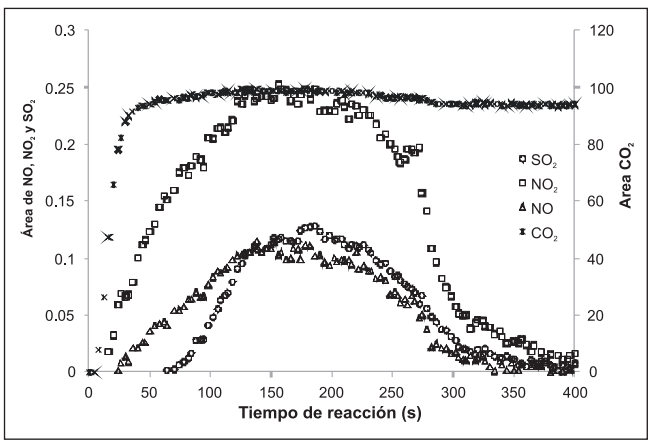


Figura 11. Combustión de BC en $30O_2/70CO_2$

tración de O_2, el área de NO_2 incrementa en mayor proporción, superando el área de NO. Cuando el CO_2 completamente reemplaza el Ar, el NO_2 tiene el valor más alto (Figura 12).

Esta observación indica que el CO_2 promueve la formación de NO_2 en mayor proporción que la oxidación de NO por O_2. Este comportamiento podría ser atribuido a efectos del tercer cuerpo o a enfriamientos locales por la mayor cantidad de CO_2. En la Figura 12 puede apreciarse que el CO_2 no tiene un efecto importante en la formación de NO ni de SO_2, las áreas determinadas en todos los casos son muy similares, mientras el NO_2 muestra una clara tendencia al incremento.

En estos experimentos también pudo apreciarse que la formación de CO es significativamente afectada por la presencia de CO_2; cuando el CO_2 reemplaza el Ar el área de CO aumenta aproximadamente en 6 veces su valor, este comportamiento puede ser explicado por di-

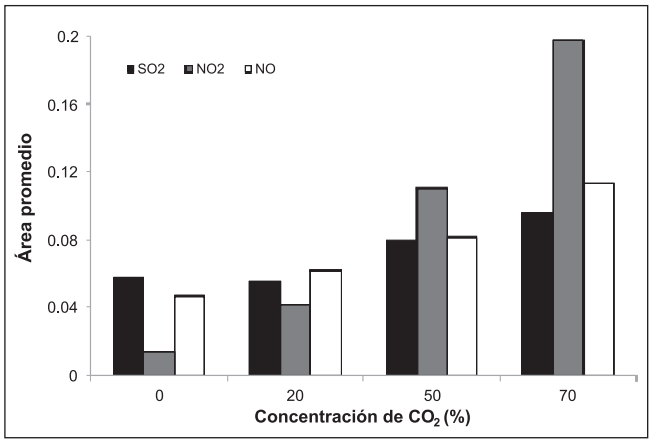


Figura 12. Área promedio para NO, NO_2 y SO_2 para $30O_2/xCO_2/70-xAr$, x: concentración de CO_2

ferentes vías: puede ser producto del desplazamiento del equilibrio: $CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$, causado por la alta concentración de CO_2 o puede ser producto de reacciones de gasificación del carbonizado con el CO_2 que pueden ser favorecidas por la presencia de O_2.

Conclusiones

La evolución de SO_2 es principalmente afectada por el incremento en la concentración de O_2, favoreciendo el aumento en su concentración instantánea, lo cual requiere especial atención en los sistemas de combustión. Por otro lado, el CO_2 no tiene un efecto significativo en los perfiles de SO_2.

Aparentemente, el NO_2 es generado por la oxidación en fase gaseosa del NO, ya que tienen perfiles muy similares. El incremento en la presión parcial de O_2 causa un aumento en la concentración de NO_2, lo cual podría afectar los materiales de los reactores debido al poder oxidante de esta especie.

La sustitución de Ar por CO_2 tiene dos consecuencias importantes desde el punto de vista ambiental, el incremento en la concentración de NO_2 y CO, siendo importante estudiar en detalle la formación de estas especies con el fin de evitar su liberación al ambiente y dentro de los reactores también debido a posibles daños en los materiales.

El incremento en la presión parcial de O_2 y CO_2, como ha sido propuesto en oxi-combustión causa grandes diferencias en el proceso, disminuyendo el tiempo de consumo del carbonizado, incrementando la concen-

tración promedio de todas las especies, lo cual podría ser difícil de manejar y en algunos casos modificando o desplazando los equilibrios generando mayor concentración de otras especies nocivas.

Agradecimientos

Las autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del Programa Sostenibilidad 2012-2013. A.S. Agradece a Colciencias y a la Universidad de Antioquia la beca doctoral.

Referencias

Armesto, L., H. Boerrigter, et al. 2003. N_2O emissions from fluidised bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions. Fuel 82: 1845-1850.

Baxter, L. L., R. E. Mitchell, et al. 1996. Nitrogen Release during Coal Combustion. Energy & Fuels 10: 188-196.

Bejarano, P. A. and Y. A. Levendis 2008. Single-coal-particle combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments. Combustion and Flame 153: 270-287.

Campbell, P. A. and R. E. Mitchell 2008. The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon–oxygen reaction. Combustion and Flame 154: 47-66.

Cheng, J., J. Zhou, et al. 2003. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. Progress in Energy and Combustion Science 29: 381-405.

Czakiert, T., Z. Bis, et al. 2006. Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed. Fuel Processing Technology 87(6): 531-538.

Czakiert, T., K. Sztekler, et al. 2010. Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig. Fuel Processing Technology 91(11): 1617-1623.

Fenimore, C. P. 1971. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. Symposium (International) on Combustion 13(1): 373-380.

Figueroa, J. D., T. Fout, et al. 2008. Advances in CO_2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. International Journal of Greenhouse Gas Control 2: 9-20.

Glarborg, P., A. D. Jensen, et al. 2003. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. Progress in Energy and Combustion Science 29: 89-113.

Graus, W. and E. Worrell 2011. Methods for calculating CO_2 intensity of power generation and consumption: A global perspective. Energy Policy 35: 3898-3908.

Gupta, R. 2007. Advanced Coal Characterization: A Review. Energy & Fuels 21: 451-460.

Kelemen, S. R., M. L. Gorbaty, et al. 1991. Surface Composition of Iron and Inogarnic Sulfur Forms in Argonne Premium Coals by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Energy & Fuels 5: 720-723.

Liu, P., M. C. Georgiadis, et al. 2010. Advances in Energy Systems Engineering. Industrial & Engineering Chemistry Research: null-null.

Liu, X., M. Xu, et al. 2007. Effect of Combustion Parameters on the Emission and Chemical Composition of Particulate Matter during Coal Combustion. Energy & Fuels 21: 157-162.

Mastral, A. M., M. S. Callén, et al. 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organic Matter Associated to Particulate matter Emitted from Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion. Environmental Science & Technology 33: 3177-3184.

Matsuoka, K., A. Abe, et al. 2001. Suppression of SO_2 Emission during Coal Oxidation with Calcium Loaded by Hydrothermal or Hydration Treatment. Energy & Fuels 15: 648-652.

Normann, F., K. Andersson, et al. 2009. Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. Progress in Energy and Combustion Science 35: 385-397.

Normann, F., K. Andersson, et al. 2008. High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion. Fuel 87: 3579-3585.

Park, J., J. S. Park, et al. 2006. NO Emission Behavior in Oxy-fuel Combustion Recirculated with Carbon Dioxide. Energy & Fuels 21(1): 121-129.

Perry, M. B. (2004). Clean Coal Technology. Encyclopedia of Energy. J. C. Cutler. New York, Elsevier: 343-357.

Rathnam, R. K., L. K. Elliott, et al. 2009. Differences in reactivity of pulverised coal in air (O_2/N_2) and oxy-fuel (O_2/CO_2) conditions. Fuel Processing Technology 90(6): 797-802.

Ren, Q., C. Zhao, et al. 2008. Effect of mineral matter on the formation of NOx precursors during biomass pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85: 447-453.

Rochelle, G. T. 2009. Amine Scrubbing for CO_2 Capture. Science 325: 1652-1654.

Sánchez, A., E. Eddings, et al. 2010. Fourier Transform Infrared (FTIR) Online Monitoring of NO, N_2O, and CO_2 during Oxygen-Enriched Combustion of Carbonaceous Materials. Energy & Fuels 24: 4849-4853.

Seepana, S. and S. Jayanti 2010. Steam-moderated oxy-fuel combustion. Energy Conversion and Management 51: 1981-1988.

Thomas, K. M. 1997. The release of nitrogen oxides during char combustion. Fuel 76(6): 457-473.

Toftegaard, M. B., J. Brix, et al. 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science 36(5): 581-625.

Valentim, B., M. J. L. d. Sousa, et al. 2006. Combustion studies in a fluidised bed - The link between temperature, NOx and N_2O formation, char morphology and coal type. International Journal of Coal Geology 67: 191-201.

Wall, T., Y. Liu, et al. 2009. An overview on oxyfuel coal combustion--State of the art research and technology development. Chemical Engineering Research and Design 87(8): 1003-1016.

Wall, T. F. 2007. Combustion processes for carbon capture. Proceedings of the Combustion Institute 31: 31-47. www.eia.doe.gov. (2010). "http://www.eia.doe.gov/cabs/Colombia/Full.html." Retrieved 01/12/11.

Zhang, L., E. Binner, et al. 2010. High-Speed Camera Observation of Coal Combustion in Air and O_2/CO_2 Mixtures and Measurement of Burning Coal Particle Velocity. Energy & Fuels 24(1): 29-37.

Zhu, J., Q. Lu, et al. 2009. NO emission on pulverized coal combustion in high temperature air from circulating fluidized bed – An experimental study. Fuel Processing Technology 90: 664-670.

Recibido: Noviembre 2 de 2011.

Aceptado para su publicación: Marzo 2 de 2012.