

Alvarado Torres, Pedro Nel; Cadavid Sierra, Francisco; Mondragon Perez, Fanor; Ruiz Machado, Wilson; Amell Arrieta, Andrés

ESTUDIO CINÉTICO QUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO
EN LA COMBUSTIÓN SIN LLAMA DE METANO

Energética, Núm. 41, diciembre-julio, 2009, pp. 13-22

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=147012859002>



Revista del Instituto de Energía, Facultad de Minas

Energética

ISSN (Versión impresa): 0120-9833

mprada@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

ESTUDIO CINÉTICO QUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA COMBUSTIÓN SIN LLAMA DE METANO

CHEMICAL KINETIC STUDY OF NITROGEN OXIDES FORMATION IN METHANE FLAMELESS COMBUSTION

Pedro Nel Alvarado Torres¹, Francisco Cadavid Sierra², Fanor Mondragon Perez¹, Wilson Ruiz Machado¹ & Andrés Amell Arrieta²

1. Instituto de Química. Grupo Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente,

2. Facultad de Ingeniería. Grupo de Ciencia y Tecnología del Gas y Uso Eficiente y Racional de la Energía,
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
anamell@udea.edu.co

Recibido para evaluación: 17 de Febrero de 2009

Aceptación: 1 de Junio de 2009

Entrega de versión final: 16 de Junio de 2009

Resumen

En este trabajo se estudia la formación de óxidos de nitrógeno en el proceso de combustión sin llama, caracterizado por usar aire de combustión altamente diluido precalentado a altas temperaturas. El modelo numérico empleado fue una llama de difusión de metano, unidimensional de flujo opuesto. En este estudio las velocidades de generación de los NO_x al diluir el oxidante con N_2 y con productos de combustión mostró que los mecanismos térmico y prompt son los mecanismos más relevantes para la formación y consumo de NO. Se encontró que estos mecanismos están relacionados debido a que la reacción de iniciación para la formación de NO (disociación del N_2 molecular) corresponde al mecanismo prompt mientras que el NO se forma principalmente mediante reacciones del mecanismo térmico. Por otro lado, al analizar el equilibrio NO - NO_2 , se obtienen velocidades de reacción comparables con los mecanismos térmico y prompt, pero la contribución global a la formación de NO es despreciable debido a reacciones de oxidación con radicales HO_2 .

Palabras Clave: Combustión sin llama, metano, emisión de NO_x , llama de difusión de flujo opuesto

Abstract

The present paper deals with the nitrogen oxides formation in a flameless combustion process characterized for using air highly diluted and preheated at high temperatures. The combustion model used in this study was the one-dimensional counterflow methane-air diffusion flame. The NO_x production rate analysis showed that the thermal and prompt mechanisms are the most important for the formation and consumption of NO under dilution conditions for the oxidant in N_2 and combustion products. These mechanisms are related since the starting reaction for NO formation (N_2 molecular dissociation) belongs to the prompt mechanism while the NO formation is reported mainly for the thermal mechanism reactions. On the other hand, the NO - NO_2 equilibrium showed that the reaction rates are comparable to that obtained by the thermal and prompt mechanisms, but its global contribution to NO formation are almost insignificant due to the oxidation reaction with radicals HO_2 .

Keywords: Flameless combustion, methane, NO_x emission, counterflow diffusion flame

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) que se forman en los procesos de combustión se consideran como uno de los principales contaminantes emitidos al ambiente; estos se producen aun utilizando combustibles limpios como gas natural e hidrógeno (Park et al., 2004). Los efectos negativos en el medio de los NO_x , incluyen una contribución significativa en la formación de lluvia ácida, la reducción de la visibilidad atmosférica, la producción del ozono troposférico y en el caso del N_2O , el calentamiento global y la reducción del ozono estratosférico (Beer, 2000).

En la actualidad se han realizado grandes progresos para reducir los NO_x en los sistemas de combustión, entre los cuales se encuentran por ejemplo, la recirculación de gases interna o externa, la combustión por etapas, el "requemado" (reburning) y los hornos de bajo NO_x , entre otros (Wunning and Wunning, 1997). Este tipo de tecnologías han tratado principalmente de disminuir el impacto de la producción de NO proveniente del mecanismo térmico, el cual es altamente dependiente de la temperatura de la llama.

Por otro lado, se han logrado avances positivos en el diseño de sistemas térmicamente eficientes, que permiten ahorrar combustible y disminuir la cantidad de CO_2 emitido al ambiente (Katsuki and Hasegawa, 1998). Un ejemplo de estas tecnologías son los hornos regenerativos de calor, los cuales precalientan el aire de combustión hasta temperaturas superiores de 1000°C (Yang and Blasiak, 2005) obteniéndose un incremento considerable en la temperatura de la llama. La desventaja de este tipo de sistemas, es que promueve la emisión de NO_x por las elevadas temperaturas al interior de las cámaras de combustión.

Recientemente, se ha sugerido un método que es viable en términos de suprimir la formación de NO térmico usando aire precalentado a altas temperaturas. El método consiste en disminuir drásticamente la concentración de oxígeno del aire de combustión por medio de dilución con gases inertes. En este caso, la alta temperatura del aire compensa los problemas asociados con la inflamabilidad y la estabilización del sistema, lo cual se presenta cuando se usa aire altamente diluido.

Bajo ciertas condiciones en el diseño del sistema de combustión, se puede permitir una alta recirculación de productos de combustión y una distribución

relativamente uniforme de la temperatura; observándose además, que no se presenta la llama característica de la combustión convencional (Weber et al., 2005). La recirculación de gases causa una disminución de los picos de temperatura disminuyendo la formación de NO.

La cinética química ha sido una valiosa herramienta para el estudio de estos sistemas de combustión. Es así como en Lim et al, (2000) estudiaron el efecto del precalentamiento del aire en la estructura de llamas de difusión de flujo opuesto. Los autores encontraron que al aumentar la temperatura de precalentamiento del aire de 27 a 287°C la temperatura de llama aumento drásticamente y se incremento en un 70% la fracción molar de NO. Por otro lado Sohn et al, (2002) evaluaron el efecto de la presión usando el modelo de llama laminar de flujo opuesto, en condiciones de alta temperatura de inyección de aire diluido, determinando los mecanismos de formación de NO_x a presiones de hasta 20 atm.

Nicolle y Dagaut (2006) usando modelos de reactores perfectamente agitados (PSR) y parcialmente agitados (PaSR), estudiaron el mecanismo "NO reburning" en condiciones de intensa dilución del aire de combustión (3% vol. O_2) y alta temperatura de precalentamiento (1127°C) del aire. En este trabajo se inyectó una cantidad inicial de NO (100ppm) en los reactores y se siguieron las reacciones de formación y consumo de NO durante las diferentes etapas de la combustión. Los mecanismos NO vía NNH y NO prompt fueron de importancia secundaria, mientras que el mecanismo térmico fue el principal y el mecanismo NO reburning fue importante en condiciones ricas en combustible.

Bajo estas condiciones de intensa dilución del aire de combustión se hace énfasis en el proceso de formación de NO, sin embargo, la correlación entre las rutas de oxidación del metano a CO_2 y los mecanismos de formación de NO_x no es explicada. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo del presente estudio es determinar por medio de cinética detallada, como afecta la química de oxidación del metano a la formación y consumo de óxidos de nitrógeno en condiciones de combustión sin llama.

2. METODOLOGÍA NUMÉRICA

El modelo de llama adoptado en los cálculos numéricos del presente estudio es ilustrado en la Figura 1, la cual corresponde a una llama laminar de flujo opuesto en

dos dimensiones. El combustible y el oxidante son inyectados por boquillas opuestas con la formación de una llama plana estable, en la vecindad del plano de estancamiento (stagnation plane) (Lim et al., 2000). Este modelo es una de las mejores opciones para determinar las características locales de combustión que se presentan en un horno industrial, utilizando en particular los mecanismos de la cinética química detallada.

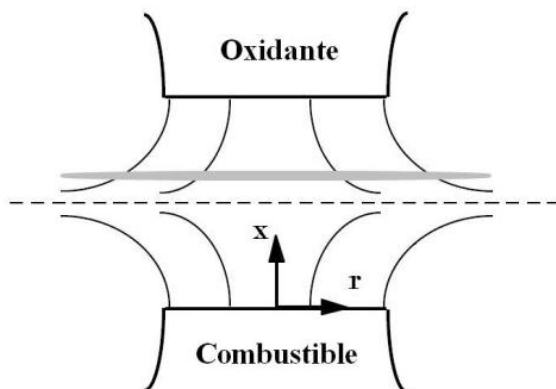


Figura 1. Geometría de cálculo de llama de difusión de flujo opuesto.

El código de simulación OPPDIF (Lutz et al., 1996) de Chemkin 3.7.1 se empleó para predecir la estructura de la llama. Aunque la llama de difusión de flujo opuesto es de dos dimensiones, las ecuaciones aplicadas en el código transforman el problema y lo resuelven unidimensionalmente obteniendo resultados similares (Kee et al., 1993). Por consiguiente, la solución a lo largo del eje x representa todo el campo de la llama plana formada. Las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluidos pueden ser encontrados en el trabajo de Kee et al., (1993).

El esquema de reacción GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 1999) adoptado para llamas de metano/aire se usó para determinar la concentración y velocidades de formación y consumo de especies químicas en la combustión de metano. El GRI-Mech 3.0 incluye 325 reacciones elementales, con constantes de velocidad asociadas a cada reacción, además de las propiedades termodinámicas y de transporte para las 53 especies involucradas en el mecanismo de reacción; teniendo en cuenta la química de la formación y consumo de óxidos de nitrógeno.

2.1. Condiciones de Cálculos Numéricos

En las llamas de metano estudiadas, la concentración de oxígeno se varió hasta obtener condiciones de intensa dilución, i.e. desde un 21% hasta un 5% vol. de oxígeno. En este caso para la dilución del aire de combustión, se empleó N_2 y además del CO_2 y H_2O para simular el efecto de la recirculación del flujo de gases al interior de una cámara de combustión. El metano se inyectó a $27^\circ C$ en todas las simulaciones mientras que el oxidante a diferentes temperaturas (27 , 1000 y $1100^\circ C$) dependiendo de la concentración de gases.

La Tabla 1 muestra las condiciones seleccionadas para las simulaciones realizadas. De la Tabla 1, las condiciones iniciales corresponden a dos regiones diferentes: una para una combustión convencional con alta temperatura de precalentamiento del aire de combustión (O21-N79) y otra para una región de combustión moderada (O5-N95 y O5-PC95) donde la temperatura de inyección del aire es alta, lo cual compensa los problemas asociados con la inflamabilidad y la estabilización de la llama debido a que se usa aire altamente diluido. Las condiciones O5-N95 y O5-PC95 cumplen el criterio propuesto por Cavalier y Joannon (2004), en el cual la diferencia entre la máxima temperatura alcanzada en la combustión con respecto a la temperatura de inyección, no supera la temperatura de auto ignición del combustible (metano). Esta condición es representativa de la combustión moderada.

Tabla 1. Condiciones iniciales de simulaciones numéricas

Nomenclatura	T_{oxi} ($^\circ C$)	% Vol.			
		O_2	N_2	CO_2	H_2O
O21-N79*	1000	21	79	0	0
O5-N95	1000	5	95	0	0
O5-PC95**	1100	5	65	10	20

T_{oxi} = Temperatura de inyección del oxidante

* O: oxígeno, N: nitrógeno.

**O: Oxígeno, PC: Productos de Combustión

La velocidad de inyección de aire y del metano en este caso fue de 100 cm/s a una presión de 1 atm. y con una distancia entre las boquillas de inyección de 2 cm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra un ejemplo del perfil de las especies y temperaturas en la llama, calculados en condiciones convencionales de combustión; es decir con una fracción en volumen de oxígeno de 21% y sin precalentamiento del aire de combustión. De la Figura las distancias en $X=0$ y $X=2$ cm corresponden a las salidas del combustible y del aire en las boquillas, respectivamente. Para una mejor visualización de los perfiles se presentan las distancias en la estrecha región de la llama entre 0,6 y 1,2 cm. En la región de máxima temperatura (T_{max}) las fracciones molares de metano y oxígeno se aproximan a cero y la fracción de productos de combustión CO_2 , H_2O y los intermedios CO y H_2 son máximos. Igualmente, la concentración de radicales CH y OH presentan valores máximos en esta zona. El perfil de temperatura obtenido en el presente estudio es semejante al obtenido experimentalmente por Puri et al., (1987) bajo condiciones similares.

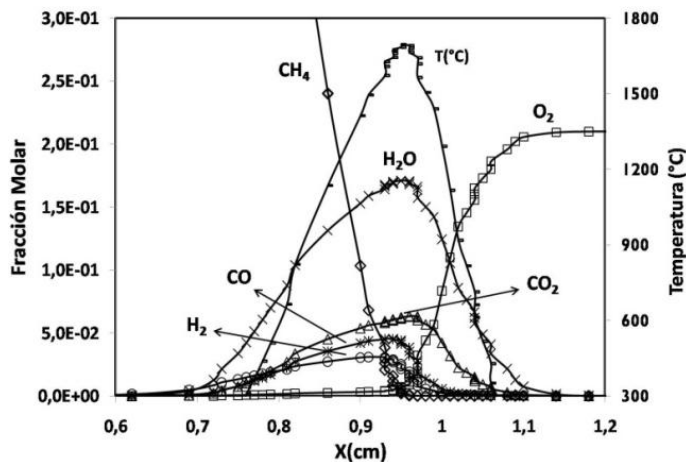


Figura 2. Distribución de temperatura y especies principales en la llama plana formada.
21% O_2 , balance N_2 - $T_{oxi} = 300^\circ C$

La distribución de fracciones molares de NO , NO_2 y N_2O bajo las mismas condiciones de combustión se presentan en la Figura 3. La formación de NO es máxima cerca de la región de T_{max} mostrando la sensibilidad con la temperatura; mientras que la fracción máxima de NO_2 se observa a la derecha del máximo de NO en el lado de inyección del aire. Por lo general, las concentraciones de NO_2 se obtienen inferiores al 5% del total de los niveles de NOx , éste

se forma por oxidación de NO en regiones de bajas temperatura y se consume para formar NO por reacciones con radicales O , H y OH . El N_2O actúa como un intermedio que se consume rápidamente cuando se forma, lo que explica su baja concentración (Gardiner, 2000).

3.1. Efecto de la Dilución del Oxígeno

Al aumentar la temperatura de inyección del oxidante desde $27^\circ C$ hasta $1000^\circ C$ conservando el porcentaje de oxígeno de 21%, para simular el efecto del precalentamiento del aire de combustión, se obtuvo un incremento en la temperatura de 1695 hasta $2141^\circ C$ lo que conlleva a un aumento drástico de la fracción molar máxima de NO . La fracción de NO fue aproximadamente 6.5 veces mayor al precalentar el aire a $1000^\circ C$.

El régimen de combustión moderada se caracteriza por emplear aire precalentado a altas temperaturas; diluido por una intensa recirculación de gases inertes al interior de la cámara de combustión. En los cálculos numéricos fue posible reproducir una llama estable en condiciones de este sistema de combustión (Figura 4). De la Figura se observa que al disminuir el % en volumen de oxígeno del aire, se obtiene una sensible disminución de la temperatura lo que contribuye a la reducción del NO térmico. En condiciones de 5% vol. de O_2 con nitrógeno como gas diluyente (O5-N95) se obtuvo una fracción molar máxima de NO de $1.07e-5$, la cual se diferencia en un orden de magnitud con la fracción que se obtuvo en condiciones de 21% vol. O_2 e inyectando el oxidante a $27^\circ C$ (Figura 3).

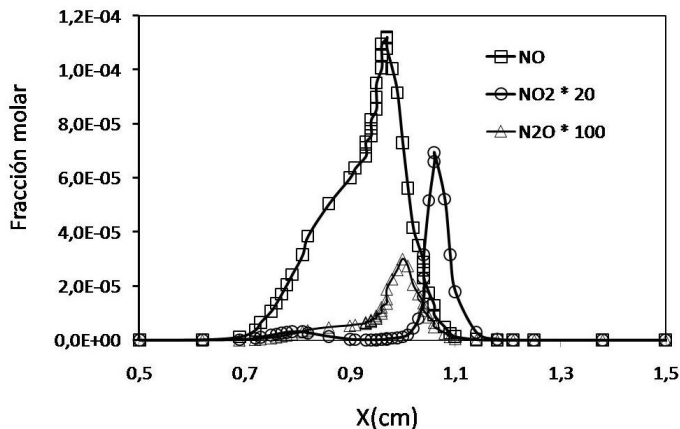


Figura 3. Distribución de fracciones molares de NO , NO_2 y N_2O . 21% O_2 , balance N_2 - $T_{oxi} = 300^\circ C$

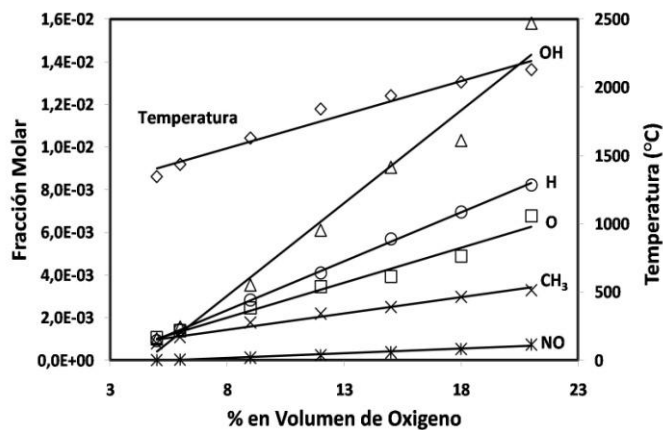


Figura 4. Variación de la temperatura y la concentración de especies al disminuir la fracción en volumen de oxígeno. Gas diluyente N₂, T_{oxi} = 1000°C.

Para cada concentración de oxígeno se obtiene una distribución de temperatura y concentración de especies definida en la llama de flujo opuesto. En la Figura 4, se muestran la temperatura y las fracciones molares máximas, de las distribuciones obtenidas en éstas llamas. Se observa que decae la concentración de radicales relevantes en el proceso de combustión, tales como O, H, OH y CH₃ con la dilución de oxígeno.

Los radicales O y OH participan en importantes reacciones de oxidación mientras que el radical H participa en reacciones de deshidrogenación y recombinación. En las llamas de metano la principal reacción de ramificación (Law C. 2006) es:



en la reacción directa; por lo tanto una disminución en la concentración de oxígeno influye directamente en la disminución de radicales OH y O. El número en paréntesis, corresponde al número de la reacción en el mecanismo reaccional GRI-Mech 3.0

La principal reacción que compite con la reacción (38) es la reacción de remoción del radical H del CH₄:



La cual ocurre en el lado de inyección del combustible en la llama de metano de flujo opuesto. Al disminuir la concentración de radicales H, disminuye la concentración de productos CH₃ así como del intermedio H₂.

Por consiguiente, al decaer las concentraciones de estas especies intermedias por la dilución del oxígeno del aire, las velocidades de reacción disminuyen notablemente aumentando los tiempos cinéticos de

reacción; siendo esta una característica importante del régimen de combustión sin llama (Tabbaco et al., 2002).

3.2. Diagramas de Reacción Cuantitativos

Los diagramas de reacción cuantitativos involucran la identificación de rutas que muestran la conversión de especies reactivas a intermedios y productos; los cuales consisten de símbolos químicos conectados por un grupo de flechas. Las flechas se nombran con el número de la reacción individual en el mecanismo reaccional GRI-Mech 3.0 y el símbolo de una especie química reactiva. El espesor de las flechas indica la velocidad de reacción integrada sobre el dominio computacional.

En éste estudio, las velocidades de reacción que son menores que el 10% de la velocidad de la reacción (99) del mecanismo reaccional GRI-Mech son omitidas en los diagramas para mayor claridad:



En la Figura 5 se observa una comparación entre diagramas de reacción cuantitativos con diferentes condiciones de combustión. La Figura 5 (a) representa condiciones de combustión convencional con alta temperatura del aire de combustión (O21-N79) mientras que la Figura 5 (b) simula condiciones de combustión moderada (O5-PC95) donde los productos de combustión diluyen el oxidante.

De las Figuras se observa una diferencia significativa en las velocidades de reacción en ambos esquemas; mientras que la mayor velocidad en (a) es 70 mol/m²-s y corresponde a la reacción de deshidrogenación de metano con el radical H (2) en (b) es de 9.7 mol/m²-s correspondiendo a la reacción de deshidrogenación del metano con el radical OH:



Esta disminución de las velocidades de formación y consumo de especies, conllevan al incremento de los tiempos cinéticos de reacción como se había mencionado anteriormente. Por consiguiente, con velocidades de reacción menores, incluso a altas temperaturas de precalentamiento del oxidante, se obtiene una menor liberación de calor en el proceso de combustión. El resultado directo de una menor liberación de calor son menores gradientes de temperatura (Mortberg et al., 2006).

Una diferencia importante entre la Figura 5 (a) y 5 (b) es el favorecimiento en (b) de la oxidación directa del

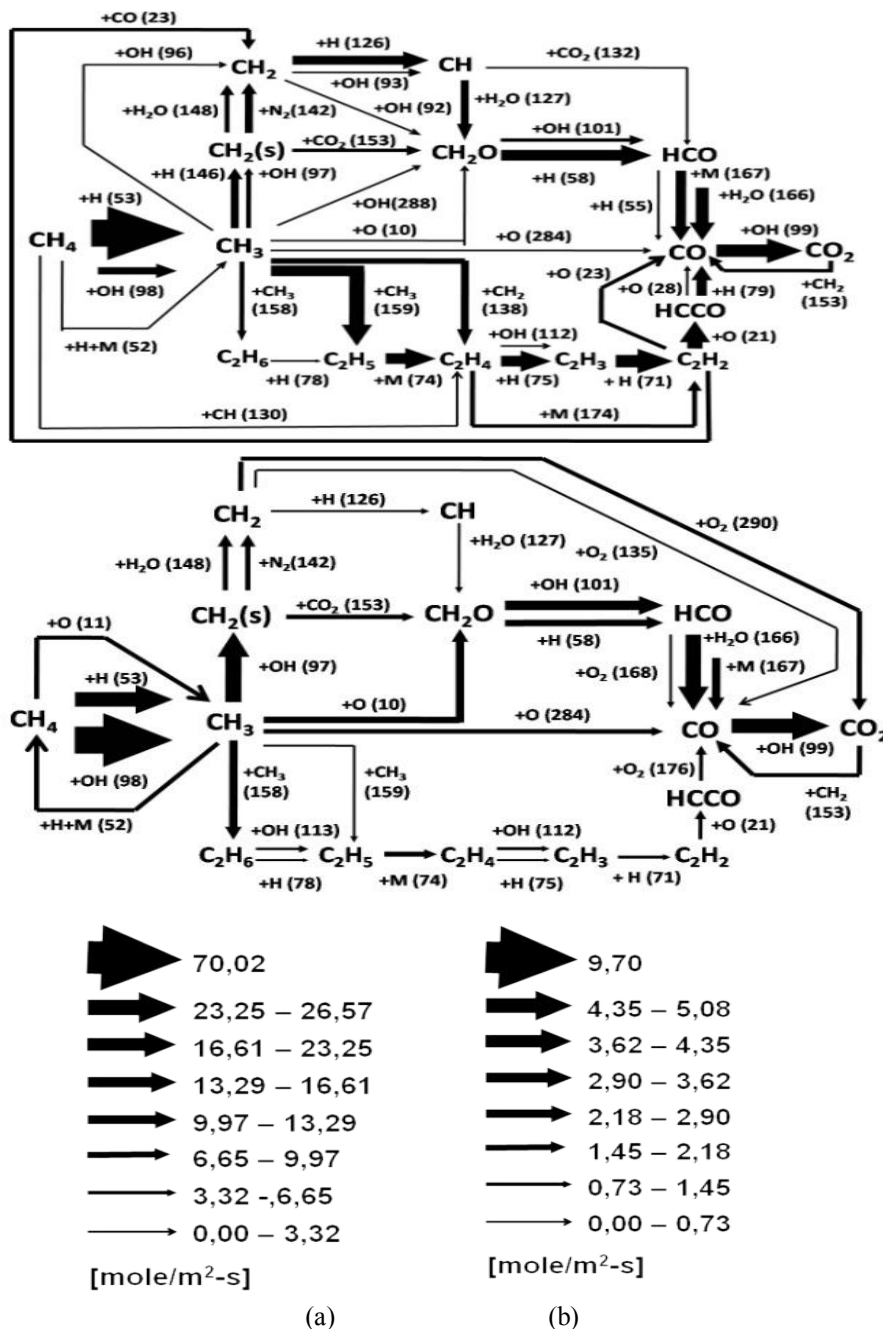


Figura 5. Diagramas de reacción cuantitativos. a) 21% vol. O₂ Dilución Nitrógeno (T_{oxi} = 1000°C) y b) 5% vol. O₂ dilución productos de combustión (T_{oxi} = 1100°C)

radical metilo (CH₃) hacia el radical formaldehído (CH₂O) y al monóxido de carbono (CO). La secuencia de deshidrogenación CH₃ > CH₂ (s) > CH₂ > CH > CH₂O no es tan relevante como en (a) al igual que las reacciones de dimerización del metilo para formar especies C₂H_n.

Por otro lado, en condiciones de combustión sin llama se observa que no se favorece la formación del radical CH, el cual es importante en la disociación del nitrógeno

molecular. Esto conlleva a una sensible disminución de radicales N y por consiguiente de óxidos de nitrógeno.

En la literatura, se asume que los radicales C₂H_n tienen un papel importante en la visibilidad de la llama (Dally et al., 2004) y en la formación de hollín. Estos radicales disminuyen significativamente en condiciones de dilución y alta temperatura de inyección del oxidante, lo cual constituye una de las ventajas de éste sistemas de combustión.

Por otro lado las velocidades de reacción al diluir el oxidante con nitrógeno en O5-N95 con una temperatura de inyección de 1000°C fueron ligeramente superiores que las que se muestran en el diagrama 5 (b), incluso con una diferencia en la temperatura de inyección del oxidante de 100°C.

Formación de Óxidos de Nitrógeno

En llamas de metano el NO se forma principalmente por los mecanismos térmico y prompt, teniendo contribución significativa otros mecanismos dependiendo de las condiciones de combustión (Gardiner, 2000). Sohn et al., (2002) por ejemplo determinaron el efecto de la presión en llamas de difusión de flujo opuesto observando que el mecanismo térmico es el dominante en la formación de NO en condiciones de concentración de oxígeno de 21% en volumen con una temperatura de precalentamiento del aire de 727°C. Éste comportamiento se atribuyó a la abundancia de radicales O y OH los cuales son importantes en las reacciones 178 y 180 del mecanismo térmico:



De manera similar se muestran en la Figura 6 los mecanismos de formación de NO donde el térmico, es el principal, seguido del mecanismo prompt para las condiciones O21-N79.

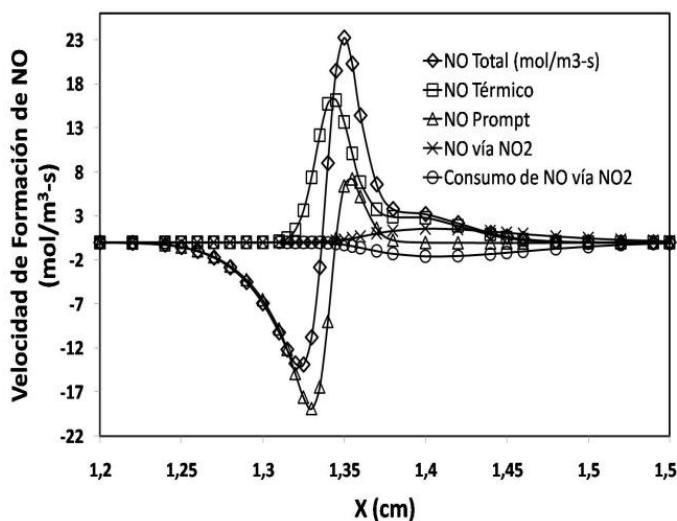
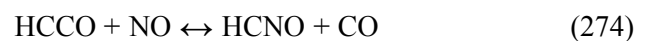


Figura 6. Mecanismos de formación de NO. 21% vol. O₂,
T_{oxi} = 1000°C.

Particularmente se observan en estos mecanismos las reacciones de reducción del NO formado por radicales de hidrocarburo (incluidas en el mecanismo prompt):



Además de las reacciones de formación y consumo de NO donde interviene el dióxido de nitrógeno:

Formación:



Consumo



El efecto de la dilución se puede observar en la Figura 7 donde se muestran los mecanismos relevantes en condiciones de baja concentración de oxígeno. Se aprecia una reducción en varios órdenes de magnitud de la velocidad de formación y consumo de NO en comparación con la Figura 6. En este caso las velocidades de las reacciones del mecanismo térmico son inferiores, pero siguen siendo importantes bajo las condiciones estudiadas. La disminución de la velocidad se explica por el drástico cambio de temperatura (2141 en O21-N95 en comparación con 1345°C en O5-N95) y la reducción de radicales O y OH. La reacción (180) donde interviene el radical OH es la principal en la formación de NO en O21-N95. Sin embargo, en condiciones de alta dilución su velocidad de reacción es menor que la velocidad de la reacción (179) del mismo mecanismo.

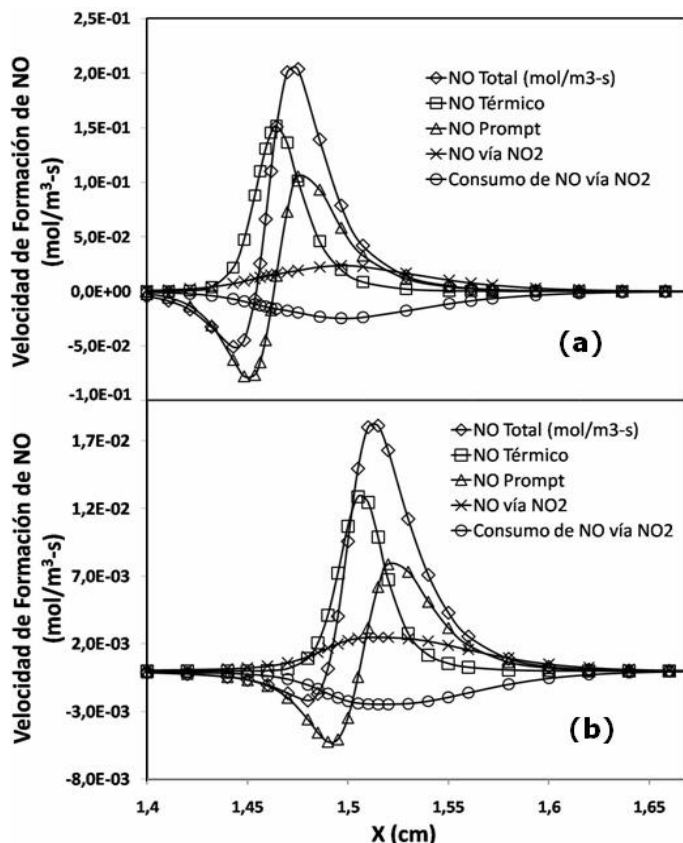


Figura 7. Mecanismos de formación de NO. (a) 5% vol. O₂ dilución N₂, T_{oxi} = 1000°C, (b) 5% vol. O₂ dilución productos de combustión, T_{oxi} = 1100°C

De manera similar, la reducción de la velocidad de reacciones del mecanismo prompt se explica por la disminución de la concentración de radicales de hidrocarburos, principalmente, por la especie CH (Figura 5b) que participa en la reacción:



LA cual fue la reacción más importante para la disociación del N₂ en condiciones de combustión moderada en el presente estudio.

Las reacciones del mecanismo NO vía NO₂ son comparables en velocidad con las reacciones de los mecanismos térmicos y prompt. Esto se debe principalmente a la disminución de la contribución de estas 2 rutas de reacción. En este caso, la contribución de este mecanismo a la formación de NO es casi nula por reacciones de consumo de NO (186) y (187)

El mecanismo NO vía NO₂ es importante en la misma región de temperatura, donde las velocidades de formación de NO de los mecanismos térmico y prompt son máximas. Según la Figura 7 esto ocurre

principalmente, cuando la dilución del oxidante se realiza con los productos de combustión donde se tiene una aproximación más real al sistema de combustión. Por el contrario, en la Figura 6 los mecanismos de formación de NO son importantes en regiones de diferentes temperaturas, donde en la zona de T_{max} ocurren las reacciones de los mecanismos más relevantes; el térmico y prompt; y en la región ubicada a la derecha, de menor temperatura, las reacciones del mecanismo NO vía NO₂.

De la Figura 7 se observa que se obtienen velocidades de formación de NO un orden de magnitud menores, al diluir el oxidante con productos de combustión en comparación con la dilución con nitrógeno, a pesar que las temperaturas de llama son similares. Este comportamiento puede ser explicado por la notable disminución de la concentración de radicales CH que ocurre cuando el aire de combustión es diluido con CO₂ y H₂O, tal como se puede apreciar en la Figura 8.

Aunque la reacción 240 es atribuida al mecanismo prompt, la disminución de su importancia contribuye a una menor formación de N atómico, lo cual disminuye la formación de NO térmico mediante las reacciones (179) y (180).

Finalmente, se puede proponer que teniendo presente la homogeneidad de temperatura que caracteriza la combustión moderada, las reacciones de los mecanismos de formación de NO podrían ocurrir simultáneamente en la misma región de temperatura.

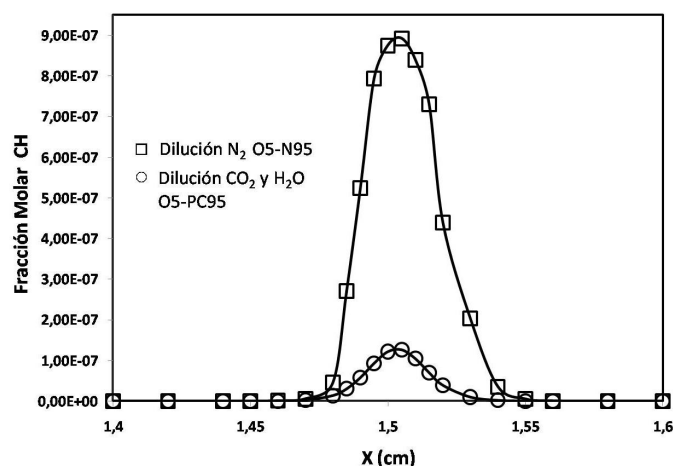


Figura 8. Fracción molar de especies CH en condiciones de combustión moderada. Dilución con nitrógeno y con productos de combustión.

4. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo se logra reproducir algunas de las características del régimen de combustión sin llama, usando el modelo de llama laminar de flujo opuesto. En condiciones de combustión moderada se logró un apreciable descenso de la temperatura, disminución de la concentración de radicales OH, disminución de velocidades de formación de especies y reducción en la emisión de óxidos de nitrógeno.

Se observa, al analizar la química de oxidación del metano, que en condiciones de combustión sin llama, se presenta una disminución de la formación de radicales C₂H_n, los cuales son especies precursoras de la formación de hollín. Igualmente, la formación de la especie CH no es favorable lo que conlleva a una menor disociación del N₂ molecular para la formación del radical N.

La formación de NO se ve suprimida bajo condiciones de alta dilución del aire de combustión. La contribución de los mecanismos térmico y prompt es reducida, en vista de la disminución de la temperatura de llama y de la concentración de radicales O, OH, y CH_n. La contribución del mecanismo vía NO₂ a la formación del NO total es nula por reacciones de oxidación de NO a NO₂ con HO₂ y O atómico.

AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero al programa "Sostenibilidad 2007 - 2008" de la Universidad de Antioquia y al proyecto de Colciencias: Desarrollo y evaluación de un horno de combustión sin llama y de alta eficiencia térmica. Mecanismos de formación de NO_x. No 1115-332-18837

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

BIBLIOGRAFÍA

Beér, J., 2000. Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, pp. 301-327.

- Cavaliere, A. and de Joannon, M., 2004. Mild combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, pp. 329-66.
- Dally, B., Riesmeir, E. and Peters, S., 2004. Effect of fuel mixture on moderate and intense low oxygen dilution combustion. *Combustion and Flame*, 137, pp. 418-431.
- Gardiner, W., 2000. *Gas-phase Combustion Chemistry*. U.S.A. Springer, pp. 51-60
- Katsuki, M. and Hasegawa, T. 1998. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion. pp. 3135-3146.
- Kee, R., Grcar, J., Smooke, M. and Miller, J., 1993. A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Sandia report SAND85-8240.
- Law, C., 2006. *Combustion Physics*. Cambridge University. New York, USA, pp. 95-102.
- Lim, J., Gore, J. and Viskanta R., 2000. A study of the effects of air preheat on the structure of methane/air counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 121, pp. 262-274.
- Lutz, A., Kee, R., Grcar, F. and Ruply, F., 1996. OPPDIF: a fortran program for computing opposed-flow diffusion flames. Sandia Report SAND96-8243.
- Mortberg, M., Blasiak, W. and Gupta, A., 2006. Combustion of normal and low calorific fuels in high temperature and oxygen deficient environment. *Combustion Science and Technology*, 178, pp. 1346-1372
- Nicolle, A. and Dagaut, P., 2006. Occurrence of NO - reburning in MILD combustion evidenced via chemical kinetic modeling. *Fuel*, 85, pp. 2469-2478.
- Park, J., Choi, J., Kim, S., Kim, K., Keel S. and Noh D., 2004. Numerical study on steam-added mild combustion. *International Journal of Energy Research*, 28, pp. 1197-1212.
- Puri, I., Seshadri, M., Smooke, M. and Keyes, D., 1988. A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow diffusion flame burning diluted methane in diluted air. *Symposium (International) on Combustion*, 21, pp. 1783-1792.
- Smith, G., Golden D., Frenklach, M., Moriarty N., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, T., Hanson, R., Song, S., Gardiner, W., Lissianski, V. and Qin, Z., 1999. Sitio web GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Sohn, C., Jeong, I. and Chung, S., 2002. Numerical study of the effects of pressure and air - dilution on NO formation in laminar counterflow diffusion flames of methane in high temperature air. *Combustion and Flame*, 130, pp. 83-93.

- Tabacco, D., Innarella, C. and Bruno, C., 2002. Theoretical and numerical investigation on flameless combustion. *Combustion Science and Technology*, 174 pp. 1-35
- Yang, W. and Blasiak, W., 2005. Mathematical modelling of NO emissions from high-temperature air combustion with nitrous oxide mechanism. *Fuel Processing Technology*, 86, pp. 943-957.
- Weber, R., Smart, P. and Kamp, W., 2005. On the (MILD) combustion of gaseous, liquid, and solid fuels in high temperature preheated air. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, pp. 2623-2629.
- Wünning, J. A. and Wünning, J. G., 1997. Flameless oxidation to reduce thermal no-formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23 , pp. 81-94.