



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑫ 454621	
	⑭ FECHA DE PRESENTACION	
	⑮ 28-12-1976	

P.- 64.581  
Case No. 74-20

**PATENTE DE INVENCION**

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
644.868	29-12-75	E.U.A.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	F23C 1/08	

⑥④ TITULO DE LA INVENCION
"METODO PARA QUEMAR COMBUSTIBLES QUE CONTIENEN NITROGENO"

⑦① SOLICITANTE (S)
ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
430 Mountain Avenue, Murray Hill, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

⑦② INVENTOR (ES)
Robert V. Carrubba, Ronald M. Heck y George W. Roberts

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Fundamento del invento

Este invento se refiere a un método para quemar combustibles que incluyen compuestos que contienen nitrógeno de modo que se suprima materialmente la formación de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a partir de dichos compuestos, lo que tiende a ocurrir generalmente durante la combustión.

5  
10  
15  
20  
25  
30

En general, los óxidos de nitrógeno se forman como sub-productos de los procedimientos de combustión llevados a cabo con aire a temperaturas relativamente elevadas. Como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones que se acompañan, el término aire significa cualquier gas o combinación de gases que contienen oxígeno disponible para las reacciones de combustión y que contienen también generalmente materiales inertes que incluyen nitrógeno gaseoso. La expresión cantidad estequiométrica de aire significa que cantidad de aire es teóricamente suficiente para completar la oxidación de todos los componentes combustibles en una cantidad dada de combustible (por ejemplo, a dióxido de carbono y agua). Particularmente en las cámaras de combustión empleadas en hornos, calderas, equipos de secado industrial, y turbinas de gases, en los que las temperaturas máximas de combustión exceden típicamente de alrededor de  $1750^{\circ}\text{C}$ , el nitrógeno atmosférico en la alimentación a las cámaras de combustión se oxida produciendo cantidades de óxidos de nitrógeno relativamente grandes. Como resultado, las cámaras de combustión a temperaturas elevadas convencionales empleadas para producir calor y energía en la tecnología moderna han tendido a originar la acumulación de óxidos de nitrógeno en la atmósfera. De hecho, la descarga de los óxidos de nitrógeno de las diversas fuen-

1 tes ha llegado a ser un peligro ambiental, especialmente  
en las zonas urbanas. Por esta razón, los órganos gubernamentales  
están interesados en normas de emisión de óxido  
de nitrógeno más o menos rigurosas para todos los equipos  
5 de combustión.

Las dificultades para hacer mínimas las emisiones  
de óxido de nitrógeno se han agravado por la crisis  
de energía. Esto ha resultado de los suministros reducidos  
de combustibles hidrocarbonados de combustión relativamen-  
10 te limpia, por ejemplo el gas natural, que ha originado  
el empleo de los llamados combustibles "sucios" más atrac-  
tivos o incluso necesarios. Los combustibles "sucios", ta-  
les como el gas del alumbrado, el combustible diesel núme-  
ro 6, el aceite de pizarra, y naturalmente el carbón y los  
15 combustibles líquidos derivados del carbón, han contenido  
típicamente, como impurezas, cantidades razonables de ni-  
trógeno combustible, es decir, compuestos que contienen  
nitrógeno, como por ejemplo amoníaco en el gas del alum-  
brado, y compuestos nitrogenados cíclicos y policíclicos,  
20 por ejemplo, compuestos de las familias del carbazol, pi-  
ridina, indol y anilina, en algunos combustibles líquidos.  
Generalmente en las cámaras de combustión, una parte sus-  
tancial del nitrógeno combustible de los combustibles "su-  
cios" se oxida y convierte en óxidos de nitrógeno. La com-  
25 binación de la oxidación del nitrógeno atmosférico y la  
oxidación de los compuestos que contienen nitrógeno que se  
originan en los combustibles ha tendido a producir niveles  
de óxido de nitrógeno indeseablemente elevados en los  
efluentes de las cámaras de combustión convencionales a tem-  
30 peraturas elevadas, que queman combustibles "sucios". Por

1 lo tanto se han buscado métodos de combustión eficaces en  
los que se inhiba la oxidación de los compuestos que con-  
tienen nitrógeno en los combustibles "sucios" a óxidos  
de nitrógeno, y al mismo tiempo, se inhiba o evite sustan-  
5 cialmente la formación de óxidos de nitrógeno a partir del  
nitrógeno atmosférico.

Una propuesta para hacer mínima dicha formación  
de óxidos de nitrógeno implica trabajar en una caldera de  
tubos de humo con combustión del combustible en dos eta-  
10 pas, estando la caldera algo extendida para proporcionar  
dos cámaras de combustión alineadas axialmente. (Artículo  
de D.W.Turner y C.W.Siegmund, Staged Combustion and Flue  
Gas Recycle: Potential for Minimizing  $\text{NO}_x$  from Fuel Oil Com-  
bustion, presentado en The American Flame Research Commi-  
15 ttee Flame Days, Chicago, Illinois, 6-7 de Septiembre,  
1972). Para ayudar a limitar la formación total de óxidos  
de nitrógeno de los compuestos que contienen nitrógeno en  
el combustible así como del nitrógeno atmosférico en el  
aire de combustión, se propuso hacer funcionar la primera  
20 etapa moderadamente rica en combustible; se añade algo de  
aire en exceso al efluente parcialmente quemado, y el com-  
bustible que queda sin quemar se quema en la segunda eta-  
pa. La caldera modificada se ensayó disminuyendo progresi-  
vamente la cantidad de aire suministrado a la primera eta-  
25 pa con relación a la cantidad de combustible alimentado.  
A medida que disminuye la cantidad de suministro de aire,  
desde un poco de aire en exceso hasta la cantidad estequio-  
métrica, y algo en la región rica en combustible, disminu-  
ye la cantidad total de óxidos de nitrógeno formada aunque  
30 las temperaturas de la zona combustión permanecen elevadas.

1 A medida que la combustión se hace cada vez más rica en  
combustible, la formación de óxido de nitrógeno continúa  
disminuyendo. Sin embargo, cuando ocurre esto, las tempe-  
raturas de la zona de combustión también disminuyen cada  
5 vez más bruscamente, y la combustión en la primera etapa  
se hace cada vez más inestable a medida que se aproxima  
la región de trabajo (a una cantidad de aire igual a apro-  
ximadamente 0,8 a 0,7 veces la necesaria para completar  
la combustión) en la que se consiguen las mayores dismi-  
10 nuciones en la formación de óxido de nitrógeno total a pe-  
sar de la presencia de cantidades sustanciales de compues-  
tos que contienen nitrógeno en el combustible. Por lo tan-  
to, para conseguir la ventaja de una formación de óxido  
de nitrógeno deseablemente baja, se hace necesario sacri-  
15 ficar la estabilidad y seguridad de la combustión o mante-  
ner la estabilidad por otros medios, tales como circula-  
ción vigorosa en la zona de combustión, o limitación se-  
vera de la velocidad espacial de la mezcla combustible-  
aire que pasa a través de la zona de combustión. Desafortu-  
20 nadamente, la alternativa de trabajar a relaciones de  
aire-combustible mayores con el fin de mejorar la estabi-  
lidad de la cámara de combustión da como resultado aumen-  
tos bastante acusados de los óxidos de nitrógeno totales  
formados. Por consiguiente, habrá de ser útil y deseable  
25 un método de conseguir la combustión con una estabilidad  
segura, incluso a regímenes de producción elevados, y sin  
una formación total excesiva de óxidos de nitrógeno a par-  
tir del nitrógeno del combustible así como del nitrógeno  
atmosférico.

30

Un método particularmente atractivo para evitar

1 la formación sustancial de óxidos de nitrógeno a partir  
del nitrógeno atmosférico en la combustión de combustibles  
que generan calor y energía ha sido descrito en la solici-  
tud de patente de EE.UU. S.N. 358.411, presentada el 8 de  
5 Mayo de 1973, a nombre de William C. Pfefferle y cedida  
al mismo concesionario que el del presente invento, titula-  
da "Combustión Térmica catalíticamente soportada", que se  
incorpora como anterioridad en la presente solicitud. El  
método de esta solicitud anterior, que emplea un cataliza-  
10 dor que trabaja en las condiciones especificadas en la zo-  
na de combustión, puede emplearse ventajosamente al llevar  
a cabo una realización preferida del método del presente  
invento. Otra solicitud de patente de EE.UU. de William  
C. Pfefferle, S.N. 519.288, presentada el 30 de Octubre  
15 de 1974, titulada "Método y aparato para el control de la  
temperatura de una cámara de combustión de sistemas de  
turbinas", y concedida también al mismo cesionario que el  
del presente invento, describe un método para controlar  
una cámara de combustión que alimenta a una turbina de ga-  
20 ses, manteniendo constante la temperatura de trabajo de un  
catalizador en la zona de combustión. Esta solicitud men-  
ciona un número de combustibles típicamente bajos en com-  
puestos que contienen nitrógeno, ilustrados mediante ejem-  
plos, por la gasolina comercial, nafta y propano, y des-  
25 cribe el control de la temperatura de combustión por ajus-  
tes automáticos en las mezclas de combustible-aire que se  
eligen para que permanezcan suficientemente pobres en com-  
bustible o ricas en combustible para quemar a temperaturas  
del orden de 1750°C o inferiores en presencia de un cata-  
30 lizador. Cuando se emplean mezclas ricas en combustible

1 en dicho método, la solicitud de patente de EE.UU. S.N.  
519.288 indica que el efluente parcialmente oxidado puede  
mezclarse con aire adicional y quemarse térmicamente aguas  
abajo del catalizador.

5 Resumen del invento

De acuerdo con este invento, el método para quemar combustibles que contienen nitrógeno al mismo tiempo que se suprime la formación de óxidos de nitrógeno a partir de dicho nitrógeno contenido en el combustible, comprende formar una primera mezcla del combustible y una cantidad de aire sustancialmente menor que la cantidad necesitada para la combustión completa de todos los componentes combustibles de dicho combustible, y quemar esta primera mezcla en una primera zona de combustión en presencia de un catalizador, que tenga una temperatura de trabajo por debajo de la temperatura que daría como resultado formación sustancial de óxidos de nitrógeno u otros compuestos con nitrógeno fijado a partir del nitrógeno atmosférico presente en la mezcla, para formar un primer efluente. El primer efluente se mezcla con una cantidad adicional de aire al menos suficiente para la combustión completa de todos los componentes combustibles que permanecen en el primer efluente formando una segunda mezcla, que se quema en una segunda zona de combustión a una temperatura inferior a la que daría como resultado una formación sustancial de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno atmosférico.

De acuerdo con un aspecto preferido del invento, la primera mezcla de combustible y aire se forma en mezcla

1 íntima e incluye del mismo modo una cantidad de aire sus-  
tancialmente menor que la cantidad necesitada para la com-  
bustión completa de todos los componentes combustibles de  
dicho combustible. Esta primera mezcla se quema en condi-  
5 ciones esencialmente adiabáticas en la primera zona de  
combustión en presencia de un catalizador formando un pri-  
mer efluente, caracterizándose la combustión en la prime-  
ra zona de combustión por la primera mezcla que tiene una  
temperatura de llama adiabática tal que, en contacto con  
10 el catalizador, la temperatura de trabajo del catalizador  
está sustancialmente por encima de la temperatura de auto-  
ignición instantánea de la primera mezcla pero por debajo  
de una temperatura que daría como resultado una formación  
sustancial de óxidos de nitrógeno u otros compuestos de  
15 nitrógeno fijado a partir del nitrógeno atmosférico pre-  
sente en la mezcla, efectuando con ello una combustión sos-  
tenida de una parte del combustible en una cantidad que  
supera la limitación de transferencia de masa. Este primer  
efluente se mezcla de nuevo con una cantidad adicional de  
20 aire al menos suficiente para una combustión completa for-  
mando una segunda mezcla, que se quema en una segunda zo-  
na de combustión a una temperatura por debajo de la que  
daría como resultado una formación sustancial de óxidos  
de nitrógeno a partir del nitrógeno atmosférico; la com-  
25 bustión en la segunda zona de combustión también puede lle-  
varse a cabo, si se desea, en presencia de un catalizador.

#### Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una gráfica que compara la pro-  
ducción de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a partir del nitró-

1 geno del combustible por una combustión de dos etapas, de  
acuerdo con este invento, con una combustión en una sola  
etapa que emplea una mezcla íntima de combustible y aire  
5 en condiciones pobres en combustible. en presencia de un  
catalizador, de acuerdo con el procedimiento de la soli-  
citud de patente de EE.UU. de Pfefferle S.N. 519.288 an-  
tes mencionada. Con fines de comparación, la combustión  
en dos etapas se llevó a cabo con un catalizador de acti-  
10 vidad y estabilidad térmica elevadas en la primera etapa  
y un catalizador similar con actividad y estabilidad tér-  
mica adecuadas en la segunda. En dicha Figura 1, A indica:  
Comparación de la combustión en dos etapas frente a la de  
una etapa de un combustible que contiene nitrógeno en pre-  
15 sencia de un catalizador. En el eje de ordenadas se re-  
presenta el % en moles del N combustible convertido en  
 $\text{NO}_x$ . En el eje de abscisas se representa el contenido de  
nitrógeno en el combustible en % en peso. La línea de tra-  
zo discontinuo ( — — — ) B se refiere a la operación en  
una sola etapa (pobre en combustible), con una relación  
20 en peso aire/combustible = 38. La línea continua C se re-  
fiere a la operación en dos etapas, de las cuales la pri-  
mera es rica en combustible y la segunda pobre; la rela-  
ción de equivalencia de aire en la primera etapa es igual  
a 0,2 - 0,5; la relación global (aire/combustible) es  
25 igual a 38.

La Figura 2 es una gráfica que compara las can-  
tidades, en partes por millón de efluentes, de óxidos de  
nitrógeno producidos a partir de nitrógeno del combustible  
y nitrógeno atmosférico por una combustión en dos etapas  
30 de acuerdo con este invento, empleando combustibles que

1 contienen 0,17% (en peso) de nitrógeno a partir de los  
compuestos que contienen nitrógeno, con las cantidades de  
óxidos de nitrógeno que se producirían si todos los com-  
puestos que contienen nitrógeno en el combustible se con-  
5 virtieran en óxidos de nitrógeno. En dicha Figura 2, D  
indica: Combustión en dos etapas de combustible que con-  
tiene 0,17% en peso de un compuesto de nitrógeno. E indi-  
ca: Primera etapa rica en combustible y segunda etapa po-  
bre en combustible. Relación en peso (aire) combustible) =  
10 = 38. En ordenadas se representa las partes por millón  
(ppm) de  $\text{NO}_x$  a 15% de  $\text{O}_2$  en volumen, y en abscisas la re-  
lación de equivalencia de aire en la primera etapa. La  
línea continua F se refiere a valor medio de  $\text{NO}_x$  en ensa-  
yos de combustión en dos etapas. La línea discontinua G  
15 al valor medio de  $\text{NO}_x$  si el 100% del compuesto nitrogena-  
do del combustible se convirtiera en  $\text{NO}_x$ .

La Figura 3 es un diagrama de circulación de  
una cámara de combustión en dos etapas adecuada para lle-  
var a cabo el método de este invento, que se utilizó para  
20 proporcionar los resultados experimentales en los Ejemplos  
de esta solicitud. En dicha Figura 3 el significado de los  
símbolos es H= aire; I= amoníaco; J= combustible gaseoso;  
K= combustible líquido; L=M'=O= indicadores de presión;  
M=N=P= rotámetros; Q= bomba; R= precalentador; S= medidor  
25 de flujo; T= indicador de presión; U= etapa de catalizador;  
V= cámara de combustión; X = catalizador o etapa térmica;  
Z= analizador para  $\text{NO}_x$ .

Descripción detallada del invento

La combustión en dos etapas, de acuerdo con este invento, de un combustible que contiene nitrógeno implica una primera etapa o zona de combustión que incluye un catalizador; una segunda etapa o zona de combustión; la disposición de una mezcla de combustible-aire rica en combustible como alimentación a la primera etapa; y suministrar aire adicional al efluente de la primera etapa para proporcionar una cantidad de aire al menos suficiente para la combustión completa. Además, si se desea, puede haber precalentamiento de la alimentación de combustible-aire a la primera etapa de combustión; precalentamiento del aire adicional añadido al efluente de la primera etapa; prequemado térmico para pre-calentar la mezcla que entra en esa primera etapa de combustión, con o sin inyección adicional de combustible antes de que entre en la primera etapa; enfriamiento de una o ambas etapas de combustión; enfriamiento del efluente gaseoso de una o ambas etapas de combustión; y recirculación de una parte del efluente gaseoso de la segunda etapa a la entrada de la primera etapa o a la entrada de la segunda etapa o a ambas después de la retirada de la energía del efluente que abandona el aparato de combustión.

Como ejemplo de las etapas adecuadas de enfriamiento y recirculación, puede demostrarse que es especialmente ventajoso enfriar el efluente final de la segunda etapa, y recircular una parte de este efluente enfriado de la segunda etapa como una parte o la totalidad del aire mezclado con el efluente de la primera etapa. Otro recurso que puede demostrarse particularmente ventajoso es enfriar

1 el efluente de la primera etapa antes de hacerlo pasar a  
la segunda etapa. Este enfriamiento puede efectuarse antes,  
durante o después de la mezcla de aire, o gas recirculado,  
o ambos con el efluente de la primera etapa. Preferiblemen-  
5 te el efluente se enfría a medida que abandona la primera  
etapa por transferencia de calor para utilizar su energía  
térmica. Este recurso es particularmente útil cuando la  
relación global aire-combustible está próxima a la este-  
10 quiométrica, como por ejemplo cuando se emplea la combus-  
tión en dos etapas para hacer funcionar un horno o caldera,  
como un medio para mantener la temperatura de la zona de  
combustión de la segunda etapa por debajo de las temperatu-  
ras a las que se forma óxido de nitrógeno.

Como se emplea en esta memoria y en las rei-  
15 vindicaciones que se acompañan, la expresión "combustible  
que contiene nitrógeno" abarca un combustible que contiene  
una cantidad sustancial de un compuesto oxidable que con-  
tiene nitrógeno; para este fin, el nitrógeno elemental,  
N<sub>2</sub>, y los mismos óxidos de nitrógeno no son considerados  
20 como compuestos oxidables que contienen nitrógeno. General-  
mente un combustible que contiene menos de aproximadamente  
0,05% en peso de nitrógeno presente en dichos compuestos  
que contienen nitrógeno no debería considerarse que es un  
combustible que contiene nitrógeno. Entre los combustibles  
25 que pueden utilizarse en la alimentación están el hidróge-  
no, tal como se encuentra en el gas de purga del circuito  
de síntesis de las instalaciones de amoníaco, y los hidro-  
carburos y combustibles carbonosos afines, por ejemplo,  
los combustibles gaseosos de pocas BTU tales como el gas  
30 del alumbrado y el gas de, síntesis; y combustibles líqui-

1 dos tales como combustible diesel, destilados más pesados,  
y combustibles líquidos derivados del carbón; y productos  
de oxidación parcial de cualquiera de estos combustibles.  
Estos combustibles incluyen frecuentemente compuestos com-  
5 bustibles que contienen nitrógeno que provienen del combus-  
tible crudo natural y que son caros o difíciles de eliminar  
del combustible antes de uso. Esto es cierto para los com-  
bustibles líquidos más abundantes, como se analiza más ade-  
lante, y el gas del alumbrado y el gas de síntesis inclu-  
10 yen también frecuentemente cantidades importantes de com-  
puestos gaseosos que contienen nitrógeno en forma de amoní-  
co y cianuro de hidrógeno. Cualquier alimentación de com-  
bustible gaseoso o líquido puede llegar a contaminarse con  
compuestos que contienen nitrógeno. El nitrógeno existe  
15 comúnmente en forma de compuestos oxidables que contienen  
nitrógeno en combustibles "sucios" disponibles, que pueden  
quemarse fácilmente de acuerdo con el método del presente  
invento, en cantidades de aproximadamente 1/20 por ciento  
a aproximadamente uno por ciento en peso medido como ni-  
20 trógeno. La combustión de los combustibles que incluyen  
compuestos que contienen nitrógeno en cantidades más peque-  
ñas generalmente no debería originar una contaminación se-  
ria debido a la conversión del nitrógeno de dichos compues-  
tos en óxidos de nitrógeno. También, el método del presente  
25 invento puede ser eficaz en evitar una conversión amplia  
en contaminantes de óxido de nitrógeno a partir del nitró-  
geno que se origina en los compuestos que contienen nitró-  
geno presentes en combustibles de alto contenido en dicho  
nitrógeno, tal como el aceite de pizarra, y en combusti-  
30 bles de contenido en nitrógeno algo mayor que el uno por

1 ciento, combustibles líquidos sintéticos notablemente pe-  
sados derivados del carbón por pirólisis, hidrogenación o  
extracción. Con fines de ilustración y comparación, se han  
llevado a cabo ensayos amplios, y se analiza más adelante,  
5 en combustibles que contienen algo más del 0,1 por ciento  
de nitrógeno y en otros combustibles que contienen del or-  
den del 1 por ciento de nitrógeno, la utilización de dichos  
combustibles en sistemas de combustión de baja contamina-  
ción siendo de interés urgente en las condiciones presen-  
10 tes la disponibilidad y coste del combustible.

El nitrógeno existe comúnmente en los combusti-  
bles líquidos como compuestos de nitrógeno heterocíclicos.  
Por ejemplo, se ha encontrado que un petróleo crudo de Ca-  
lifornia incluye nitrógeno, en porcentaje en peso de nitró-  
15 geno en el combustible, en forma de carbazol y carbazoles  
sustituídos del orden de 0,3 por ciento, como quinoleínas  
y piridinas cada una del orden de 0,2 por ciento, y como  
índoles del orden de 0,1 por ciento. La piridina por ejemplo  
puede esperarse que forme aminas en el craqueo, y por ca-  
20 lentamiento formará amoníaco y cianuro de hidrógeno. A tem-  
peraturas de combustión típicas la piridina se rompe forman-  
do una cadena de átomos de carbono etilénicos que contiene,  
y generalmente terminan en, nitrógeno, y fácilmente ocurre  
una escisión adicional dando productos tales como acetoni-  
25 trilo, acrilonitrilo y cianuro de hidrógeno. Estos y otros  
productos intermedios de pirólisis tienden rápidamente a su-  
vez a formar óxido nítrico en una atmósfera oxidante a nive-  
les de temperatura de combustión ordinarios. Por lo tanto  
la piridina es un ejemplo de los compuestos oxidables que  
30 contienen nitrógeno encontrados en combustibles "sucios"

1 líquidos que tiende a producir cuando se queman contaminan-  
tes atmosféricos indeseables.

Los experimentos han demostrado que la adición  
de cantidades equivalentes de por ejemplo piridina, pipe-  
5 ridina (piridina saturada) o quinoleína, a combustibles  
sustancialmente libre de nitrógeno proporciona esencialmen-  
te las mismas producciones de óxido nítrico en las mismas  
condiciones de combustión que con combustibles que contie-  
nen las piridinas y quinoleínas que existen en la naturale-  
10 za. De modo similar, el amoníaco y las aminas tales como  
metilamina, etilamina, dietilamina y anilina, que también  
pueden encontrarse en las alimentaciones de combustible,  
forman óxido nítrico durante la combustión en condiciones  
oxidantes. También se ha establecido que la combustión a  
15 temperaturas convencionales empleando combustible diesel  
con piridina o quinoleína da como resultado la formación de  
una cantidad equivalente de propano comercial a la que se  
ha añadido una cantidad equivalente de nitrógeno en forma  
de amoníaco. Los ensayos han confirmado que la combustión  
20 ordinaria del propano comercial que contiene 0,9 por cien-  
to de nitrógeno en peso como amoníaco produce casi (aproxí-  
madamente 92%) tantos óxidos de nitrógeno como se forman  
en los productos de combustión ordinaria del combustible  
diesel que contiene 0,9 por ciento de nitrógeno en peso co-  
25 mo piridina. Por lo tanto, ha sido ensayada y demostrada la  
eficacia del procedimiento del presente invento empleando  
alimentaciones de combustible normalizadas en las que son  
ejemplos los combustibles "sucios" añadiendo cantidades  
predeterminadas de amoníaco a un combustible gaseoso típi-  
30 co tal como propano comercial y añadiendo cantidades prede-

1 terminadas de piridina a un combustible líquido típico tal  
como combustible diesel número 2 de bajo contenido en nitró-  
geno.

5 La elección del catalizador para inclusión en  
la primera etapa, y cuando se desea en la segunda etapa,  
del sistema de combustión del presente invento puede depen-  
der de la temperatura de entrada de la mezcla combustible-  
aire, la temperatura del catalizador, la temperatura de la  
reacción adiabática de la mezcla, la necesidad de una esta-  
10 bilidad térmica adecuada durante períodos deseados de ope-  
ración a la temperatura de trabajo del catalizador, y gene-  
ralmente de las características de ignición y actividad dic-  
tadas por las mezclas, temperaturas, y caudales de la com-  
bustión y la geometría de la cámara de combustión. Pueden  
15 emplearse catalizadores de oxidación que contienen un metal  
base tales como cerio, cromo, cobre, manganeso, vanadio,  
zirconio, níquel, cobalto, o hierro, o un metal precioso  
tal como plata o un metal del grupo del platino. El catali-  
zador puede ser del tipo de lecho fijo o de lecho fluido.  
20 A temperaturas de entrada y combustión relativamente bas-  
tante elevadas, uno o más cuerpos refractarios con pasos de  
flujo continuo de gas, o un lecho de esferas, gránulos,  
anillos refractarios o similares, pueden servir de modo  
adecuado sin inclusión de materiales caros que tengan acti-  
25 vidad catalítica específica mayor. Los catalizadores prefe-  
ridos para llevar a cabo el método de combustión antes men-  
cionados de la solicitud de patente de EE.UU. S.N. nº  
358.411, por ejemplo a temperaturas del orden de 1100°C-  
1650°C, son cuerpos de tipo alveolar monolítico formado de  
30 un núcleo de material refractario cerámico. Para unas carac-

1 terísticas de trabajo mejoradas, o para empleo a temperatu-  
ras de entrada o catalizador inferiores, dicho núcleo pue-  
de estar provisto de un revestimiento adherente en forma de  
un esmalte calcinado de alúmina activa, que puede estar es-  
5 tabilizada para buenas propiedades térmicas, a la que se  
ha incorporado preferiblemente un metal del grupo del pla-  
tino catalíticamente activo, tal como paladio o platino  
o sus mezclas. La necesidad de una actividad catalítica  
elevada depende en gran modo de la temperatura de la mezcla  
10 de combustión en la entrada al catalizador. Cuanto menor  
es la temperatura de la entrada, mayor es la actividad re-  
querida generalmente para una operación estable de la eta-  
pa de combustión. Este requerimiento puede hacerse más crí-  
tico cuando la temperatura de trabajo del catalizador es  
15 también relativamente alta, debido a que el envejecimiento  
térmico de un catalizador tiende a aumentar la temperatura  
mínima a la que ocurriría la ignición de una mezcla alimen-  
tada después que se ha enfriado el catalizador.

La primera etapa de combustión del procedimien-  
20 to de este invento utiliza uno o más cuerpos de cataliza-  
dor. La combustión en presencia de un catalizador puede  
llevarse a cabo convencionalmente, por ejemplo a temperatu-  
ras de la zona de combustión del orden de 550°-800°C. Sin  
embargo, un procedimiento de combustión preferido para em-  
25 pleo en el método del presente invento, como se describe  
a continuación, es el procedimiento de combustión térmica  
soportada catalíticamente descrita en la solicitud de pa-  
tente de EE.UU. de Pfefferle antes mencionada S.N. 358.411.  
A la primera zona de combustión se suministra una mezcla  
30 de combustible-aire formada con una cantidad de aire sus-

1 tancialmente menor que la cantidad necesitada para la com-  
bustión completa de todos los componentes combustibles en  
la alimentación de combustible. Además de evitar las con-  
diciones oxidantes, el empleo de una mezcla adecuadamente  
5 rica en combustible (teniendo en cuenta su temperatura de  
entrada y los componentes inertes) hace que la temperatura  
de la zona de combustión y la temperatura de trabajo del  
catalizador esté por debajo de una temperatura que daría  
como resultado una formación sustancial de óxidos de nitró-  
10 geno u otros compuestos de nitrógeno fijado, por ejemplo  
amoníaco o cianuro de hidrógeno, a partir del nitrógeno  
atmosférico presente en la mezcla combustible-aire. Gene-  
ralmente para evitar una formación sustancial de compuestos  
de nitrógeno fijado, la temperatura de trabajo del cataliza-  
15 dor en la primera zona de combustión no debe ser mayor de  
aproximadamente 1700°C a aproximadamente 2100°C, dependien-  
do de la presión en la cámara de combustión, la cantidad  
de aire en proporción a la cantidad estequiométrica, y la  
naturaleza del combustible. Con respecto al tiempo de per-  
20 manencia de los gases a dichas temperaturas en la zona de  
combustión que contiene catalizador también puede determi-  
narse la adecuación de la composición de la mezcla, puesto  
que tiempos de permanencia muy cortos pueden limitar mate-  
rialmente la formación marginal de compuestos de nitrógeno  
25 fijados a partir del nitrógeno atmosférico.

En la primera etapa de combustión utilizando  
un catalizador, la relación aire-combustible puede ser,  
por ejemplo, 0,1 veces la relación estequiométrica o inclu-  
so menor. Preferiblemente, la relación aire-combustible uti-  
30 lizada en la primera etapa de combustión es menor que apro-

1 ximadamente 0,7 veces, y a menudo preferiblemente entre  
aproximadamente 0,2 y 0,5 veces, la cantidad necesitada pa-  
ra una combustión completa, facilitando la utilización rá-  
pida del aire disponible aunque evitando la producción in-  
5 deseable de compuestos de nitrógeno fijado tales como óxi-  
dos de nitrógeno. Ha de apreciarse que los hidrocarburos  
sin reaccionar así como el monóxido de carbono e hidrógeno  
pueden estar presentes en el efluente cuando la relación  
aire-combustible está por debajo de aproximadamente 0,3 ve-  
10 ces la estequiométrica.

Cuando se lleva a cabo la combustión en dos  
etapas de esta solicitud utilizando el intervalo preferido  
de las relaciones aire-combustible para la primera etapa,  
la combustión en la primera etapa puede llevarse a cabo  
15 adecuadamente en condiciones esencialmente adiabáticas para  
producir un efluente de elevada energía térmica. Además,  
cuando la cantidad de aire en la primera etapa es 0,2 a  
0,5 veces la estequiométrica, este procedimiento de combus-  
tión puede llevarse a cabo adecuadamente sin necesidad de  
20 enfriar ninguna parte del sistema de combustión con el fin  
de asegurar que la zona de la primera etapa de combustión  
trabaja por debajo de las temperaturas a las cuales ocurre  
la oxidación sustancial del nitrógeno atmosférico. Por lo  
tanto, tanto la primera mezcla rica en combustible en la  
25 primera etapa, como una segunda mezcla pobre en combustible  
en la segunda etapa pueden quemarse en condiciones sustan-  
cialmente adiabáticas (es decir, la temperatura de la zona  
de combustión, y por tanto la temperatura de trabajo del  
catalizador en la etapa o etapas del catalizador, no se  
30 aparta debido a la transferencia de calor desde la zona de

1 combustión o del catalizador, más de aproximadamente 540°C,  
y más típicamente no se aparte más de aproximadamente 270°C,  
de la temperatura de llama adiabática de la mezcla que en-  
tra en la zona de combustión). También cuando se utiliza  
5 el intervalo preferido de las relaciones aire-combustible,  
la primera etapa puede trabajar adecuadamente a velocidades  
espaciales elevadas, por ejemplo, aproximadamente 50 a  
10.000 o más metros cúbicos por hora de gas quemado (a tem-  
peratura y presión normales) por litro de volumen de la zo-  
10 na de combustión que contiene catalizador. Con lo cual, se  
proporcionan medios para generar energía térmica a veloci-  
dades elevadas en un aparato de combustión de dos etapas  
de tamaño práctico, mientras se hacen mínimas las cantida-  
des de óxidos de nitrógeno formados a partir tanto de los  
15 compuestos que contienen nitrógeno en el combustible como  
del nitrógeno atmosférico alimentado a las dos etapas del  
procedimiento.

La segunda etapa de combustión del procedimien-  
to de acuerdo con este invento puede utilizar bien combus-  
20 tión térmica, es decir homogénea, o combustión en presencia  
de un catalizador. La combustión puede llevarse a cabo en  
condiciones esencialmente adiabáticas para producir un  
efluente de energía elevada. Si se emplea un catalizador,  
puede ser del mismo tipo, o diferente del catalizador em-  
25 pleado en la primera etapa. Por ejemplo, la segunda etapa  
puede comprender uno o más catalizadores de actividad re-  
lativamente baja, tales como tamices y placas perforadas  
de metal, por ejemplo acero inoxidable o Inconel, y pana-  
les cerámicos sin revestir.

30 El efluente de la primera etapa se mezcla con

1 una cantidad adicional de aire al menos suficiente para una  
combustión completa de todos los componentes combustibles  
que permanecen en ese efluente para formar una segunda mez-  
cla combustible. Con ciertos dispositivos podría emplearse  
5 la cantidad estequiométrica de aire justamente suficiente  
para una combustión completa, por ejemplo, si se retira  
calor del primer efluente para disminuir la temperatura  
de la mezcla de los gases que entran en la segunda etapa,  
o si se mezclan bien los gases que pasan por la segunda  
10 etapa y se retira calor de la zona de combustión que no  
trabaja adiabáticamente. En cualquier caso, la segunda mez-  
cla se quema en la segunda zona de combustión por debajo  
de una temperatura que daría como resultado una formación  
sustancial de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno  
15 atmosférico ( $N_2$ ).

Los medios para proporcionar una mezcla de ali-  
mentación de combustible-aire rica en combustible a la pri-  
mera etapa de combustión pueden ser cualquier dispositivo  
convencional para mezclar íntimamente al menos una parte  
20 del combustible con aire y poner en contacto el cataliza-  
dor de la primera etapa con la mezcla de combustible-aire  
resultante, incluyendo dispositivos de suministro de aire  
y control de la alimentación y de válvulas adecuados.

Los medios para añadir aire adicional al efluen-  
te de la primera etapa pueden comprender adecuadamente una  
25 o más boquillas de aire, separadas uniformemente alrededor  
de una cámara que conecta la primera y segunda etapas. Pre-  
feriblemente, las boquillas están uniformemente separadas  
alrededor de la cámara entre la primera y segunda etapas  
de modo que los perfiles de temperatura y de concentración  
30

1 del combustible de la mezcla resultante del efluente gaseo-  
so de la primera etapa y el aire adicional sean los óptimos  
para la combustión en la segunda etapa. Sin embargo, los  
medios para añadir el aire adicional deben proporcionar una  
5 mezcla completa del aire adicional con el efluente de la  
primera etapa antes de que ocurra cualquier combustión adi-  
cional. Este resultado puede conseguirse diseñando la cá-  
mara y las boquillas de aire de modo que favorezcan la mez-  
cla completa del aire adicional con el efluente de la pri-  
10 mera etapa y hagan que la velocidad del gas entre las eta-  
pas del procedimiento sea superior a la velocidad crítica  
para una llama estable. Con lo cual, se hará mínima la  
oxidación del nitrógeno atmosférico a óxidos de nitrógeno  
entre las etapas de este procedimiento.

15 Al llevar a cabo el procedimiento de esta solici-  
tud, las temperaturas de trabajo pueden variar entre lími-  
tes bastante amplios, pero las temperaturas de la zona de  
combustión de la primera y segunda etapa generalmente no son  
superiores a aproximadamente 1750°C. Por ejemplo, las tem-  
20 peraturas de los efluentes de la primera y segunda etapa  
de este procedimiento pueden estar adecuadamente entre apro-  
ximadamente 550°C-1.750°C. Preferiblemente, para la primera  
etapa adiabática, se encuentran temperaturas de combustión  
de aproximadamente 800°C-1.500°C, y en la segunda etapa se  
25 encuentran temperaturas de aproximadamente 950°C-1650°C.  
También en este procedimiento, puede utilizarse adecuadamen-  
te cualquier combinación de temperaturas de entrada a las eta-  
pas individuales, enfriamiento de las etapas individuales,  
y relaciones aire-combustible en la alimentación al proce-  
30 dimiento de combustión que proporcionarían dichas temperatu-

1 ras de trabajo.

5 Cuando la combustión térmica soportada catalíticamente antes mencionada ha de efectuarse en la zona de combustión de la primera etapa en condiciones esencialmente adiabáticas, se emplea un combustible carbonoso que contiene nitrógeno ya sea líquido o gaseoso, para formar una mezcla íntima con el aire, y la combustión de esta primera mezcla rica en combustible en la primera zona de combustión se caracteriza por la primera mezcla en la entrada al catalizador que tiene una temperatura de llama adiabática tal que, en contacto con el catalizador que ocupa al menos una parte importante y preferiblemente toda la sección transversal de flujo de la primera zona de combustión, la temperatura de trabajo del catalizador está sustancialmente por encima de la temperatura de auto-ignición instantánea de la primera mezcla (definida en la presente memoria y en la solicitud de patente de EE.UU. S.N. 358.411 como la temperatura a la que el retardo de la ignición de la mezcla que entra en el catalizador es despreciable con relación al tiempo de permanencia en la zona de combustión de la mezcla que experimenta la combustión). En estas condiciones la combustión sostenida de una parte del combustible se efectúa a una velocidad que sobrepasa el límite de transferencia de masa para formar un primer efluente. Cuando el combustible carbonoso sin quemar del primer efluente ha de ser quemado luego por combustión soportada catalíticamente en la segunda etapa, el primer efluente se mezcla con suficiente aire para formar una segunda mezcla pobre en combustible para la combustión en la segunda zona de combustión en condiciones esencialmente adiabáticas en presencia

10  
15  
20  
25  
30

1 de un segundo catalizador, y la combustión en la segunda  
zona de combustión se caracteriza por la segunda mezcla  
en la entrada al segundo catalizador que tiene una tempera-  
tura de llama adiabática tal que, en contacto con el segun-  
5 do catalizador, la temperatura de trabajo de ese cataliza-  
dor es sustancialmente superior a la temperatura de auto-  
ignición de la segunda mezcla. La combustión sostenida del  
combustible sin quemar que permanece en la segunda mezcla  
se efectúa por lo tanto a una velocidad que sobrepasa el  
10 límite de transferencia de masa para formar un segundo  
efluente de elevada energía térmica. Las primera y segunda  
mezclas se forman y constituyen preferiblemente para pro-  
porcionar temperaturas de trabajo de cada uno de los cata-  
lizadores de la primera y segunda zona de combustión en el  
15 intervalo de aproximadamente 950°-1750°C. El catalizador  
de la segunda zona de combustión puede no necesitarse que  
sea tan activo como el primer catalizador, debido general-  
mente a que el segundo catalizador recibe un efluente ca-  
lentado de la primera etapa en todo momento durante la ope-  
20 ración.

También al llevar a cabo el procedimiento de esta  
solicitud, las caídas de presión particulares y los cauda-  
les de aire y combustible no son críticos. Por ejemplo,  
si se desea, pueden utilizarse caídas de presión del 10% o  
25 menos de la presión total, y pueden utilizarse caudales de  
50 a 10.000 o más metros cúbicos de gas quemado total (a  
temperatura y presión normales) por litro de catalizador  
en la primera etapa por hora.

Además al llevar a cabo este procedimiento, la  
30 cantidad total de aire puede comprender de modo adecuado

1 desde aproximadamente una a tres veces la cantidad estequi-  
métrica requerida para oxidar completamente los componentes  
carbonosos combustibles de dicho combustible. Sin embargo,  
se prefiere, si el procedimiento de combustión de esta so-  
5 lolicitud ha de utilizarse en un horno, que la cantidad glo-  
bal de aire alimentado al sistema comprende entre 1 y 1,2  
veces la cantidad estequiométrica de aire necesitada para  
oxidar completamente el combustible carbonoso y, si el pro-  
cedimiento de combustión de esta solicitud ha de ser utili-  
10 zarse en una turbina de gases, que la cantidad total de aire  
sea de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,7 veces la  
cantidad estequiométrica de aire.

Todavía además en este procedimiento, la velocidad  
de la mezcla combustible-aire en la primera etapa no es crí-  
15 tica y puede ser de modo adecuado cualquier velocidad supe-  
rior a la velocidad máxima de propagación de la llama. Por  
ejemplo, una velocidad de gas adecuada está generalmente  
por encima de aproximadamente 0,9 metros por segundo pero  
puede ser considerablemente mayor dependiendo de factores  
20 tales como temperatura, presión, y composición de la alimen-  
tación combustible-aire.

La alimentación de combustible-aire a la primera  
etapa de combustión o el aire adicional añadido al efluente  
de la primera etapa, o ambos, al llevar a cabo el procedi-  
25 miento de este invento puede pre-calentarse de forma con-  
vencional. Sin embargo, si el calentamiento previo de la  
alimentación de combustible-aire se lleva a cabo pre-que-  
mando la alimentación, debe utilizarse solamente el pre-que-  
mado controlado. Por pre-quemado controlado se entiende que  
30 la temperatura de la alimentación de combustible-aire en la

1 entrada al catalizador de la primera etapa de este procedi-  
miento se eleva hasta no más de aproximadamente 1000°C,  
preferiblemente no más de aproximadamente 700°C, quemando  
una parte del combustible antes de la primera etapa. El  
5 pre-quemado controlado de este invento puede llevarse a ca-  
bo catalítica o térmicamente de forma convencional. El  
pre-quemado controlado es particularmente útil para propor-  
cionar temperaturas en la entrada del catalizador de la  
primera etapa que son suficientemente elevadas para vapori-  
10 zar alimentaciones de combustible relativamente pesados,  
tal como aceite de pizarra, facilitando así la creación  
de una mezcla íntima de combustible y aire para proporcio-  
nar una mezcla homogénea a la entrada del catalizador em-  
pleado en la zona de combustión de la primera etapa. El  
15 pre-quemado controlado también es útil para proporcionar  
temperaturas a la entrada del catalizador en la primera eta-  
pa que son mayores que la temperatura de ignición de la ali-  
mentación de combustible empleada. A este respecto, el pre-  
quemado controlado es particularmente importante cuando es-  
20 te procedimiento de combustión se lleva a cabo con un com-  
bustible que tiene una temperatura de ignición relativamen-  
te elevada, tal como metano, cuando no hay disponibles medios,  
tales como un compresor, para calentar previamente el aire  
de combustión por encima de la temperatura ambiente.

25 La alimentación combustible-aire a la primera eta-  
pa o el aire adicional añadido al efluente de la primera  
etapa, o ambos, pueden contener también efluente gaseoso de  
la segunda etapa que ha sido recirculado de forma conven-  
cional después de la retirada de energía del mismo. Las  
30 etapas de este procedimiento o los efluentes de las etapas

1 pueden enfriarse también de forma convencional sin apartarse de este invento.

Con referencia a las Figuras 1 y 2, por conveniencia de presentación en las gráficas, la relación aire-combustible de la mezcla empleada en la primera etapa ha sido calculada como la relación de equivalencia de aire, que se define como la relación entre la relación real de aire-combustible y la relación estequiométrica de aire-combustible encontrada en una mezcla que comprende la cantidad estequiométrica de aire. Como se ve de las gráficas de las Figuras 1 y 2 y se discutirá más adelante en la presente memoria respecto a los ejemplos que siguen, el procedimiento de combustión de este invento suprime la formación de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno presente en los combustibles "sucios" empleados.

En las condiciones indicadas en la Figura 1, se varió el contenido de nitrógeno del combustible de la mezcla de combustible-aire quemada en el procedimiento de dos etapas del presente invento, y desde aproximadamente 25% hasta algo más de 65% del nitrógeno presente en el combustible no se convirtió en  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, con una operación de una sola etapa, solo aproximadamente el 6% a 13% del nitrógeno del combustible dejó de convertirse en  $\text{NO}_x$ . En general utilizando el procedimiento presente, del 20% al 65% del nitrógeno del combustible no se oxida a óxidos de nitrógeno. Además, limitando las temperaturas de combustión tanto en la primera etapa como en la segunda etapa, se evita sustancialmente la oxidación del nitrógeno atmosférico.

La producción total de  $\text{NO}_x$  para un combustible que contiene un compuesto de nitrógeno que suministra 0,17

1 por ciento en peso de nitrógeno se muestra en la Figura 2  
para varias relaciones de equivalencia de aire, y el méto-  
do en dos etapas del invento disminuyó el nivel de óxido  
de nitrógeno en el efluente hasta menos de dos tercios del  
5 nivel obtenido si todo el nitrógeno del combustible se oxi-  
dara a  $\text{NO}_x$ .

Los ejemplos, resumidos en las Tablas que siguen,  
ilustran adicionalmente el procedimiento de este invento.

En estos ejemplos, los combustibles utilizados  
10 fueron propano y combustible diesel. La impureza que conte-  
nía nitrógeno añadida al propano era amoníaco, y la impure-  
za que contenía nitrógeno añadida al combustible diesel  
como suministro era piridina. Los ejemplos se llevaron a  
cabo utilizando un aparato como el mostrado sustancialmen-  
15 te en el diagrama de circulación de la Figura 3, en el que  
las etapas de combustión múltiple se indican dentro de un  
alojamiento de cámara de combustión sencilla. Los ejemplos  
que implican una combustión de una sola etapa pobre en com-  
bustible, identificados por la palabra "ninguna" en lugar de  
20 los datos de la segunda etapa, se llevaron a cabo alimentan-  
do la mezcla pobre en combustible a la primera etapa que  
contiene catalizador del aparato de la Figura 3. Los otros  
ejemplos, que implican una primera etapa rica en combusti-  
ble y una segunda etapa pobre en combustible, se llevaron  
25 a cabo alimentando la mezcla rica en combustible a la pri-  
mera etapa del aparato de la Figura 3 y añadiendo aire adi-  
cional al efluente de la primera etapa antes de pasar a la  
segunda etapa, que puede ser una cámara de combustión tér-  
mica o puede contener un catalizador. En la mayor parte de  
30 los ejemplos se empleó una relación global o total aire-com-

1 bustible de aproximadamente 38, es decir, aproximadamente  
142% en exceso de aire.

5 En cada ejemplo la primera etapa comprendía un catalizador de oxidación de paladio sobre un sustrato alveolar monolítico revestido de esmalte. El panel se dispuso dentro de un alojamiento metálico con un diámetro nominal de cinco centímetros y tenía canales de flujo paralelos de aproximadamente 2,5 centímetros de longitud que se extienden a través del panel. El panel tenía también aproximadamente  
10 15 canales de flujo por centímetro cuadrado de sección transversal, teniendo las paredes entre los canales un espesor de aproximadamente 0,025 centímetros. El catalizador consistía en un panel de zircon-mullita que llevaba aproximadamente 12% en peso de un esmalte calcinado y estabilizado, que contenía principalmente alúmina y también óxido de  
15 cromo y óxido de cerio, y que a su vez llevaba aproximadamente 0,2% (del peso total) de paladio. La primera etapa que contenía catalizador se dispuso y trabajó como se ha descrito en la solicitud de patente de EE.UU. de Pfefferle S.N.  
20 358.411 antes mencionada.

En cada ejemplo, la segunda etapa contenía un catalizador refractario bien del tipo de alta actividad o del tipo cerámico simple. En los ejemplos de una sola etapa mostrados para comparación, los efluentes de la primera etapa  
25 pasaron sencillamente a través de la zona de mezcla que intervenía sin introducción de aire secundario y por la segunda etapa a la sección de salida y a la analizadora. El tipo cerámico sencillo cuando se empleó en la segunda etapa era un panel de zircon-mullita del tipo antes descrito en relación con la primera etapa, que se dispuso dentro de un alo-  
30

1 jamiento metálico y tenía un diámetro nominal de cinco cen-  
tímetros y canales de flujo paralelos de aproximadamente  
2,5 centímetros de longitud que se extendían por él. Sin em-  
bargo, el cuerpo de catalizador en estos ejemplos no conte-  
5 nía esmalte calcinado o material catalizador de paladio, y  
por conveniencia puede denominarse no revestido. Cuando se  
empleó el catalizador en la forma muy activa en la segun-  
da etapa comprendía material catalizador de paladio activo  
sobre un panel de zircon-mullita revestido de esmalte, como  
10 se ha descrito antes en relación con el catalizador de la  
primera etapa, y este tipo de catalizador monolítico tra-  
tado puede denominarse convenientemente revestido.

También en cada ejemplo, las relaciones aire-  
combustible se calcularon en peso, las temperaturas se mi-  
15 dieron en grados Centígrados, y las emisiones se midieron  
en partes por millón (ppm) en volumen. Las velocidades es-  
paciales en cada ejemplo se calcularon basadas en tempera-  
turas (25°C) y presión (una atmósfera) normales. Los ejem-  
plos se llevaron a cabo sin retirarse calor ni de las eta-  
20 pas de combustión ni de la cámara entre las etapas, excep-  
to las pérdidas de calor inevitables usuales, de modo que  
ambas etapas y el aparato completo trabaje en condiciones  
esencialmente adiabáticas.

En los ejemplos que ilustran la operación de  
25 una sola etapa (designada "ninguna" para la segunda etapa  
de las Tablas), el aire en la alimentación a la cámara de  
combustión se calentó previamente de modo que la tempera-  
tura de entrada a la cámara de combustión estuviera entre  
340°C y 360°C (algo por encima en el Ejemplo 5 y algo por  
30 debajo en el Ejemplo 17). En estos ejemplos de una sola

1 etapa, el catalizador trabajó a temperaturas en el inter-  
valo aproximado de 1.100°C a 1.450°C.

En el método de combustión en dos etapas del  
invento, la primera mezcla de combustible-aire, alimentada  
5 a la primera etapa, se calienta previamente entre aproxi-  
madamente 300°C y aproximadamente 1.000°C, pero preferible-  
mente a una temperatura por debajo de aproximadamente 700°C  
como se ha observado antes. Cuando se utilizan las dos eta-  
pas de combustión de acuerdo con el invento, la temperatu-  
10 ra de trabajo del catalizador en la primera zona o etapa  
de combustión se mantiene preferiblemente en el intervalo  
de aproximadamente 800-1.750°C. En los ejemplos de dos  
etapas descritos en las Tablas siguientes, el catalizador  
de la primera etapa de la cámara de combustión trabajó a  
15 temperaturas estimadas en el intervalo de aproximadamente  
800-1.100°C, y la temperatura de entrada en la segunda  
etapa estaba en el intervalo de aproximadamente 900-1.000°C.  
En muchos de estos ejemplos de dos etapas, la temperatura  
de la mezcla de combustible-aire en la entrada al cataliza-  
20 dor de la primera etapa estaba en el intervalo aproximado  
de 375-500°C. En otro modo de operación, a veces ventajoso,  
la mezcla de combustible-aire alimentada a la primera  
etapa de la cámara de combustión se calienta previamente  
más ampliamente entre aproximadamente 700°C y 1.000°C. Por  
25 lo tanto los Ejemplos 18-20 implicaban un pre-quemado tér-  
mico de la mezcla de combustible-aire después de entrar al  
aparato de combustión, generalmente diseñado como se mues-  
tra en la Figura 3, pero antes de alcanzar el catalizador,  
de modo que la mezcla de combustible-aire en la entrada del  
30 catalizador, esto es en el punto de iniciación de la com-

1   bustión en presencia del catalizador, estaba a aproximada-  
mente 350°C más caliente que la mezcla que entra a la cáma-  
ra de combustión. En los Ejemplos 7 y 14 había un pre-que-  
mado más amplio entre la entrada de la cámara de combustión  
5   y la entrada al catalizador propiamente dicho, y las tempe-  
raturas de entrada al catalizador se estimaron en 932°C y  
890°C respectivamente. En otros ejemplos también se empleó  
algo de pre-quemado.

10        Como se ve de los resultados de los ejemplos de  
dos etapas en las Tablas siguientes, se alcanzaron disminu-  
ciones sustanciales en la concentración de óxidos de nitró-  
geno en el efluente de la combustión de un combustible que  
contenía nitrógeno, proporcionando una primera zona o eta-  
pa de combustión que contenía el catalizador y trabajando  
15   rica en combustible con una cantidad de aire no superior  
a aproximadamente 0,7 veces la cantidad necesitada para la  
combustión completa de todos los componentes carbonosos  
combustibles de dicho combustible, es decir, una relación  
en peso aire-combustible de aproximadamente 11 o menos para  
20   propano y aproximadamente 10,5 o menos para combustible  
diesel y proporcionando una segunda zona o etapa de combus-  
tión y que generalmente trabaja sustancialmente pobre en com-  
bustible. En una forma preferida del método del invento, la  
primera mezcla de combustible-aire, alimentada a la primera  
25   etapa, se forma con una cantidad de aire entre aproximada-  
mente 0,2 y 0,5 veces la cantidad necesitada para combustión  
completa. También preferiblemente, la segunda mezcla, for-  
mada mezclando el efluente de la primera etapa con una can-  
tidad adicional de aire al menos suficiente para una com-  
30   bustión completa de todos los componentes combustibles que

1 permanecen todavía en el efluente de la primera etapa, se  
quema a una temperatura entre aproximadamente 950°C y apro-  
ximadamente 1.650°C. La cantidad total de aire en las mez-  
clas alimentadas a la primera y segunda etapas está prefe-  
5 riblemente entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2,7  
veces la cantidad necesitada para una combustión completa  
de todos los componentes combustibles en el combustible  
para proporcionar un efluente particularmente adecuado para  
mover una turbina.

10               Estos ejemplos muestran que, para combustibles  
con compuestos que contienen nitrógeno en el intervalo apro-  
ximado de 0,5 por ciento a uno por ciento en peso de nitró-  
geno, un 80% a 90% del nitrógeno se desprenderá como óxi-  
dos de nitrógeno en el efluente de una cámara de combustión  
15 de una sola etapa, cuando se compara con solo aproximada-  
mente 35% a 55% que aparecerán como óxidos de nitrógeno en  
el efluente de la cámara de combustión de dos etapas que  
trabaja rica en combustible en la primera etapa. De igual  
modo, con compuestos que contienen nitrógeno presentes en  
20 algo más de 0,1 a aproximadamente 0,25 por ciento en peso  
de nitrógeno en el combustible, de un 85% a prácticamente  
todo el nitrógeno del combustible se desprenderá en forma  
de óxidos de nitrógeno cuando se quema en la cámara de com-  
bustión de una sola etapa, mientras que aparecen proporcio-  
25 nes mucho más pequeñas de aproximadamente 50% a 80% en for-  
ma de óxidos de nitrógeno en el efluente cuando la cámara  
de combustión trabajó en dos etapas. Con combustibles que  
tienen compuestos que contienen nitrógeno en cantidades in-  
termedias de aproximadamente 0,25 a 0,5 por ciento en peso  
30 de nitrógeno, tan poco como el 40%, y en cualquier caso muy

1 por debajo del 70%, del nitrógeno del combustible puede es-  
perarse que aparezca en forma de óxidos de nitrógeno en el  
efluente que emplea el método de dos etapas, mientras que  
la mayor parte del nitrógeno del combustible aparecerá de  
5 nuevo como óxidos de nitrógeno en el efluente de la cámara  
de combustión de una sola etapa. Estos ejemplos demuestran  
también que estas disminuciones muy sustanciales en las emi-  
siones de óxido de nitrógeno pueden obtenerse en un amplio  
intervalo de variables de trabajo, tales como velocidad es-  
10 pacial, alimentación rica en combustible al catalizador de  
la primera etapa, contenido de nitrógeno en el combustible,  
temperaturas de salida de la cámara de combustión, caída  
de presión, pre-quemado controlado de la alimentación, y el  
empleo en la segunda etapa de diversos tipos de catalizado-  
15 res.

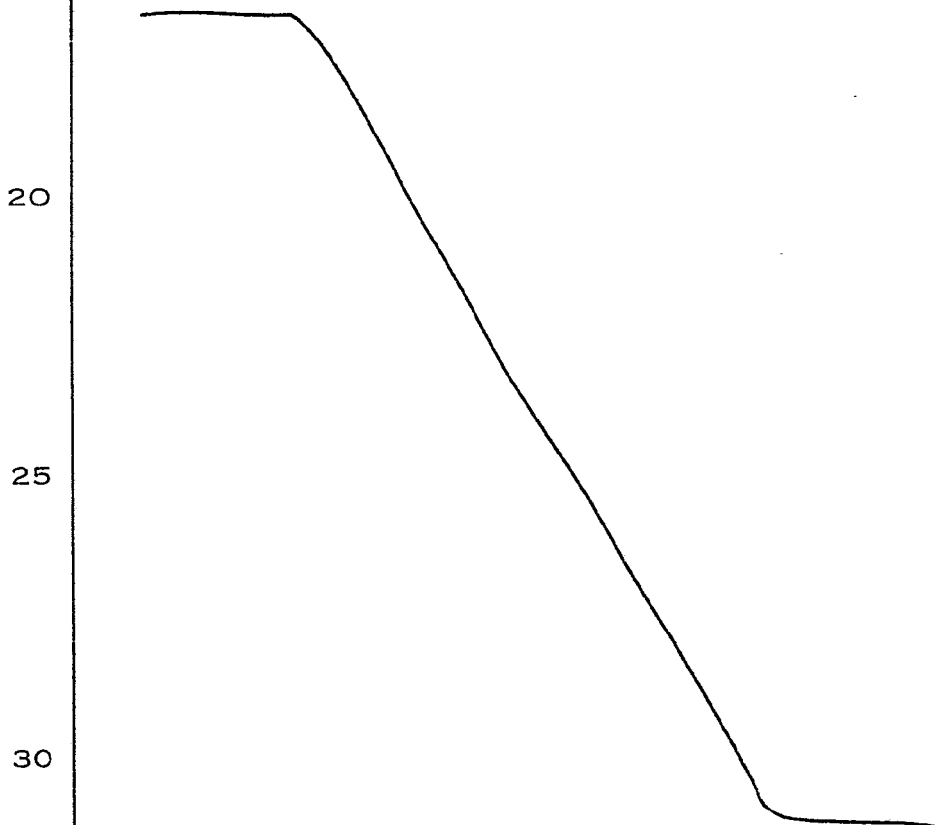


Tabla de Ejemplos

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Primera etapa, con catalizador							
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	206,000	64,000	42,000	59,000	128,000	131,000	70,000
Caudal de aire (kg/h)	35,3	3,4	1,9	3,4	22,4	22,4	4,0
Caudal de combustible (kg/h)	0,9**	1,0**	1,0**	0,5**	0,6***	0,6**	0,6**
N en combustible, % en peso	0,87	0,8	0,8	0,91	0,94	0,83	0,83
Relación aire/combustible (peso)	37,0	3,2	1,9	6,2	39,3	38,0	6,9
Relación de equivalencia de aire	2,36	0,204	0,121	0,395	2,72	2,42	0,439
Temperatura de entrada al catalizador (°C)	340	480	510	640	390	350	932
Segunda etapa catalizador	Ninguna	No revestido	No revestido	No revestido	Ninguna	Ninguna	No revestido
Temperatura de entrada		900	990	965			1,000
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )		566,000	566,000	333,000			359,000
Caudal de aire (kg/h)		31,9	33,3	14,5			18,2
Caudal de aire total (kg/h)	35,3	35,2	35,3	17,8	22,4	22,4	22,4
Relación aire total/combustible (peso)	37,0	33,8	33,8	32,8	39,3	38,0	38,0
Relación de equivalencia del aire global	2,36	2,15	2,15	2,09	2,72	2,42	2,42
Datos de salida		960	1,155	1,385	1,200	1,190	1,200
Temperatura de salida (°C)		51	34	48	7,8		55
Emissiones — CO (ppm)		6	4		3,0	4	4
" — HC (ppm)		175	210	275	450	380	150
" — NOx (ppm)		36,7	44,0	49,0	90,6	86,1	34,0
Rendimiento de N a NOx, %	81,6						

\*\* Propano que contienen amoníaco

\*\*\* Combustible diesel que contiene piridina.

Tabla de Ejemplos

Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14
Primera etapa con catalizador							
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	193,000	90,000	191,000	80,000	50,000	131,000	50,000
Caudal de aire (kg/h)	33,1	5,1	33,2	5,2	8,7	22,4	2,9
Caudal de combustible (kg/h)	0,9#	0,9#	1,2##	1,2##	1,3#	0,6#	0,4#
N en combustible, % en peso	0,99	0,99	0,94	0,94	0,71	0,16	0,16
Relación aire/combustible (peso)	36,4	5,6	27,1	4,2	6,9	38,0	7,0
Relación de equivalencia de aire	2,32	0,357	1,88	0,290	0,439	2,42	0,446
Temperatura de entrada al catalizador (°C)	350	400	350	380	460	345	890
Segunda etapa							
Catalizador	Ninguna	Revestido	Ninguna	Revestido	Revestido	Ninguna	No revestido
Temperatura de entrada (°C)		690		1,085	1,155		875
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )		532,000		523,000	563,000		255,000
Caudal de aire (kg/h)		28,1		28,1	26,2		13,0
Caudal de aire total (kg/h)	33,1	33,2	33,2	33,3	34,9	22,4	15,9
Relación aire total/combustible (peso)	36,4	36,6	27,1	27,1	27,5	38,0	38,2
Relación de equivalencia del aire global	2,32	2,33	1,88	1,88	1,75	2,42	2,43
Datos de salida							
Temperatura de salida (°C)	1,220	1,470	1,445	1,295	1,255	1,100	1,060
Emissiones -- CO (ppm)	2,5	---	7	---	6,5	4	---
" -- HC (ppm)	---	---	---	---	---	8	2,5
" -- NOx (ppm)	475	200	605	380	180	86	59
Rendimiento de N a NOx, %	86,0	36,2	86,3	54,4	34,5	98,2	68,0

# Propano que contienen amoníaco  
## Combustible diesel que contiene piridina.

Tabla de Ejemplos

Ejemplo	15	16	17	18	19	20
Primera etapa, con catalizador						
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	193,000	90,000	187,000	50,000	70,000	50,000
Caudal de aire (kg/h)	33,1	5,1	34,9	8,7	3,8	2,7
Caudal de combustible (kg/h)	0,9#	0,9#	1,0#	1,4#	0,9#	0,7#
N en combustibles, % en peso	0,19	0,22	0,17	0,15	0,17	0,17
Relación aire/combustible (peso)	36,4	5,6	33,4	6,4	4,0	4,0
Relación de equivalencia de aire	2,32	0,356	2,13	0,408	0,255	0,255
Temperatura de entrada al catalizador (°C)	345	405	304	700	700	710
Segunda etapa						
Catalizador	Ninguna	Revestido	Ninguna	Revestido	No revestido	No revestido
Temperatura de entrada (°C)		720		1,185	1,065	975
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )		532,000		564,000	590,000	421,000
Caudal de aire (kg/h)		28,1		26,2	32,9	23,6
Caudal de aire total (kg/h)	33,1	33,2	34,9	34,9	36,7	25,9
Relación aire total/combustible (peso)	36,4	36,6	33,4	25,6	38,5	38,9
Relación de equivalencia del aire global	2,32	2,33	2,13	1,63	2,45	2,46
Datos de salida						
Temperatura de salida (°C)	1,215	1,465	1,360	1,260	1,265	1,270
Emissiones — CO (ppm)	2,5	—	7,5	10,0	—	40
" — HC (ppm)	—	—	2,5	2,0	—	3
" — NO <sub>x</sub> (ppm)	88	68	135	63	68	70
Rendimiento de N a NO <sub>x</sub> , %	83,5	54,5	100,0	53,5	74,5	79,0

# Propano que contienen amoníaco

## Combustible diesel que contiene piridina.

## REIVINDICACIONES

1  
5  
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10  
15  
20  
25  
1ª.- Método para quemar combustibles que contienen nitrógeno, suprimiendo al mismo tiempo la formación de óxidos de nitrógeno a partir de dicho nitrógeno contenido en el combustible, que comprende: formar una primera mezcla de dicho combustible y una cantidad de aire sustancialmente menor que la cantidad necesitada para la combustión completa de todos los componentes combustibles de dicho combustible; quemar dicha primera mezcla en una primera zona de combustión en presencia de un catalizador, que tiene una temperatura de trabajo por debajo de la temperatura que daría como resultado la formación sustancial de óxidos de nitrógeno u otros compuestos de nitrógeno fijado a partir del nitrógeno atmosférico presente en dicha mezcla, para formar un primer efluente; mezclar dicho primer efluente con una cantidad adicional de aire al menos suficiente para una combustión completa de todos los componentes combustibles que permanecen en dicho primer efluente para formar una segunda mezcla; y quemar dicha segunda mezcla en una segunda zona de combustión por debajo de una temperatura que daría como resultado una formación sustancial de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno atmosférico.

30  
2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicho combustible que contiene nitrógeno comprende aproximadamente 1/20 por ciento a aproximadamente uno por

MGE

ciento en peso de nitrógeno en forma de compuestos oxidables que contienen nitrógeno.

5 3a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de trabajo del catalizador en dicha primera zona de combustión está por debajo de aproximadamente 1750°C.

10 4a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha primera mezcla se forma de dicho combustible y una cantidad de aire menor que aproximadamente 0,7 veces la cantidad necesitada para una combustión completa de todos los componentes combustibles de dicho combustible.

15 5a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha segunda mezcla se quema en dicha segunda zona de combustión a una temperatura por debajo de aproximadamente 1750°C.

20 6a.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha primera mezcla se quema en condiciones esencialmente adiabáticas en dicha primera zona de combustión.

7a.- El método de la reivindicación 6a, en el que dicha primera mezcla se forma con una cantidad de aire entre aproximadamente 0,2 y 0,5 veces la cantidad necesitada para una combustión completa.

25 8a.- El método de la reivindicación 6a, en el que la temperatura de trabajo del catalizador en dicha primera zona de combustión está entre aproximadamente 800°C y aproximadamente 1750°C.

30 9a.- El método de la reivindicación 8a, en el que dicha segunda mezcla se quema a una temperatura entre

mg

1 aproximadamente 950°C y aproximadamente 1650°C.

5 10ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha primera mezcla y dicha segunda mezcla se queman en condiciones esencialmente adiabática.

11ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha segunda mezcla se quema térmicamente en dicha segunda zona de combustión.

10 12ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha segunda mezcla se quema en dicha segunda zona de combustión en presencia de un segundo catalizador.

15 13ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de aire en dichas primera y segunda mezclas está entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2,7 veces la cantidad necesitada para una combustión completa de todos los componentes combustibles en dicho combustible.

20 14ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera mezcla se calienta previamente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 1.000°C.

25 15ª.- El método de la reivindicación 14ª, en el que la primera mezcla se calienta previamente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 700°C.

30 16ª.- El método de la reivindicación 14ª, en el que la primera mezcla se calienta previamente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 1.000°C, efectuándose dicho calentamiento previo al menos en parte por pre-que mado aguas arriba de la entrada al catalizador.

1                    17ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, en el que una parte del efluente final de dicha segunda zona de combustión se enfría y mezcla con dicho primer efluente para recircular dicha parte enfriada  
5                    al efluente final.

                    18ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha primera mezcla se forma de un combustible carbonoso en mezcla íntima con dicha cantidad de aire, y en el que dicha primera mezcla se quema en condiciones esencialmente adiabáticas en la primera zona de combustión para formar dicho primer efluente, caracterizándose la combustión en dicha primera zona de combustión porque dicha primera mezcla tiene una temperatura de llama adiabática tal que, en contacto con dicho catalizador, la temperatura de trabajo de dicho catalizador está sustancialmente por encima de la temperatura de auto-ignición instantánea de dicha primera mezcla, efectuando con ello una combustión sostenida de una parte de dicho combustible a una velocidad que sobrepasa la limitación de transferencia de masa.  
10                     
15                     
20                   

                    19ª.- El método de la reivindicación 18ª, en el que dicho primer efluente se mezcla con suficiente aire para formar una segunda mezcla pobre en combustible para la combustión en dicha segunda zona de combustión en condiciones esencialmente adiabáticas en presencia de un segundo catalizador y dicha combustión en dicha segunda zona de combustión se caracteriza por dicha segunda mezcla que tiene una temperatura de llama adiabática tal que, en contacto con dicho segundo catalizador, la temperatura de trabajo de dicho segundo catalizador está sustancialmente  
25                     
30                   

04017

mte

1 por encima de la temperatura de auto-ignición instantánea  
de dicha segunda mezcla efectuándose con ello una combus-  
tión sostenida del combustible no quemado en dicha segunda  
mezcla a una velocidad que sobrepasa el límite de trans-  
5 ferencia de masa formando un segundo efluente de elevada  
energía térmica.

20<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 18<sup>a</sup>, en  
el que la temperatura de trabajo del catalizador en dicha  
primera zona de combustión está entre aproximadamente  
10 950°C y aproximadamente 1750°C.

21<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 19<sup>a</sup>, en  
el que las temperaturas de trabajo del catalizador en  
dicha primera zona de combustión y del segundo cataliza-  
dor en dicha segunda zona de combustión están individual  
15 mente entre aproximadamente 950°C y aproximadamente 1750°C.

22<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 18<sup>a</sup>, en  
el que dicha primera mezcla se forma con una cantidad de  
aire entre aproximadamente 0,2 y 0,7 veces la cantidad  
necesitada para una combustión completa.

23<sup>a</sup>.- El método de cualquiera de las reivindi-  
caciones 1<sup>a</sup> a 16<sup>a</sup>, en el que dicho primer efluente se en-  
fria antes de pasar a dicha segunda zona de combustión.

24<sup>a</sup>.- Método para quemar combustibles que con-  
tienen nitrógeno.

25 Tal y como se ha descrito en la memoria que an-  
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y  
para los fines que se han especificado.

30

mG

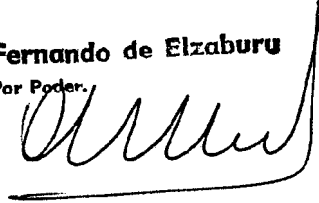
1

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 05.E.1978  
P.A.

**Fernando de Elizaburu**  
Por Poder.



10

15

20

25

30

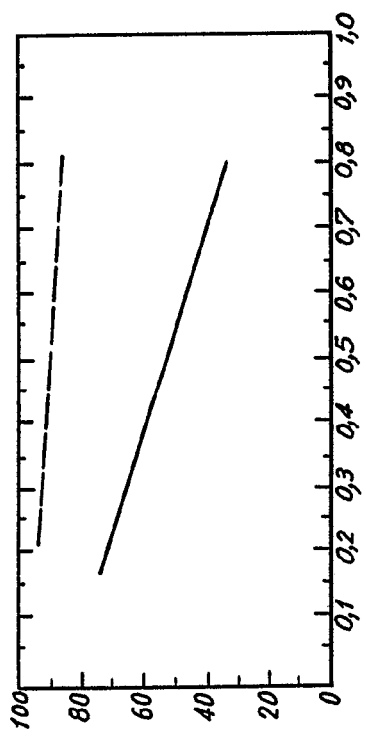
04017

JL



FIG. 1

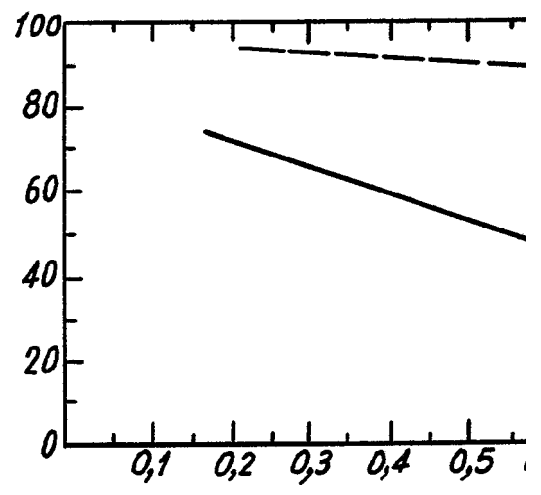
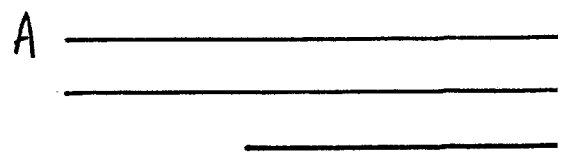
A —————  
—————  
—————



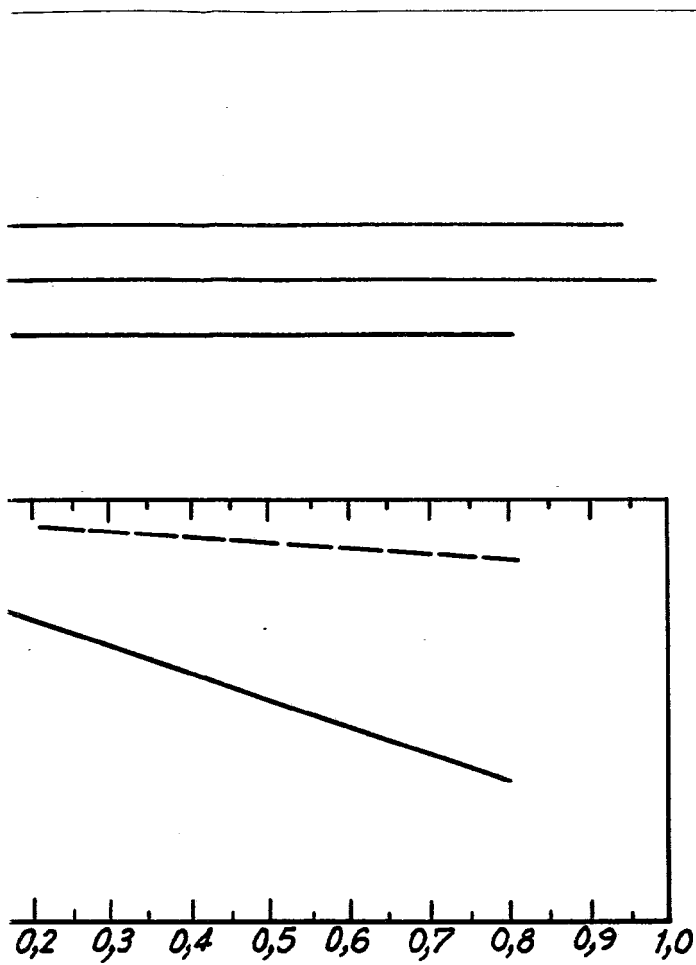
B - - - - -

C —————

**FIG. 1**

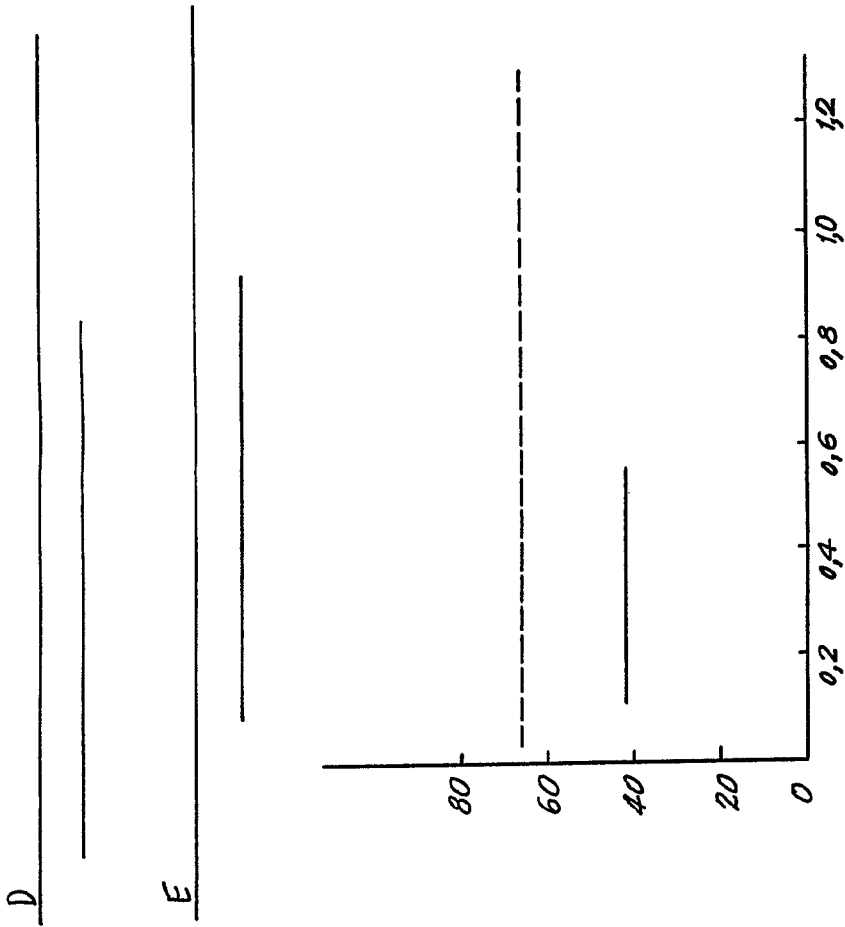


*[Faint, illegible text]*



Fernando de Eizaburu  
Por Poder.

FIG. 2



D

E

F

Fernando de Elabarte  
Per. Podol. S. A.

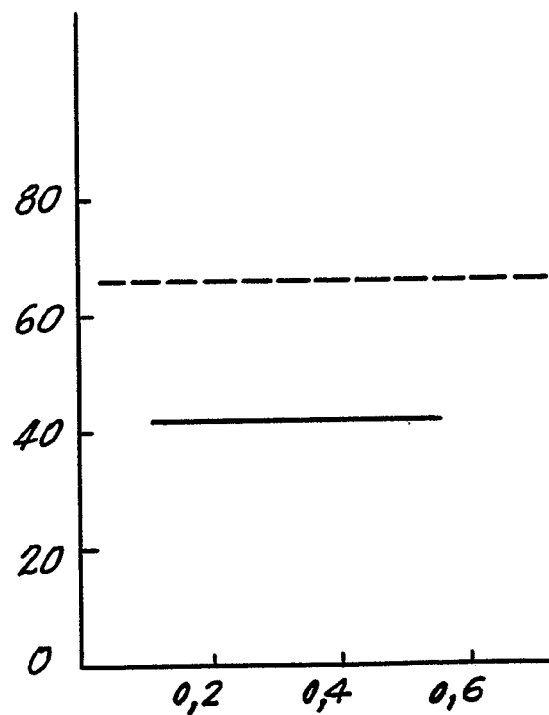
Comisión de Investigación Científica  
del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas

FIG. 2

D



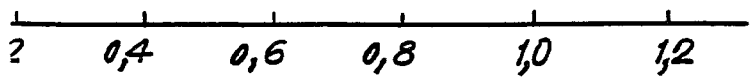
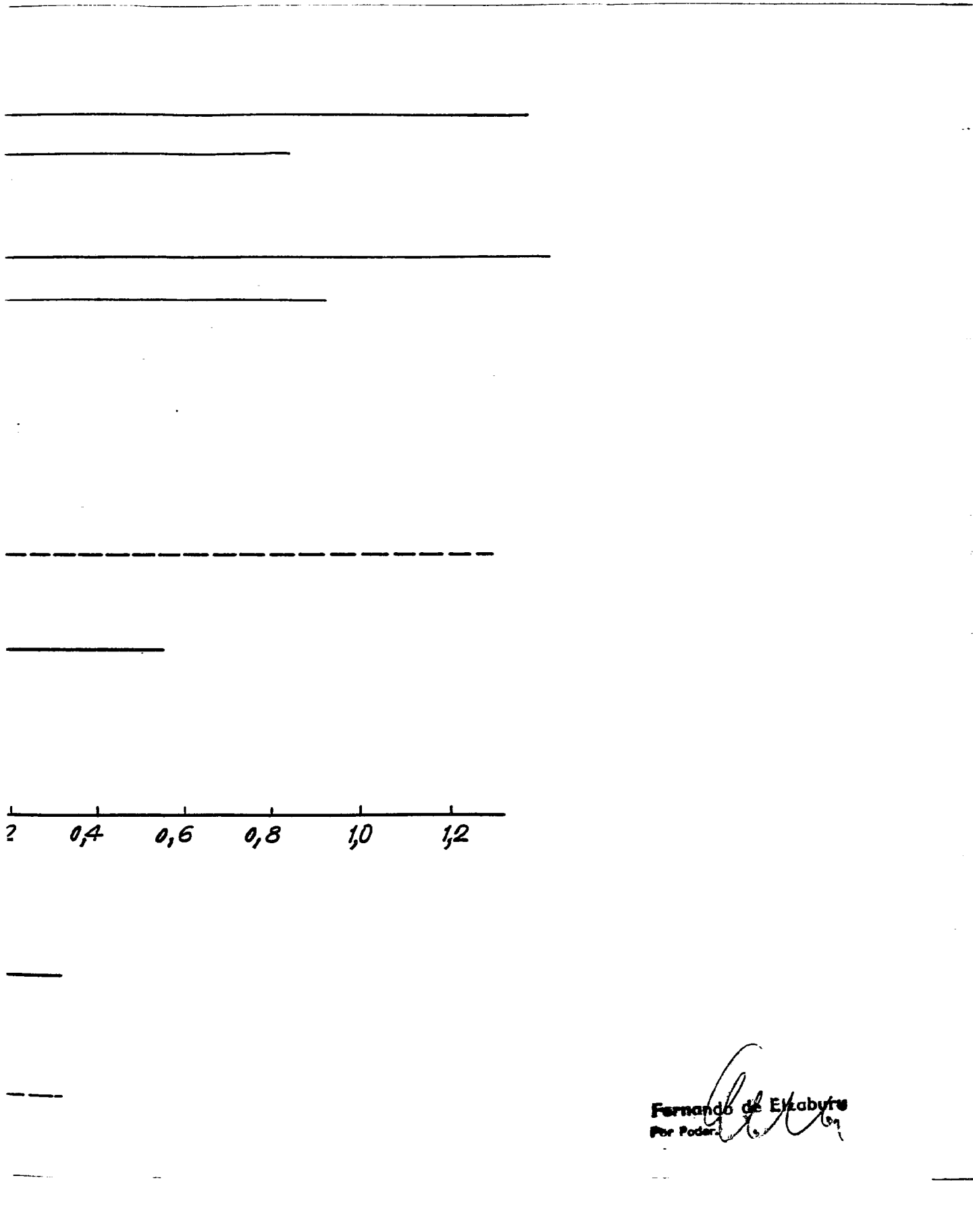
E



F



*[Faint handwritten text]*



Fernando de Elizabete  
Por Poder

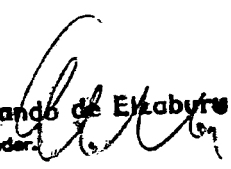
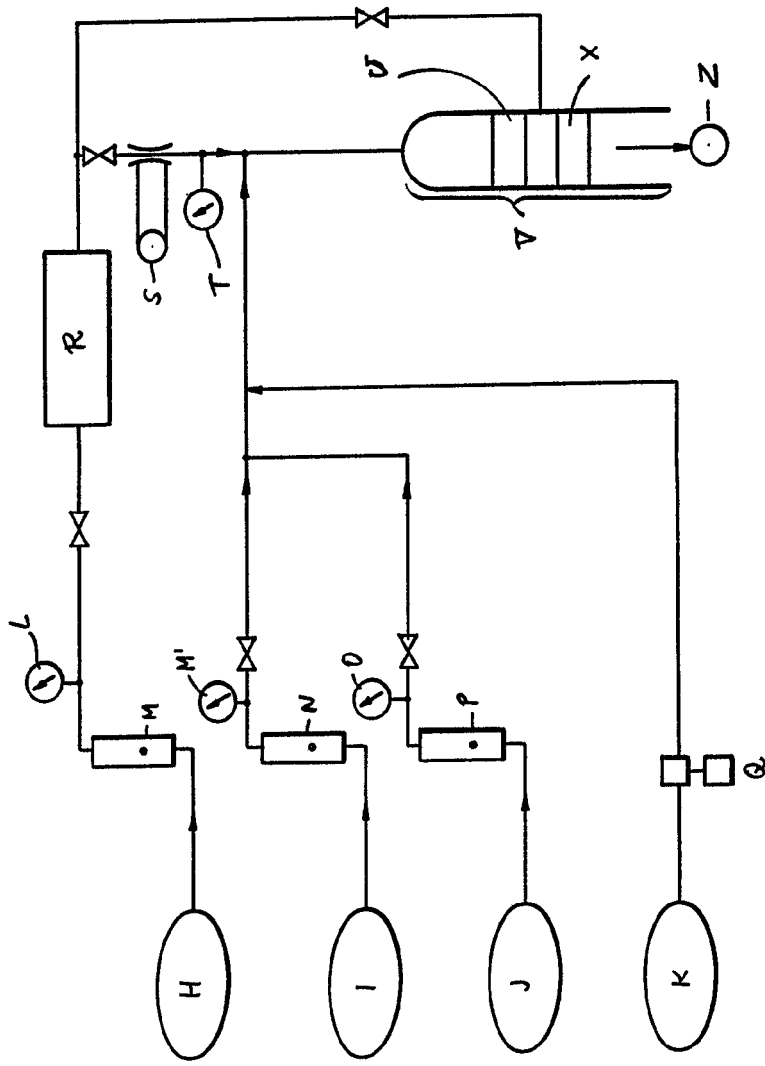
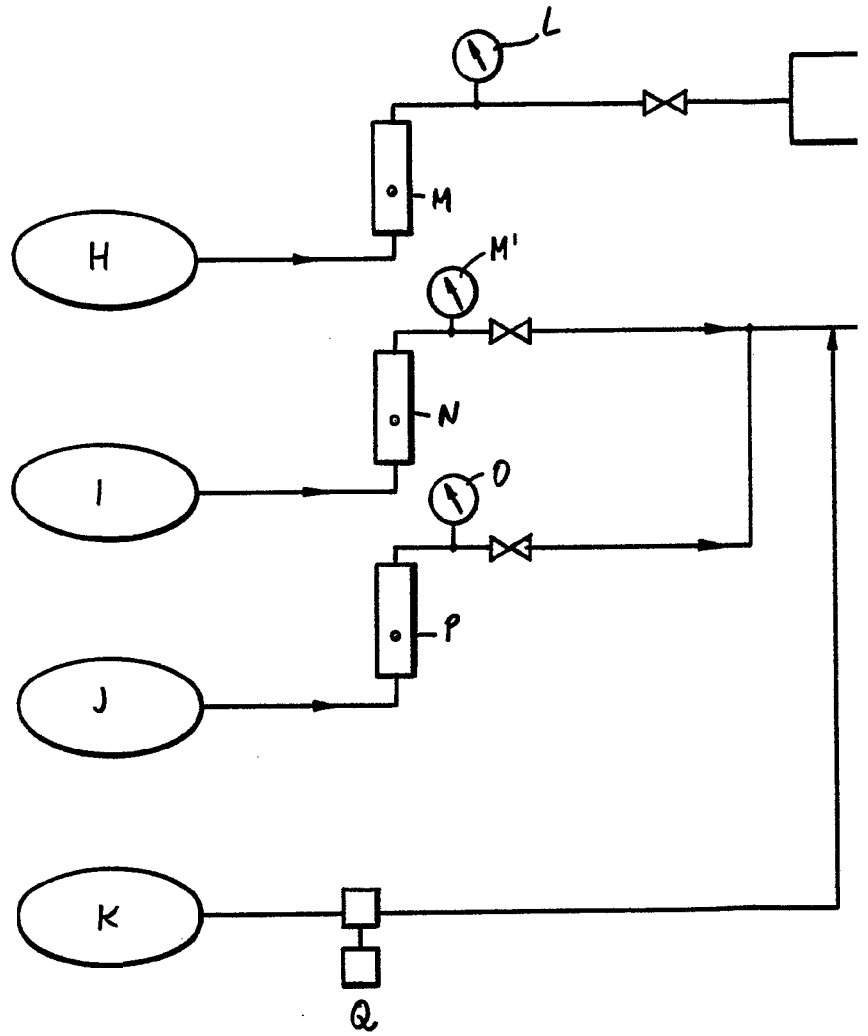


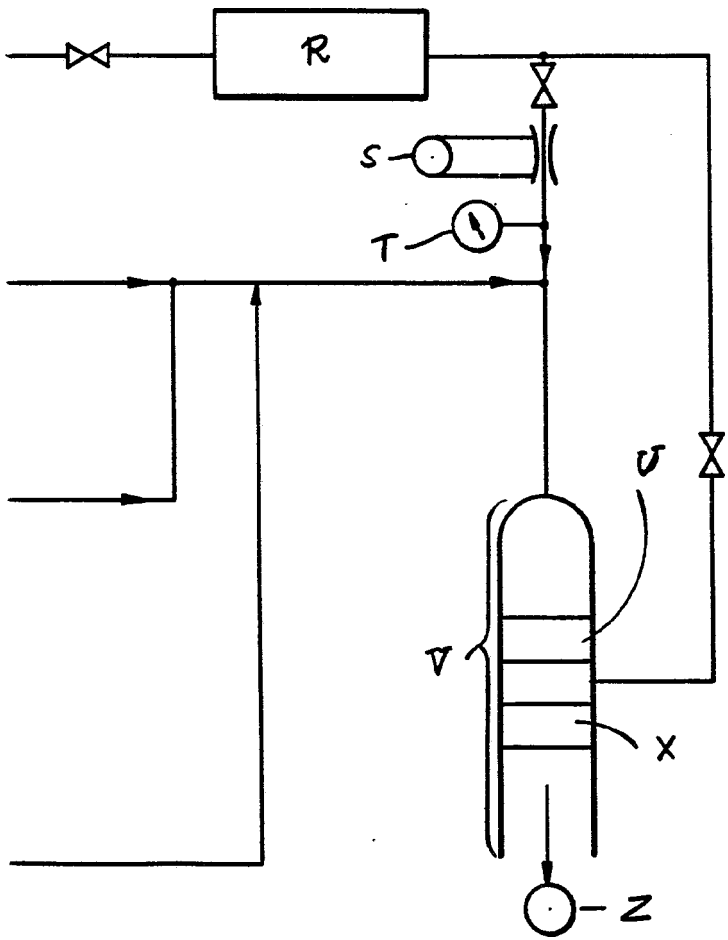
FIG. 3



*Keywords of Abstract*

FIG. 3





Fernando de Jizabery  
Por Poder