



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la oxidación de ácido fórmico (HCOOH)
en un reactor de flujo a presión atmosférica

Autor

Alfredo Santos Villafranca

Directora

Lorena Marrodán Bretón

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2018



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. _____,

con nº de DNI _____ en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
_____, (Título del Trabajo)

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, _____

Fdo: _____

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a la directora de este trabajo Lorena Marrodán y a la Doctora María Ujué Alzueta por su supervisión, ayuda, consejos, y disponibilidad a la hora de resolver mis dudas.

Agradecer también a todo el personal del Área de Tecnologías del Medio Ambiente por su ayuda prestada y su amabilidad durante mi estancia en las instalaciones.

Y, por último, pero no menos importante, a mi familia y mi pareja, que sin su apoyo todo esto habría resultado aún más difícil.

Estudio de la oxidación de ácido fórmico (HCOOH) en un reactor de flujo a presión atmosférica

Resumen

Este trabajo estudia el proceso de oxidación de ácido fórmico (HCOOH), un importante intermedio en la oxidación de compuestos oxigenados. Dichos compuestos se añaden a los combustibles diésel con el fin de reducir las emisiones contaminantes durante el proceso de combustión de los motores de combustión interna en automoción.

Además, los ácidos orgánicos pueden ser emitidos en procesos de combustión y/o pirolisis y se encuentran entre los contaminantes que contribuyen a la formación de lluvia ácida; el más simple de ellos es el ácido fórmico. El interés en estos ácidos como componentes químicos de la troposfera ha ido creciendo en las últimas décadas. Éstos contribuyen significativamente a la acidez de las precipitaciones y del agua que se encuentra en las nubes.

En primer lugar, en este trabajo, se describen los principales aditivos oxigenados del combustible diésel, así como sus efectos sobre el proceso de combustión del mismo. Así mismo, también se comenta la formación y estructura de ácido fórmico. Al mismo tiempo, se ha realizado una exhaustiva búsqueda de información en relación con estudios previos sobre el proceso que se analiza, con el fin de contextualizar y dar un enfoque previo a la realización del trabajo.

Para la elaboración del estudio experimental se hace uso de la instalación de fase gas (fase homogénea) y los equipos del laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), en el Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Bajo diversas condiciones estequiométricas, se han tomado datos de las principales especies involucradas en el proceso en un barrido de temperaturas para su posterior análisis.

Una vez finalizado el estudio experimental, se realizan una serie de simulaciones replicando las mismas condiciones experimentales mediante el empleo del software ANSYS-ChemkinPro. Los resultados de estas simulaciones son comparados con los resultados experimentales para analizar la validez del modelo cinético. Por último, se han analizado los caminos de reacción conforme al modelo teórico para dar un enfoque más completo al trabajo.

En conclusión, se ha observado que el modelo se adapta parcialmente a los resultados experimentales. Sin embargo, las diferencias existentes entre experimentos y simulaciones indican que es necesaria una mejora del modelo cinético en lo que concierne al sub-mecanismo de oxidación del ácido fórmico.

Índice de contenido

1	Introducción y objetivos	1
1.1	Aditivos oxigenados del combustible diésel, formación y propiedades del ácido fórmico	1
1.2	Antecedentes	6
2	Metodología experimental	9
2.1	Descripción del sistema experimental	9
2.2	Descripción de los experimentos	11
3	Análisis de resultados experimentales	14
3.1	Comparación de medidas realizadas con distintos equipos de medida.	14
3.2	Experimentos en ausencia de NO	16
3.2.1	Experimento 1 ($\lambda_{\text{real}} = 0,42$)	16
3.2.2	Experimento 2 ($\lambda_{\text{real}} = 0,83$)	17
3.2.3	Experimento 3 ($\lambda_{\text{real}} = 0,95$)	18
3.2.4	Experimento 4 ($\lambda_{\text{real}} = 15,02$)	19
3.2.5	Comparación de los distintos valores de λ en experimentos en ausencia de NO	20
3.3	Experimentos en presencia de NO	21
3.3.1	Experimento 5 ($\lambda_{\text{real}} = 0,55$)	21
3.3.2	Experimento 6 ($\lambda_{\text{real}} = 0,76$)	24
3.3.3	Experimento 7 ($\lambda_{\text{real}} = 1$)	25
3.3.4	Experimento 8 ($\lambda_{\text{real}} = 13,63$)	26
4	Modelado cinético	29
4.1	Software empleado	29
4.2	Comparación de resultados experimentales y teóricos	29
4.2.1	Comparativa 1 ($\lambda_{\text{real}} = 0,42$)	30
4.2.2	Comparativa 2 ($\lambda_{\text{real}} = 0,83$)	31
4.2.3	Comparativa 3 ($\lambda_{\text{real}} = 0,95$)	34
4.2.4	Comparativa 4 ($\lambda_{\text{real}} = 15,02$)	36
4.2.5	Comparativa 5 ($\lambda_{\text{real}} = 0,55$ con NO)	38
4.2.6	Comparativa 6 ($\lambda_{\text{real}} = 0,76$ con NO)	40
4.2.7	Comparativa 7 ($\lambda_{\text{real}} = 1$ con NO)	42
4.2.8	Comparativa 8 ($\lambda_{\text{real}} = 13,63$ con NO)	44
4.3	Caminos de reacción en el proceso de oxidación de ácido fórmico	47
4.3.1	Caminos en simulaciones en ausencia de NO	47
4.3.2	Caminos en simulaciones en presencia de NO	50

5	Conclusiones	53
6	Bibliografía	54
Anexo A.	Metodología experimental.....	57
A.1	Instalación experimental	57
A.2	Sistema de alimentación de gases	57
A.2.1	Botellas de gas	58
A.2.2	CEM (Controlled Evaporator Mixer)	59
A.2.3	Borboteador	61
A.2.4	Controladores de flujo másico	62
A.2.5	Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro)	62
A.2.6	Panel de válvulas	63
A.2.7	Conducciones y uniones	63
A.3	Sistema de reacción	64
A.3.1	Reactor	64
A.3.2	Horno	66
A.3.3	Sistema de control de temperatura.....	66
A.4	Equipos de detección y análisis de gases	67
A.4.1	Condensador	67
A.4.2	Portafiltros	67
A.4.3	Micro-Cromatógrafo de gases (Micro-GC)	68
A.4.4	Analizadores en continuo de CO/CO ₂ y NO	69
A.4.5	Espectrómetro FTIR	69
Anexo B.	Procedimiento experimental	71
B.1	Preparación de equipos	71
B.2	Protocolo para la realización de experimentos	71
Anexo C.	Resultados experimentales	73
C.1	Experimento 1	73
C.2	Experimento 2	75
C.3	Experimento 3	77
C.4	Experimento 4	79
C.5	Experimento 5	80
C.6	Experimento 6	82
C.7	Experimento 7	84
C.8	Experimento 8	86
Anexo D.	Software ANSYS-ChemkinPro.....	87

D.1	Estructura del programa.....	87
Anexo E.	Mecanismo de reacción.....	89
E.1	Mecanismo de reacción	89
E.2	Reacciones	89
Anexo F.	Resultados de las simulaciones.....	91
F.1	Simulación 1	91
F.2	Simulación 2	92
F.3	Simulación 3	93
F.4	Simulación 4	94
F.5	Simulación 5	95
F.6	Simulación 6	96
F.7	Simulación 7	97
F.8	Simulación 8	98

Índice de Figuras

Figura 1.	Estructura de un dímero en fase gaseosa de HCOOH.	4
Figura 2.	Cadenas α y β de grupos formilos.	5
Figura 3.	Comparación a temperatura de 433K de datos experimentales (símbolos) sobre la velocidad de la llama de Wilde y van Tiggelen [32] y la predicción del modelo cinético (líneas) de Glarborg y Marshall [8].	7
Figura 4.	Esquema de la instalación experimental.	9
Figura 5.	Esquema y medidas (en mm) de reactor de cuarzo empleado.	10
Figura 6.	Comparación de medidas de CO realizadas con FTIR, MCG y Medidor de CO/CO ₂	15
Figura 7.	Comparación de medidas de CO ₂ realizadas con FTIR, MCG y Medidor de CO/CO ₂	15
Figura 8.	Representación gráfica del Experimento 1.	16
Figura 9.	Representación gráfica del Experimento 2.	17
Figura 10.	Representación gráfica del Experimento 3.	18
Figura 11.	Representación gráfica del Experimento 4 (Excepto oxígeno).	19
Figura 12.	Representación gráfica del oxígeno del Experimento 4.	19
Figura 13.	Comparación gráfica del consumo del HCOOH en ausencia de NO para los diferentes valores de λ analizados.	21
Figura 14.	Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 5 y 1.....	22
Figura 15.	Comparación gráfica de la evolución de CO y CO ₂ entre Experimentos 5 y 1.....	23

Figura 16. Evolución de los niveles de NO en Experimento 5.	23
Figura 17. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 6 y 2.	24
Figura 18. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO ₂ entre Experimentos 6 y 2.	25
Figura 19. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 7 y 3.	25
Figura 20. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO ₂ entre Experimentos 7 y 3.	26
Figura 21. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 8 y 4.	27
Figura 22. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO ₂ entre Experimentos 8 y 4.	28
Figura 23. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.	30
Figura 24. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	31
Figura 25. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	31
Figura 26. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.	32
Figura 27. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	33
Figura 28. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	33
Figura 29. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.	34
Figura 30. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	35
Figura 31. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	35
Figura 32. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.	36
Figura 33. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂	37
Figura 34. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para H ₂	37
Figura 35. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	38
Figura 36. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.	39

Figura 37. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	39
Figura 38. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	40
Figura 39. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.....	41
Figura 40. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	41
Figura 41. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	42
Figura 42. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.....	43
Figura 43. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂ y H ₂	43
Figura 44. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	44
Figura 45. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.....	45
Figura 46. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para O ₂	45
Figura 47. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para H ₂	46
Figura 48. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO ₂	46
Figura 49. Caminos de reacción de las simulaciones de los experimentos en ausencia de NO. Caminos principales marcados en grueso. Tabla de valores de porcentajes en función de λ para caminos comunes. Caminos especiales representados en color azul ($\lambda=0,42$) y rayas ($\lambda=15,02$).	48
Figura 50. Caminos de reacción de las simulaciones de experimentos en presencia de NO. Caminos principales marcados en grueso. Tabla de valores de porcentajes en función de λ para caminos comunes.	51
Figura 51. Esquema de la instalación experimental.....	57
Figura 52. Fotografía del CEM (Controlled Evaporator Mixer).....	60
Figura 53. Fotografía del borboteador.....	61
Figura 54. Burbujímetro digital.....	63
Figura 55. Panel de válvulas.	63
Figura 56. a) Tubo flexible de poliuretano, b) uniones de acero inoxidable lineales, de codo y en T, c) conexiones rápidas lineales y de tipo T.....	64
Figura 57. Fotografía de reactor de cuarzo.	65
Figura 58. Esquema de partes del reactor de cuarzo.	65
Figura 59. Fotografía del horno de tubo vertical abierto.....	66

Figura 60. Fotografía del sistema de control de temperatura del horno de la instalación.....	66
Figura 61. Fotografía del condensador.....	67
Figura 62. Fotografía del portafiltros de acero inoxidable.....	67
Figura 63. Fotografía del micro-cromatógrafo de gases.....	68
Figura 64. Fotografía de analizador de CO/CO ₂ infrarrojo.....	69
Figura 65. Fotografía del espectrómetro FTIR.....	70

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico.....	4
Tabla 2. Condiciones de los experimentos realizados.....	11
Tabla 3. Tiempos de residencia en el reactor.....	13
Tabla 4. Concentraciones de las botellas empleadas en los experimentos.....	58
Tabla 5. Tipos de columnas, gas portador y gases detectados por el MCG.....	69
Tabla 6. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 1.....	73
Tabla 7. Resultados experimento 1.....	74
Tabla 8. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 2.....	75
Tabla 9. Resultados experimento 2.....	76
Tabla 10. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 3.....	77
Tabla 11. Resultados experimento 3.....	78
Tabla 12. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 4.....	79
Tabla 13. Resultados experimento 4.....	79
Tabla 14. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 5.....	80
Tabla 15. Resultados experimento 5.....	81
Tabla 16. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 6.....	82
Tabla 17. Resultados experimento 6.....	83
Tabla 18. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 7.....	84
Tabla 19. Resultados experimento 7.....	85
Tabla 20. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 8.....	86

Tabla 21. Resultados experimento 8.	86
Tabla 22. Subconjunto de reacciones para la oxidación del ácido fórmico [8]. Parámetros usados en la expresión de Arrhenius modificada. Las unidades son mol, cm, s, K.	90
Tabla 23. Resultados de la simulación del experimento 1.	91
Tabla 24. Resultados de la simulación del experimento 2.	92
Tabla 25. Resultados de la simulación del experimento 3.	93
Tabla 26. Resultados de la simulación del experimento 4.	94
Tabla 27. Resultados de la simulación del experimento 5.	95
Tabla 28. Resultados de la simulación del experimento 6.	96
Tabla 29. Resultados de la simulación del experimento 7.	97
Tabla 30. Resultados de la simulación del experimento 8.	98

1 Introducción y objetivos

En vista de los escasos estudios realizados hasta la fecha acerca del ácido fórmico, el presente trabajo tiene como principal objetivo proporcionar más información acerca del proceso de oxidación de este. Los diferentes resultados experimentales, obtenidos bajo condiciones de laboratorio muy controladas, se compararán con los resultados obtenidos con el modelo cinético químico desarrollado, en los últimos años, por el grupo de investigación en el que se ha realizado el presente trabajo. De esta manera se pretende conseguir una validación del mecanismo cinético y así poder identificar los principales caminos de consumo del ácido fórmico, importante intermedio de reacción en la conversión de compuestos oxigenados hacia CO_2 .

En la actualidad, es fundamental hacer estudios para mejorar los motores de tecnología diésel y así, reducir los contaminantes emitidos por ellos. Estos son, principalmente, los óxidos de nitrógeno (NO_x), la materia particulada (hollín) y los hidrocarburos inquemados. Estas sustancias producen problemas de salud de diversa índole como problemas respiratorios, llegando incluso a provocar cáncer de pulmón. Con el objetivo de reducir simultáneamente tanto los NO_x como las emisiones de partículas, una de las posibles soluciones es la reformulación del combustible mediante aditivos que reduzcan la emisión de sustancias nocivas.

Recientes estudios [1] han descubierto una relación entre el uso de compuestos oxigenados como aditivos y la cantidad de contaminantes emitidos en motores diésel. La conclusión obtenida es que una mayor fracción másica de oxígeno en la estructura del aditivo produce una reducción de los niveles de materia particulada en el gas de escape.

El ácido fórmico es un intermedio de oxidación de los compuestos oxigenados que se van a detallar a continuación.

1.1 Aditivos oxigenados del combustible diésel, formación y propiedades del ácido fórmico

Los aditivos oxigenados son compuestos en cuya composición química hay oxígeno. Estos aditivos mejoran el comportamiento de los gasóleos en el proceso de combustión, ya que reducen las emisiones de inquemados. Sin embargo, disminuyen el poder calorífico del combustible (PC).

Los aditivos oxigenados más usados en el combustible diésel incluyen metil ésteres derivados de aceites vegetales y el etanol. Sin embargo, existen otros tipos de aditivos oxigenados como éteres, glicol éteres, ésteres y otros alcoholes [2] que han sido estudiados y presentan características interesantes para su utilización.

- **ALCOHOLES**

- Etanol o alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): disminuye la potencia bruta del motor, por lo que se debe limitar la cantidad de etanol a contenidos inferiores al 5%. También reduce el rendimiento del

motor. Disminuye el número de cetano (NC), ya que el etanol tiene un NC comprendido entre 5-15. Para compensar esta reducción se suele añadir un 5-10% de biodiesel (NC comprendido entre 48-67).

- Metanol (CH_3OH): Tiene bajo NC (≈ 3), lo que provoca problemas de encendido en motores. Contenidos elevados de este aditivo producen atascos y cavitación en el circuito inyección del combustible.
- Butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), De los isómeros del butanol, el más empleado es el n-butanol. Tiene baja densidad energética, inferior al metanol y etanol, lo que disminuye la potencia útil del motor. Su adición al gasóleo aumenta el consumo específico de combustible.

- **ÉTERES**

- Dimetiléter o metoximetano (DME) (CH_3OCH_3): Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial. Su adición al gasóleo aumenta el NC ($\text{NC} \approx 55$). Su volatilidad es elevada, por lo que puede producir vapores que bloqueen el sistema de inyección.
- Acetato de 2-metoxietilo o acetato de metilglicol: su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial.
- Acetato de 2-etoxietilo o acetato de etilglicol: su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial. Es muy soluble en gasóleo. Produce grandes variaciones en la curva de destilación respecto al gasóleo base, por lo que debe emplearse en proporciones bajas.
- Etilenglicol dietil éter (DGDE): tiene efectos y limitaciones similares al Acetato de 2- metoxietilo.
- Butil metil éter (BME): es inmisible en gasóleo a temperatura ambiente para una fracción superior al 30 % en volumen y su adición en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial.
- Etil ter-butil éter (ETBE): su densidad es inferior a la del gasóleo (739 kg/m^3), por lo que su adición al gasóleo conlleva mayor consumo de combustible. Así, la cantidad máxima de este aditivo que puede añadirse al gasóleo para mantener su densidad en el rango adecuado es de un 10 % vol. Su adición al gasóleo reduce el NC ($\text{NC} \approx 8$), su empleo junto con gasóleo disminuye la eficiencia del motor y aumenta el ruido.

- **ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRASOS (BIODIÉSEL)**

- Tienen elevada densidad, elevada temperatura ebullición, su adición al gasóleo eleva el NC. Su adición al gasóleo aumenta la lubricidad. En el motor producen disolución del aceite lubricante, por lo que es necesario su reposición más frecuente.

Por otro lado, es bien conocido que la emisión de ácidos monocarboxílicos, como el ácido fórmico, se produce tanto en motores de combustión interna como en otros procesos como, por ejemplo, la pirolisis de biomasa [3].

Para entender mejor la formación de ácidos de cadena corta en sistemas de combustión hay que remitirse a los casos en que estos son detectados. Mientras que su presencia a la salida de los motores de combustión interna ha sido confirmada, la formación de ácidos monocarboxílicos de cadena corta, como los ácidos fórmico (HCOOH), acético (CH₃COOH), propiónico (C₂H₅COOH) o acrílico (C₂H₃COOH) raras veces ha sido notificado en los sistemas de combustión en laboratorio.

Un análisis detallado de los contaminantes gaseosos emitidos por el tubo de escape de motores diésel [4] y gasolina [5, 6, 7] ha sido realizado por Zervas y cols. [4-7]. Esta documentación describe la presencia de cantidades notables de ácidos monocarboxílicos. Estos ácidos son mayormente ácidos fórmico, acético y propiónico; la formación de este último está fuertemente ligada a la presencia de compuestos aromáticos en el combustible. En motores de gasolina, la emisión de ácidos corresponde a entre 4 y 27% de la cantidad total de hidrocarburos emitidos y es mayor en un ratio entre 1,3 y 10 que los aldehídos; los principales compuestos son los ácidos propiónico y acético.

Los ácidos orgánicos se encuentran entre los contaminantes que contribuyen a la formación de lluvia ácida: Los ácidos fórmico y acético son importantes contribuyentes a la acidificación de la atmósfera [8, 9, 10]. El interés en estos ácidos como componentes químicos de la troposfera ha ido creciendo en las últimas décadas. Además de su presencia en la atmósfera en sus distintas fases, los ácidos orgánicos constituyen una gran parte, alrededor del 25%, de la mezcla de gases de hidrocarburos distintos del metano. Estos contribuyen significativamente a la acidez de las precipitaciones y del agua que se encuentra en las nubes [11].

El más simple de estos ácidos monocarboxílicos es el ácido fórmico (HCOOH) que ha sido identificado como una especie intermedia en la oxidación de los hidrocarburos oxigenados como el metanol [12] o el DME [13] anteriormente mencionados. En la Tabla 1 se muestran las propiedades fisicoquímicas del HCOOH.

También conocido con el nombre de ácido metanoico, está constituido por un átomo de carbono unido a dos moléculas de hidrógeno y dos de oxígeno. Este ácido perteneciente al grupo carboxílico, fue aislado por primera vez en 1671, por el naturista inglés John Ray [14].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico.

Propiedades físicas	
Apariencia	Incoloro
Densidad	1218,3 kg/m ³
Masa molar	46,03 g/mol
Punto de fusión	281,5 K
Punto de ebullición	373,8 K
Viscosidad	1,789 cP (20°C)
Propiedades químicas	
Acidez	3,74 pK _a
Solubilidad en agua	Soluble
Momento dipolar	3,79 D

En la Figura 1 está ilustrada la estructura de un dímero en fase gaseosa de ácido fórmico. Las esferas blancas corresponden a los átomos de hidrógeno, las rojas a los átomos de oxígeno y las negras a los átomos de carbono.

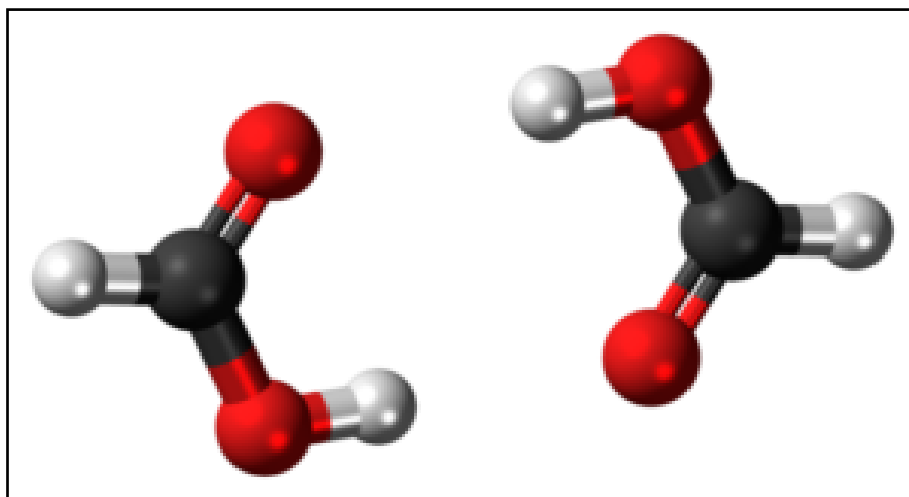


Figura 1. Estructura de un dímero en fase gaseosa de HCOOH.

En esta molécula puede apreciarse la presencia de dos grupos funcionales diferentes: el grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) y el grupo formilo ($-\text{CH}=\text{O}$), ambos capaces de formar puentes de hidrógeno. Estas interacciones son del tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, siendo los grupos hidroxilos los donadores de los H y los grupos formilo los donadores de los O. Sin embargo, el H enlazado al átomo de carbono carece de esta capacidad. Estas interacciones son muy fuertes y, debido al átomo de H pobre en electrones, el hidrógeno del grupo OH es más ácido; por lo tanto, este hidrógeno estabiliza aún más los puentes.

Como resultado de lo anterior, el ácido fórmico existe en forma de dímero y no como molécula individual.

A medida que desciende la temperatura, el dímero orienta sus puentes de hidrógeno para generar la estructura más estable posible junto con los otros dímeros, creando así cadenas infinitas α y β de ácido fórmico.

Otra nomenclatura son los conformeros “cis” y “trans”. En este caso, “cis” se utiliza para designar grupos orientados en la misma dirección, y “trans” para aquellos grupos en direcciones contrarias.

En la Figura 2, la cadena α los grupos formilos “apuntan” hacia el mismo lado, el izquierdo, en contraste con la cadena β , donde estos grupos formilos apuntan a lados opuestos.

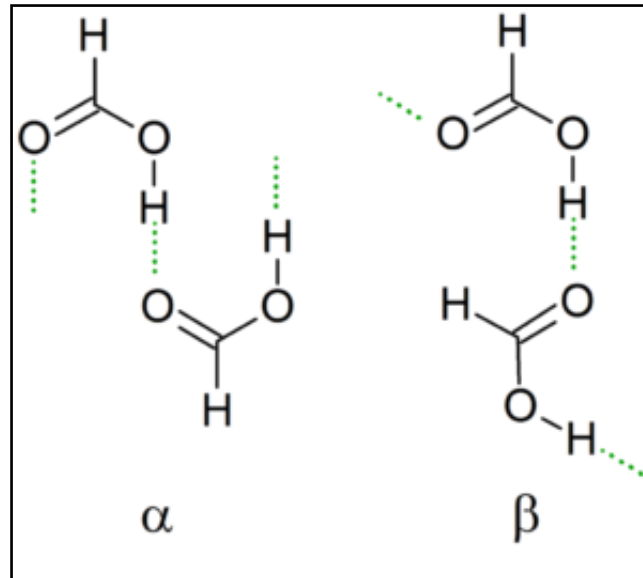


Figura 2. Cadenas α y β de grupos formilos.

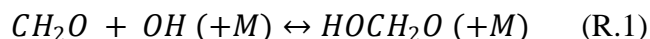
Dicha estructura cristalina depende de las variables físicas que actúan sobre esta, como la presión y la temperatura. Así, las cadenas son convertibles; es decir, en distintas condiciones una cadena “cis” puede transformarse en una cadena “trans”, y viceversa.

Si las presiones aumentan hasta niveles drásticos, las cadenas se comprimen lo suficiente como para considerarse un polímero cristalino de ácido fórmico [15].

1.2 Antecedentes

Las fuentes y reacciones que involucran la formación de los ácidos carboxílicos en atmósferas urbanas, rurales y marinas han sido previamente revisadas en la literatura [10]. Dichos ácidos son emitidos en motores de combustión interna, y, por lo tanto, también pueden ser emitidos en quemadores u otros equipos industriales de combustión. Por ello, se han llevado a cabo estudios tanto experimentales como de modelado cinético acerca de la formación de ácidos carboxílicos durante la combustión de diferentes hidrocarburos como propano, iso-octano y mezclas tolueno/iso-octano en llamas laminares [16].

En lo que respecta a estudios de modelado cinético, las reacciones cinéticas responsables de la formación y oxidación de HCOOH han sido estudiadas con anterioridad por Marinov [17], Fischer y cols. [13] y, más recientemente, por Battin-Leclerc y cols. [18]. Battin-Leclerc y cols. [18] concluyen que el ácido fórmico, durante la oxidación de hidrocarburos, se forma principalmente por la adición de radicales OH a los formaldehídos, seguido por la eliminación de un átomo de hidrógeno (reacciones R.1-R.2).



Este mecanismo es similar a lo que ha sido propuesto con anterioridad para acetaldehídos [19].

La formación de ácido fórmico también puede producirse por la adición de OH a acetileno (C_2H_2). Alzueta y cols. [20] identificaron la secuencia de reacción en cadena $C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H_2OH + O_2 \rightarrow OCHCHO + OH$ como una reacción inicial importante para el C_2H_2 a presión atmosférica y temperaturas por encima de los 700 K. El interés en este camino de oxidación para la química atmosférica ha motivado el trabajo experimental y teórico en la reacción $C_2H_2 + OH + O_2$ a baja temperatura. Hatakeyama y cols. [21] mostraron en experimentos con cámara de smog que la reacción formaba tanto ácido fórmico ($HCOOH + HCO$) como glioxal ($OCHCHO + OH$). La cesión de ácido fórmico en la reacción $C_2H_2OH + O_2$ a temperaturas bajas está en un rango entre el 30 % y el 50 % [21, 22, 23]. Como no es esperable que la ramificación de la reacción sea termodependiente, esta es posiblemente una fuente de ácido fórmico en condiciones de combustión, particularmente con una presión incrementada.

A pesar del interés en el ácido fórmico como el ácido monocarboxílico más simple, un importante intermedio de oxidación de aditivos oxigenados y posible contaminante resultante de una combustión, la bibliografía sobre su oxidación en fase gaseosa a altas temperaturas es escasa. La descomposición térmica del HCOOH ha sido caracterizada en experimentos en reactores por lotes [24, 25] y en reactores de flujo a temperaturas medias [24] y en reactores de onda de choque a temperaturas altas [26, 27, 28, 29]. Sin embargo, la oxidación del ácido fórmico está caracterizada muy pobremente de manera experimental. Bone y Gardner [30] realizaron experimentos en reactor estático con ácido fórmico a temperaturas entre 613 y 743 K pero no obtuvieron resultados cuantitativos. A temperaturas más altas, los datos de oxidación del ácido fórmico gaseoso han sido obtenidos de combustibles mezclados. Gaydon y Wolfhard

[31] lideraron un estudio espectroscópico a baja presión sobre la combustión con oxígeno del ácido fórmico. El espectro de emisión mostró la presencia de CO y OH en la combustión, mientras que los compuestos CH, C₂ y HCO no fueron detectados. Más tarde, Wilde y van Tiggelen [32] midieron la velocidad de combustión laminar para un amplio rango de condiciones de HCOOH/O₂/N₂. Estos datos constituyen a día de hoy los únicos resultados cuantitativos sobre la oxidación del ácido fórmico.

Basándose en los estudios experimentales ya mencionados, Marshall y Glarborg [8] desarrollaron un modelo cinético para la oxidación del HCOOH a altas temperaturas basado en cálculos ab initio para los consumos clave de reacciones de HCOOH, junto con los mejores datos termodinámicos y constantes disponibles en la literatura. En la Figura 3 se muestra una comparación de los resultados obtenidos con dicho modelo y los datos experimentales de Wilde y van Tiggelen [32] en el que se medía la velocidad de la llama con diferentes ratios de combustible-aire en disolución con N₂, como se ha comentado.

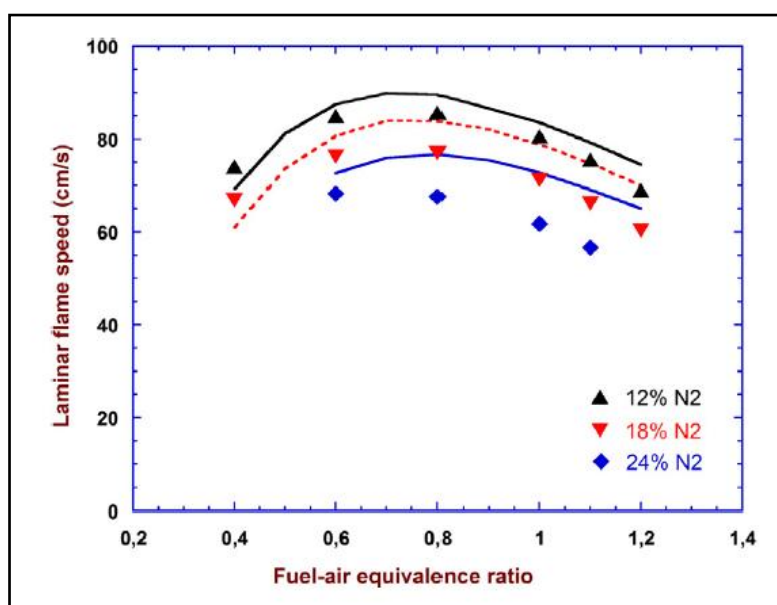


Figura 3. Comparación a temperatura de 433K de datos experimentales (símbolos) sobre la velocidad de la llama de Wilde y van Tiggelen [32] y la predicción del modelo cinético (líneas) de Glarborg y Marshall [8].

La mejor coincidencia entre los resultados experimentales y predichos por el modelo se obtuvo para la mezcla menos diluida (12% N₂), el resto de las velocidades fueron sobreestimadas por su modelo cinético. Esto se atribuyó parcialmente a imprecisiones experimentales e imprecisiones teóricas a la hora de estimar algunas constantes de velocidad en reacciones clave del mecanismo.

Las principales conclusiones que se obtuvieron de ese estudio indican que el HCOOH se consume principalmente en la reacción con OH, dando lugar a OCHO y HOCO, de naturaleza inestable los cuales se disocian rápidamente dando lugar a CO₂+H en el caso del primero y CO+OH ó CO₂+H en el caso del segundo. La fracción de ramificación de la reacción HCOOH+OH, así como el destino de la disociación del HOCO, determina la tasa de oxidación del ácido fórmico.

Como se ha visto, se han realizado relativamente pocos estudios experimentales relacionados con la oxidación del ácido fórmico, muchos de ellos se centran en

condiciones experimentales muy concretas o bien se trata de estudios antiguos, muchos de ellos con resultados imprecisos o incompletos. Es por esto que este estudio se centra en el proceso de oxidación de HCOOH en un reactor de flujo bajo condiciones de laboratorio muy controladas. Se estudiará la influencia de la temperatura, la presencia de NO y la cantidad de oxígeno disponible (desde condiciones reductoras a condiciones oxidantes). Ello permitirá validar el mecanismo cinético-químico que describa la oxidación de ácido fórmico en las diferentes condiciones experimentales analizadas, para, a su vez, extender su aplicabilidad a otras condiciones diferentes a las estudiadas en el presente proyecto.

2 Metodología experimental

El estudio experimental del proceso de oxidación del ácido fórmico se ha realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), en el Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los diferentes experimentos se han llevado a cabo en un sistema experimental que permite el estudio de reacciones en fase gas (fase homogénea) a presión atmosférica. A continuación, se describen las características más relevantes. Una descripción más detallada de la misma, así como del procedimiento experimental, puede encontrarse en los Anexos A y B.

2.1 Descripción del sistema experimental

En la Figura 4 se muestra un esquema de la instalación utilizada en el estudio experimental del proceso de oxidación del ácido fórmico. Esta instalación cuenta con tres partes diferenciadas: el sistema de alimentación, el sistema de reacción, y los equipos de detección y análisis de gases; todo ello conectado con tubos estancos por los que circulan los gases.

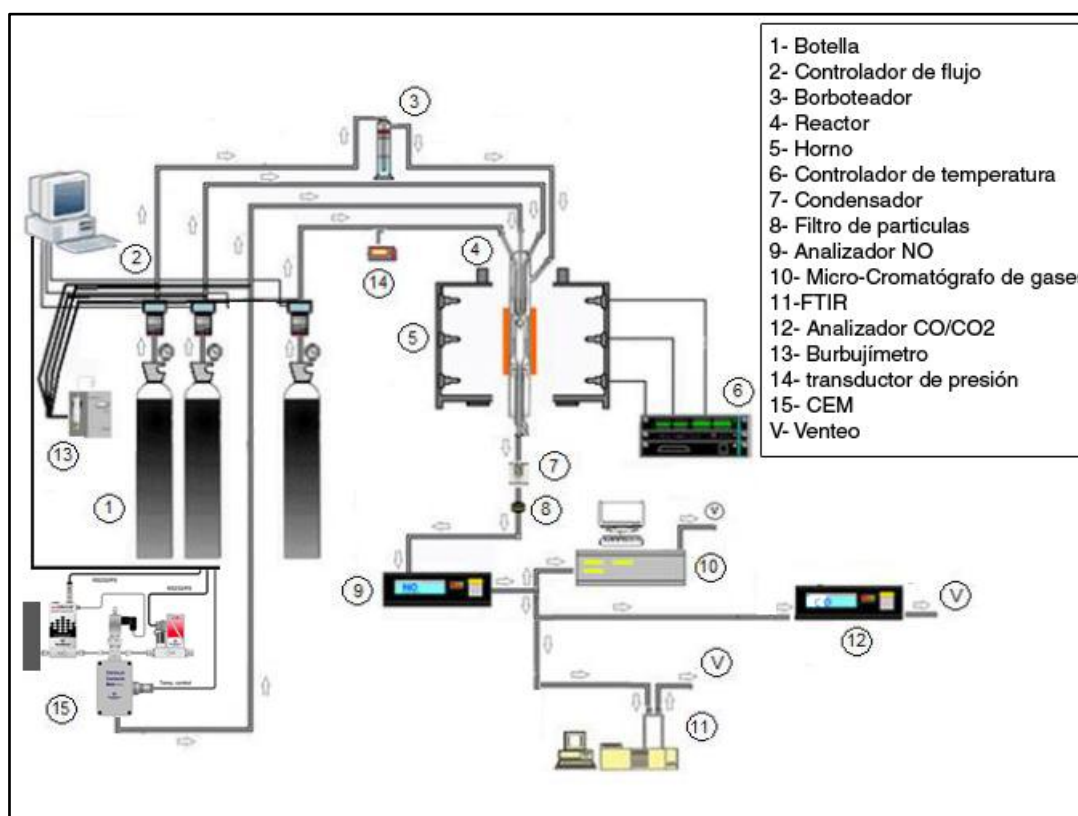


Figura 4. Esquema de la instalación experimental.

El sistema de alimentación incluye: las botellas de gas a presión, los controladores de flujo másico, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro digital), el burboteador y el CEM (Controlled Evaporator Mixer). Debido a las propiedades físicas del ácido fórmico, la presión a la que se encuentra en estado gas con la concentración requerida para llevar a cabo los experimentos es muy baja. Por lo que, en

este estudio, se alimentará el ácido fórmico en estado líquido con ayuda del CEM para vaporizarlo y una corriente de nitrógeno para arrastrarlo hasta la entrada al reactor. La botella de gas de ácido fórmico se utilizará para llevar a cabo la calibración de los diferentes equipos de medida.

Los caudales de los diferentes reactantes son controlados mediante controladores de flujo másico y medidos utilizando un burbujímetro digital. Después de los controladores de flujo, los gases son conducidos a un panel de válvulas que permite dirigirlos hacia el reactor, a los equipos de medida o bien al exterior.

El sistema de reacción: este sistema incluye los equipos necesarios para que se lleve a cabo la reacción bajo unas condiciones determinadas. Consta de un reactor de flujo de cuarzo, que está diseñado para operar en condiciones de flujo pistón y que dispone de cuatro entradas o inyectores independientes, y de un horno de tubo vertical abierto, que posee tres zonas calefactoras independientes con resistencias controladas a través de una unidad de control. En la Figura 5 se muestra un esquema del reactor de cuarzo utilizado.

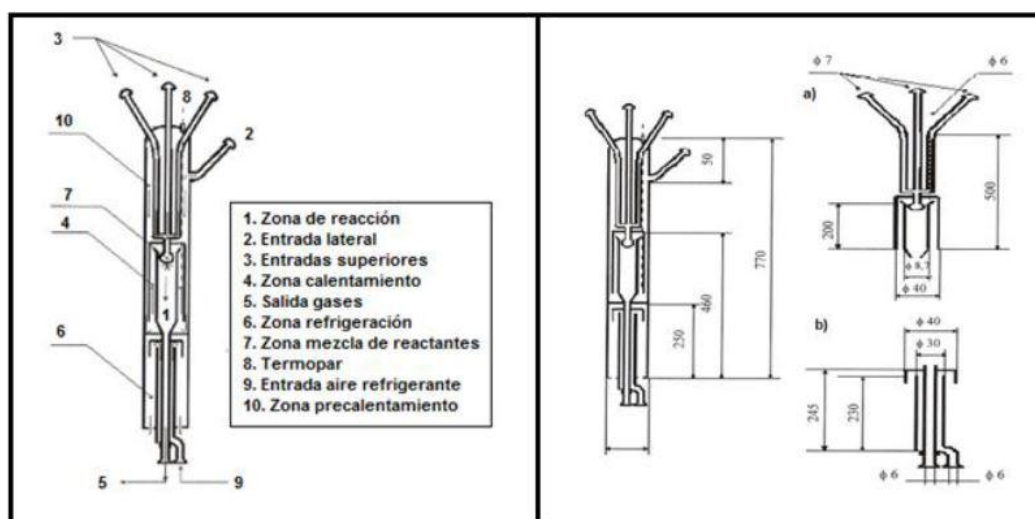


Figura 5. Esquema y medidas (en mm) de reactor de cuarzo empleado.

Los equipos de detección y análisis de gases: los gases que salen del reactor deben ser acondicionados antes de que lleguen a los equipos de medida, para ello se hacen pasar por un condensador y un filtro de partículas para evitar dañar los equipos. Posteriormente, el caudal de gas se bifurca para ser analizado por un Microcromatógrafo de gases, un medidor continuo de CO/CO₂ con sensor infrarrojo (IR), un medidor continuo de NO (en los experimentos que lo requieran), y un espectrómetro FTIR.

La instalación, así como los equipos y procedimientos empleados, se encuentran descritos más detalladamente en los Anexos A y B.

2.2 Descripción de los experimentos

El objetivo de este trabajo consiste en obtener más información acerca del proceso de oxidación del ácido fórmico mediante la comparación y análisis de los resultados experimentales obtenidos con los predichos por el modelo cinético-químico disponible.

Para ello, en primer lugar se han planteado ocho experimentos, cuatro de ellos únicamente con ácido fórmico y oxígeno y otros cuatro en las mismas condiciones experimentales que los anteriores, pero añadiendo monóxido de nitrógeno (NO) para ver qué efecto produce en el proceso de oxidación del ácido fórmico (HCOOH), puesto que el NO es un compuesto habitual en la combustión del diésel, por lo tanto, es de gran importancia para este estudio ver cómo interacciona con este ácido.

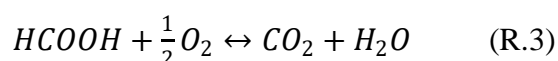
En la Tabla 2 se detallan las condiciones iniciales de los diferentes llevados a cabo.

Tabla 2. Condiciones de los experimentos realizados.

Experimento	λ teórica	λ real	[HCOOH] ppm	[O₂] ppm	[H₂O] ppm	[NO] ppm
1	0,2	0,42	1404	298	8416	-
2	0,7	0,83	1267	527	8033	-
3	1	0,95	1420	678	7844	-
4	20	15,02	1317	9895	7773	-
5	0,2	0,55	1443	400	9000	960
6	0,7	0,76	1426	539	7890	930
7	1	1,00	1442	721	8240	970
8	20	13,63	1419	9675	8156	1000

Los experimentos se llevan a cabo en temperaturas comprendidas entre los 400 y 1100°C, para cuatro condiciones estequiométricas diferentes ($\lambda=0,2$, $\lambda=0,7$, $\lambda=1$ y $\lambda=20$). El exceso de oxígeno (λ) es el cociente entre el oxígeno real y el estequiométrico, por lo tanto, si $\lambda>1$ la atmósfera del experimento es oxidante y si $\lambda<1$, reductora.

El oxígeno estequiométrico se calcula utilizando la reacción de la combustión completa del HCOOH (R.3), cuyo resultado es dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).



A continuación, se describen las condiciones experimentales:

En todos los experimentos se pretende introducir 1000 ppm de HCOOH, por lo tanto, para los dos experimentos de $\lambda=1$ tiene que haber 500 ppm teóricas de O₂, para los de $\lambda=0,2$, 100 ppm de O₂, para los de $\lambda=0,7$, 350 ppm de O₂ y para los de $\lambda=20$,

10000 ppm de O₂. Mientras que para los experimentos en presencia de NO se introducirán aproximadamente 1000 ppm de NO.

Además, para todos los experimentos se inyectarán 6000 ppm de vapor de agua por medio de una corriente de N₂ que es saturada al pasar a través de un borboteador que contiene agua líquida, con el fin de evitar el efecto *quenching* dentro del reactor, es decir, evitar la recombinación de radicales en las paredes del reactor, ya que el agua a altas temperaturas es una fuente de radicales OH y H, aportando al sistema una reserva de los mismos.

En cada experimento, el balance se completa con nitrógeno (N₂) hasta obtener un caudal de entrada total al reactor de 1000 mLN/min.

En el Anexo A están explicados en detalle los cálculos necesarios para los caudales de entrada al reactor. Cabe recalcar que por características de la instalación al calibrar e introducir los caudales usando los cálculos teóricos no se ha conseguido las 1000 ppm de HCOOH inicialmente previstas, sino que esta cifra varía entre 1300 y 1450 ppm, así como tampoco se han conseguido exactamente las ppm teóricas de O₂, por lo que el valor de λ ha sido recalculado teniendo en cuenta las concentraciones alimentadas realmente. Los valores de λ reales se incluyen en la Tabla 2. Para las posteriores simulaciones se utilizarán los valores iniciales realmente alimentados.

Por último, el tiempo de residencia (t_r) de la mezcla gaseosa en el reactor viene dado por la expresión de la ecuación Ec.1.

$$t_r (s) = \frac{V_{SR}}{Q_T(P_{SR}, T_{SR})} = \frac{195}{T_{SR}} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

V_{SR} → Volumen del sistema de reacción = 11,89 cm³

P_{SR} → Presión en el sistema de reacción = 1013,25 mbar

T_{SR} → Temperatura en el sistema de reacción (K).

Q_T → Caudal total de gases reactantes (mL/min).

Los tiempos de residencia a las diferentes temperaturas experimentales, teniendo en cuenta que al reactor se introducen 1000 mLN/min, se dan en la Tabla 3.

Tabla 3. Tiempos de residencia en el reactor.

T^a(°C)	t_r(s)	T^a(°C)	t_r(s)
400	0,29	750	0,19
450	0,27	775	0,19
500	0,25	800	0,18
525	0,24	825	0,18
550	0,24	850	0,17
575	0,23	875	0,17
600	0,22	900	0,17
625	0,22	925	0,16
650	0,21	950	0,16
675	0,21	1000	0,15
700	0,20	1050	0,15
725	0,19	1100	0,14

Se observa que conforme aumenta la temperatura el tiempo de residencia es menor, llegando a haber una diferencia de 0,15 segundos entre la temperatura más baja y la más alta.

3 Análisis de resultados experimentales

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados (Tabla 2). En primer lugar, se compararán las medidas de concentración de los productos de oxidación CO y CO₂ realizadas con diferentes equipos de medida. Posteriormente, se mostrará y analizará la evolución con la temperatura de reacción del consumo de los reactivos (HCOOH y O₂) y la formación de los principales productos de oxidación (CO, CO₂ y H₂) para las diferentes λ estudiadas, todo ello en ausencia de NO. Finalmente se evaluará el efecto de la presencia de NO en el medio reaccionante. Los resultados numéricos se encuentran detallados en diversas tablas en el Anexo C.

3.1 Comparación de medidas realizadas con distintos equipos de medida

Durante la realización de los experimentos hay especies que han sido medidas con más de un equipo lo que permite verificar la validez de los resultados. Este ha sido el caso del dióxido de carbono (CO₂) y el monóxido de carbono (CO), cuyas concentraciones a la salida del sistema reactor se han cuantificado con el espectrómetro FTIR, el medidor en continuo de CO y CO₂ y el micro-cromatógrafo de gases, siendo este último el elegido para las medidas finales del experimento al ser el menos fluctuante en el valor y el equipo más recientemente calibrado para la medición de estos gases.

Como preámbulo al análisis experimental se incluyen las medidas de CO y CO₂ realizadas por estos equipos utilizando como ejemplo las mediciones del Experimento 4, aunque la tendencia es similar en todos.

Las Figuras 6 y 7 muestran respectivamente las medidas de CO y CO₂ realizadas con ayuda del micro-cromatógrafo de gases, el espectrómetro FTIR y el medidor continuo de CO y CO₂.

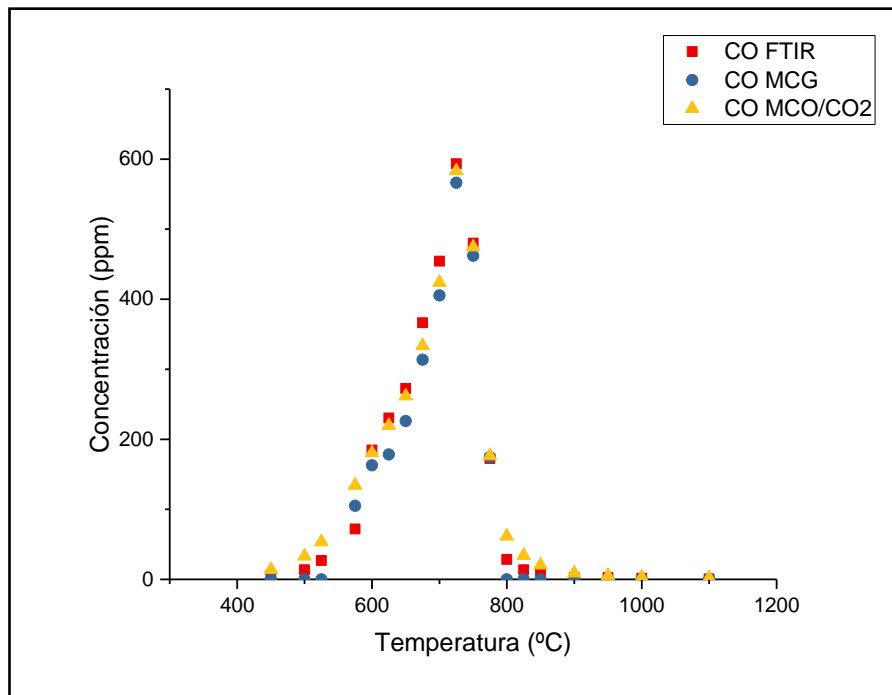


Figura 6. Comparación de medidas de CO realizadas con FTIR, MCG y Medidor de CO/CO₂.

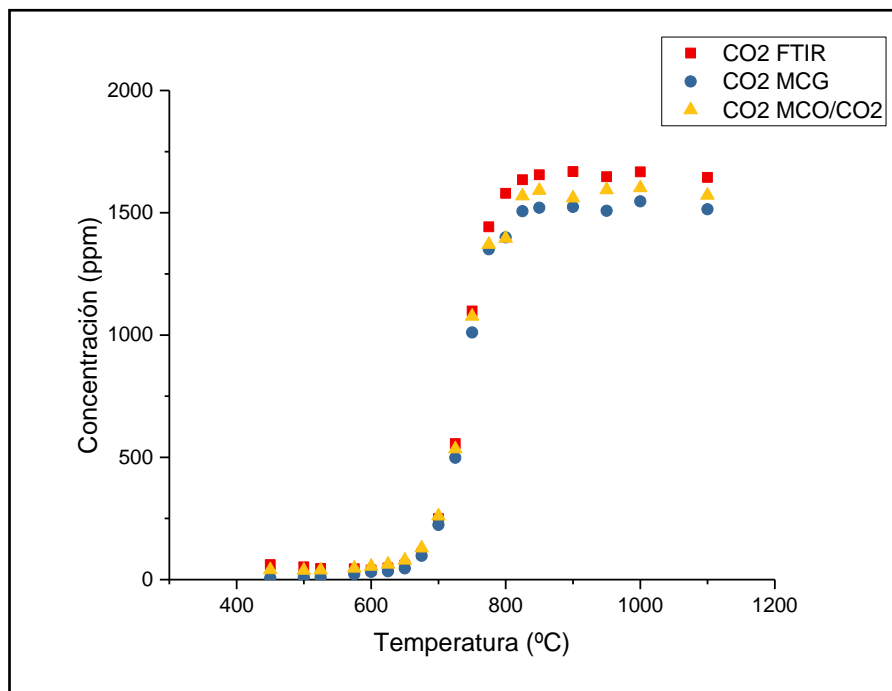


Figura 7. Comparación de medidas de CO₂ realizadas con FTIR, MCG y Medidor de CO/CO₂.

Como se ve en las Figuras 6 y 7, las tendencias en los valores de concentración medidos son casi idénticas para los tres equipos. Las mayores discrepancias se encuentran para las mayores concentraciones. Aunque solo se tengan en cuenta numéricamente los datos de concentración de CO/CO₂ obtenidos con el microcromatógrafo de gases para la discusión de resultados en el presente trabajo, el tener las medidas de todos los equipos afianza la validez de los resultados y aporta información extra al estudio experimental.

3.2 Experimentos en ausencia de NO

3.2.1 Experimento 1 ($\lambda_{\text{real}} = 0,42$)

Como ya se ha visto en la Tabla 2, aunque la λ teórica debería ser 0,2 al calibrar los caudales y recalculer el valor de λ ha resultado una $\lambda=0,42$. A pesar de no ser exactamente el valor buscado, continúa tratándose de una atmosfera reductora que es lo que se pretendía analizar. Los resultados del experimento se muestran en la Figura 8.

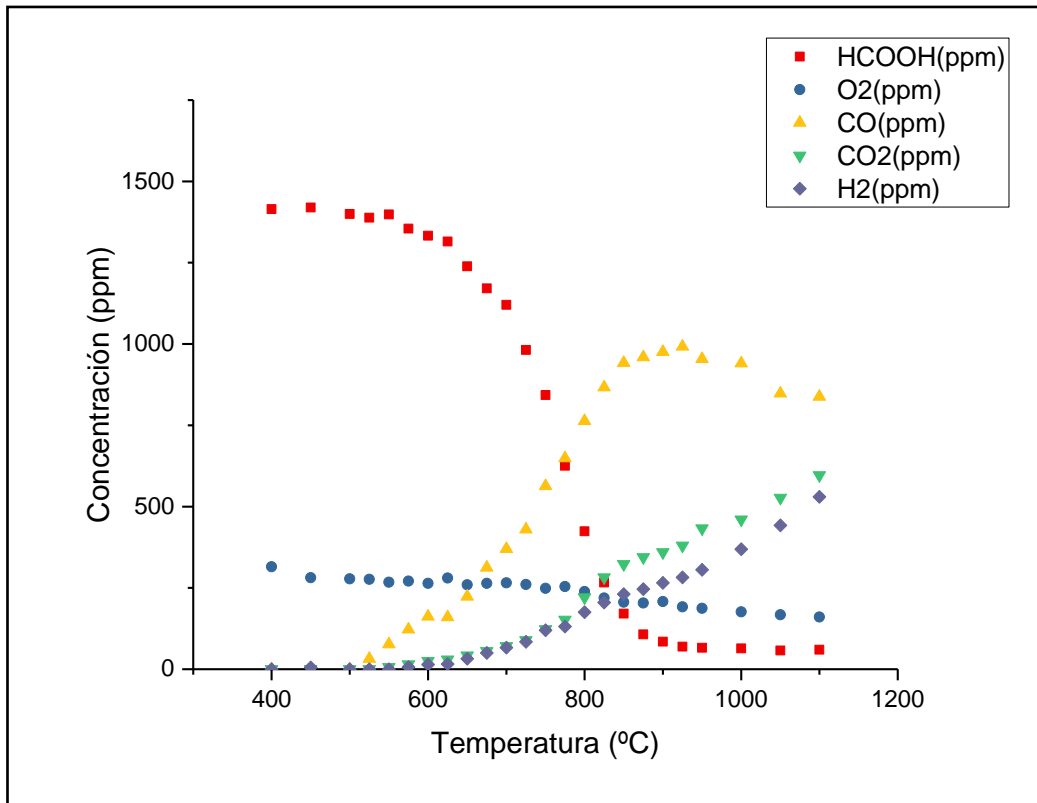


Figura 8. Representación gráfica del Experimento 1.

Se puede considerar que la reacción comienza cuando se forma una cantidad considerable de CO y CO₂, se estima que ocurre entre 575 y 600 °C. Al estar en condiciones altamente reductoras prolifera la formación de CO por encima de la de CO₂, incluso a la temperatura máxima del experimento la cantidad de CO es mayor.

Por otra parte, el oxígeno se consume lentamente, de esto se puede deducir que el ácido fórmico se descompone en CO y que el oxígeno mayormente reacciona con este último formando CO₂ según aumenta la temperatura. La formación de H₂ por otro lado sigue una tendencia pareja a la del CO₂ y parece no cesar con el aumento de la temperatura.

La oxidación de HCOOH parece detenerse en torno a 875 °C. Cabe destacar que no se consume totalmente si no que quedan en torno a 60 ppm al final del barrido de temperaturas, aunque este valor en comparación con el inicial es bastante pequeño, por lo que se considera que el ácido fórmico se ha consumido completamente y este valor es un valor residual debido al propio sistema experimental.

El balance de carbono cierra bastante bien, con un error máximo de en torno al 10%, coincidiendo con las temperaturas en las que el HCOOH está en plena conversión, puesto que en las temperaturas iniciales y finales el valor del error es menor.

3.2.2 Experimento 2 ($\lambda_{real} = 0,83$)

En el Experimento 2 también se tienen condiciones reductoras, aunque más cercanas a las estequiométricas que anteriormente, Figura 9.

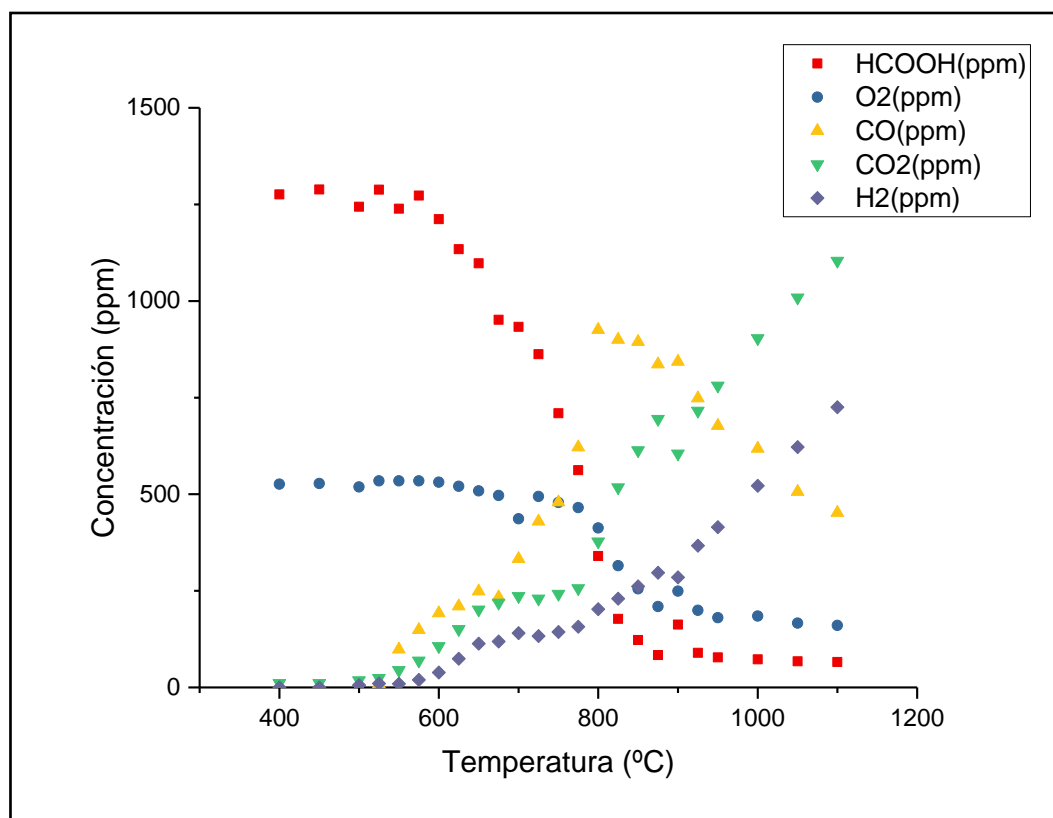


Figura 9. Representación gráfica del Experimento 2.

La conversión del HCOOH comienza a ser considerable en 600 °C, a partir de esa temperatura el oxígeno comienza a consumirse también, a la vez que comienza la formación de CO, CO₂ y H₂. Con la conversión casi finalizada, en torno a 800 °C, se aprecia una mayor formación de CO que de CO₂, lógico por otra parte al encontrarse en condiciones reductoras, aunque esta diferencia es menos acentuada que con $\lambda=0,42$ del Experimento 1. A las mayores temperaturas, la concentración de HCOOH se estabiliza en torno a 70 ppm, como ocurría en el caso anterior. Por otra parte, la concentración de CO disminuye mientras que la concentración de CO₂ continúa en aumento, el CO se oxida a CO₂. La formación de hidrógeno se mantiene constante durante la conversión del ácido fórmico y se dispara a partir 775°C.

El balance de carbono cierra bien a bajas temperaturas, sin embargo, conforme ésta sube, el error en el cierre del balance también aumenta, llegando hasta un máximo del 24% de desviación en las últimas temperaturas.

3.2.3 Experimento 3 ($\lambda_{\text{real}} = 0,95$)

En el Experimento 3 se ha conseguido obtener una λ inicial de 0,95, muy cercana a las condiciones estequiométricas que se buscaban, Figura 10.

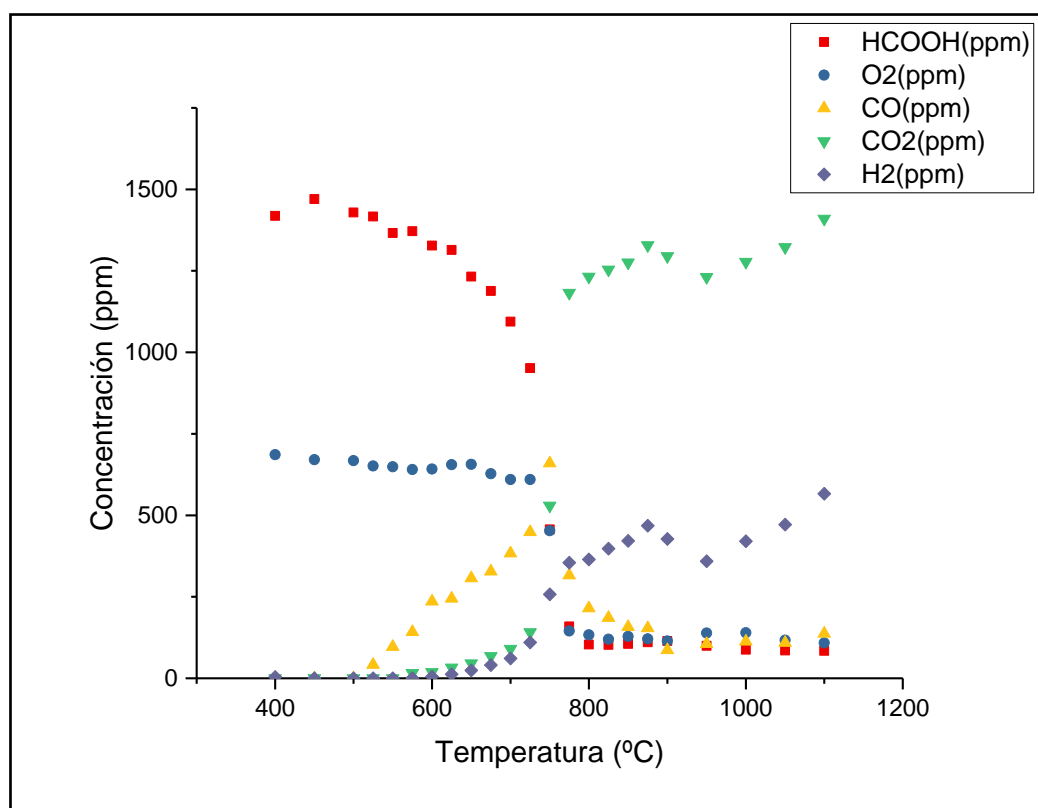


Figura 10. Representación gráfica del Experimento 3.

La temperatura de inicio de la conversión puede atisbarse entre 575 y 600 °C, a partir de la cual la concentración de HCOOH disminuye paulatinamente hasta 725 °C donde la conversión se vuelve más severa y rápidamente comienza a bajar hasta la concentración final de en torno a 85 ppm. Coincidiendo con esta temperatura la concentración de oxígeno también sufre una fuerte disminución. El final de la oxidación del ácido fórmico se da a 800 °C aproximadamente.

La formación de CO prevalece sobre la de CO₂ hasta la ya mencionada temperatura de 725 °C donde la concentración de CO llega a su punto máximo y a partir de ese punto decrece rápidamente mientras que la concentración de CO₂ se dispara. La formación de hidrógeno aumenta cuando comienza la conversión y continúa aumentando conforme aumenta la temperatura.

La desviación del balance de carbono se acentúa en las temperaturas correspondientes a la conversión del HCOOH llegando a valores en torno al 14% de error. En las últimas temperaturas esta desviación disminuye hasta un 6% aproximadamente.

3.2.4 Experimento 4 ($\lambda_{\text{real}} = 15,02$)

En el Experimento 4 se dan unas condiciones muy oxidantes, con un valor de λ de 15,02. En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos, excepto para el oxígeno, cuya concentración se representa en la Figura 12 para una mayor claridad debido a la diferencia de escala.

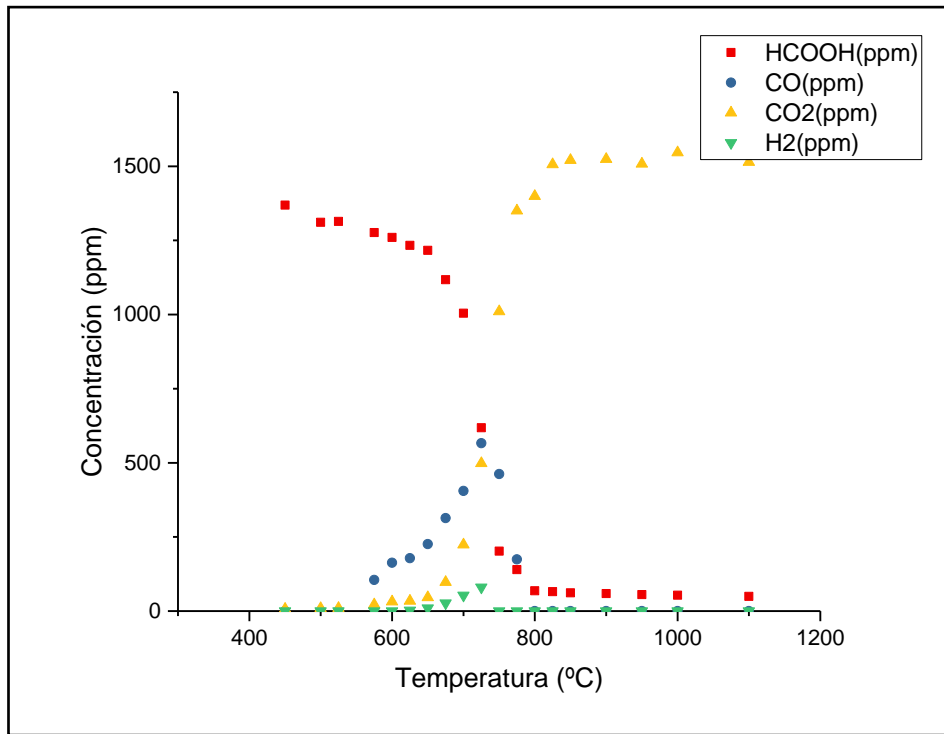


Figura 11. Representación gráfica del Experimento 4 (Excepto oxígeno).

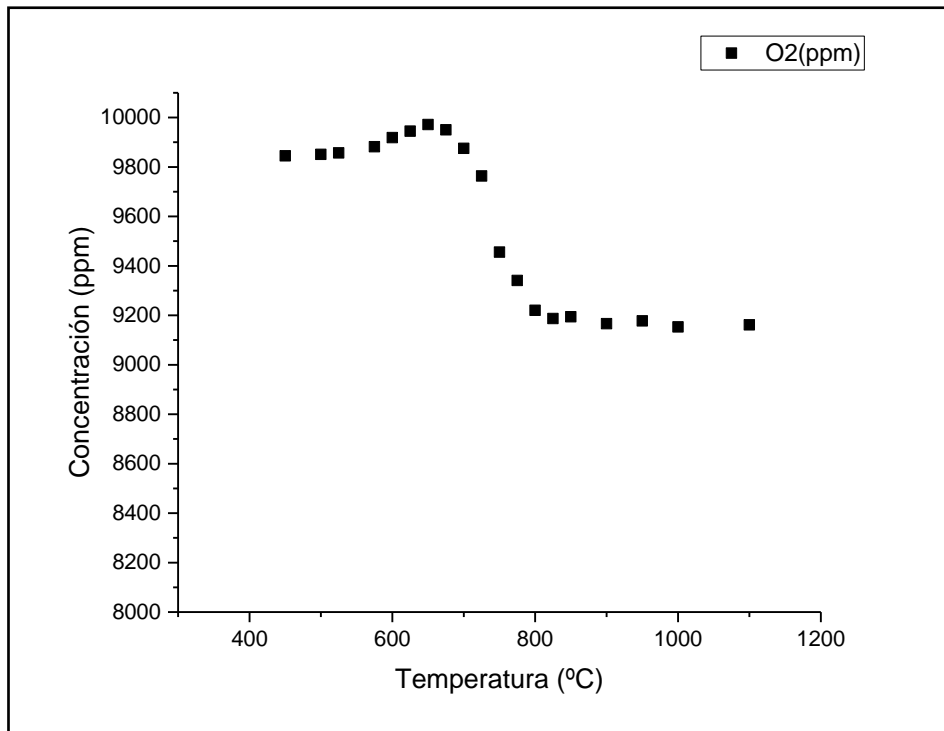


Figura 12. Representación gráfica del oxígeno del Experimento 4.

La temperatura de inicio de reacción se da entre 550 y 575 °C. En torno a 700 °C la conversión del ácido fórmico se acelera. Coincidiendo con este punto, la concentración de CO llega a su máximo, a partir del cual desciende rápidamente y a su vez se acelera la formación de CO₂. La conversión del HCOOH termina entre 775 y 800 °C.

Por otra parte, la concentración de oxígeno, representada en la Figura 12 comienza a disminuir a unos 650 °C, y se estabiliza a 800 °C, cuando ya no queda presencia de CO y el ácido fórmico solo da como producto CO₂.

Se aprecia que en condiciones oxidantes la formación de hidrógeno es mucho menor que en los experimentos anteriores, limitando su escasa presencia a un máximo de 80 ppm a la temperatura de 725 °C.

La desviación en el balance de carbono comienza a aumentar coincidiendo con la aceleración de la conversión del HCOOH y continúa aumentando conforme se avanza en las temperaturas llegando a un error máximo de casi el 26% a 725 °C y disminuyendo con la conversión finalizada al 21%. Ello puede ser debido a la formación de posibles productos diferentes de los detectados y cuantificados en este trabajo, o en cantidades inferiores a las que se pueden cuantificar con los equipos de medición de los que se disponen. Aunque dichos equipos permiten detectar otros productos que podrían ser esperables durante la oxidación del ácido fórmico como, por ejemplo, formaldehído (CH₂O), el cual no ha sido detectado.

3.2.5 Comparación de los distintos valores de λ en experimentos en ausencia de NO

En la Figura 13 se ha representado la evolución con la temperatura de la conversión del ácido fórmico en los cuatro primeros experimentos, lo que permite analizar la influencia del valor de λ , es decir, de la concentración de oxígeno inicial. Puesto que la concentración inicial no es exactamente igual en cada uno de los casos y para facilitar la comparación, se ha representado el consumo del ácido en el eje de ordenadas en tanto por ciento, siendo el 100% la concentración inicial de HCOOH al comienzo de cada experimento.

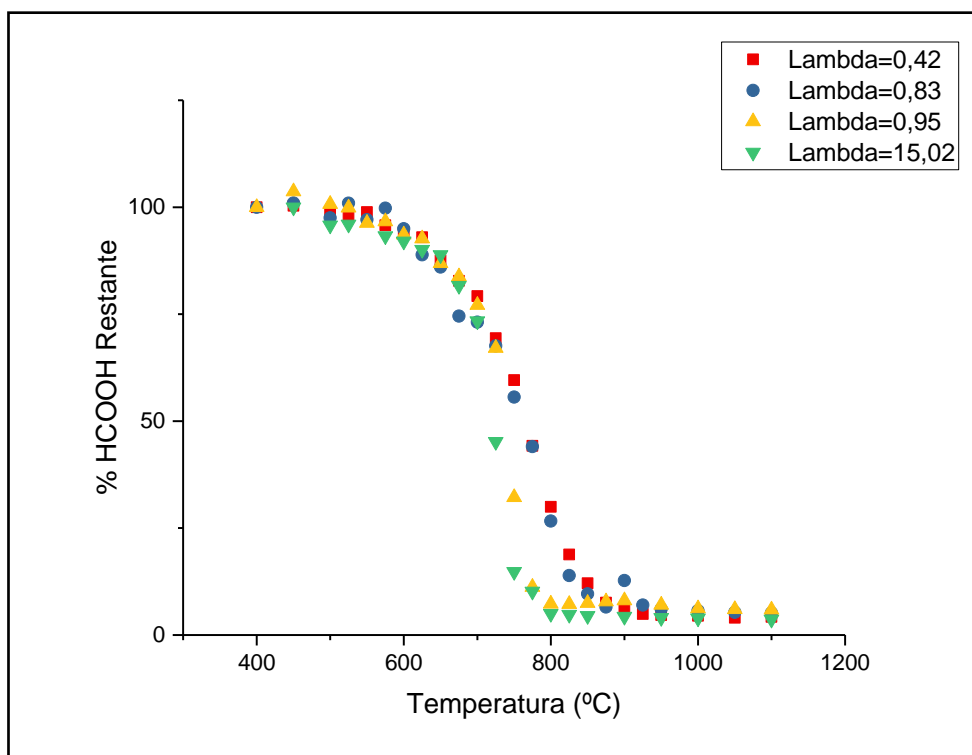


Figura 13. Comparación gráfica del consumo del HCOOH en ausencia de NO para los diferentes valores de λ analizados.

La temperatura de inicio de la reacción es de alrededor de 575 °C en todos los experimentos en ausencia de NO. Por lo tanto, se puede afirmar que la temperatura de inicio de reacción no parece tener una dependencia clara con el valor de λ .

Por otro lado se observa que cuando más oxidantes son las condiciones, cuanto mayor es la disponibilidad de oxígeno en el medio, más “abrupta” es la curva de la reacción, es decir, el ácido fórmico termina su conversión a una menor temperatura. Aunque esta diferencia no es tan acusada entre condiciones estequiométricas a oxidantes.

3.3 Experimentos en presencia de NO

Los experimentos 5-8 (Tabla 2) replican las diferentes estequiometrias, pero incluyendo 1000 ppm de NO. Estos resultados serán comparados con los resultados obtenidos en los experimentos 1-4, con el fin de comprobar si ejerce algún tipo de efecto la introducción de NO, y, en caso de producirse, analizar dicho efecto.

3.3.1 Experimento 5 ($\lambda_{\text{real}} = 0,55$)

Este experimento intenta replicar las condiciones experimentales del Experimento 1, sin embargo, el valor de λ resultante no es exactamente igual, sino que es de 0,55, lo que implica condiciones algo más oxidantes, pero relativamente similares, Figura 14.

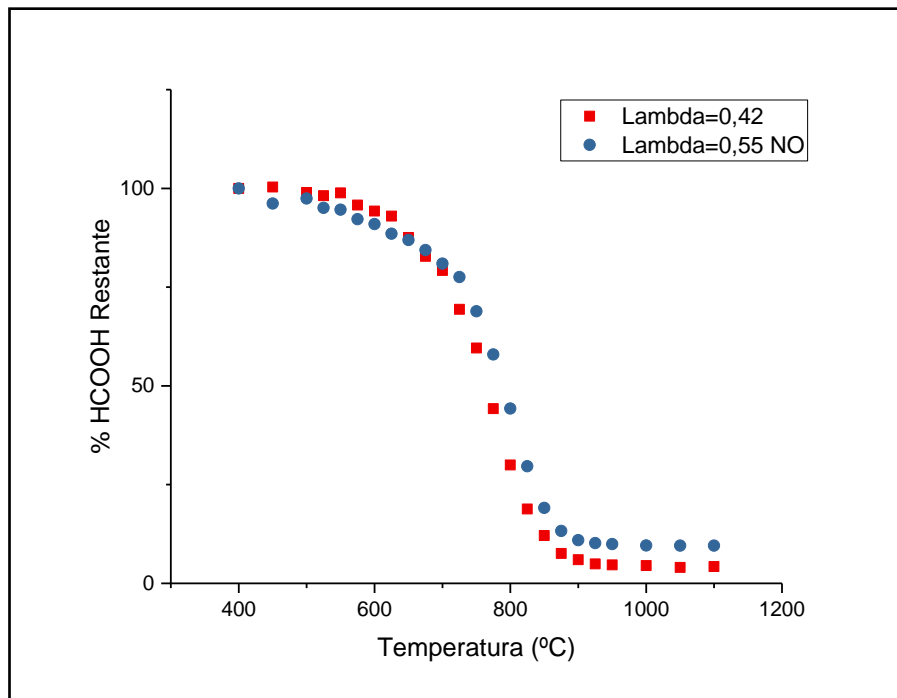


Figura 14. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 5 y 1.

En la Figura 14 se muestra la comparación de la conversión del HCOOH en ambos experimentos. Se puede observar un ligero retraso en la conclusión de la conversión del ácido fórmico, de unos 25 °C, si bien es cierto que esta diferencia no es elevada hay que tenerla presente.

En la Figura 15 se ha representado la evolución con la temperatura de la formación de CO y CO₂ en ambos experimentos. Se puede ver que se llega a formar menos CO y por tanto más CO₂, pero esta ligera diferencia es más posiblemente debida a las diferencias en el valor de λ que a la presencia de NO ya que ambas tendencias son muy similares o a desviaciones en la medida y cuantificación.

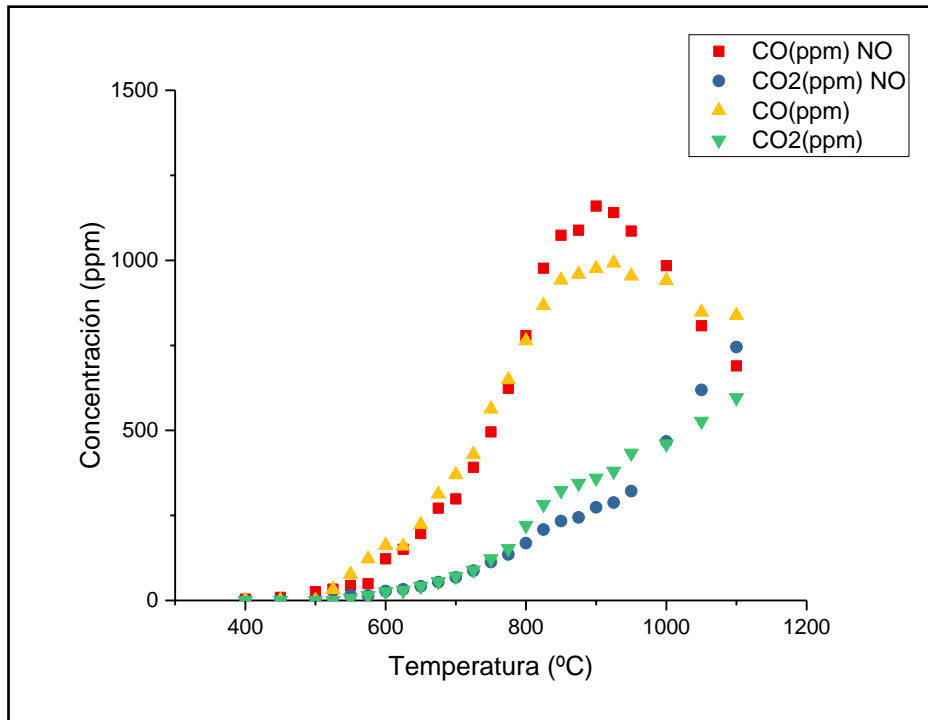


Figura 15. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO₂ entre Experimentos 5 y 1.

Durante la realización del Experimento 5 la concentración de NO (Figura 16) no se ha visto alterada, por lo que a simple vista no interactúa para formar otros compuestos. Sin embargo, es posible que su presencia, como ya se ha visto, tenga un ligero efecto atenuante en la conversión del ácido fórmico bajo las condiciones ya descritas, desplazando la conversión del ácido fórmico hacia temperaturas mayores.

El medidor en continuo de NO indica una ligera subida de la concentración, pero es debida a la saturación del equipo a lo largo del experimento pues el FTIR confirma que los niveles son constantes.

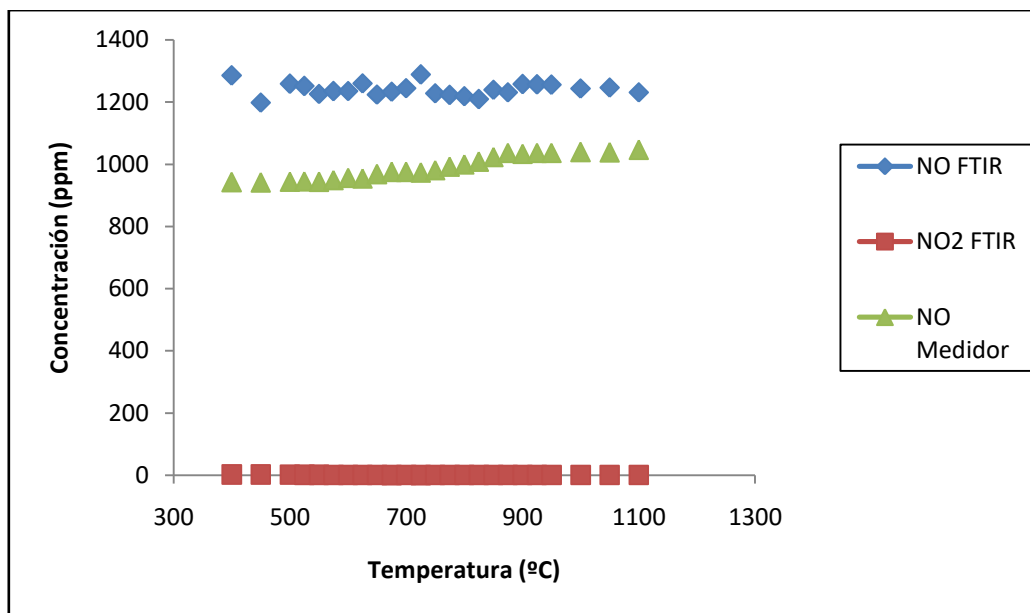


Figura 16. Evolución de los niveles de NO en Experimento 5.

3.3.2 Experimento 6 ($\lambda_{\text{real}} = 0,76$)

Tras la calibración inicial de este experimento las condiciones resultantes han sido algo más reductoras que el Experimento 2, con el que se pretende comparar, con un valor de λ de 0,76 frente al 0,83 anterior, Figura 17.

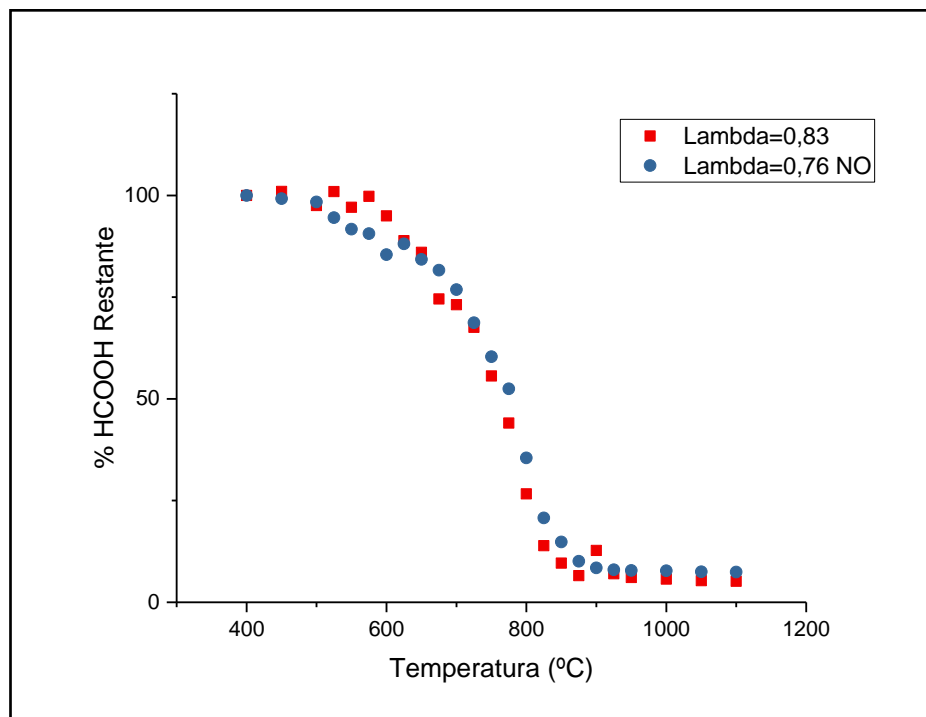


Figura 17. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 6 y 2.

Como muestra la Figura 17, es apreciable, al igual que en experimento anterior, un ligero retraso en la conversión del HCOOH en presencia de NO hacia mayores temperaturas; dicho retraso no parece mayor de 25 °C aproximadamente.

En la Figura 18 se muestra la formación de CO y CO₂ en ambos experimentos mencionados. Se ve una diferencia clara en la tendencia del Experimento 2 en las temperaturas iniciales, pero después de 800 °C ambas tendencias se vuelven similares. A primera vista parece que la presencia del NO inhibe, en cierta medida, la formación de CO₂ entre 600 y 800 °C.

Al igual que en el experimento anterior la concentración de NO se mantiene constante en torno a 1000ppm, por eso no se cree necesario mostrar otra gráfica muy similar a la Figura 16.

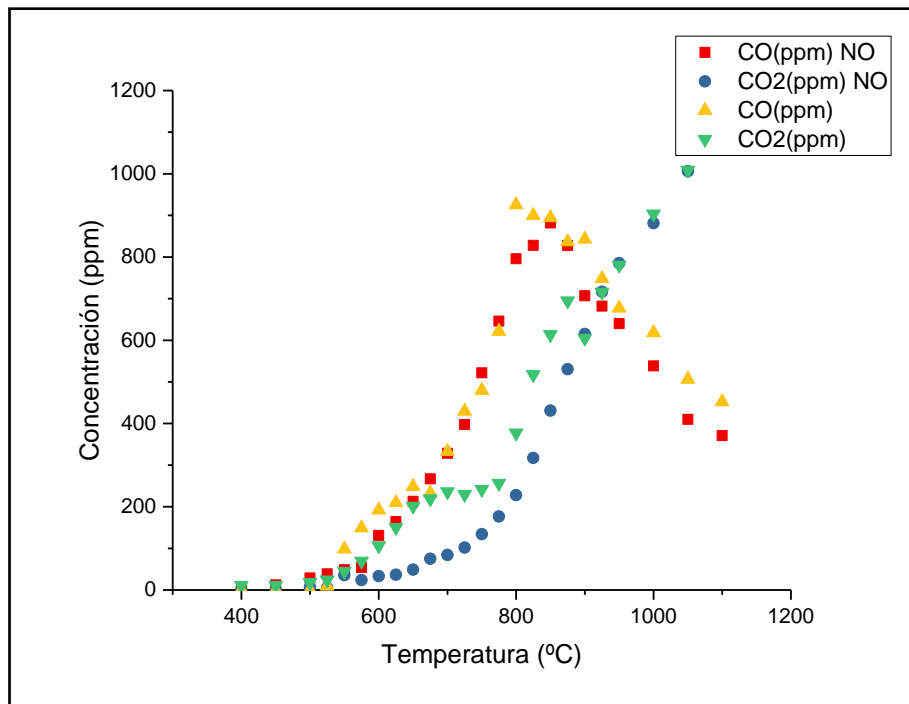


Figura 18. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO₂ entre Experimentos 6 y 2.

3.3.3 Experimento 7 ($\lambda_{\text{real}} = 1$)

En este experimento se consiguen las condiciones estequiométricas deseadas, además son muy similares a las del Experimento 3, con el que se comparan resultados (Figura 19).

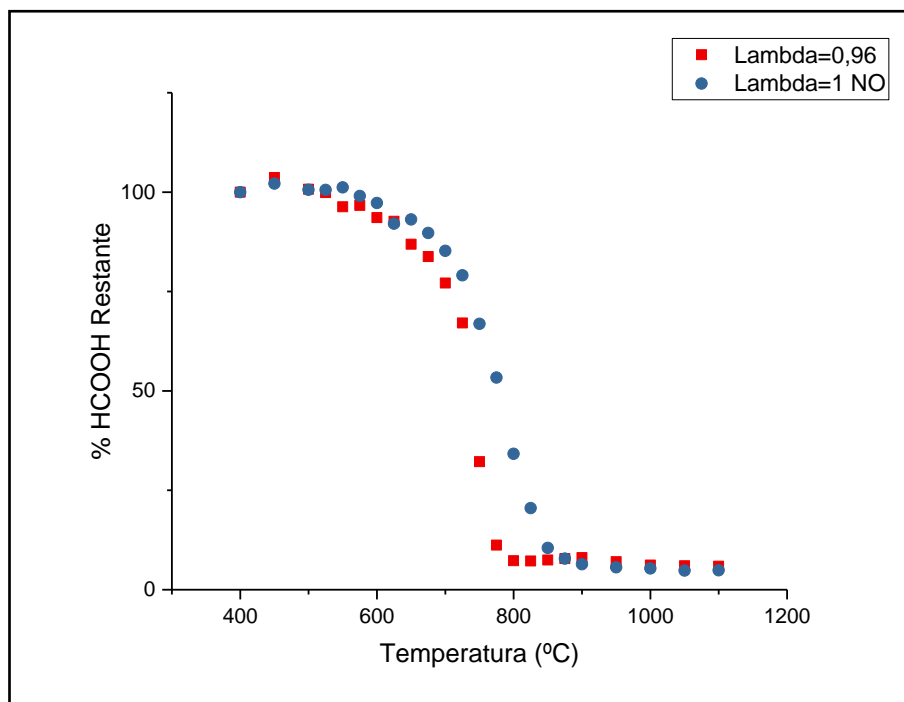


Figura 19. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 7 y 3.

Comparando los experimentos 3 y 7 se nota un claro retraso de la conversión del HCOOH en presencia de NO para $\lambda=1$, en este caso mayor y más evidente que en los dos experimentos anteriores, de entre 25 y 50 °C de diferencia. Se puede afirmar que bajo estas condiciones el NO actúa como inhibidor de la oxidación de ácido fórmico.

El efecto inhibitor del NO visto anteriormente se refleja también en la Figura 20, retasando la formación de CO₂ y la disminución de los niveles de CO en el experimento en presencia de NO.

En este caso la concentración de NO también se mantiene constante a lo largo del barrido de temperaturas.

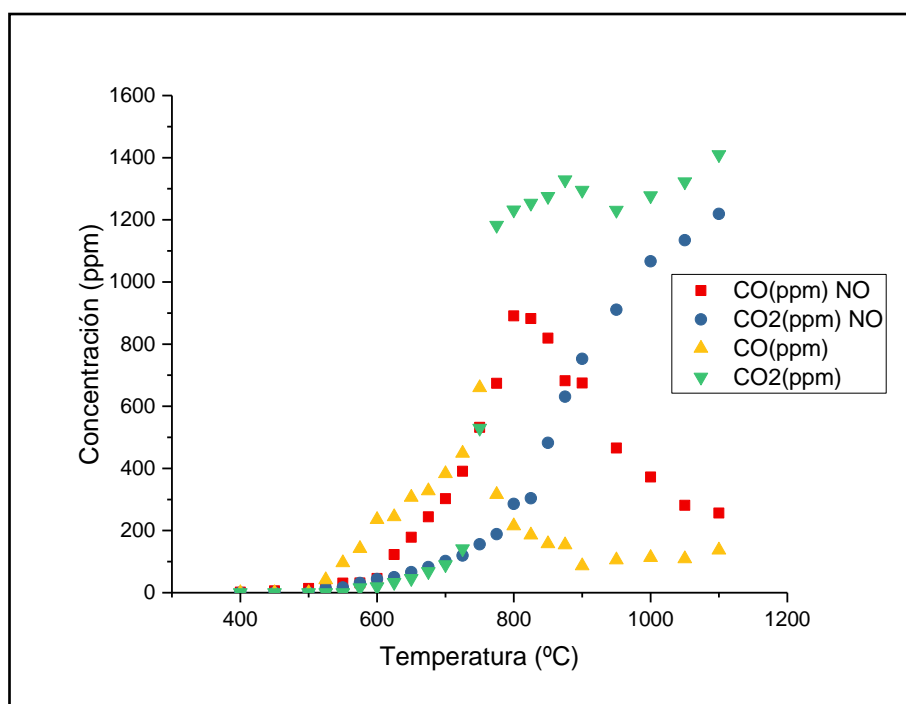


Figura 20. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO₂ entre Experimentos 7 y 3.

3.3.4 Experimento 8 ($\lambda_{\text{real}} = 13,63$)

En el Experimento 8 se ha conseguido un valor de λ de 13,63, ligeramente inferior al del Experimento 4, con un valor de 15,02. Ambas condiciones, aunque no iguales, corresponden a condiciones muy oxidantes y su comparación puede dar interesantes conclusiones, Figura 21.

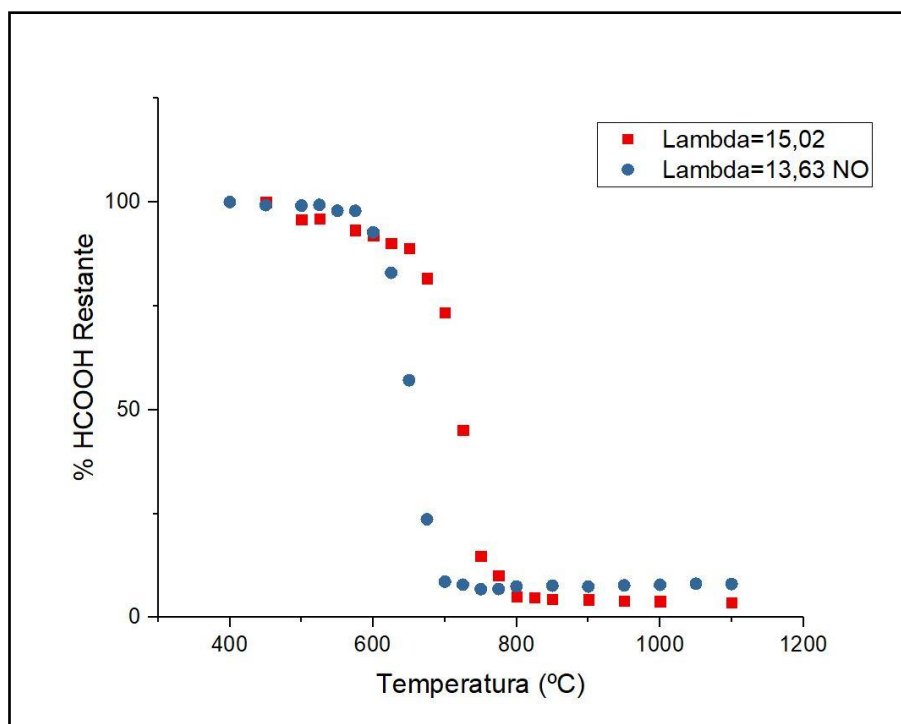


Figura 21. Comparación gráfica de la evolución de HCOOH entre Experimentos 8 y 4.

En este caso se aprecia un efecto un tanto sorprendente. Tras el aumento del retraso hacia mayores temperaturas observado en la comparación anterior ($\lambda=1$), parece ser que en condiciones muy oxidantes el efecto es el contrario, es decir, para estas condiciones el NO favorece la conversión del ácido fórmico, adelantando la conversión de este unos 50 °C aproximadamente.

En la Figura 22 se aprecia este mismo adelanto en la formación de CO_2 y el punto en el comienza la disminución de concentración de CO.

Durante este experimento, al igual que en todos los anteriores, los niveles de concentración de NO se han mantenido constantes en torno a las 1000ppm alimentadas inicialmente.

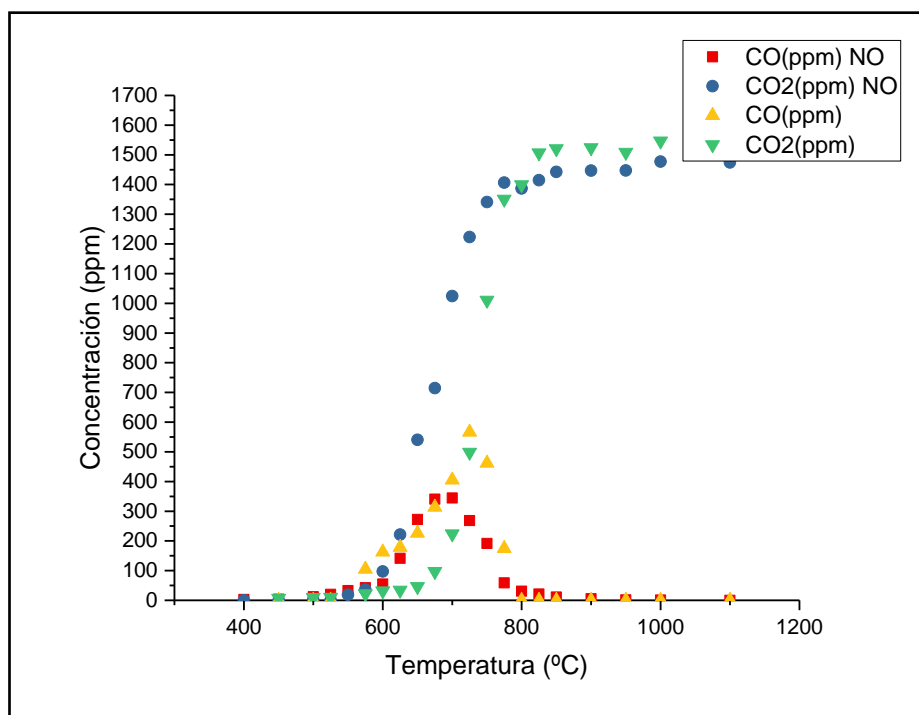


Figura 22. Comparación gráfica de la evolución de CO y CO₂ entre Experimentos 8 y 4.

Tras revisar y analizar todos los resultados obtenidos experimentalmente parece que la presencia de NO en la oxidación del HCOOH no tiene una influencia sobre la temperatura de inicio de la reacción. Sin embargo, parece tener un efecto ligeramente inhibitor en condiciones reductoras y estequiométricas y un efecto acelerador de la conversión del ácido fórmico en condiciones oxidantes.

4 Modelado cinético

Los ficheros que componen el modelado cinético han sido proporcionados por el personal del Área de Tecnologías del Medio Ambiente, perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. La base del mecanismo primitivo consiste en las reacciones necesarias para describir la interacción entre C_1 - C_2 y NO, que fue inicialmente propuesto por Glarborg y cols. [33] y que ha sido progresivamente actualizado y modificado. Este mecanismo también incluye reacciones para describir la conversión de acetileno [20], etanol [34], glioxal [35] y DME [36].

Entre otras actualizaciones, también se ha incluido el subconjunto de reacciones para la oxidación del ácido fórmico propuesto Marshall y Glarborg [8] basado principalmente en cálculos ab initio.

Con el fin de realizar un estudio más completo y detallado se van a realizar una serie de simulaciones con las mismas condiciones y concentraciones iniciales que las experimentales anteriormente descritas, para así poder comparar el modelo cinético del que se dispone con los resultados experimentales y comprobar su aptitud y conseguir más información acerca de los principales caminos de reacción durante la conversión del ácido fórmico.

4.1 Software empleado

El programa usado para las simulaciones es el ANSYS-ChemkinPro [37]. Entre la variedad de reactores que brinda el software se ha elegido uno de flujo pistón que se asemeja al usado experimentalmente, después son introducidos los ficheros *mec.inp* y *thermdat.dat* que incluyen las reacciones que componen el mecanismo de reacción y las propiedades termodinámicas de las especies involucradas en la simulación, respectivamente. Mediante este software, además de determinar la composición de la corriente producto, también es posible analizar los caminos de reacción con la herramienta *Reaction Path Analyzer*, que incluye el software utilizado.

La información sobre el software y el mecanismo se detalla en los anexos D y E respectivamente.

4.2 Comparación de resultados experimentales y teóricos

Este apartado contiene la comparación gráfica entre los resultados experimentales y los resultados teóricos. Los primeros representados por símbolos, como ya se ha visto en los puntos 3.2 y 3.3, y los segundos representados por líneas.

Los resultados numéricos de las simulaciones mostradas a continuación se detallan en el Anexo F.

4.2.1 Comparativa 1 ($\lambda_{real} = 0,42$)

Como se muestra la Figura 23, bajo condiciones reductoras el modelo cinético predice una conversión mucho más instantánea que la observada experimentalmente. Además, experimentalmente se observa que la conversión termina a una temperatura mayor.

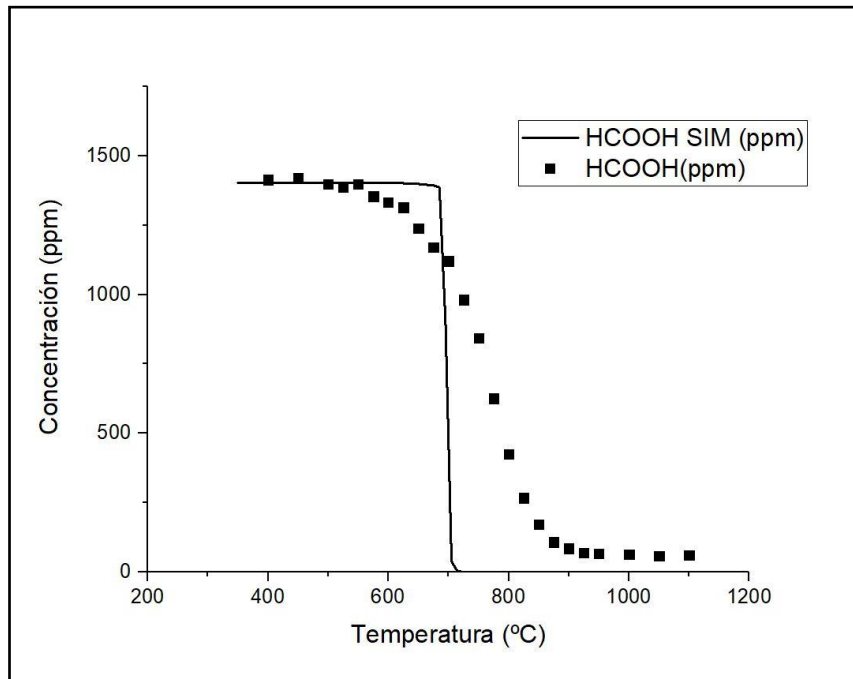


Figura 23. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

En la Figura 24 se muestra la comparación de las tendencias con la temperatura de las concentraciones de oxígeno e hidrógeno con sus homónimas teóricas. De acuerdo con el modelo, la concentración de oxígeno debería bajar drásticamente a 700 °C, sin embargo, los resultados experimentales muestran que éste se consume lentamente. La formación de hidrógeno experimental también difiere con la teórica, pues la primera es claramente menos exagerada, cabe destacar también que el comienzo de la aparición de hidrógeno en el experimento se adelanta respecto al modelo cinético.

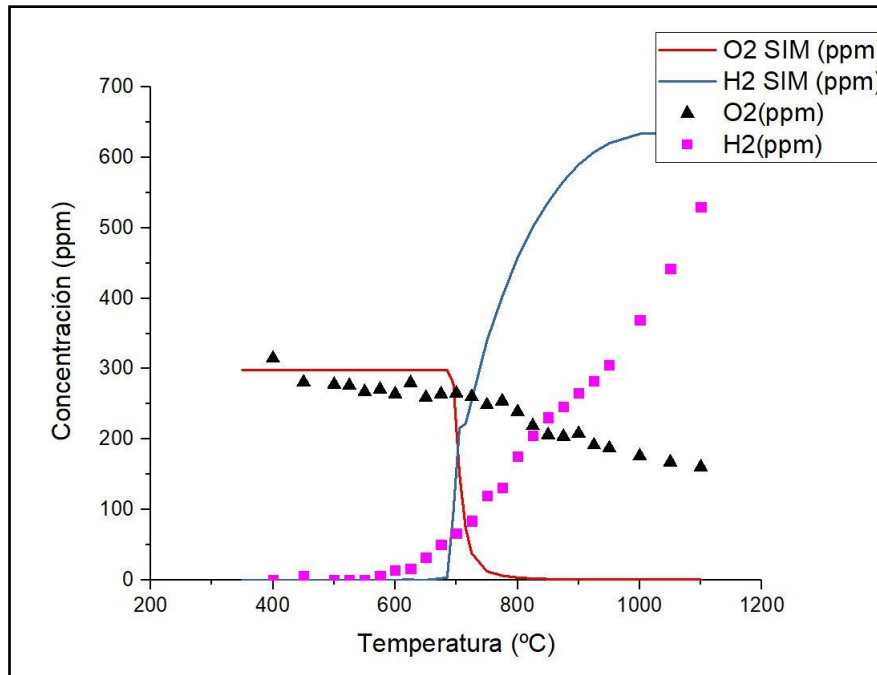


Figura 24. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂ y H₂.

Por último, en lo que a este experimento se refiere, se comparan las evoluciones de las concentraciones de CO y CO₂. Como ya ha pasado con las especies anteriores la principal diferencia es la mayor rapidez de formación predicha por el modelo teórico y el retraso del inicio de esta respecto a los resultados experimentales, Figura 25.

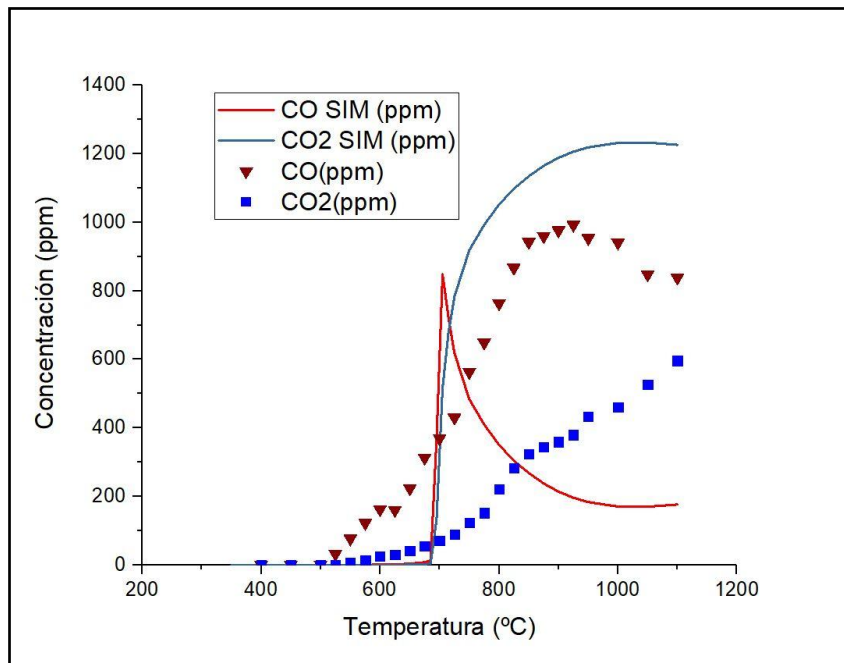


Figura 25. Comparación gráfica entre Experimento 1 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.2 Comparativa 2 ($\lambda_{real} = 0,83$)

En este caso, el inicio de la conversión de HCOOH observado experimentalmente, también se adelanta respecto al modelo teórico, tal y como se

observa en la Figura 26, y también se produce de forma más gradual, por lo tanto, la conversión experimental acaba a una mayor temperatura.

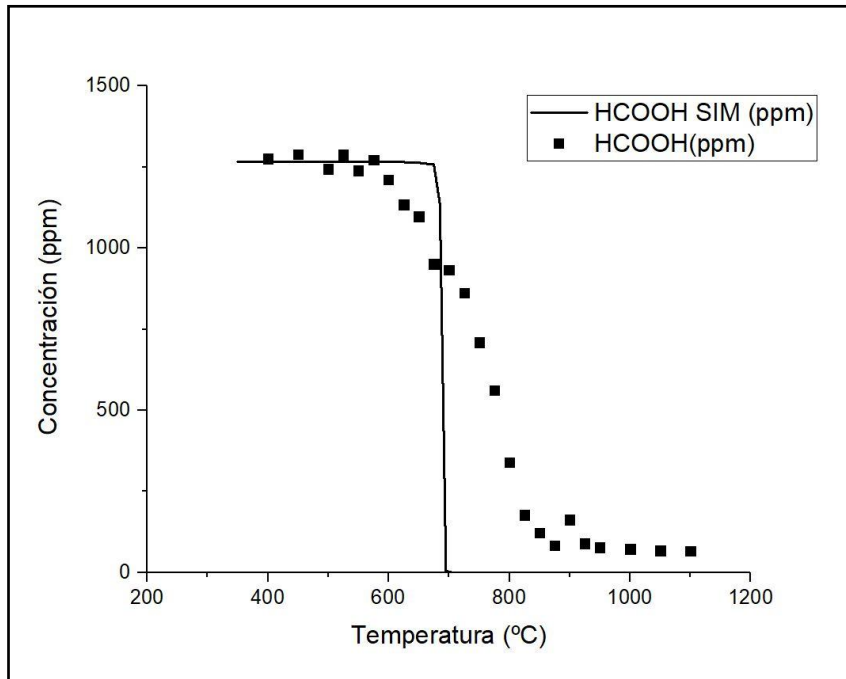


Figura 26. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

En lo que respecta a la comparación de las tendencias de las concentraciones de O_2 y H_2 , Figura 27, en este caso, el acuerdo entre los resultados experimentales y los teóricos es algo mayor aunque continúa habiendo diferencias notables. La concentración de oxígeno comienza a bajar a la misma temperatura que la predicha por el modelo, pero lo hace de forma más suave y nunca sin llegar a consumirse. Por otro lado, el hidrógeno comienza a formarse antes de lo predicho por el modelo, durante un pequeño rango de temperaturas los resultados llegan a ser similares, pero a partir de 800 °C la diferencia crece ampliamente.

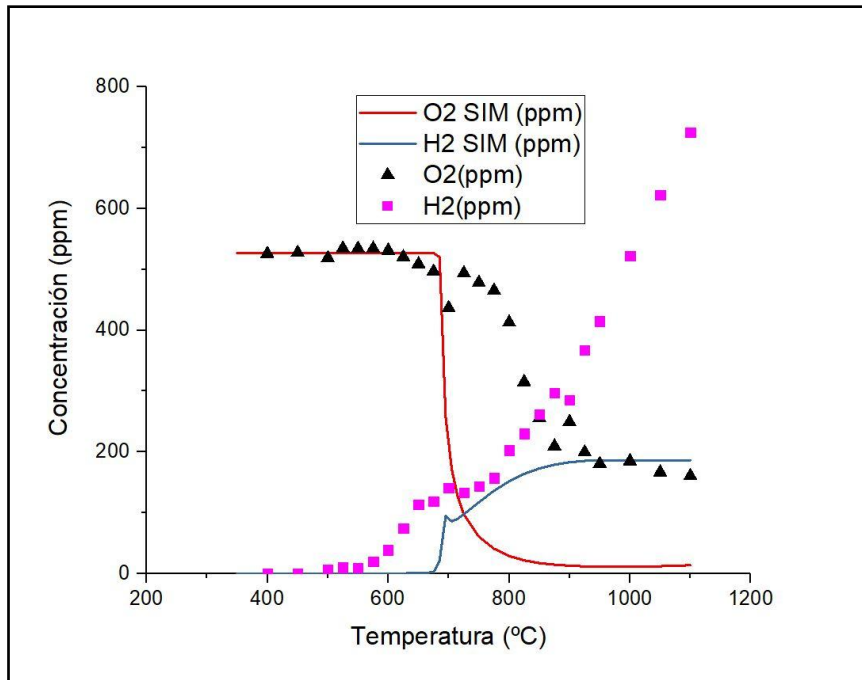


Figura 27. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂ y H₂.

Como se ve en la Figura 28, la formación de CO y CO₂ en el experimento comienza antes que la predicción del modelo cinético, y además, lo hace de forma más gradual. Se aprecia que el punto máximo de concentración de CO es mayor de lo esperado y su posterior disminución comienza con retraso respecto a la teoría.

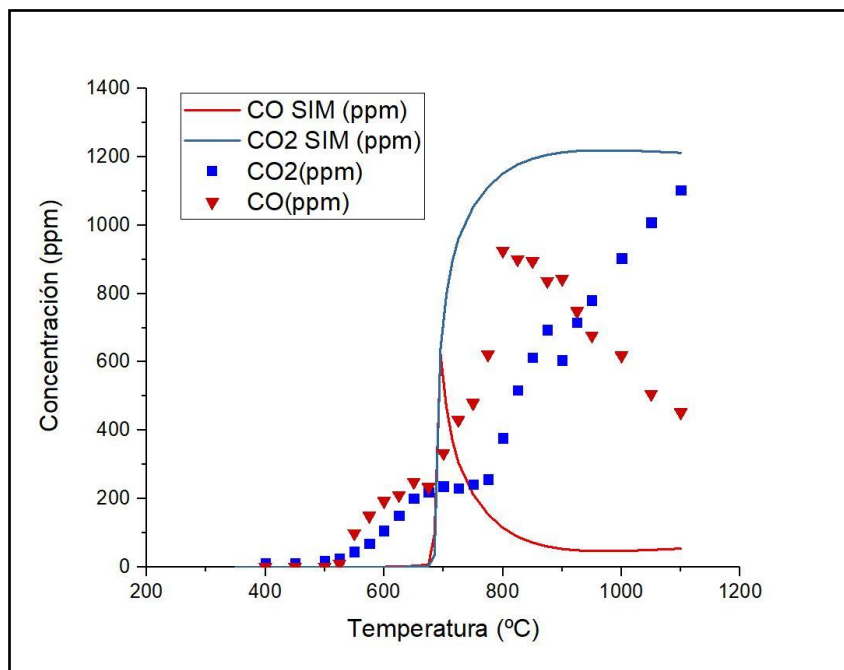


Figura 28. Comparación gráfica entre Experimento 2 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.3 Comparativa 3 ($\lambda_{real} = 0,95$)

En la comparación que se muestra en la Figura 29, correspondiente a condiciones cercanas a las estequiométricas, la tendencia experimental comienza a parecerse algo más a la predicha por el modelo cinético. Las principales diferencias entre ambos son la menor temperatura de inicio de reacción y mayor temperatura de final de conversión.

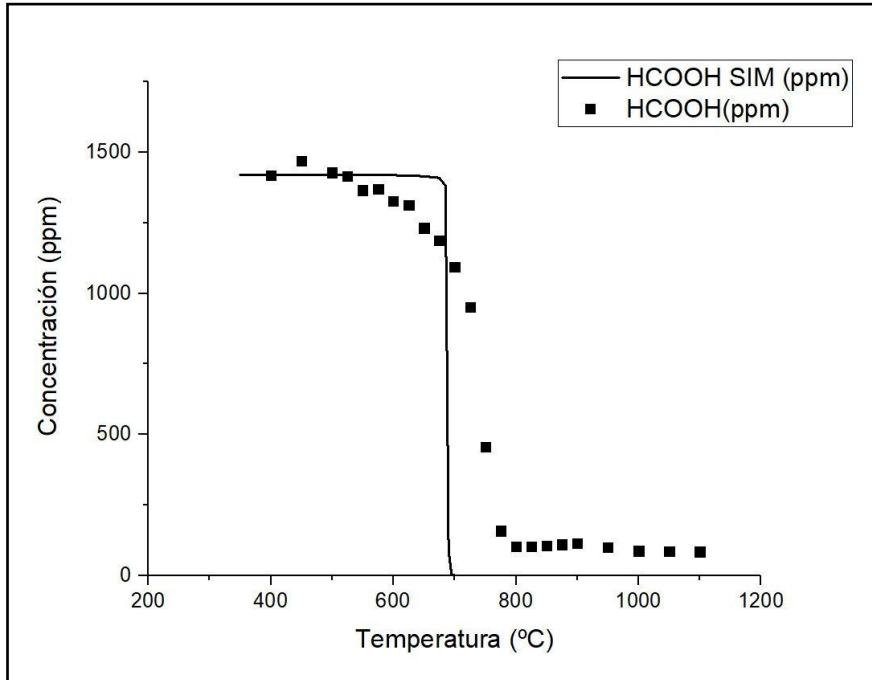


Figura 29. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

Como se puede ver en la Figura 30, bajo estas condiciones, la evolución en el consumo de oxígeno es similar a la teórica, salvo por el desfase de temperatura de unos 25 °C y la concentración final, que en el caso experimental es mayor. En el caso del hidrógeno el comportamiento teórico definitivamente difiere con los resultados observados en el experimento, siendo el resultado del segundo una mayor formación de H₂.

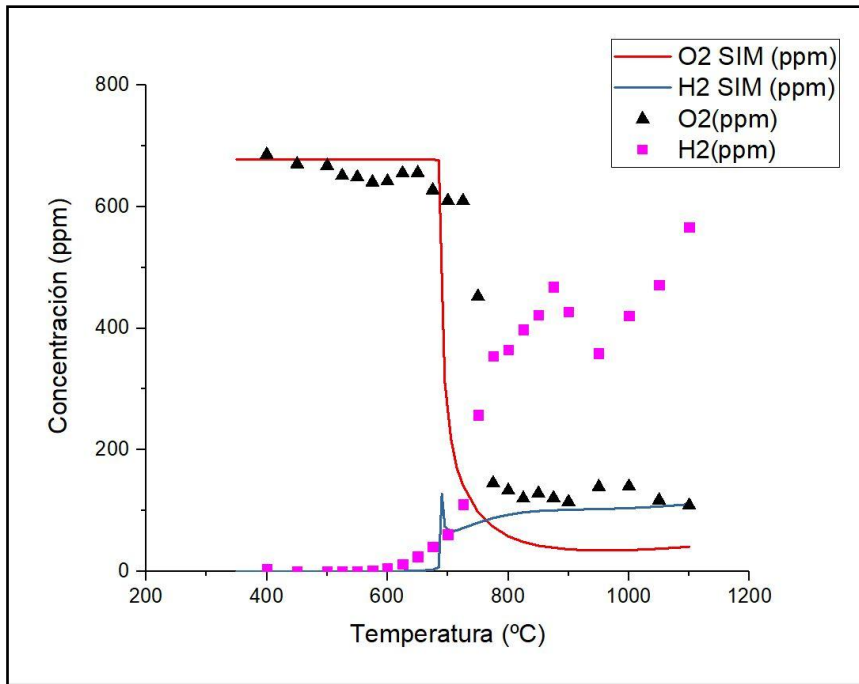


Figura 30. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂ y H₂.

Como ya se ha visto anteriormente, el grueso de la reacción se retrasa conforme al modelo teórico, sin embargo, el comienzo de la misma se produce a temperaturas menores en los experimentos que en el modelo. En la Figura 31, durante la formación de CO y CO₂ se observa lo mismo, y, por tanto, la concentración máxima de CO se produce a mayor temperatura que la predicha teóricamente, a unos 800 °C, y es a partir de esa temperatura cuando la concentración de CO cae y aumenta drásticamente la de CO₂.

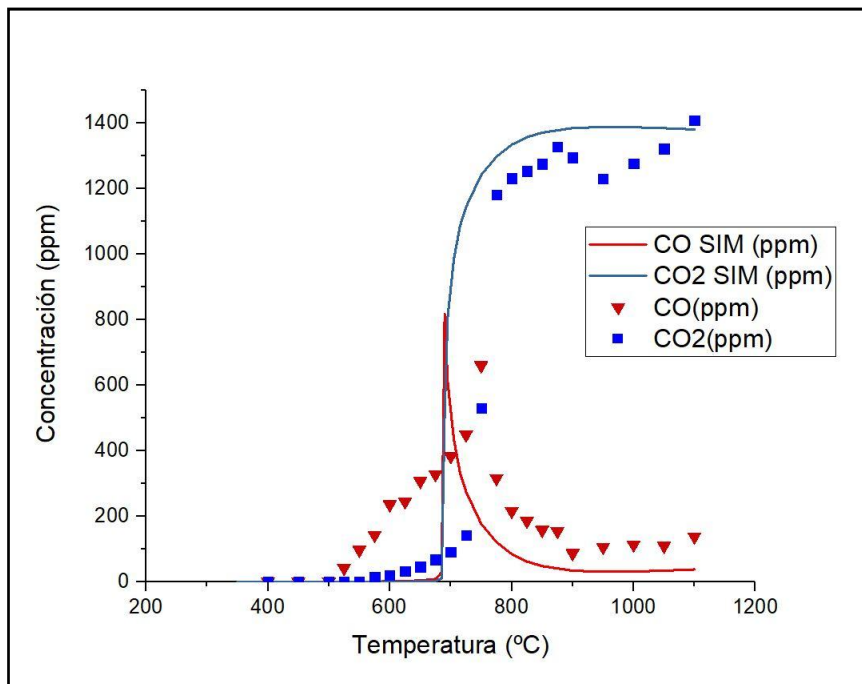


Figura 31. Comparación gráfica entre Experimento 3 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.4 Comparativa 4 ($\lambda_{\text{real}} = 15,02$)

La Figura 32 muestra la comparación de resultados experimentales y teóricos de la oxidación de HCOOH bajo condiciones muy oxidantes. En principio, de todas las condiciones analizadas, parece ser la que muestra un mejor acuerdo entre resultados experimentales y teóricos. Aunque se aprecia que experimentalmente la reacción comienza a una temperatura ligeramente menor, y acaba a una temperatura algo mayor, ambas presentan una tendencia muy similar.

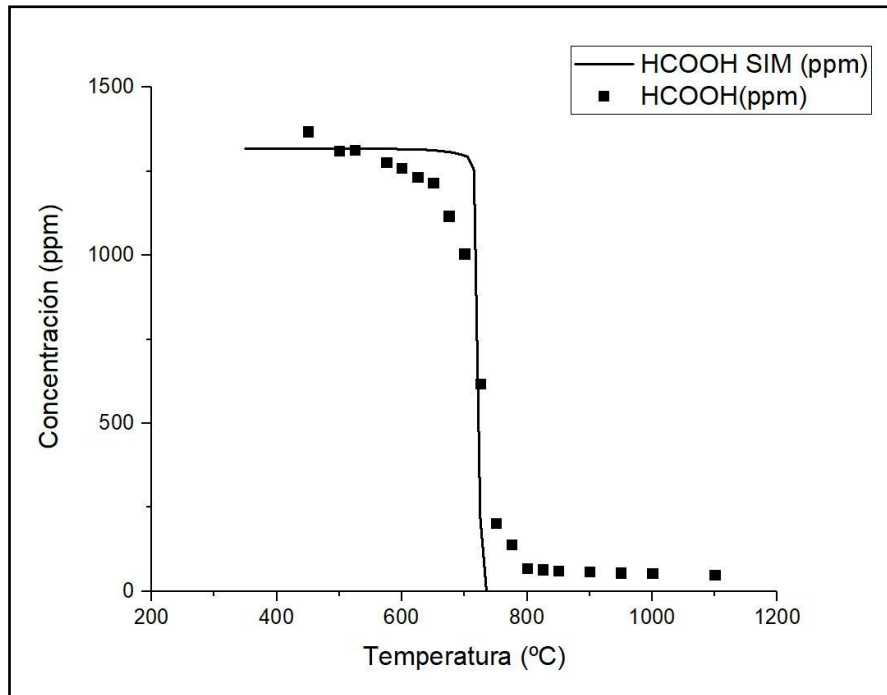


Figura 32. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

En las Figuras 33 y 34 se muestra la evolución con la temperatura de la concentración de O_2 y H_2 , respectivamente. El acuerdo entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo en el caso del O_2 es muy bueno. En el caso del hidrógeno, la tendencia es similar, pero con cierto adelanto hacia temperaturas menores de la concentración experimental respecto de la teórica

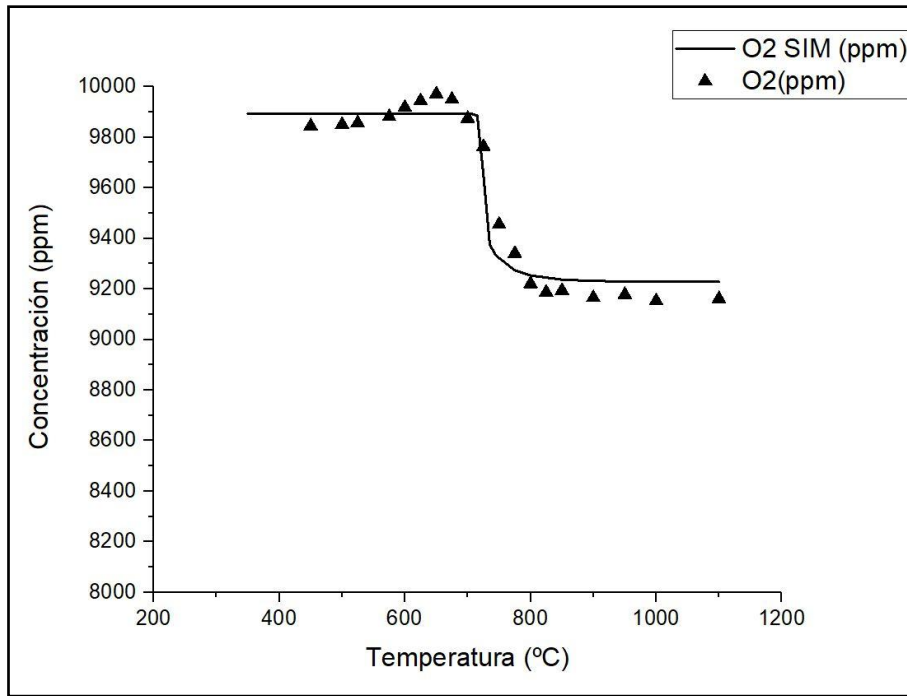


Figura 33. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂.

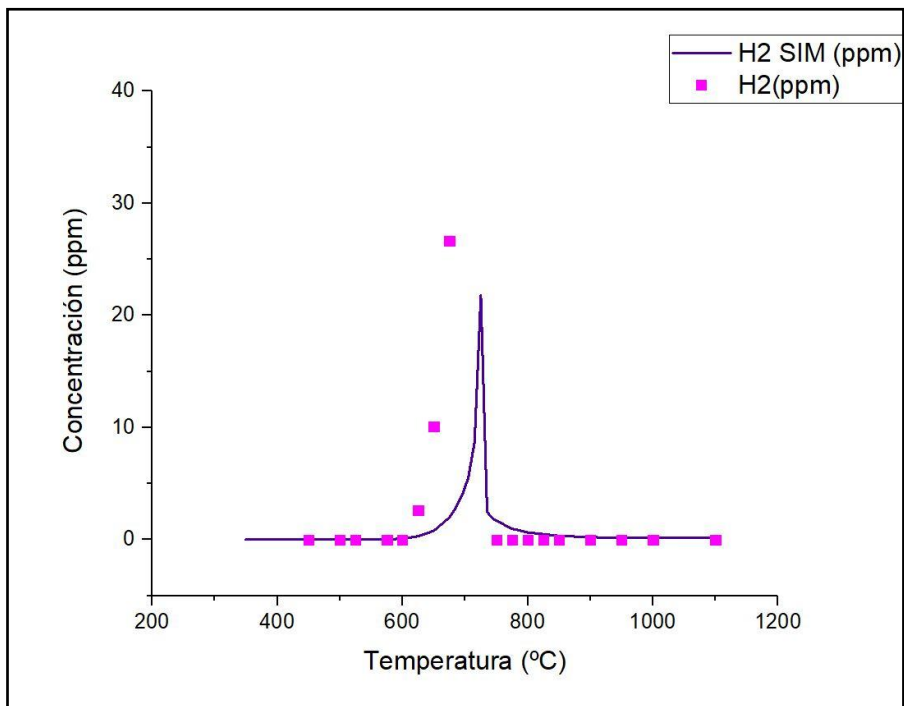


Figura 34. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para H₂.

Por último, como se muestra en la Figura 35, las tendencias del CO y CO₂ son también las que una mayor coincidencia entre el modelo y resultados experimentales presentan de todas las condiciones estequiométricas estudiadas hasta el momento en ausencia de NO.

Como ya se había visto en la Figura 32, en la que el ácido fórmico comienza a consumirse a una temperatura menor que la predicha por el modelo, aquí ese

comportamiento se traduce en una formación prematura de CO y CO₂ respecto al modelo. Por otra parte, la temperatura en la que se da el pico máximo de concentración de CO y la concentración de CO₂ comienza a aumentar es la misma para los dos casos, teórico y experimental, aproximadamente 725 °C.

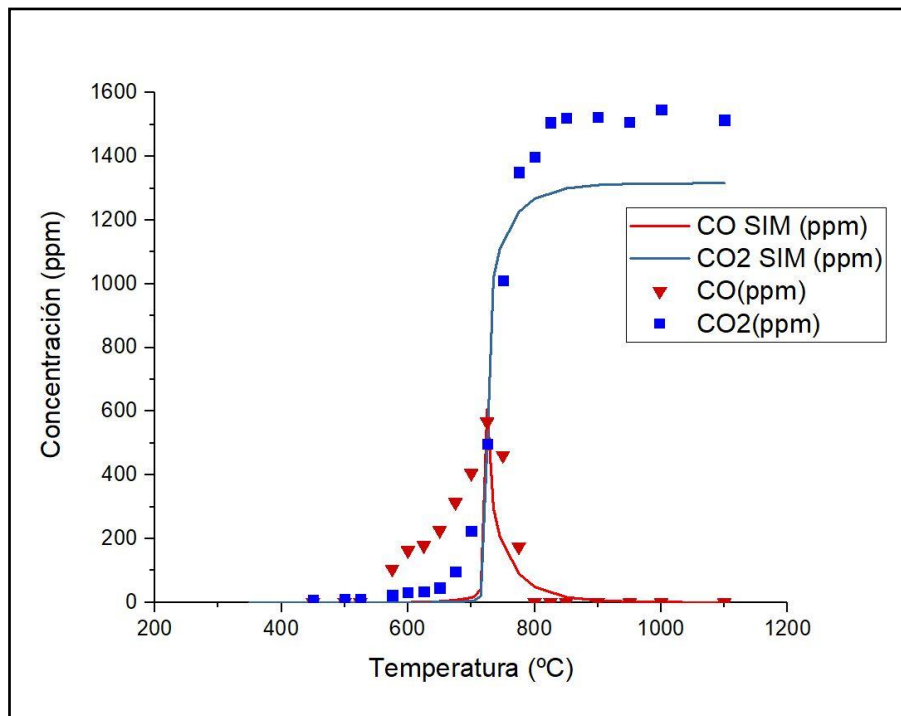


Figura 35. Comparación gráfica entre Experimento 4 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.5 Comparativa 5 ($\lambda_{\text{real}} = 0,55$ con NO)

En la Figura 36 se muestra como la presencia de NO “suaviza” la curva de conversión del HCOOH predicha por el modelo, lo que hace que se ajuste mejor al resultado experimental, aunque no lo suficiente para ser idénticas ya que la reacción comienza a una temperatura inferior en la experiencia. La temperatura de fin de reacción es igual en ambas.

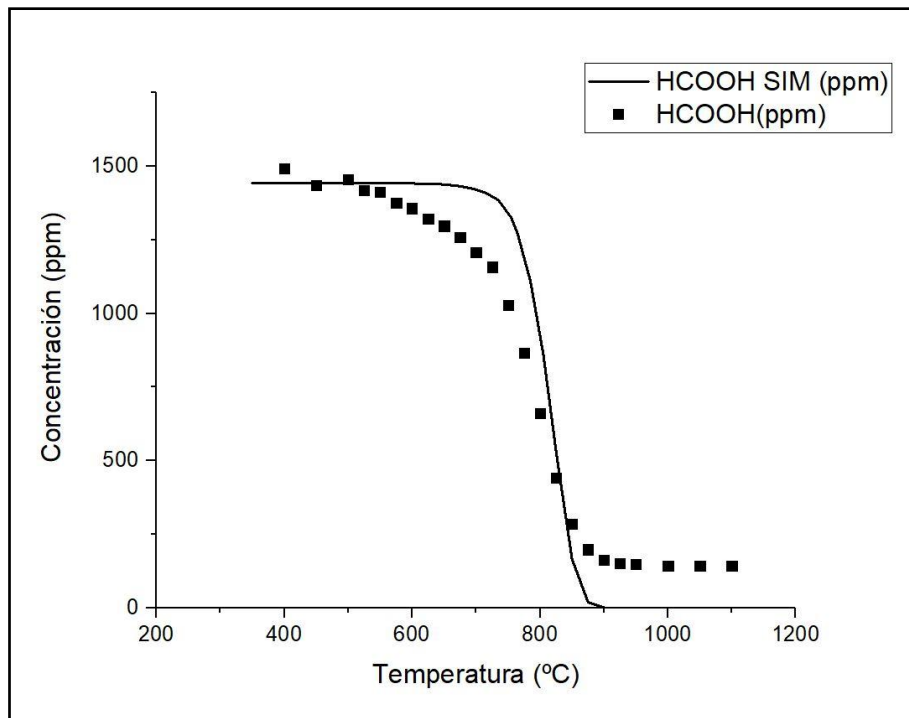


Figura 36. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

La Figura 37 muestra, como ya ocurría en condiciones similares, pero en ausencia de NO, que la tendencia predicha por el modelo cinético no cuadra con la obtenida experimentalmente, la primera sufre una abrupta disminución de la concentración de O₂ mientras que la segunda disminuye gradualmente y sin cambios severos.

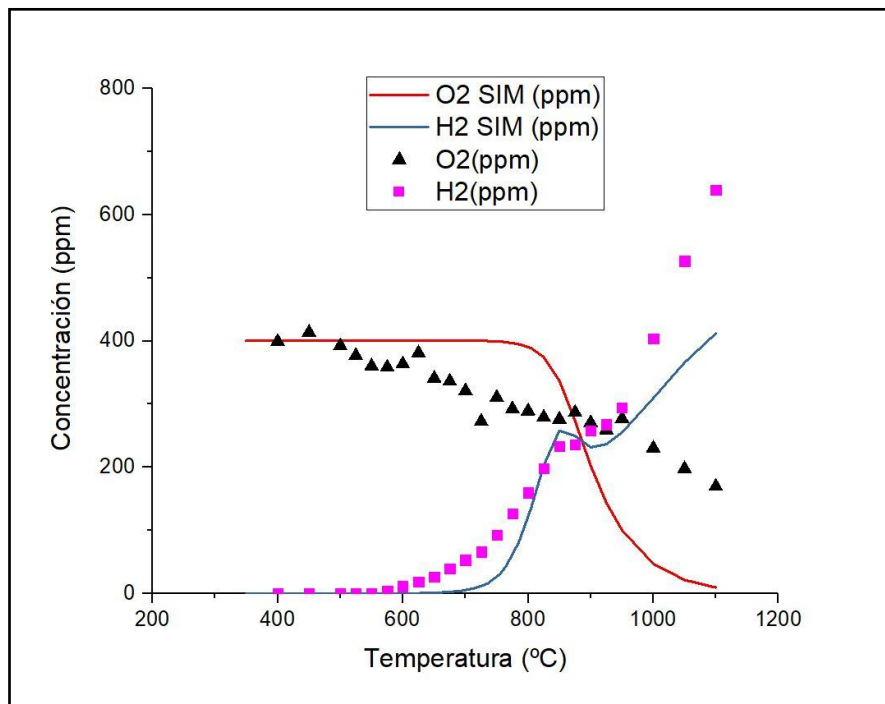


Figura 37. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂ y H₂.

En la Figura 38 se observa como nuevamente la evolución con la temperatura de las concentraciones de CO y CO₂ predichas por el modelo teórico difiere con las obtenidas experimentalmente. Se observa cómo se forma mayor cantidad de CO y comienza su disminución a temperaturas superiores a las del modelo, viendo esto, lógicamente, los niveles de CO₂ experimentales son inferiores a la simulación. Ambas especies comienzan a aparecer en el experimento a temperaturas inferiores de las que hacen en la teoría.

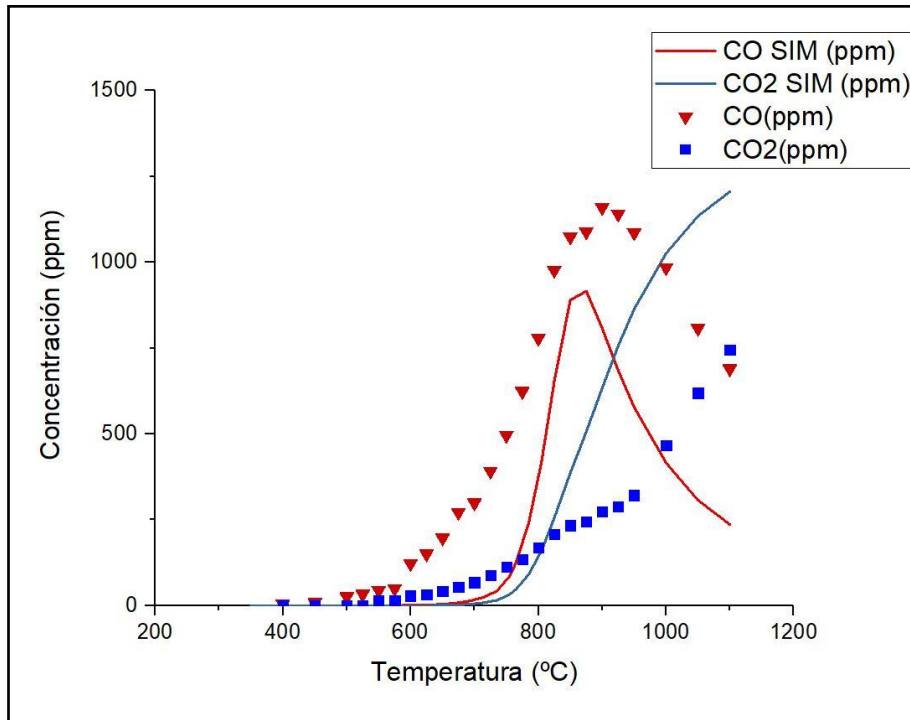


Figura 38. Comparación gráfica entre Experimento 5 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.6 Comparativa 6 ($\lambda_{\text{real}} = 0,76$ con NO)

En condiciones reductoras y en presencia de NO, parece ser que el modelo cinético se ajusta mejor a los datos experimentales. Sin embargo, la temperatura de inicio de la reacción predicha por el modelo sigue siendo mayor, Figura 39.

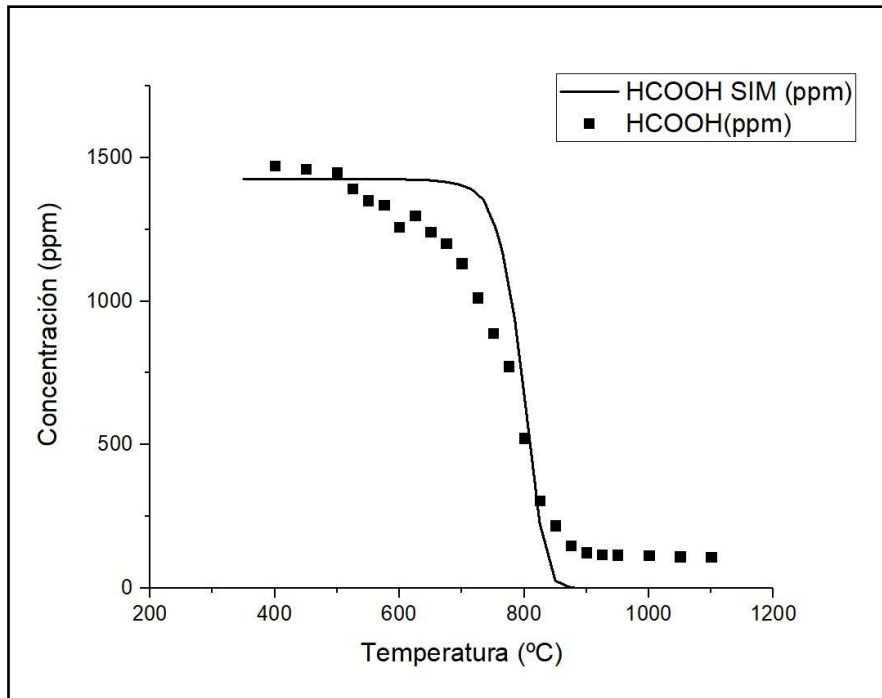


Figura 39. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

En la Figura 40 se muestra la comparación con la temperatura de las concentraciones de H₂ y O₂ experimental y teóricas. Se observa que las tendencias coinciden mejor que en condiciones aún más reductoras que las de la Figura 37, aunque continúan existiendo evidentes diferencias en las concentraciones de ambas especies a altas temperaturas.

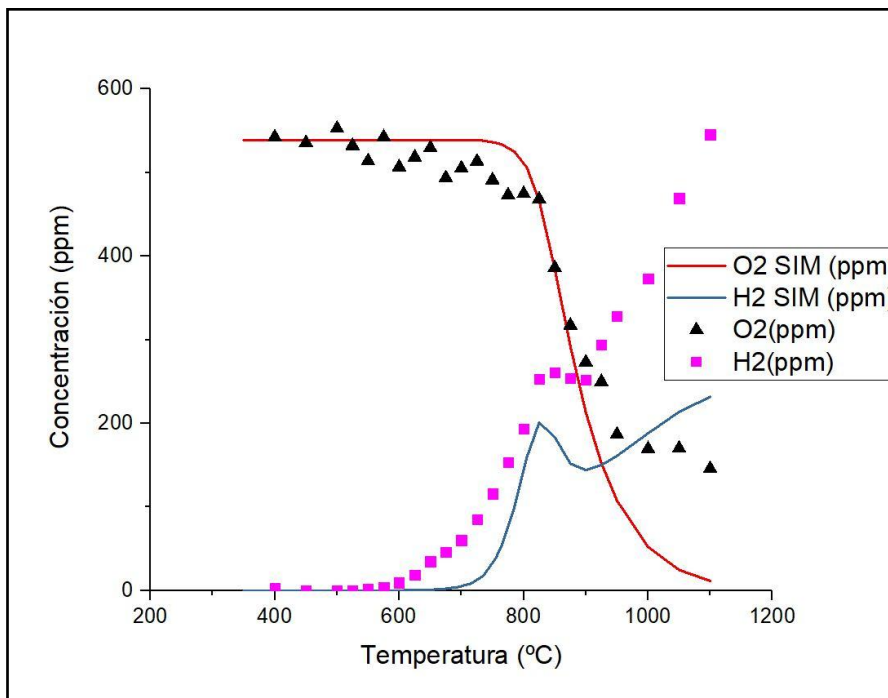


Figura 40. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂ y H₂.

Como se ve en la Figura 41, en lo que respecta a las concentraciones de CO y CO₂, la formación de CO y CO₂ experimental comienza a una menor temperatura que la predicha por el modelo, y se alcanzan valores máximos de CO similares a los teóricos. A temperaturas superiores a 850 °C las concentraciones de CO son superiores a las teóricas, y por lo tanto, las de CO₂ inferiores.

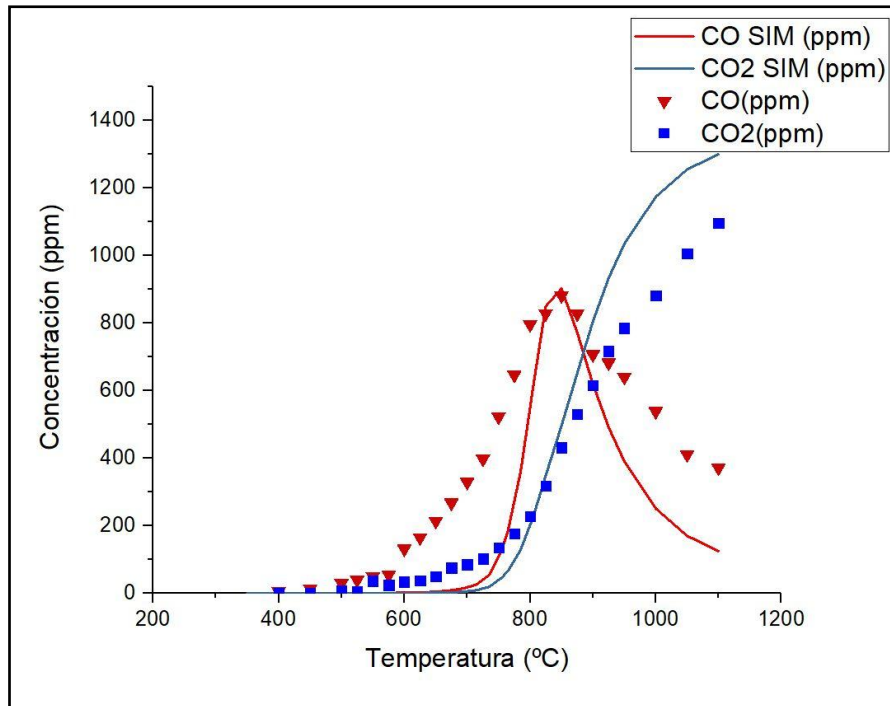


Figura 41. Comparación gráfica entre Experimento 6 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

4.2.7 Comparativa 7 ($\lambda_{\text{real}} = 1$ con NO)

En condiciones estequiométricas y en presencia de NO la curva teórica se ajusta mejor a los datos experimentales que en las condiciones anteriores, siendo la mayor diferencia el inicio de la reacción que se retrasa ligeramente en la simulación tal y como muestra la Figura 42.

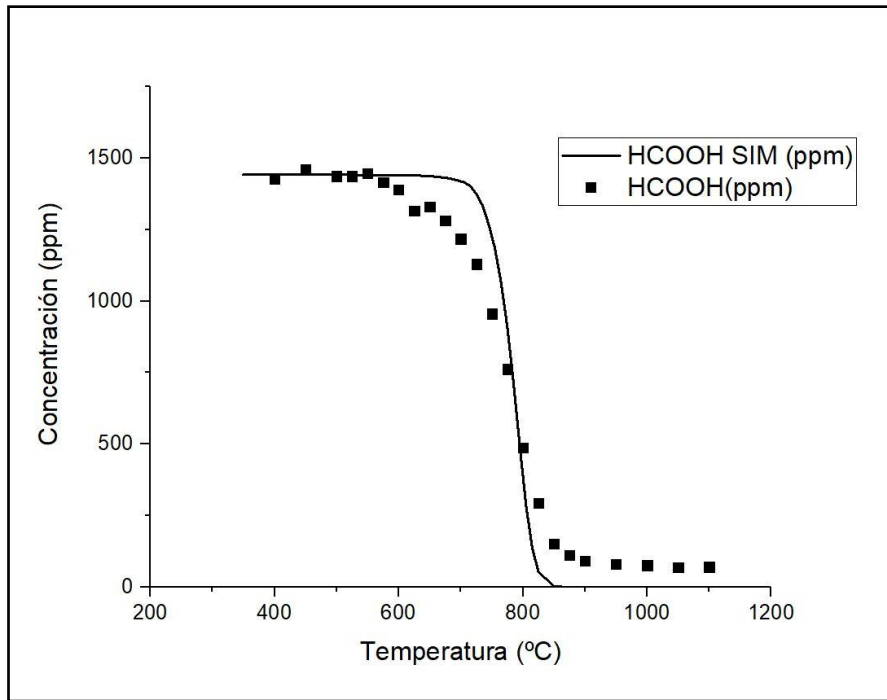


Figura 42. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH

Como ocurre en la comparativa anterior, en estas condiciones las tendencias experimentales y teóricas de O_2 y H_2 son similares hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que, a temperaturas mayores, la concentración de hidrógeno continúa aumentando y la de oxígeno se estabiliza en valores superiores a los teóricos, Figura 43.

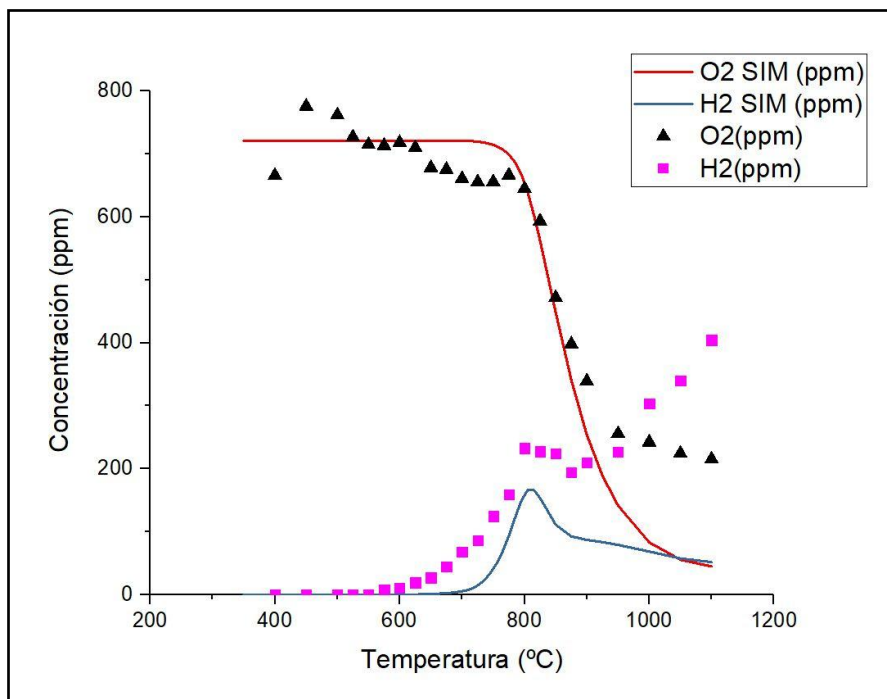


Figura 43. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para O_2 y H_2 .

En la Figura 44 se observa como la formación de CO y CO_2 comienza a menores temperaturas que la simulación, y más adelante, tras alcanzar el CO su valor máximo de

concentración comienza a disminuir menos abruptamente que lo previsto por el modelo, así pues es lógico encontrarse con que el nivel de CO₂ también sea más lento en el experimento.

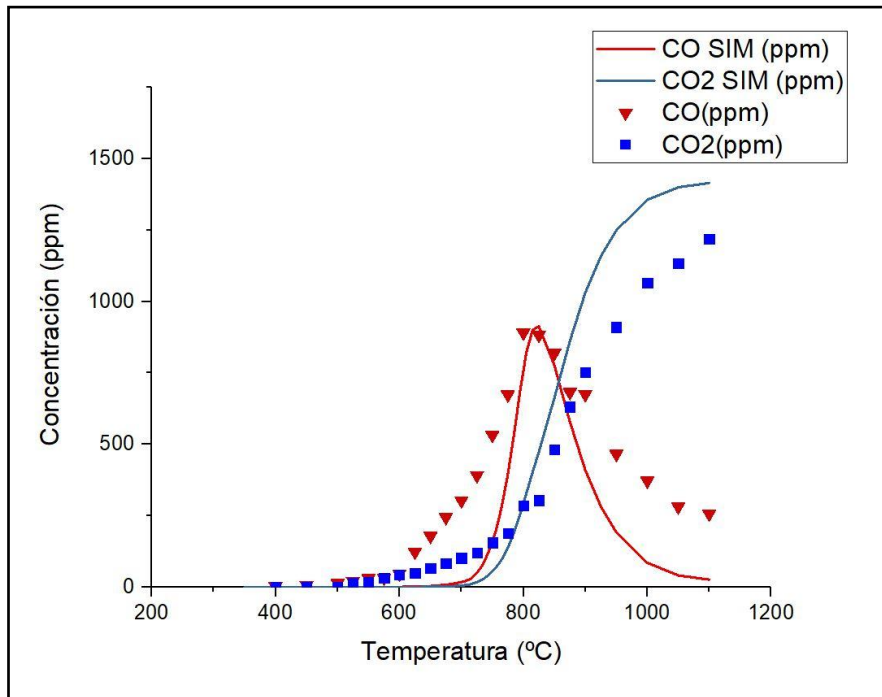


Figura 44. Comparación gráfica entre Experimento 7 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

En general, bajo estas condiciones, el modelo es capaz de predecir las tendencias observadas experimentalmente.

4.2.8 Comparativa 8 ($\lambda_{\text{real}} = 13,63$ con NO)

En esta última comparación correspondiente a condiciones oxidantes la tendencia de oxidación de HCOOH es la que mejor coincidencias brinda de todos los casos anteriores, como puede verse en la Figura 45.

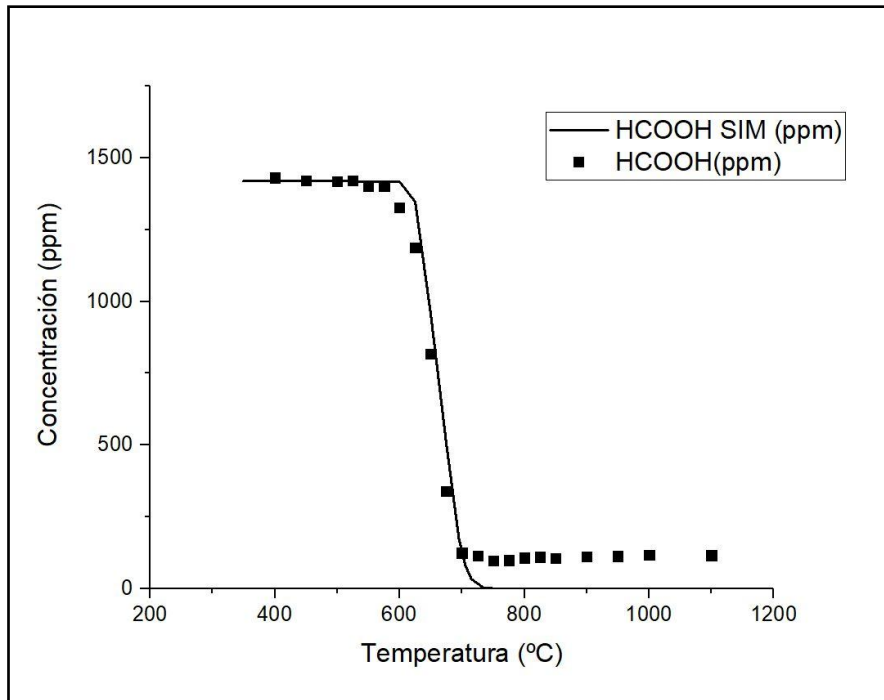


Figura 45. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para HCOOH.

En las Figuras 46 y 47 se representa la comparación entre datos experimentales y teóricos en la evolución de O₂ y H₂ respectivamente. En ambos casos se puede afirmar que las tendencias observadas experimentalmente son reproducidas en mayor medida por las predicciones del modelo, aunque es cierto que puede observarse un ligero adelanto tanto en la formación de hidrógeno como en el consumo de oxígeno de los datos experimentales respecto a las simulaciones.

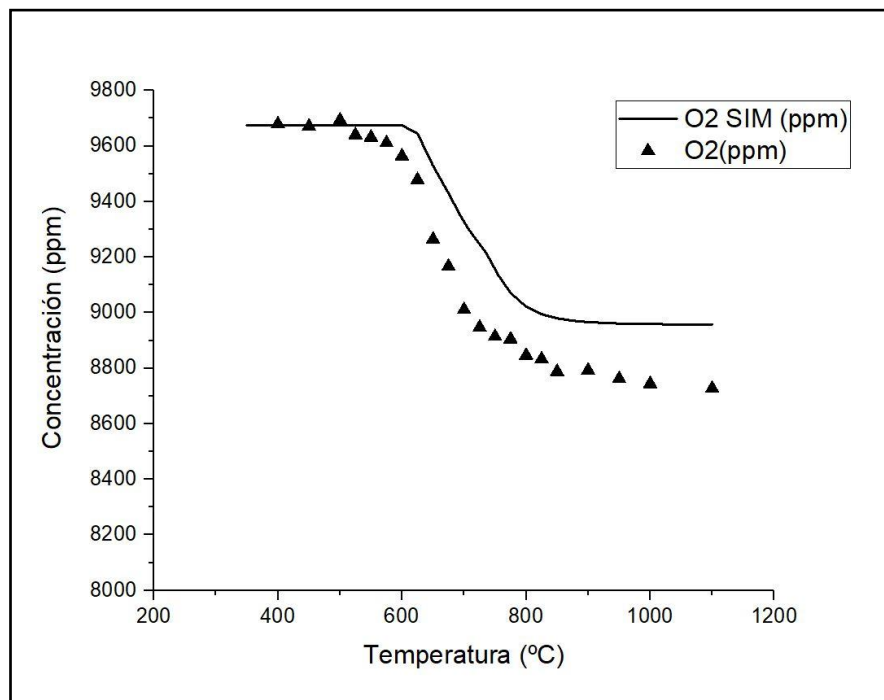


Figura 46. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para O₂.

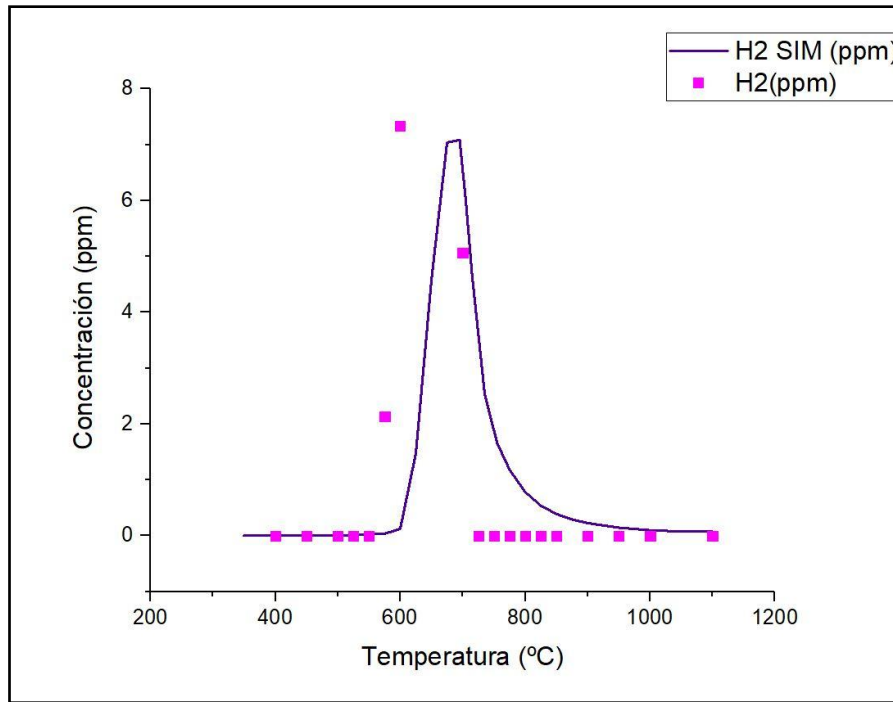


Figura 47. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para H₂.

Como ya se ha comprobado antes en estas condiciones, la coincidencia entre el modelo teórico y el experimento es bastante precisa. La principal diferencia radica en el menor nivel máximo de formación de CO y el ligero adelanto de formación CO₂ experimental respecto al modelo, Figura 48.

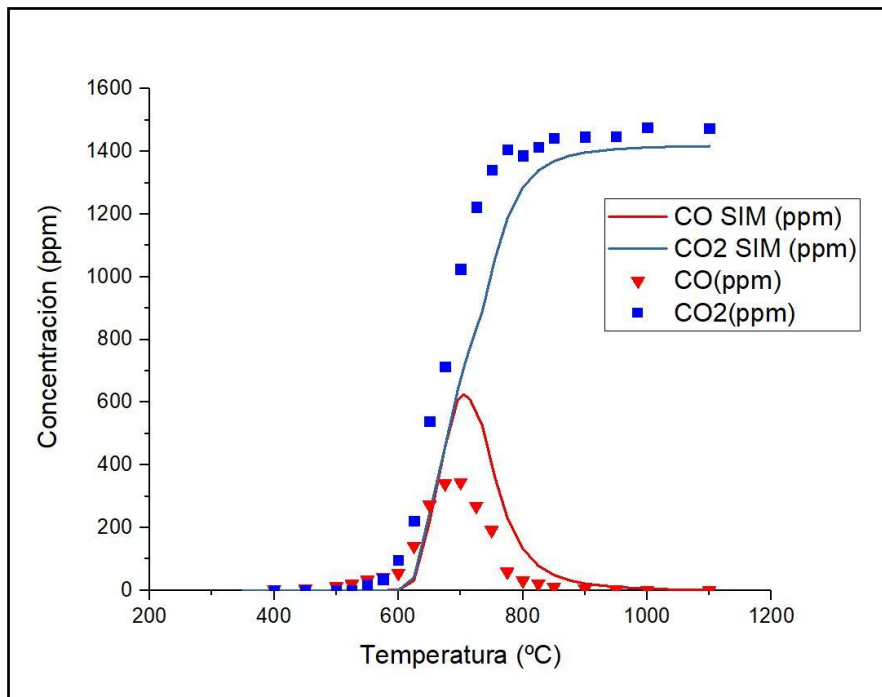


Figura 48. Comparación gráfica entre Experimento 8 (puntos) y su simulación (líneas) para CO y CO₂.

Se puede deducir de las comparaciones anteriores entre los resultados obtenidos experimentalmente y los cálculos con el modelo cinético, que la concordancia entre

ambos no es perfecta, aunque en general las tendencias observadas experimentalmente son predichas por el modelo cinético. En el caso de los experimentos en presencia de NO, la concordancia entre resultados experimentales y teóricos es mucho mejor. Para buscar una posible solución a estas discordancias, se puede realizar un análisis de sensibilidad en los puntos donde se observan las mayores discrepancias entre modelado y resultados experimentales. Ello permitirá saber cuáles son las reacciones implicadas. Hay que recordar que tanto los estudios experimentales como teóricos previos acerca de la oxidación de ácido fórmico son escasos, y en el caso de la determinación de los parámetros cinéticos, muchos de ellos han sido simplemente estimados. Por lo tanto, tras conocer cuáles son las reacciones a las que los resultados son más sensibles se podría tratar de buscar otros parámetros que ajustasen mejor los resultados experimentales a los predichos por el modelado cinético. Aunque dicho análisis escapa al alcance de este trabajo, se trata de una futura solución a tener en cuenta.

4.3 Caminos de reacción en el proceso de oxidación de ácido fórmico

Aunque ya se ha visto que el modelo cinético no reproduce tan bien los resultados experimentales como sería deseable, sigue siendo la mejor referencia teórica actualmente disponible. Por tanto, con el fin de conseguir un trabajo más completo se procede a analizar los caminos de reacción de consumo de ácido fórmico y de formación de los productos con ayuda del software ChemkinPro usando el modelo previamente descrito.

EL análisis de estos caminos se realiza en todos los casos en el punto en el que se ha consumido un 10% del total de HCOOH, es decir, en los inicios de la conversión.

4.3.1 Caminos en simulaciones en ausencia de NO

En primer lugar, en la Figura 49 se muestran los principales caminos de reacción para el consumo de HCOOH y formación de los productos, en ausencia de NO y para los diferentes valores de λ analizados. Los principales caminos de reacción que ocurren independientemente del valor de λ se han marcado con una letra y en la tabla inferior de la figura se muestran valores en tanto por ciento de su importancia relativa respecto al reactante correspondiente. En el caso de $\lambda=0.42$ y $\lambda=15,2$ aparecen dos nuevas rutas de reacción que se han señalado en azul y con línea discontinua, respectivamente.

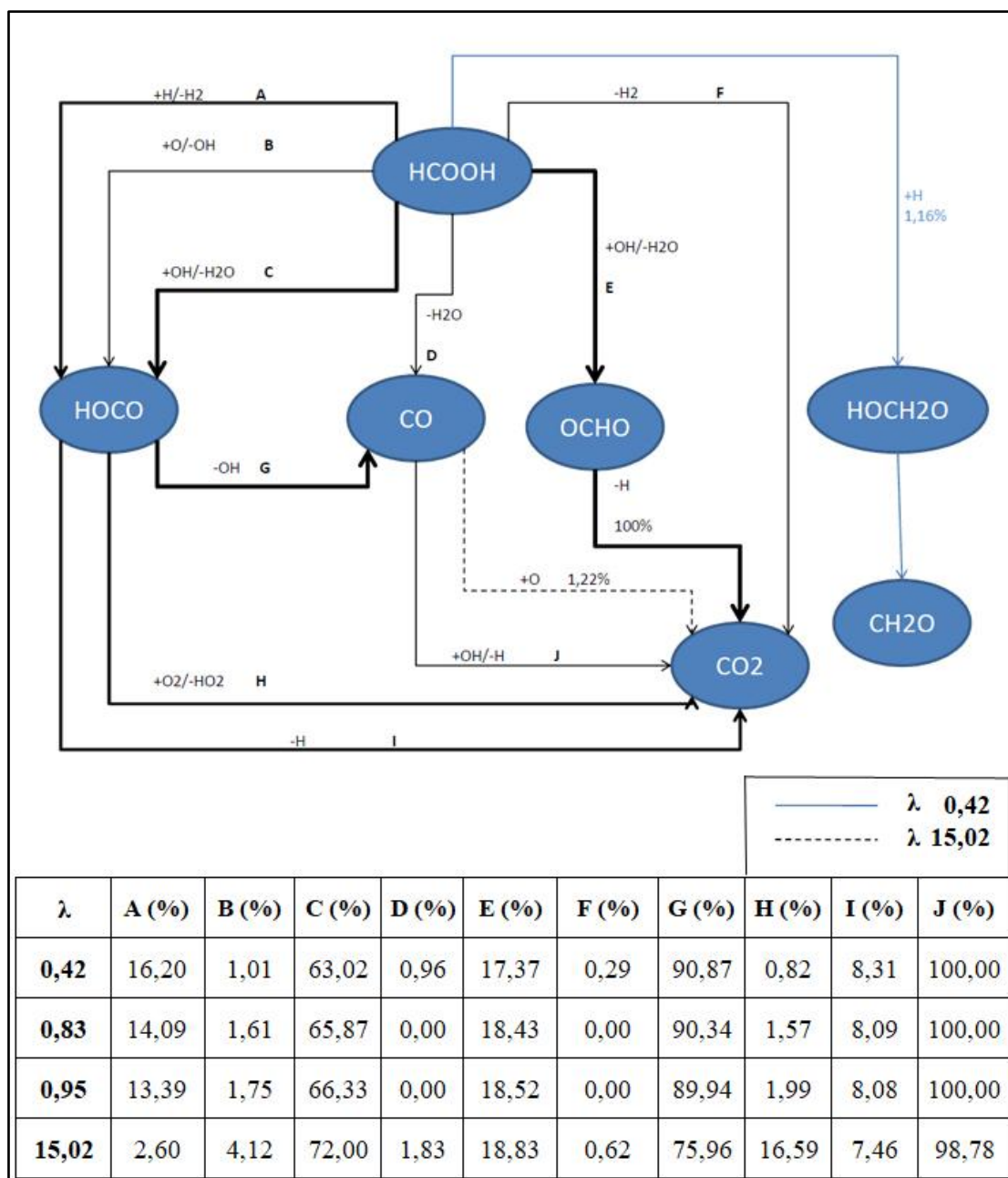
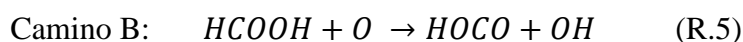
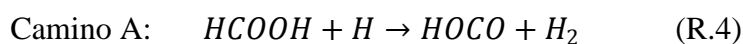
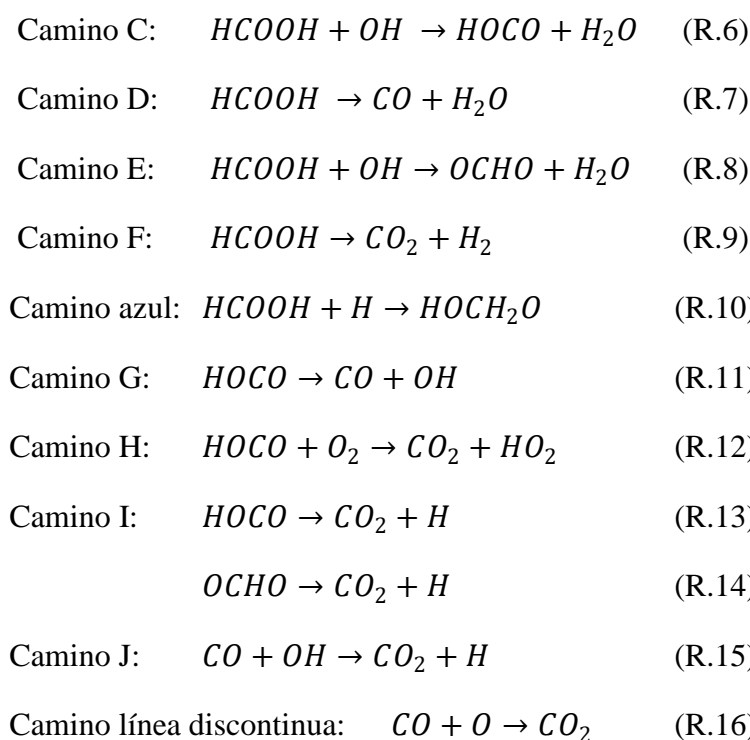


Figura 49. Caminos de reacción de las simulaciones de los experimentos en ausencia de NO. Caminos principales marcados en grueso. Tabla de valores de porcentajes en función de λ para caminos comunes. Caminos especiales representados en color azul ($\lambda=0,42$) y rayas ($\lambda=15,02$).

Las principales reacciones que rigen los diferentes caminos de reacción en la simulación son los que se muestran a continuación. En el caso del consumo de ácido fórmico, éste se produce principalmente mediante reacciones de abstracción H por medio de radicales (H, O y OH) para formar HOCO y OCHO como intermedios de reacción, de naturaleza inestable, los cuales se disocian rápidamente dando lugar a CO y CO₂. Además, el ácido fórmico puede descomponerse térmicamente para dar directamente los productos CO y CO₂.





Los datos de la simulación indican que:

- La principal ruta de consumo de HCOOH es a través de la reacción **R.6**, que involucra radicales OH muy reactivos, independientemente del valor de λ y aumenta su peso conforme más oxidantes son las condiciones. La reacción **R.8** también involucra radicales OH, sin embargo, tiene una importancia relativa considerablemente menor.
- La importancia relativa de la reacción **R.4** (Camino A) disminuye según se pasan de condiciones reductoras a oxidantes, es decir, según aumenta la disponibilidad de oxígeno en el medio reaccionante, ya que como se ha comentado en el punto anterior, la reacción $HCOOH + OH$ adquiere más relevancia.
- El peso de la reacción **R.9** (descomposición térmica del ácido fórmico) en el consumo del ácido fórmico es similar para todos los valores de λ estudiados y bastante pequeño en comparación con otras rutas de consumo.
- En lo que respecta al intermedio de oxidación HOCO, el peso relativo de los diferentes caminos de consumo (camino G, H e I) que involucran a las reacciones, **R.11**, **R.12** y **R.13**, respectivamente, varía según las condiciones. Mientras que el valor de **R.13** permanece bastante constante, en torno a un 8%, **R.11** prevalece en condiciones reductoras, mientras que **R.12** solo gana peso para $\lambda=15,02$, es decir, condiciones oxidantes.
- La formación del intermedio HOCH₂O solo se da para $\lambda=0,42$, y su importancia es bastante secundaria en comparación con el resto de las vías de consumo de HCOOH.

- La conversión de CO a CO₂ se produce principalmente a través de la reacción R.15 (reacción $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$) para todas las condiciones analizadas, excepto para condiciones muy oxidantes ($\lambda=15,02$), en las que aparece un nuevo camino de reacción del CO hacia el CO₂, pero su peso es minoritario respecto a la reacción **R.15** que ostenta el 98,78% del consumo de CO.

4.3.2 Caminos en simulaciones en presencia de NO

En el caso de las simulaciones con NO, como se aprecia en la Figura 50, los caminos son similares solo que cambia la importancia de los mismos respecto al caso anterior.

Las reacciones R.4, R.6, R.7, R.8, R.9, R.11, R.12, R.14, R.14 y R.15 se repiten y ninguna reacción no mencionada anteriormente aparece.

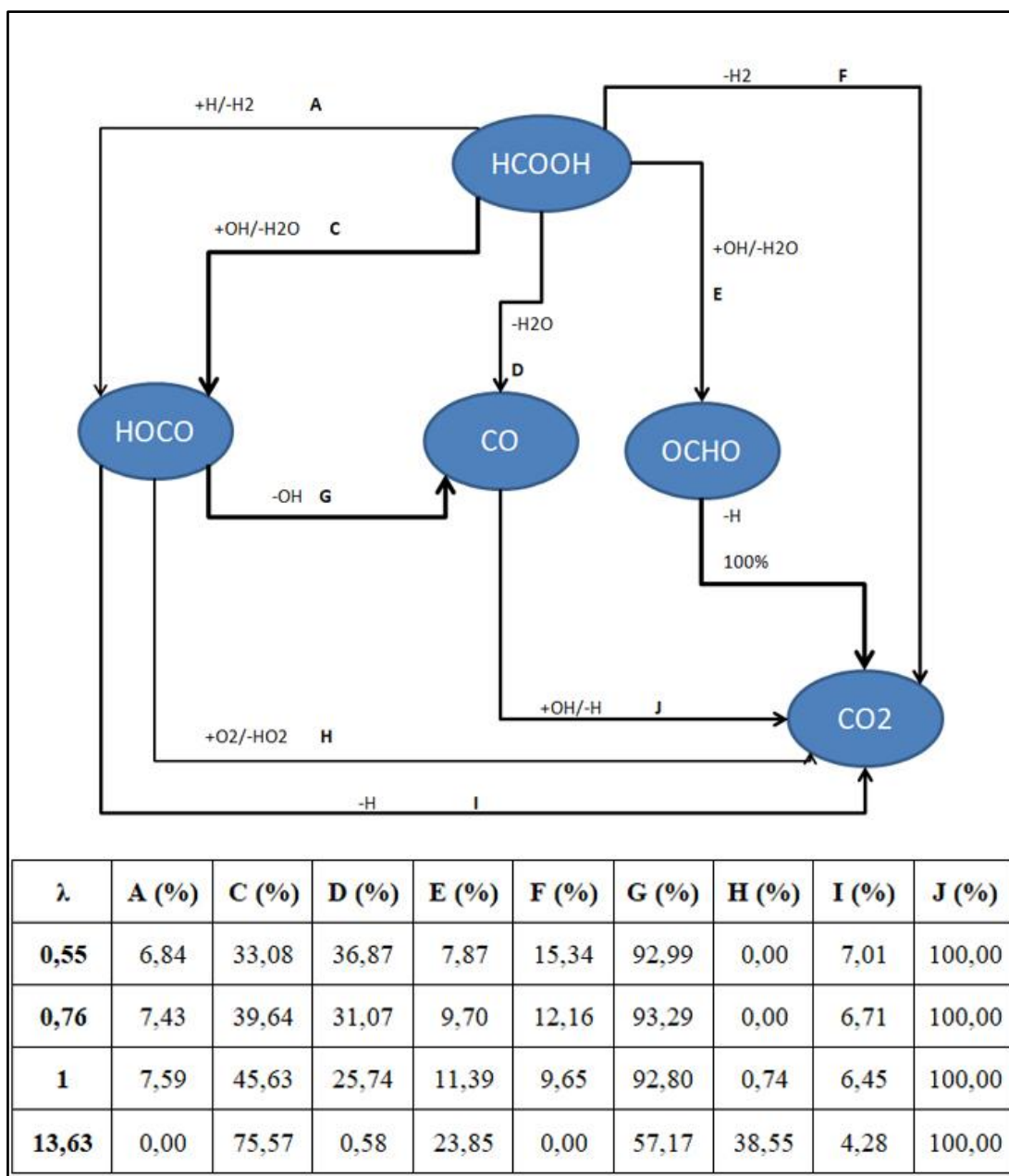


Figura 50. Caminos de reacción de las simulaciones de experimentos en presencia de NO. Caminos principales marcados en grueso. Tabla de valores de porcentajes en función de λ para caminos comunes.

Los datos de la simulación muestran que, en el caso de los experimentos en presencia de NO:

- La reacción **R.6** pierde protagonismo pero continúa siendo la reacción predominante en la conversión de HCOOH. Su valor va desde un 33% en las condiciones más reductoras simuladas a un 75% en las más oxidantes.
- El camino A, correspondiente a la reacción **R.4**, pierde peso en la conversión del HCOOH, su valor porcentual tiene un valor similar en condiciones reductoras y estequiométrica, pero en condiciones oxidantes toma valor 0%, por tanto no se produce dicha reacción para $\lambda=13,63$.

- El camino D, correspondiente a **R.7**, aumenta respecto al apartado anterior, y toma valores de en torno al 30% excepto en condiciones oxidantes donde es del 0%.
- El porcentaje de la reacción **R.8** se ve reducido en condiciones reductoras pero su valor en condiciones oxidantes es similar al apartado anterior.
- La reacción **R.9** gana importancia en condiciones reductoras y estequiométrica con la presencia de NO, sin embargo, en $\lambda=13,63$ su valor es de 0%.
- La mayoría del HOCO que reacciona es consumido por la reacción **R.11**, aunque la reacción **R.12** gana bastante peso en condiciones oxidantes.
- Todo el OCHO consumido lo hace a través de **R.14** para formar CO₂.
- El CO consumido reacciona íntegramente por **R.15** para formar CO₂.

Se puede decir que las principales rutas de consumo de HCOOH, así como del resto de especies implicadas no se ve afectada por la presencia de NO, no así la importancia relativa de los mismos, la cual si sufre variaciones.

Según lo observado en los experimentos, estos caminos de reacción parecen tener sentido, así que las diferencias observadas entre resultados experimentales y teóricos parece deberse más a los parámetros que rigen la velocidad e inicio de las reacciones que a la omisión de algún camino por parte del modelo cinético.

5 Conclusiones

La oxidación del ácido fórmico en un reactor de flujo a presión atmosférica ha sido estudiada en este trabajo desde un punto de vista tanto experimental como de modelado cinético. La influencia de la temperatura, de la cantidad de oxígeno disponible en el medio reaccionante (por medio de la variable λ , desde condiciones reductoras a condiciones oxidantes) y de la presencia o no de NO ha sido analizada.

Tras analizar los resultados experimentales obtenidos se constata, primero, que la temperatura de inicio de reacción es similar en todos los casos, independientemente del valor de λ estudiado, en torno a 575°C; segundo, que el comportamiento del proceso va ligado a las condiciones estequiométricas del mismo, siendo la conversión de HCOOH más severa y con menor formación de CO en atmósfera oxidante; y tercero, que la presencia de NO tiene un efecto retardante en valores de λ menores o cercanos a uno, y un efecto acelerador de la conversión del ácido fórmico en condiciones oxidantes.

La comparación de los resultados experimentales con los datos del modelado cinético muestra que el modelo no es todo lo preciso que debería, aunque en condiciones oxidantes y/o en presencia de NO las coincidencias con los experimentos son mayores. Por tanto, es conveniente realizar un análisis de sensibilidad para determinar las reacciones del modelo cinético que crean estas discordancias para mejorar las predicciones de dicho modelo.

Por último, tras analizar los caminos de reacción, se constata que la presencia de NO varía no solo la velocidad de reacción sino también la importancia de los diferentes caminos en la conversión del ácido fórmico hacia CO y CO₂. Si bien estos datos no pueden ser del todo precisos debido a la inexactitud del modelo cinético ya comentada, da una idea general de las rutas por las que se produce la oxidación de ácido fórmico.

Los resultados obtenidos en el presente TFG aumentan la comprensión acerca del proceso de oxidación del HCOOH. De esta manera, se aporta información nueva acerca de este importante intermedio de reacción en los procesos de oxidación de los compuestos oxigenados añadidos al combustible diésel con el fin de reducir las emisiones contaminantes.

6 Bibliografía

- [1] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang. (2008) *Combustion and emissions of a DI diesel engine fueled with diesel-oxygenate blends*. Fuel 87, 2691-2697.
- [2] Sandra España Gutiérrez. (2015) *Efecto de los aditivos oxigenados en las propiedades de los gasóleos de automoción* (Trabajo de fin de máster). Departamento de Energía, Universidad de Oviedo.
- [3] E. Biagini, F. Barontini, L. Tognotti. (2006) *The volatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR Technique*. Indust. Eng. Chem. Res. 45, 4486–4493.
- [4] E. Zervas, X. Montagne, and J. Lahaye. (2001a) *Emission of specific pollutants from a compression ignition engine. Influence of fuel hydrotreatment and fuel-air equivalence ratio*. Atmos. Environ. 35, 1301–1306.
- [5] E. Zervas, X. Montagne, and J. Lahaye. (2001b) *C1–C5 Organic acid emissions from an SI engine: Influence of fuel and air-fuel equivalence ratio*. Environ. Sci. Technol. 35, 2746–2751.
- [6] E. Zervas, X. Montagne, and J. Lahaye. (2002) *Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air-fuel equivalence ratio*. Environ. Sci. Technol. 36, 2414–2421.
- [7] E. Zervas, X. Montagne, and J. Lahaye. (2003) *Emissions of regulated pollutants from a spark ignition engine. Influence of fuel and air-fuel equivalence ratio*. Environ. Sci. Technol. 37, 3232–3238.
- [8] P. Marshall, P. Glarborg. (2015) *Ab initio and kinetic modeling studies of formic acid oxidation*. Proc. Combust. Inst. 35, 153-160.
- [9] J.E. Lawrence, P. Koutrakis. (1994) *Measurement of atmospheric formic and acetic acids: methods evaluation and results from field studies*. Environ. Sci. Technol. 28, 957–964.
- [10] A. Chebbi, P. Carlier. (1996) *Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review*. Atmos. Environ. 30, 4233–4249.
- [11] P. Khare, N. Kumar, K. M. Kumari, and S.S. Srivastava. (1999) *Atmospheric formic and acetic acids: An overview*. Rev. Geophys. 37, 227-248.
- [12] T.J. Held, F.L. Dryer. (1998) *A comprehensive mechanism for methanol oxidation*. Int. J. Chem. Kinet. 30, 805–830.
- [13] S.L. Fischer, F.L. Dryer, H.J. Curran. (2000) *The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors*. Int. J. Chem. Kinet. 32, 713–740.

- [14] *Ácido fórmico. Conoce Dónde Se Encuentra, Propiedades Y Usos*. acidos.info/formico
- [15] *Ácido Fórmico (HCOOH): Estructura, Usos y Propiedades*. Gabriel Bolívar. www.lifeder.com/acido-formico/
- [16] E. Zervas. (2005) *Formation of organic acids from propane, isooctane and toluene/isooctane flames*. *Fuel* 84, 691–700.
- [17] N.M. Marinov. (1999) *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation*. *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 183–220.
- [18] F. Battin-Leclerc, A.A. Konnov, J.L. Jaffrezo, M. Legrand. (2007) *To better understand the formation of short-chain acids in combustion systems*. *Combust. Sci. Technol.* 180, 343–370.
- [19] P.H. Taylor, M.S. Rahman, M. Arif, B. Dellinger, P. Marshall. (1996) *Kinetic and mechanistic studies of the reaction of hydroxyl radicals with acetaldehyde over and extended temperature range*. *Proc. Combust. Inst.* 26, 497–504.
- [20] M.U. Alzueta, M. Borruéy, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao. (2008) *An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor*. *Combust. Flame* 152, 377–386.
- [21] S. Hatakeyama, N. Washida, H. Akimoto, J. (1986) *Rate constants and mechanism for the reaction of hydroxyl (OH) radicals with acetylene, propyne, and 2-butyne in air at 297 ± 2 K*. *Phys. Chem.* 90, 173–178.
- [22] B. Bohn, C. Zetzsch. (1999) *Gas-phase reaction of the OH-benzene adduct with O₂: reversibility and secondary formation of HO₂*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 5097–5107.
- [23] A. Maranzana, J.R. Barker, G. Tonachini. (2008) *Oxidation of ethyne and but-2-yne. 2. –master equation simulations*. *J. Chem. Phys. A* 112, 3666–3675.
- [24] P.G. Blake, C. Hinshelwood. (1960) *The homogeneous decomposition reactions of gaseous formic acid*. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 255, 444–455.
- [25] P.G. Blake, H.H. Davies, G.E. Jackson. (1971) *The hydration mechanisms in the thermal decomposition of gaseous formic acid*. *J. Chem. Soc. B* 10, 1923–1925.
- [26] D.S.Y. Hsu, W.M. Shaub, M. Blackburn, M.C. Lin. (1982) *Thermal decomposition of formic acid at high temperatures in shock waves*. *Symposium (International) on Combustion.* 19, 89–96.
- [27] K. Saito, T. Kakumoto, H. Kuroda, A. Imamura. (1984) *Thermal unimolecular decomposition of formic acid*. *J. Chem. Phys.* 80, 4989–4996.
- [28] K. Saito, T. Shiose, O. Takahashi, Y. Hidaka, F. Aiba, K. Tabayashi. (2005) *Unimolecular decomposition of formic acid in the gas phase - On the ratio of the competing reaction channels*. *J. Phys. Chem. A* 109, 5352–5357.

- [29] M. Klatt, M. Röhrig, H.G. Wagner. (1992) *About the radical formation in the pyrolysis of formic acid at high temperatures*. Z. Naturforsch 47a, 1138–1140.
- [30] W.A. Bone, J.B. Gardner. (1936) *Comparative studies of the slow combustion of methane, methyl alcohol, formaldehyde, and formic acid*. Proc. Roy. Soc. Lond. A 154, 297–328.
- [31] A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard. (1948) *Spectroscopic studies of low-pressure flames*. Third Symp. Combust. Flame Explos. Phenom. 504–518.
- [32] E. de Wilde, A. van Tiggelen. (1968) *Burning velocities in mixtures of methyl alcohol, formaldehyde or formic acid with oxygen*. Bull. Soc. Chim. Belges 77, 67–76.
- [33] P. Glarborg, M.U Alzueta, K. Dam-Johansen, J.A. Miller. (1998) *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor*. Combust. Flame 115, 1–27.
- [34] M.U. Alzueta, J.M. Hernández. (2002) *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy Fuels 16, 166–171.
- [35] N. Faßheber, G. Friedrichs, P. Marshall, P. Glarborg. (2015) *Glyoxal oxidation mechanism: implications for the reactions $HCO+O_2$ and $OCHCHO+HO_2$* . J. Phys. Chem. A 119, 7305–7315.
- [36] M.U. Alzueta, J. Muro, R. Bilbao, P. Glarborg. (1999) *Oxidation of dimethyl ether and its interaction with nitrogen oxides*. Isr. J. Chem. 39, 73–86.
- [37] ANSYS CHEMKIN 17.0 (15151), ANSYS Reaction Design: San Diego, 2016.

Anexo A. Metodología experimental

A.1 Instalación experimental

El estudio experimental del proceso de oxidación del ácido fórmico se ha realizado en la instalación de fase gas (fase homogénea) y los equipos del laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), en el Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

En la Figura 51 se muestra un esquema de la instalación de fase gas a presión atmosférica (fase homogénea) a bajas temperaturas y los equipos que la componen.

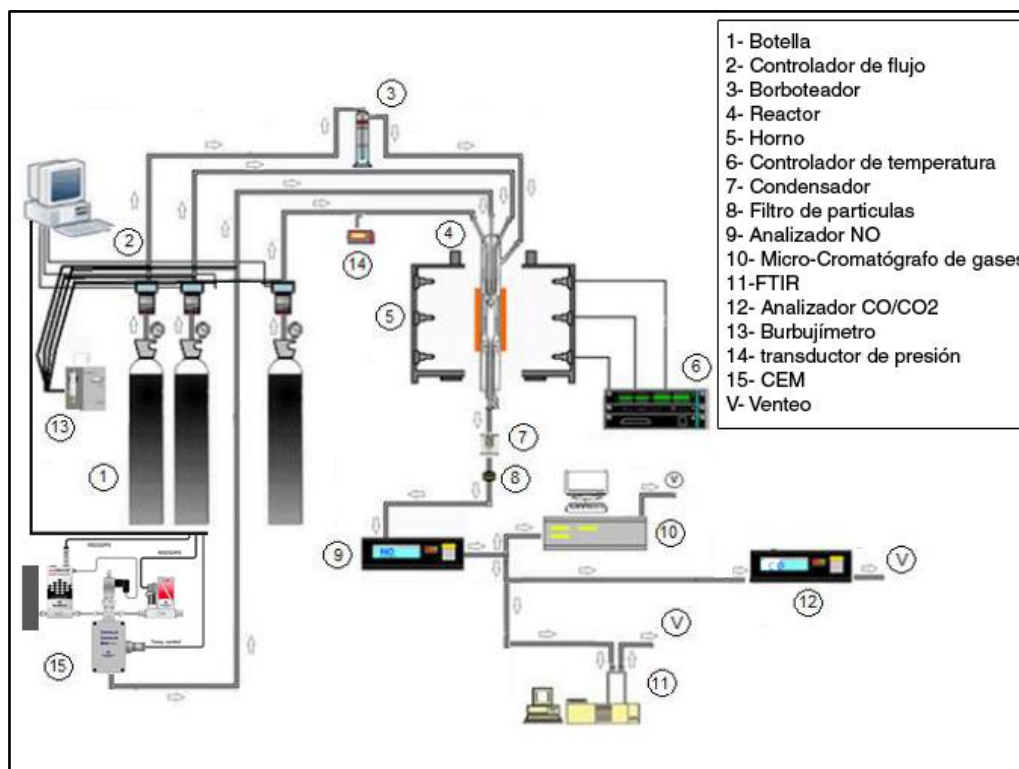


Figura 51. Esquema de la instalación experimental.

A.2 Sistema de alimentación de gases

El sistema de alimentación consta de los equipos necesarios para realizar un correcto control del flujo de los gases reactivos.

Este sistema incluye: botellas, que contienen gas presurizado, controladores de flujo másico, el burbujímetro digital, encargado de medir el caudal volumétrico, el borboteador y el CEM (Controlled Evaporator Mixer), que es el encargado de vaporizar el ácido fórmico en estado líquido dentro de una corriente de nitrógeno.

A.2.1 Botellas de gas

El suministro de gases se realiza mediante botellas a presión. Cuando se utilizan las botellas del laboratorio, la presión de salida del gas se regula mediante un manorreductor.

Los gases empleados en los experimentos son O₂, N₂ y NO. El H₂O se vaporiza por medio de una corriente de N₂ a través del borboteador y el HCOOH líquido se vaporiza empleando el CEM (Controlled Evaporator Mixer).

La Tabla 4 muestra las concentraciones de las botellas empleadas.

Tabla 4. Concentraciones de las botellas empleadas en los experimentos

GAS	PUREZA (%)
O ₂	0,45 en N ₂
O ₂	2,8 en N ₂
O ₂	21 en N ₂
N ₂	99,999
NO	0,4 en N ₂

Para los cálculos de los caudales es necesario conocer las concentraciones de las botellas, la concentración que se desea introducir de cada gas y el caudal total de entrada al reactor (1000 mLN/min). Así con la ecuación Ec.2 se halla el caudal en condiciones normales de cada botella de gas.

$$Q_i = \frac{c_{gi} * Q_T}{c_{oi}} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

Q_i → Caudal del gas i en condiciones normales (mLN/min).

Q_T → Caudal total de gases en condiciones normales (mLN/min).

C_{gi} → Concentración del gas i en el experimento (ppm).

C_{oi} → Concentración del gas i en la botella presurizada (ppm).

El caudal de N₂ para cerrar el balance se calcula como la diferencia del caudal total y la suma del resto de caudales, Ec.3.

$$Q_{N2} = Q_T - \sum Q_i \quad (\text{Ec.3})$$

Los caudales se expresan en condiciones normales como forma de tener un sistema de referencia, sin embargo, las condiciones de presión y temperatura no tienen por qué coincidir. Para calcular el caudal real se emplea la ecuación de los gases ideales tomando como datos la presión y temperatura en el laboratorio, en el día del experimento, Ec.4.

$$Q' = \frac{Q_N * P_N * T_{lab}}{T_N * P_{lab}} \quad (\text{Ec.4})$$

Donde:

Q' → Caudal de gas en condiciones reales (mL/min).

Q_N → Caudal de gas en condiciones normales (mLN/min).

P_N → Presión en condiciones normales ($P_N=760$ mmHg).

T_N → Temperatura en condiciones normales ($T_N= 273$ K).

P_{lab} → Presión en el laboratorio (mmHg).

T_{lab} → Temperatura en el laboratorio (K).

Los caudales reales son los que han de ser medidos antes de comenzar el experimento para asegurar que efectivamente se introduce el equivalente a 1000 mLN/min en el reactor.

A.2.2 CEM (Controlled Evaporator Mixer)

El CEM (Controlled Evaporator Mixer) (Figura 52) es un sistema de suministro de líquido vaporizado que se puede aplicar para los procesos atmosféricos o de vacío. El sistema de generación de vapor consiste en un depósito donde se almacena el líquido, en este caso ácido fórmico, un controlador de flujo másico de líquido, un controlador para administrar la corriente de gas y un dispositivo de mezcla y evaporación controlado por temperatura. El sistema es adecuado para mezclar flujos de líquido de 0,05-1 g/h y hasta 500 mL/min de gas. La corriente de gas usada para todos los experimentos es de 100 mL/min.

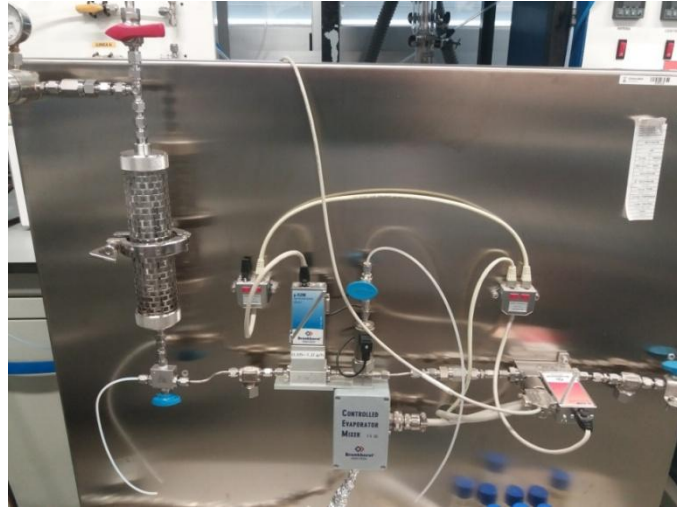


Figura 52. Fotografía del CEM (Controlled Evaporator Mixer).

Para calcular el caudal másico de HCOOH necesario primero es necesario saber el caudal volumétrico. Como se pretenden introducir 1000 ppm de ácido fórmico y el caudal total es de 1000 mLN/min el caudal volumétrico será de 1 mLN/min. A continuación, se aplica la ecuación Ec.6, que se deduce de la ecuación Ec.5.

$$n_{HCOOH} = \frac{P_N \cdot Q_V}{R \cdot T_N} \quad (\text{Ec.5})$$

$$Q_m = n_{HCOOH} * Mm_{HCOOH} * 60 \quad (\text{Ec.6})$$

Donde:

n_{HCOOH} → Caudal molar de HCOOH (mol/min).

Q_V → Caudal volumétrico de HCOOH en condiciones normales ($Q_V=0,001$ LN/min).

P_N → Presión en condiciones normales ($P_N=1$ atm).

T_N → Temperatura en condiciones normales ($R= 0,082057$ atm*L* mol^{-1} * K^{-1}).

R → Constante de gases ideales ($P_N=1$ atm).

Q_m → Caudal másico de HCOOH (g/h).

Mm_{HCOOH} → Masa molar del HCOOH ($Mm_{HCOOH}=46,02538$ g/mol).

Con esto y puesto que la concentración de HCOOH es la misma para todos los experimentos, se obtiene un caudal másico de ácido fórmico de 0,12 g/h.

A.2.3 Borboteador

La inyección de gas se realiza pasando una corriente de nitrógeno por un borboteador que contiene el líquido del compuesto que queremos alimentar al reactor (Figura 53).



Figura 53. Fotografía del borboteador.

Dependiendo de las condiciones atmosféricas del laboratorio, la cantidad de compuesto que es arrastrado por la corriente de nitrógeno varía. Para determinarla, se aplica la ecuación Ec.10.

$$\frac{Q_c}{Q_t} = y_v \quad (\text{Ec.7})$$

$$\frac{Q_c}{Q_c + Q_{N_2}} = y_v \quad (\text{Ec.8})$$

$$Q_c(1 - y_v) = Q_{N_2} * y_v \quad (\text{Ec.9})$$

$$Q_c = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1-y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_c} - 1} \quad (\text{Ec.10})$$

Donde:

Q_c → Caudal de compuesto arrastrado (mLN/min).

Q_{N_2} → Caudal de nitrógeno introducido (mLN/min).

Q_T → Caudal total (mLN/min).

y_v → Fracción molar de vapor de agua.

P_{sr} → Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar).

P_c → Presión de vapor de compuesto a la temperatura del borboteador (mbar).

La presión de vapor de compuesto se calcula a partir de la ecuación de Antoine (Ec.11)

$$\ln P_c = A - \frac{B}{T_{\text{borboteador}} + C} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde:

$T_{\text{borboteador}}$ → Temperatura del borboteador, se ha termostatizado a 25°C (298K).

$$A = 18.3036$$

$$B = 3816.44$$

$$C = -46.13$$

A.2.4 Controladores de flujo másico

Los controladores de flujo másico tienen como objetivo medir, controlar y mantener constante el caudal de gas que llega al sistema de reacción. Constan de un sensor de caudal, de una válvula de control y de un sistema de control electrónico integral. Este laboratorio cuenta con los modelos 5850 TR de Brooks Instruments y de Bronkhorst High-Tech.

El grado de apertura de los medidores se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El porcentaje de abertura se elige teniendo en cuenta la capacidad del controlador de flujo y el caudal de gas que se quiera tener a la salida del controlador. Debido a que los medidores están calibrados con nitrógeno en condiciones normales de temperatura y presión, se debe medir el caudal a la salida del controlador para verificar si realmente el caudal de gas que está saliendo es el deseado.

A.2.5 Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro)

Para verificar que realmente se trabaja con el caudal de gas deseado, se mide el caudal de salida de los controladores de flujo utilizando un burbujímetro, modelo Optiflow 650 de Agilent Technologies (Figura 54)

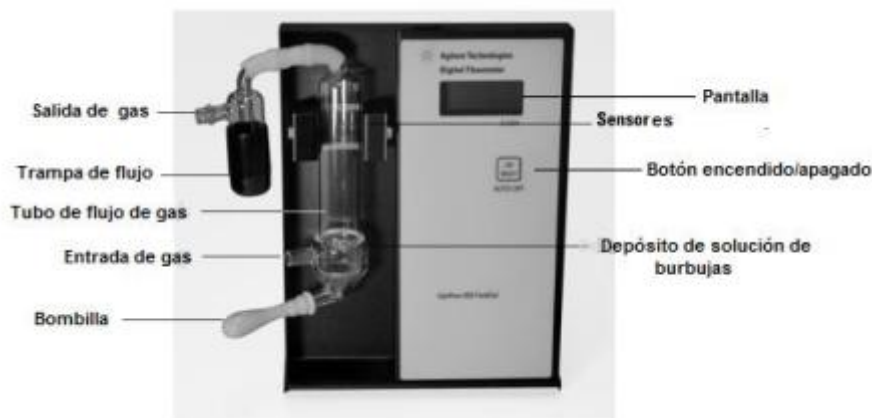


Figura 54. Burbujímetro digital.

Para hallar el valor del caudal volumétrico (L/min), se forma una burbuja de jabón presionando la bombilla y se espera a que ésta ascienda por el tubo de flujo de gas y una vez que esta burbuja atraviese la zona calibrada, en la pantalla aparecerá el caudal de gas que está pasando.

A.2.6 Panel de válvulas

Los gases, al salir de los controladores de flujo másico, y antes de entrar al reactor, pasan por un panel de válvulas *todo o nada*. Los paneles constan de siete válvulas de bola de tres vías (Figura 55).



Figura 55. Panel de válvulas.

Con las válvulas individuales es posible dirigir el flujo de gas hacia el reactor o hacia el venteo (campana extractora). Del mismo modo, con la válvula de mezcla de gases, es posible hacer pasar la mezcla hacia los equipos de medición o hacia venteo.

A.2.7 Conducciones y uniones

Las conducciones utilizadas son tubos flexibles de poliuretano de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, fornecido por Parker (Figura 56a), y tubos de acero inoxidable AISI 304 y 1/4" de diámetro. En todas las instalaciones, las

uniones se realizan con racores de acero inoxidable lineales, de codo y tipo T (Figura 56b), y con conexiones rápidas lineales y tipo T (56c).



Figura 56. a) Tubo flexible de poliuretano, b) uniones de acero inoxidable lineales, de codo y en T, c) conexiones rápidas lineales y de tipo T.

A.3 Sistema de reacción

Esta sección comprende los equipos necesarios para que la reacción se lleve a cabo. Incluye el reactor, el horno y el sistema de control de temperatura del horno.

A.3.1 Reactor

El reactor usado en los experimentos de fase gas a presión atmosférica es un reactor de flujo de cuarzo, elaborado por la empresa APLITEC, cuyo diseño fue propuesto por el grupo CHEC (*Combustion and Harmful Emission Control*), de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) en 1996 con el objetivo de evitar la dispersión axial del gas y obtener condiciones de flujo pistón. Una imagen del reactor se muestra en la Figura 57.



Figura 57. Fotografía de reactor de cuarzo.

El reactor consta de dos partes: cabeza y cuerpo (Figura 58), que se juntan y sellan empleando grasa de grafito para evitar fugas. Como puede observarse también en la Figura 58, el reactor posee tres entradas superiores por donde se alimentan los gases de reacción y una lateral por donde se introduce el nitrógeno saturado en agua. En la parte inferior, el reactor posee una entrada y una salida, introduciéndose por la primera el aire de refrigeración y obteniéndose por la segunda los gases producto de la combustión.

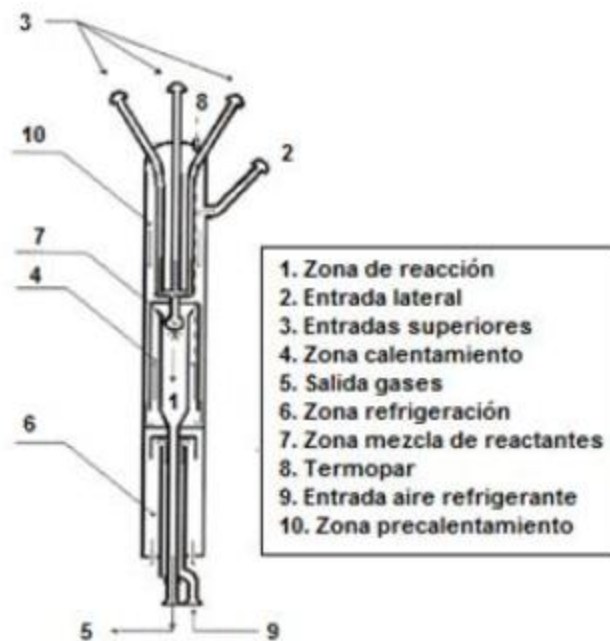


Figura 58. Esquema de partes del reactor de cuarzo.

A.3.2 Horno

En esta instalación, para calentar la zona de reacción del reactor, se utiliza un horno eléctrico de tubo vertical abierto con potencia de 20 kW, modelo TR-1, fabricado por Forns Hobersal (Figura 59). Este horno ofrece un perfil de temperatura uniforme en la zona de reacción. Este horno ofrece un perfil de temperatura uniforme en la zona de reacción. Para ello, posee tres zonas calefactoras independientes con resistencias, cuyas potencias se regulan a través de una unidad de control. La temperatura máxima que se alcanza es 1150 °C.



Figura 59. Fotografía del horno de tubo vertical abierto.

Para evitar pérdidas de calor, se usan dos aislantes diferentes. Un aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana de vidrio que se coloca en la parte interna superior e inferior del horno de modo a cubrir la holgura que existe entre el horno y el reactor.

A.3.3 Sistema de control de temperatura

La temperatura del horno es controlada por una unidad de control fabricado por Forns Hobersal. Consiste en una caja que cuenta con tres controladores proporcional integral derivativo (PID), que regulan la temperatura en el horno. En la Figura 60 se muestra una fotografía de la unidad de control de temperatura del horno. En cada uno de los programadores digitales se introduce el *set-point* correspondiente a la temperatura que se quiere tener en el horno.



Figura 60. Fotografía del sistema de control de temperatura del horno de la instalación.

A.4 Equipos de detección y análisis de gases

Los gases de combustión que salen del reactor necesitan ser acondicionados antes de ser analizados para no ocasionar daños a los equipos de análisis ni interferir con los resultados. Por esta razón, los gases producto de la combustión pasan por un condensador con el objetivo de condensar el agua y un filtro para detener las posibles partículas formadas.

A.4.1 Condensador

Vaso de vidrio con encamisado en las paredes (Figura 61), el cual se llena con agua y hielo. De este modo, los gases húmedos entran por la parte inferior del condensador y circulan por el interior del vaso saliendo secos por la parte superior.



Figura 61. Fotografía del condensador.

A.4.2 Portafiltros

Los gases que salen del reactor, después de pasar por el condensador, atraviesan un filtro con el objetivo de retener posibles partículas sólidas que hayan podido formarse durante la reacción. Así, se evita el depósito de partículas en las celdas de análisis. El filtro es colocado en un portafiltros de acero inoxidable (Figura 62) de 47 mm de anchura. Los papeles de filtros empleados son de microfibra de vidrio borosilicato con 0,45 mm de espesor y 0,7 μm de tamaño de poro



Figura 62. Fotografía del portafiltros de acero inoxidable.

A.4.3 Micro-Cromatógrafo de gases (Micro-GC)

El modelo de Micro-GC que se dispone en el laboratorio es el 3000A de Agilent (Figura 63). Cada toma de datos se puede hacer automáticamente, indicando en el software (Soprane) de control el número de mediciones que se quiere realizar en cada toma. El programa procesa todos los parámetros experimentales, así como la recogida y análisis de los datos.



Figura 63. Fotografía del micro-cromatógrafo de gases.

El equipo cuenta con cuatro columnas diferentes (cuatro módulos), cada una de las cuales sirve para medir unos compuestos determinados y trabajan a diferentes condiciones de presión y temperatura las cuales han sido previamente ajustadas para la correcta detección y cuantificación de los diferentes compuestos.

En la Tabla 5 se muestra el tipo de columna que se encuentra en cada módulo, el gas portador y los gases detectados por cada una.

En los módulos B, C y D se aplica la técnica backflush, que consiste en el uso de una precolumna (columna situada antes de la columna de separación) para separar los compuestos indeseables. El tiempo que tarda la precolumna en girar para expulsar los gases no deseados se denomina tiempo de backflush.

Así, durante un análisis ocurren tres pasos: inyección, separación y detección. En la **inyección**, la muestra gaseosa se introduce en la cámara calentada del Micro-GC. La **separación** ocurre en la columna. Después de realizarse la separación en la columna, ocurre la **detección**, donde el gas portador con muestra fluye a través del detector de conductividad térmica (TCD).

La conductividad térmica de las moléculas de muestra produce un cambio en la resistencia eléctrica de los filamentos de muestra en comparación con los filamentos portadores, produciéndose un cambio de temperatura que se traduce en la variación de una señal eléctrica que es amplificada y registrada.

Tabla 5. Tipos de columnas, gas portador y gases detectados por el MCG.

Módulo	Columna	Gas portador	Gases detectados
A	OV1: 2.00 μm /150.00 μm /8 m	He	Hidrocarburos (C ₆ -C ₁₀) y algunos oxigenados
B	PLOTU: 30.00 μm /320.00 μm /8 m Con Pre col. PLOTQ: 10.00 μm /320.00 μm /1 m	He	CO ₂ e hidrocarburos ligeros como etileno, etano y acetileno.
C	Stabilwax: 0.50 μm /250.00 μm / 14 m Con Pre col. Stabilwax: 0.50 μm /250.00 μm /1.2 m	He	Compuestos oxigenados.
D	Molsieve: 12.00 μm /320.00 μm /10 m Con Pre Col. PLOTU: 30.00 μm /320.00 μm /3m	Ar	Gases permanentes: He, Ar, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO.

A.4.4 Analizadores en continuo de CO/CO₂ y NO

Los analizadores pertenecen a la casa comercial ABB Advance Optima, cuyo modelo es URAS 14 de detección en el infrarrojo y se muestra uno de ellos en la Figura 64.



Figura 64. Fotografía de analizador de CO/CO₂ infrarrojo.

Estos equipos disponen de una bomba para introducir un caudal de gases constante a la celda de análisis. Disponen de dos rangos de medida que pueden seleccionarse: 0-2000 ppm y 0-20000 ppm.

A.4.5 Espectrómetro FTIR

El espectrómetro FTIR (Figura 65) basa su funcionamiento en la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. Los gases entran en el equipo y pasan por una celda donde la muestra es sometida a una fuente de luz infrarroja que realiza un barrido para diferentes longitudes de onda. Esto crea un espectro que es analizado por el software para mostrar las concentraciones de diferentes especies previamente calibradas.



Figura 65. Fotografía del espectrómetro FTIR.

Anexo B. Procedimiento experimental

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de flujo de cuarzo, a temperaturas comprendidas entre los 400 y 1100°C, a cuatro condiciones estequiométricas ($\lambda=0,2$, $\lambda=0,7$, $\lambda=1$, $\lambda=20$). El exceso de oxígeno (λ) es el cociente entre el oxígeno real y el estequiométrico, por tanto, si $\lambda>1$ la atmósfera del experimento es oxidante y si $\lambda<1$ reductora.

B.1 Preparación de equipos

Para que los resultados experimentales sean fiables es necesario el correcto funcionamiento de los equipos y realizar una calibración de aquellos que la necesiten.

El FTIR contaba con una calibración previa a la realización de este trabajo, igualmente se ha procedido, tras hacer un background al equipo, a introducir gas patrón de la botella de HCOOH, de 1200 ppm, en diferentes disoluciones, con el fin de asegurar que la anterior calibración era correcta y también añadir más puntos a la recta de calibración del ácido fórmico.

El micro-cromatógrafo ya contaba con una calibración reciente y fiable así que no se ha procedido a recalibrarlo. Al igual que ha sucedido con los medidores continuos de CO/CO₂ y NO. Previamente a la realización de los experimentos, se ha analizado una corriente de N₂ puro con los diferentes equipos para comprobar el valor cero de estos.

B.2 Protocolo para la realización de experimentos

1. Saber que gases se necesitan para realizar el experimento y definir las concentraciones. Colocar los manorreductores a las botellas que no dispongan de uno y a las líneas que llevan a los controladores.
2. Se rellena de ácido fórmico el contenedor de líquido del CEM en caso de que este esté vacío.
3. Tomar datos de presión y temperatura dentro del laboratorio y determinar los caudales mediante los cálculos del Anexo A, tener en cuenta que a la hora de realizar el experimento han de utilizarse los caudales en condiciones reales.
4. Elección de los controladores que se van a usar teniendo en cuenta los caudales calculados en el paso anterior. Conectar las líneas que vienen de las botellas por la pared a los controladores.
5. Puesta en marcha de las campanas de extracción.
6. Calibración los equipos (si fuera necesario) y realización el background (cero) al FTIR.

7. Verificación de todas las conexiones, incluidas las líneas del reactor a los equipos y abrir las botellas de los gases reactantes. Si se detectan fugas en el reactor se deben sellar las juntas con grasa de grafito.
8. Medir los caudales con el burbujímetro y variar, si fuera necesario, el valor de los controladores hasta ajustar los caudales al valor deseado. Por último, conectar el flujo de HCOOH
9. Comprobación del filtro y cambio de este en caso de que esté en mal estado. Además, se coloca una botella de agua congelada en el interior del condensador.
10. Terminada la calibración y aseguradas las líneas y conexiones se procede a abrir el aire de refrigeración del reactor y a encender el horno.
11. Para la toma de datos es necesario esperar unos minutos entre cambios de temperatura del horno a que el sistema se estabilice. Realizar varios muestreos con el micro-cromatógrafo de gases para cada temperatura, anotar resultados junto con las medidas del FTIR y los medidores de CO/CO₂ y NO.
12. Repetición del paso nº 11 para cada temperatura hasta el final del experimento.
13. Terminado el experimento se cierran las botellas, se apaga el horno y se deja pasar una corriente de N₂ hasta que se enfríe del todo.
14. Por último, una vez vaciadas las líneas y enfriado el horno, se ponen los controladores a cero, se apagan, se pone el micro-cromatógrafo en modo reposo (en el que se apagan los detectores TCD para protegerlos en el caso de anomalías en el suministro eléctrico) y se apagan las campanas extractoras.

Anexo C. Resultados experimentales

En este anexo se muestran los caudales y los resultados numéricos de los experimentos realizados.

C.1 Experimento 1

Experimento n°: 1

T^a laboratorio: 27 °C

P laboratorio: 744 mmHg

Tabla 6. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 1.

Gas	Q_N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	22,22	24,95	0,45
N ₂ (borboteador)	183,35	205,82	99,999
N ₂ (balance)	687,43	771,66	99,999
N ₂ (CEM)	100	112,25	99,999
HCOOH	1	1,12	-
TOTAL	1000	1122,53	-

Tabla 7. Resultados experimento 1.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1414,50	315,00	0,00	0,00	0,00
450	1419,50	281,12	0,00	0,00	5,33
500	1399,60	277,94	0,00	0,00	0,00
525	1388,50	276,37	32,24	0,00	0,00
550	1398,50	267,49	77,00	6,32	0,00
575	1354,50	271,06	122,33	14,67	6,23
600	1333,00	264,25	162,00	25,33	14,12
625	1315,00	280,12	160,00	29,90	15,80
650	1238,67	259,35	223,33	42,00	32,22
675	1171,00	264,25	312,70	55,35	50,12
700	1120,50	265,41	369,77	71,06	66,23
725	981,50	260,44	429,75	89,25	84,04
750	843,00	248,64	563,00	122,75	119,85
775	625,67	254,23	649,00	152,27	131,33
800	424,00	238,78	763,33	220,83	175,33
825	266,30	219,05	867,00	282,33	205,07
850	171,00	206,21	942,30	323,13	230,87
875	107,15	203,80	959,33	344,20	246,33
900	84,77	208,19	976,00	359,50	265,50
925	69,33	191,59	992,30	380,10	282,53
950	66,07	187,09	953,97	432,97	305,83
1000	63,80	176,16	940,73	460,08	368,93
1050	57,30	167,53	847,87	526,87	442,53
1100	60,00	160,47	838,23	596,20	530,23

C.2 Experimento 2

Experimento n°: 2

T^a laboratorio: 27 °C

P laboratorio: 743 mmHg

Tabla 8. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 2.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	77,78	87,43	0,45
N ₂ (borboteador)	183,1	205,8	99,999
N ₂ (balance)	632,13	710,45	99,999
N ₂ (CEM)	100	112,4	99,999
HCOOH	1	1,12	-
TOTAL	1000	1124	-

Tabla 9. Resultados experimento 2.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1276,00	525,94	0,00	11,09	0,00
450	1288,50	527,70	0,00	10,93	0,00
500	1244,00	518,90	0,00	18,33	6,00
525	1288,00	534,74	9,50	24,00	10,00
550	1239,00	534,38	98,36	44,67	9,52
575	1273,00	534,38	149,00	69,20	19,67
600	1211,67	531,22	192,33	106,40	38,50
625	1134,00	520,50	210,00	150,57	74,50
650	1097,50	508,82	248,67	201,33	113,33
675	951,25	496,65	233,50	219,00	119,00
700	933,00	436,65	333,00	236,07	140,50
725	862,33	494,03	429,67	229,67	133,00
750	709,50	478,38	479,50	242,00	143,50
775	562,00	465,50	621,67	256,33	157,00
800	340,00	412,84	925,50	377,50	202,50
825	177,50	315,12	900,25	517,75	229,67
850	122,67	255,32	894,67	613,67	261,67
875	83,54	209,49	836,50	694,50	296,80
900	162,50	249,18	843,00	605,00	285,00
925	89,55	199,40	748,33	715,67	367,00
950	77,50	180,42	677,33	780,67	415,00
1000	72,64	184,87	618,33	903,49	522,00
1050	67,55	166,61	506,32	1008,61	622,20
1100	66,00	160,49	452,00	1103,83	725,33

C.3 Experimento 3

Experimento n°: 3

T^a laboratorio: 27 °C

P laboratorio: 742 mmHg

Tabla 10. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 3.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	111,11	125,06	0,45
N ₂ (borboteador)	182,84	205,8	99,999
N ₂ (balance)	599,05	674,26	99,999
N ₂ (CEM)	100	112,56	99,999
HCOOH	1	1,12	-
TOTAL	1000	1125,56	-

Tabla 11. Resultados experimento 3.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1418,50	686,16	0,00	0,00	3,93
450	1470,33	670,62	0,00	0,00	0,00
500	1429,00	667,66	0,00	0,00	0,00
525	1416,67	651,34	41,63	0,00	0,00
550	1366,00	649,11	96,63	0,00	0,00
575	1371,33	640,57	142,33	15,67	0,57
600	1327,33	642,02	235,67	19,00	4,93
625	1314,33	655,54	244,67	32,83	12,20
650	1232,50	656,09	307,00	45,67	24,33
675	1188,50	627,56	327,67	68,00	40,67
700	1094,33	609,97	383,33	90,00	61,00
725	951,33	609,84	448,67	141,33	110,00
750	456,67	452,62	660,00	529,33	257,33
775	159,00	145,35	316,00	1182,33	354,67
800	103,33	133,14	215,00	1231,75	364,50
825	102,33	119,96	185,67	1253,67	397,67
850	105,67	128,25	157,67	1275,33	421,67
875	110,67	120,65	154,00	1328,67	468,33
900	114,25	114,32	86,67	1295,00	427,33
950	99,75	138,91	105,48	1231,00	359,00
1000	87,67	139,79	113,00	1277,67	420,67
1050	85,25	116,98	109,00	1322,50	471,50
1100	84,00	108,55	137,33	1409,67	566,33

C.4 Experimento 4

Experimento n°: 4

T^a laboratorio: 28 °C

P laboratorio: 741 mmHg

Tabla 12. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 4.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	555,55	628,24	1,8
N ₂ (borboteador)	182,59	206,48	99,999
N ₂ (balance)	154,86	175,12	99,999
N ₂ (CEM)	100	113,08	99,999
HCOOH	1	1,13	-
TOTAL	1000	1130,8	-

Tabla 13. Resultados experimento 4.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
450	1369,00	9844,79	0,00	6,80	0,00
500	1311,00	9850,73	0,00	9,50	0,00
525	1314,25	9857,07	0,00	10,00	0,00
575	1276,67	9881,60	105,00	22,00	0,00
600	1260,00	9918,74	162,83	31,80	0,00
625	1233,25	9944,80	178,33	34,00	2,63
650	1216,33	9971,89	226,00	46,00	10,10
675	1117,67	9950,33	313,67	97,33	26,67
700	1004,67	9875,21	405,33	223,67	53,00
725	618,33	9763,40	566,33	498,33	80,33
750	202,33	9455,49	462,00	1010,50	0,00
775	139,67	9340,75	174,50	1350,50	0,00
800	68,50	9220,50	0,00	1399,50	0,00
825	65,33	9187,17	0,00	1506,33	0,00
850	61,67	9194,05	0,00	1520,67	0,00
900	59,00	9165,94	0,00	1524,00	0,00
950	55,25	9177,69	0,00	1508,33	0,00
1000	53,67	9153,38	0,00	1546,67	0,00
1100	49,67	9161,31	0,00	1514,33	0,00

C.5 Experimento 5

Experimento n°: 5

T^a laboratorio: 25 °C

P laboratorio: 743 mmHg

Tabla 14. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 5.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	22,22	24,81	0,45
N ₂ (borboteador)	183,1	204,44	99,999
N ₂ (balance)	437,7	488,7	99,999
NO	250	279,14	0,4
N ₂ (CEM)	100	111,66	99,999
HCOOH	1	1,11	-
TOTAL	1000	1116,55	-

Tabla 15. Resultados experimento 5.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1493,00	399,40	3,68	0,00	0,00
450	1436,00	413,89	8,98	0,00	0,00
500	1455,00	392,52	25,47	0,00	0,00
525	1419,33	377,02	33,23	0,00	0,00
550	1412,67	360,47	44,27	14,83	0,00
575	1376,33	358,62	49,20	14,47	4,00
600	1358,00	363,48	122,36	27,80	11,20
625	1321,57	381,24	150,11	32,73	18,00
650	1298,00	340,88	196,75	41,43	26,08
675	1259,67	336,27	271,32	53,86	39,47
700	1208,67	321,03	298,67	67,74	53,06
725	1158,00	272,57	391,33	87,67	66,00
750	1028,33	310,60	495,60	113,03	92,63
775	865,50	292,38	623,48	135,23	126,30
800	660,90	289,18	778,54	168,40	159,53
825	442,80	279,19	976,86	208,48	198,03
850	285,50	276,06	1073,93	233,67	233,67
875	198,27	286,82	1088,61	244,33	236,00
900	163,00	270,43	1159,67	273,77	258,27
925	152,00	259,06	1140,42	288,00	267,60
950	148,50	276,93	1086,20	321,50	294,00
1000	143,00	230,25	984,22	467,50	403,45
1050	142,67	197,59	807,64	619,00	526,70
1100	142,67	169,51	689,29	745,00	639,00

C.6 Experimento 6

Experimento n°: 6

T^a laboratorio: 27 °C

P laboratorio: 741 mmHg

Tabla 16. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 6.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	77,77	87,66	0,45
N ₂ (borboteador)	182,6	205,79	99,999
N ₂ (balance)	382,63	431,26	99,999
NO	250	281,77	0,4
N ₂ (CEM)	100	112,7	99,999
HCOOH	1	1,12	-
TOTAL	1000	1127,1	-

Tabla 17. Resultados experimento 6.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1473,75	542,44	4,48	0,00	2,77
450	1462,25	535,77	12,35	0,00	0,00
500	1450,00	552,84	28,95	6,67	0,00
525	1393,50	532,18	38,61	5,57	0,00
550	1351,67	513,86	48,60	35,67	1,67
575	1335,60	542,51	53,96	23,80	3,57
600	1259,00	506,57	131,07	33,13	9,57
625	1298,33	518,25	164,38	36,67	18,53
650	1242,00	529,49	213,02	48,83	34,87
675	1202,67	493,79	267,07	74,90	46,00
700	1132,67	505,18	328,54	84,33	60,33
725	1012,67	513,38	397,24	101,87	85,17
750	889,67	491,15	521,88	134,33	115,93
775	773,33	473,05	645,95	176,77	153,53
800	523,00	474,71	795,94	228,00	193,33
825	305,43	468,19	828,02	317,13	253,33
850	218,57	385,99	881,69	431,13	260,70
875	148,53	317,39	827,69	530,67	254,20
900	124,50	273,21	706,77	615,17	251,90
925	118,00	249,79	681,92	716,70	294,10
950	115,33	186,72	639,78	785,25	328,50
1000	114,00	169,37	538,21	881,33	373,00
1050	110,33	170,04	409,94	1006,33	469,33
1100	109,50	145,85	371,00	1096,50	545,50

C.7 Experimento 7

Experimento n°: 7

T^a laboratorio: 25 °C

P laboratorio: 742 mmHg

Tabla 18. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 7.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	111,11	124,23	0,45
N ₂ (borboteador)	185,35	204,43	99,999
N ₂ (balance)	348,5	431,26	99,999
NO	250	279,51	0,4
N ₂ (CEM)	100	111,8	99,999
HCOOH	1	1,11	-
TOTAL	1000	1118,05	-

Tabla 19. Resultados experimento 7.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1429,33	666,06	1,92	0,00	0,00
450	1460,00	776,10	6,07	0,00	0,00
500	1437,50	762,00	13,55	0,00	0,00
525	1437,00	726,82	20,46	13,86	0,00
550	1446,50	715,01	30,81	16,93	0,00
575	1415,67	713,45	31,04	31,33	8,36
600	1390,38	718,37	45,63	43,87	10,40
625	1315,67	710,12	122,68	49,63	19,33
650	1331,00	678,11	178,25	66,31	26,67
675	1282,50	675,53	244,21	82,33	44,17
700	1218,07	661,10	302,62	101,93	68,00
725	1130,23	655,55	390,88	119,43	86,37
750	955,83	655,70	532,04	155,93	124,67
775	762,53	666,43	673,68	188,30	159,00
800	488,50	645,25	890,59	285,93	232,67
825	293,50	593,60	882,26	304,00	227,50
850	150,40	471,99	819,17	482,39	224,03
875	111,77	398,22	681,88	630,87	194,50
900	91,43	339,20	674,83	752,67	209,70
950	80,65	255,90	465,38	910,80	226,87
1000	76,47	242,25	372,10	1066,31	303,67
1050	68,79	224,41	281,15	1134,38	339,90
1100	69,67	215,20	256,13	1219,06	404,57

C.8 Experimento 8

Experimento n°: 8

T^a laboratorio: 26 °C

P laboratorio: 744 mmHg

Tabla 20. Compuestos, caudales y concentraciones de botellas para el experimento 8.

Gas	Q _N (mLN/min)	Q real (mL/min)	Concentración botella (%)
O ₂	47,6	53,28	21
N ₂ (borboteador)	183	205,13	99,999
N ₂ (balance)	412	460,97	99,999
NO	250	279,7	0,4
N ₂ (CEM)	100	111,88	99,999
HCOOH	1	1,11	-
TOTAL	1000	1118,8	-

Tabla 21. Resultados experimento 8.

T ^a (°C)	FTIR	MICRO CG			
	HCOOH(ppm)	O ₂ (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
400	1431,67	9679,46	2,76	0,00	0,00
450	1420,67	9670,89	3,85	0,00	0,00
500	1419,33	9693,41	11,99	0,00	0,00
525	1422,00	9640,20	20,05	0,00	0,00
550	1401,33	9632,14	32,50	18,83	0,00
575	1401,33	9611,51	42,30	35,43	2,13
600	1327,00	9563,77	54,71	97,33	7,33
625	1188,00	9478,76	141,45	221,33	11,25
650	817,50	9264,16	272,41	540,33	25,33
675	338,67	9166,71	340,47	714,33	16,67
700	123,67	9010,97	344,59	1024,60	5,06
725	113,33	8947,38	268,27	1223,07	0,00
750	98,00	8914,19	191,30	1341,00	0,00
775	98,33	8905,25	58,72	1406,33	0,00
800	107,50	8846,31	30,92	1386,75	0,00
825	110,00	8833,29	21,01	1414,67	0,00
850	106,67	8787,84	11,04	1442,67	0,00
900	111,00	8792,34	5,44	1446,67	0,00
950	113,00	8762,51	1,45	1447,33	0,00
1000	116,33	8744,15	1,04	1477,33	0,00
1100	115,67	8727,47	0,10	1474,33	0,00

Anexo D. Software ANSYS-ChemkinPro

Para realizar la simulación del proceso de oxidación del ácido fórmico se ha utilizado el software ANSYS-ChemkinPro. Este software es capaz de resolver problemas complejos que involucren mecanismos cinéticos, los cuales pueden llegar a estar formados por multitud de reacciones y especies químicas, que de otra forma tardarían mucho en calcularse.

D.1 Estructura del programa

GAS-PHASE KINETICS Pre-Processor es un programa del software que permite introducir y procesar los ficheros *mec.inp* y *thermdat.dat*, que incluyen las reacciones que componen el mecanismo de reacción y las propiedades termodinámicas de las especies involucradas en la simulación respectivamente.

- Fichero *mec.inp*: Es el fichero que incluye las reacciones que componen el mecanismo de reacción, así como los elementos y especies que intervienen en el mismo. La descripción de las reacciones debe incluir los coeficientes de la ecuación de Arrhenius modificada, como se explica más adelante en el Anexo E, para el cálculo de la constante de velocidad de reacción.
- Fichero *thermdat.dat*: Incluye una base de datos con la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo. La base de datos debe contener una serie de datos (coeficientes de la NASA) para cada especie química en un formato específico que permite calcular para cada especie la entalpía y entropía estándares de reacción, el calor específico y sus variaciones para cada especie.

Una vez implementados estos ficheros en su formato adecuado, se ejecuta *Pre-Processor*.

Este software permite simular una amplia gama de modelos de reactor: de flujo pistón (PFR), de mezcla perfecta (CSTR), reactores discretos y motores de combustión interna entre otras opciones. Para este trabajo se elige el reactor de flujo pistón.

Tras esto, en la pestaña de propiedades físicas del reactor se fijan las dimensiones del reactor y las condiciones en las que este va a trabajar.

ChemkinPro ofrece la posibilidad de trabajar con dos modelos de temperaturas:

- Perfil de temperaturas: se debe introducir un perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.
- Temperatura constante: el software establece condiciones isothermas en todo el reactor y únicamente hay que elegir el valor de la temperatura.

Para este trabajo se elige la opción de temperatura constante pues se asemeja a las condiciones experimentales del horno ya que se ha comprobado que el perfil de temperaturas en la zona isoterma es casi plano.

La presión elegida es de 1 atm para todos los casos pues se quiere simular a presión atmosférica.

En el apartado *Inlet* se introduce el caudal, en este caso de 1000 mLN/min y se introducen las concentraciones iniciales del experimento a simular en forma de fracción molar.

Teniendo todo listo se ejecuta *Run calculations* para que el software haga todos los cálculos pertinentes. Una vez finalizados los cálculos ChemkinPro permite visualizar los datos o bien exportarlos a un procesador externo, Microsoft Office Excel en este caso.

El software también cuenta con la herramienta *Reaction Path Analyzer*, que permite visualizar gráfica y numéricamente la importancia de las reacciones que intervienen en el proceso y su velocidad a lo largo de la longitud del reactor. Esto permite identificar los caminos principales y emplear dicha información en la realización del estudio.

Anexo E. Mecanismo de reacción

E.1 Mecanismo de reacción

La base del mecanismo primitivo consiste en las reacciones para describir la interacción entre C₁-C₂ y NO, que fue inicialmente propuesto por Glarborg y cols. [33] y que ha sido progresivamente actualizado y modificado. Este mecanismo también incluye reacciones para describir la conversión de acetileno [20], etanol [34], glioxal [35] y DME [36].

Entre otras actualizaciones, también se ha incluido el subconjunto de reacciones para la oxidación del ácido fórmico, el cual se muestra más en detalle en el apartado F.2, propuesto Marshall y Glarborg [8] basados en cálculos ab initio.

Este mecanismo contiene los parámetros para la ecuación de Arrhenius modificada (Ec.12) que se usa para el cálculo de la constante de velocidad de reacción.

$$k = A * T^{\beta} * \exp\left(\frac{-E_a}{R*T}\right) \quad (\text{Ec.12})$$

Donde:

A → Factor pre-exponencial (mol, cm, s, K);

β → Exponente de temperatura.

E_a → Energía de activación (cal/mol).

T → Temperatura (K).

R → Constante universal de los gases (R=1,989 cal/(mol*K)).

E.2 Reacciones

En la Tabla 22 se muestran las reacciones y sus parámetros para la ecuación de Arrhenius modificada de este sub-mecanismo de reacción, siendo las unidades de la ecuación: mol, cm, s, cal y K.

Tabla 22. Subconjunto de reacciones para la oxidación del ácido fórmico [8]. Parámetros usados en la expresión de Arrhenius modificada. Las unidades son mol, cm, s, K.

Nº	Reacción	A(cm, mol, s)	β	E_a/R (K)
1	HOCHO(+M) \leftrightarrow CO +H ₂ O(+M)	7.5E14	0.000	34,580
	Límite de baja presión	4.1E15	0.000	26,660
2	HOCHO(+M) \leftrightarrow CO ₂ +H ₂ (+M)	4.5E13	0.000	34,340
	Límite de baja presión	1.7E15	0.000	25,720
3	HOCHO + H \leftrightarrow HOCO + H ₂	2.3E02	3.272	2445
4	HOCHO + H \leftrightarrow OCHO + H ₂	4.2E05	2.255	7092
5	HOCHO + O \leftrightarrow HOCO + OH	5.1E01	3.422	2122
6	HOCHO + O \leftrightarrow OCHO + OH	1.7E05	2.103	4972
7	HOCHO + OH \leftrightarrow HOCO + H ₂ O	7.8E6	5.570	-1190
8	HOCHO + OH \leftrightarrow OCHO + H ₂ O	4.9E5	4.910	-2550
9	HOCHO + HO ₂ \leftrightarrow HOCO + H ₂ O ₂	4.7E1	.975	8448
10	HOCHO + HO ₂ \leftrightarrow OCHO + H ₂ O ₂	3.9E01	3.080	12,685
11	HOCO + HO ₂ \leftrightarrow HOCHO + O ₂	4.0E11	0.000	0
12	HOCHO + O ₂ \leftrightarrow OCHO + H ₂ O ₂	3.0E13	0.000	31,700
13	CO + OH \leftrightarrow HOCO	2.0E20	-3.500	659
14	HOCO(+M) \leftrightarrow CO ₂ + H(+M)	8.2E11	0.413	35,335
	Límite de baja presión	6.0E26	-3.148	37,116
15	HOCO + H \leftrightarrow CO ₂ +H ₂	3.1E17	-1.3475	279
16	HOCO + H \leftrightarrow CO+H ₂ O	6.0E15	-0.525	1069
17	HOCO + O \leftrightarrow CO ₂ +OH	9.0E12	0.000	0
18	HOCO + OH \leftrightarrow CO ₂ +H ₂ O	4.6E12	0.000	-45
		9.5E06	2.000	-45
19	CO + H ₂ O ₂ \leftrightarrow HOCO+OH	3.6E04	2.500	14,424
20	HOCO + HO ₂ \leftrightarrow CO ₂ +H ₂ O ₂	4.0E13	0.000	0
21	HOCO + O ₂ \leftrightarrow CO ₂ +HO ₂	4.0E09	1.000	0
22	OCHO \leftrightarrow CO ₂ +H	1.0E10	0.000	0
23	OCHO + O ₂ \leftrightarrow CO ₂ +HO ₂	5.0E13	0.000	0

Anexo F. Resultados de las simulaciones

F.1 Simulación 1

Tabla 23. Resultados de la simulación del experimento 1.

SIMULACIÓN							
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)
350,00	298,00	1404,00	0,00	8416,00	0,00	0,00	0,00
400,00	298,00	1404,00	0,00	8416,00	0,00	0,00	0,00
450,00	298,00	1404,00	0,00	8416,00	0,00	0,00	0,00
500,00	298,00	1403,99	0,00	8416,01	0,00	0,00	0,00
575,00	298,00	1403,72	0,24	8416,24	0,04	0,04	0,00
600,00	298,00	1403,24	0,64	8416,64	0,12	0,12	0,00
625,00	298,00	1402,10	1,58	8417,56	0,33	0,33	0,00
650,00	298,00	1399,52	3,62	8419,58	0,86	0,01	0,00
675,00	297,99	1393,79	8,00	8423,92	2,20	2,18	0,00
685,00	297,87	1387,16	12,93	8428,93	3,85	3,66	0,04
695,00	279,21	898,08	370,15	8818,15	134,32	95,62	0,18
705,00	151,06	37,13	848,54	9543,05	516,54	215,84	0,73
715,00	73,41	1,31	720,53	9571,43	680,48	221,76	0,04
725,00	38,09	0,07	617,79	9540,71	784,52	255,37	0,00
750,00	12,11	0,00	483,56	9459,75	918,85	339,62	0,00
775,00	6,18	0,00	409,55	9397,89	992,88	402,73	0,00
800,00	3,36	0,00	350,17	9344,31	1052,26	457,37	0,00
825,00	2,04	0,00	304,23	9300,93	1098,28	501,41	0,00
850,00	1,38	0,00	268,02	9266,09	1134,44	536,59	0,00
875,00	0,94	0,00	237,55	9236,52	1164,89	566,52	0,00
900,00	0,70	0,00	213,97	9213,38	1188,47	589,90	0,00
925,00	0,55	0,00	196,06	9195,70	1206,36	607,69	0,00
950,00	0,46	0,00	183,37	9183,03	1219,08	620,47	0,00
1000,00	0,38	0,00	170,38	9169,91	1232,07	633,61	0,00
1050,00	0,38	0,00	169,77	9168,85	1232,69	634,51	0,00
1100,00	0,42	0,00	176,36	9174,85	1226,08	628,16	0,00

F.2 Simulación 2

Tabla 24. Resultados de la simulación del experimento 2.

SIMULACIÓN							
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)
350,00	527,00	1267,00	0,00	8033,00	0,00	0,00	0,00
400,00	527,00	1267,00	0,00	8033,00	0,00	0,00	0,00
450,00	527,00	1267,00	0,00	8033,00	0,00	0,00	0,00
500,00	527,00	1266,99	0,00	8033,01	0,00	0,00	0,00
575,00	527,00	1266,75	0,22	8033,22	0,03	0,03	0,00
600,00	527,00	1266,31	0,58	8033,58	0,10	0,10	0,00
625,00	527,00	1265,28	1,42	8034,41	0,29	0,29	0,00
650,00	527,00	1262,95	3,26	8036,23	0,78	0,78	0,00
675,00	526,97	1257,70	7,28	8040,22	2,01	1,98	0,00
685,00	520,37	1135,88	95,83	8139,80	34,55	21,38	0,56
695,00	256,46	4,53	623,48	9183,22	637,72	95,07	0,09
705,00	171,62	0,13	467,44	9198,51	798,26	85,61	0,00
715,00	125,72	0,01	370,89	9194,61	895,00	90,18	0,00
725,00	96,90	0,00	305,51	9187,37	960,42	97,63	0,00
750,00	60,64	0,00	212,78	9167,71	1053,20	117,32	0,00
775,00	40,73	0,00	154,13	9149,19	1111,86	135,98	0,00
800,00	28,65	0,00	114,46	9133,83	1151,57	151,62	0,00
825,00	21,62	0,00	88,43	9121,92	1177,60	163,79	0,00
850,00	17,28	0,00	71,14	9113,22	1194,90	172,70	0,00
875,00	14,53	0,00	59,80	9107,20	1206,25	178,88	0,00
900,00	12,82	0,00	52,70	9103,27	1213,34	182,86	0,00
925,00	11,71	0,00	48,56	9101,01	1217,48	185,13	0,00
950,00	11,11	0,00	46,64	9099,87	1219,41	186,20	0,00
1000,00	11,01	0,00	46,83	9099,13	1219,21	186,48	0,00
1050,00	11,89	0,00	49,78	9098,77	1216,26	186,04	0,00
1100,00	13,50	0,00	53,92	9097,67	1212,12	186,04	0,00

F.3 Simulación 3

Tabla 25. Resultados de la simulación del experimento 3.

SIMULACIÓN							
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)
350,00	678,00	1420,00	0,00	7844,00	0,00	0,00	0,00
400,00	678,00	1420,00	0,00	7844,00	0,00	0,00	0,00
450,00	678,00	1420,00	0,00	7844,00	0,00	0,00	0,00
500,00	678,00	1419,99	0,00	7844,01	0,00	0,00	0,00
575,00	678,00	1419,71	0,25	7844,24	0,04	0,04	0,00
600,00	678,00	1419,23	0,65	7844,65	0,12	0,12	0,00
625,00	678,00	1418,07	1,59	7845,58	0,33	0,33	0,00
650,00	678,00	1415,46	3,66	7847,62	0,87	0,87	0,00
675,00	677,97	1409,61	8,13	7852,08	2,24	2,21	0,00
685,00	676,36	1381,67	28,44	7874,45	9,62	6,90	0,21
690,00	483,67	85,81	816,86	9032,35	515,61	127,06	0,07
695,00	310,35	1,36	608,69	9172,91	808,45	73,28	0,00
705,00	218,96	0,02	434,61	9183,26	983,99	65,74	0,00
715,00	169,20	0,00	333,16	9182,10	1085,53	67,46	0,00
725,00	141,77	0,00	274,59	9178,69	1144,14	70,98	0,00
750,00	97,27	0,00	176,47	9170,00	1242,33	79,85	0,00
775,00	73,39	0,00	120,92	9162,30	1297,91	87,59	0,00
800,00	57,60	0,00	84,02	9157,00	1334,83	93,06	0,00
825,00	48,20	0,00	61,64	9153,24	1357,23	96,90	0,00
850,00	42,05	0,00	47,34	9150,99	1371,53	99,22	0,00
900,00	35,92	0,00	33,69	9148,75	1385,19	101,34	0,00
950,00	34,19	0,00	30,12	9147,37	1388,77	102,29	0,00
1000,00	34,92	0,00	30,94	9145,05	1387,95	103,84	0,00
1050,00	37,13	0,00	33,71	9141,30	1385,17	106,51	0,00
1100,00	40,29	0,00	37,52	9136,19	1381,35	110,22	0,00

F.4 Simulación 4

Tabla 26. Resultados de la simulación del experimento 4.

SIMULACIÓN							
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)
350,00	9895,00	1317,00	0,00	7773,00	0,00	0,00	0,00
400,00	9895,00	1317,00	0,00	7773,00	0,00	0,00	0,00
450,00	9895,00	1317,00	0,00	7773,00	0,00	0,00	0,00
500,00	9895,00	1316,99	0,00	7773,01	0,00	0,00	0,00
575,00	9895,00	1316,74	0,23	7773,23	0,04	0,04	0,00
600,00	9894,99	1316,29	0,60	7773,60	0,11	0,11	0,00
625,00	9894,98	1315,21	1,48	7774,47	0,31	0,31	0,00
650,00	9894,95	1312,79	3,39	7776,36	0,81	0,81	0,00
675,00	9894,89	1307,64	7,34	7780,27	2,01	2,00	0,00
685,00	9894,83	1304,27	9,85	7782,78	2,86	2,82	0,00
695,00	9894,72	1299,73	13,19	7786,12	4,06	3,95	0,00
705,00	9894,44	1293,36	17,76	7790,81	5,85	5,51	0,00
715,00	9886,04	1253,76	42,68	7824,68	20,41	8,71	0,07
725,00	9648,29	220,81	604,65	8835,78	490,37	21,80	0,03
735,00	9375,91	0,01	295,22	9078,35	1020,71	2,48	0,00
745,00	9332,47	0,00	207,90	9079,44	1108,10	1,83	0,00
775,00	9273,99	0,00	90,28	9080,74	1225,79	0,98	0,00
800,00	9253,41	0,00	48,88	9081,15	1267,22	0,66	0,00
850,00	9237,05	0,00	16,09	9081,41	1300,03	0,35	0,00
900,00	9231,91	0,00	5,94	9081,41	1310,18	0,23	0,00
950,00	9229,98	0,00	2,34	9081,27	1313,79	0,17	0,00
1000,00	9229,08	0,00	0,93	9080,98	1315,20	0,15	0,00
1050,00	9228,54	0,00	0,37	9080,46	1315,76	0,15	0,00
1100,00	9228,07	0,00	0,16	9079,65	1315,97	0,18	0,00

F.5 Simulación 5

Tabla 27. Resultados de la simulación del experimento 5.

SIMULACIÓN								
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)	NO (ppm)
350,00	400,00	1443,00	0,00	9000,00	0,00	0,00	0,00	960,00
400,00	400,00	1443,00	0,00	9000,00	0,00	0,00	0,00	960,00
450,00	400,00	1443,00	0,00	9000,00	0,00	0,00	0,00	960,00
500,00	400,00	1442,99	0,00	9000,01	0,00	0,00	0,00	960,00
575,00	400,00	1442,71	0,25	9000,25	0,04	0,04	0,00	960,00
600,00	400,00	1442,22	0,66	9000,65	0,12	0,12	0,00	960,00
625,00	400,00	1441,04	1,62	9001,60	0,34	0,34	0,00	960,00
650,00	400,00	1438,40	3,71	9003,67	0,88	0,88	0,00	960,00
675,00	400,00	1432,78	8,02	9007,93	2,19	2,19	0,00	959,99
695,00	399,99	1424,34	14,30	9014,14	4,33	4,33	0,00	959,98
715,00	399,98	1409,87	24,79	9024,51	8,29	8,27	0,00	959,95
735,00	399,93	1385,12	42,33	9041,89	15,45	15,35	0,02	959,88
755,00	399,23	1325,72	84,77	9085,21	32,08	30,46	0,26	959,40
765,00	398,29	1270,36	124,74	9126,76	47,13	43,40	0,52	959,20
785,00	395,13	1109,09	241,15	9248,51	91,30	80,75	0,99	958,86
805,00	388,53	861,44	419,60	9438,15	160,03	136,06	1,11	958,33
825,00	374,43	533,57	652,32	9696,19	255,02	202,79	0,82	957,45
850,00	337,01	165,65	889,44	10005,64	385,86	258,12	0,30	955,68
875,00	273,30	18,87	915,49	10160,10	506,74	249,67	0,04	953,31
900,00	202,36	0,68	807,69	10196,82	632,84	231,64	0,00	951,06
925,00	143,66	0,01	684,71	10193,45	756,57	236,27	0,00	949,42
950,00	100,10	0,00	577,61	10175,00	863,75	255,17	0,00	948,39
1000,00	46,95	0,00	415,55	10121,21	1025,88	309,49	0,00	947,29
1050,00	21,19	0,00	306,77	10065,16	1134,71	365,79	0,00	946,74
1100,00	9,25	0,00	235,90	10018,95	1205,59	412,11	0,00	946,32

F.6 Simulación 6

Tabla 28. Resultados de la simulación del experimento 6.

SIMULACIÓN								
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)	NO (ppm)
350,00	539,00	1426,00	0,00	7890,00	0,00	0,00	0,00	930,00
400,00	539,00	1426,00	0,00	7890,00	0,00	0,00	0,00	930,00
450,00	539,00	1426,00	0,00	7890,00	0,00	0,00	0,00	930,00
500,00	539,00	1425,99	0,00	7890,01	0,00	0,00	0,00	930,00
575,00	539,00	1425,71	0,25	7890,25	0,04	0,04	0,00	930,00
600,00	539,00	1425,23	0,65	7890,65	0,12	0,12	0,00	930,00
625,00	539,00	1424,06	1,60	7891,59	0,33	0,33	0,00	930,00
650,00	539,00	1421,45	3,67	7893,64	0,87	0,87	0,00	929,99
675,00	538,99	1415,89	7,93	7897,86	2,17	2,16	0,00	929,99
695,00	538,98	1407,48	14,19	7904,05	4,30	4,29	0,00	929,97
715,00	538,92	1392,19	25,28	7915,11	8,47	8,35	0,02	929,89
735,00	538,27	1353,41	53,48	7944,19	18,83	17,42	0,17	929,41
755,00	535,67	1251,65	128,20	8023,62	45,28	38,29	0,63	928,95
765,00	533,44	1173,40	185,71	8085,20	65,70	54,01	0,84	928,76
785,00	525,09	936,22	359,86	8274,47	128,25	99,56	1,00	928,18
805,00	506,18	584,48	613,47	8563,33	226,15	159,47	0,75	927,10
825,00	466,40	226,51	849,71	8877,22	347,85	200,87	0,33	925,30
850,00	384,82	25,75	902,44	9094,32	496,00	183,57	0,04	922,38
875,00	292,33	0,79	771,70	9151,66	651,83	151,75	0,00	919,71
900,00	213,10	0,01	619,68	9160,63	804,75	144,23	0,00	917,83
925,00	152,31	0,00	491,08	9155,35	933,44	150,01	0,00	916,66
950,00	107,52	0,00	389,53	9144,66	1035,04	161,06	0,00	915,92
1000,00	52,07	0,00	250,48	9118,03	1174,19	188,13	0,00	915,24
1050,00	24,59	0,00	169,18	9092,64	1255,53	213,68	0,00	914,89
1100,00	11,58	0,00	124,50	9074,51	1300,24	231,81	0,00	914,59

F.7 Simulación 7

Tabla 29. Resultados de la simulación del experimento 7.

SIMULACIÓN								
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)	NO (ppm)
350,00	721,00	1442,00	0,00	8240,00	0,00	0,00	0,00	970,00
400,00	721,00	1442,00	0,00	8240,00	0,00	0,00	0,00	970,00
450,00	721,00	1442,00	0,00	8240,00	0,00	0,00	0,00	970,00
500,00	721,00	1441,99	0,00	8240,01	0,00	0,00	0,00	970,00
575,00	721,00	1441,71	0,25	8240,25	0,04	0,04	0,00	970,00
600,00	721,00	1441,22	0,66	8240,66	0,12	0,12	0,00	970,00
625,00	721,00	1440,04	1,62	8241,60	0,34	0,34	0,00	970,00
650,00	721,00	1437,39	3,71	8243,68	0,89	0,88	0,00	969,99
675,00	720,99	1431,75	8,04	8247,96	2,20	2,19	0,00	969,98
685,00	720,98	1428,04	10,82	8250,71	3,12	3,10	0,00	969,97
705,00	720,88	1415,71	19,87	8259,79	6,37	6,21	0,00	969,95
715,00	720,62	1403,51	28,69	8268,92	9,69	9,07	0,02	969,86
725,00	719,54	1374,56	49,60	8291,61	17,52	14,78	0,06	969,61
735,00	718,38	1334,18	80,03	8324,15	27,25	22,04	0,22	969,07
745,00	715,92	1267,68	129,36	8378,07	44,09	33,72	0,39	968,88
755,00	712,71	1184,42	191,02	8445,67	65,40	48,40	0,63	968,66
765,00	707,33	1062,52	281,33	8545,90	96,73	68,82	0,80	968,43
775,00	699,36	906,58	396,07	8675,42	137,74	93,78	0,90	968,08
785,00	686,85	710,83	537,96	8840,86	191,47	122,39	0,87	967,62
795,00	667,39	489,26	693,14	9033,48	257,76	149,51	0,74	966,96
805,00	639,53	284,46	825,12	9220,20	330,52	166,03	0,55	966,04
815,00	604,05	137,23	900,21	9366,12	402,68	166,38	0,34	964,87
825,00	562,87	53,79	913,09	9462,04	473,29	153,56	0,17	963,56
850,00	448,41	1,68	775,99	9557,21	662,65	111,04	0,07	962,22
875,00	340,59	0,01	578,21	9578,12	862,26	92,67	0,00	959,20
900,00	253,82	0,00	409,11	9584,60	1031,49	86,90	0,00	956,99
925,00	188,79	0,00	281,95	9588,73	1158,75	83,24	0,00	955,68
950,00	141,27	0,00	190,71	9593,18	1250,06	79,08	0,00	955,00
1000,00	82,95	0,00	84,69	9604,05	1356,16	68,31	0,00	954,74
1050,00	55,37	0,00	40,64	9614,44	1400,25	57,50	0,00	954,72
1100,00	44,66	0,00	25,88	9619,54	1415,02	51,57	0,00	954,82

F.8 Simulación 8

Tabla 30. Resultados de la simulación del experimento 8.

SIMULACIÓN								
T(°C)	O ₂ (ppm)	HCOOH (ppm)	CO (ppm)	H ₂ O (ppm)	CO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CH ₂ O (ppm)	NO (ppm)
350,00	9675,00	1419,00	0,00	8156,00	0,00	0,00	0,00	999,99
400,00	9675,00	1419,00	0,00	8156,00	0,00	0,00	0,00	999,99
450,00	9675,00	1419,00	0,00	8156,00	0,00	0,00	0,00	999,99
500,00	9675,00	1418,99	0,00	8156,01	0,00	0,00	0,00	999,99
575,00	9674,98	1418,70	0,25	8156,26	0,05	0,04	0,00	999,98
600,00	9674,83	1417,97	0,74	8156,89	0,29	0,12	0,00	999,83
625,00	9644,97	1347,04	30,72	8225,54	41,13	1,48	0,04	979,76
650,00	9528,53	952,48	219,63	8614,30	246,40	4,60	0,03	954,22
675,00	9430,10	503,95	456,74	9057,02	457,32	7,04	0,02	972,23
695,00	9345,60	174,90	606,65	9383,62	636,14	7,09	0,01	986,23
705,00	9308,95	82,36	625,19	9476,73	710,06	5,99	0,00	988,86
715,00	9276,09	33,22	608,85	9527,02	775,52	4,65	0,00	990,14
735,00	9217,41	1,81	523,71	9560,55	892,11	2,54	0,00	990,80
755,00	9135,71	0,03	361,75	9563,72	1055,96	1,66	0,00	990,91
775,00	9071,26	0,00	232,37	9564,70	1185,46	1,18	0,00	991,10
800,00	9021,55	0,00	132,53	9565,49	1285,38	0,78	0,00	991,38
825,00	8994,69	0,00	78,54	9565,95	1339,40	0,54	0,00	991,66
850,00	8979,99	0,00	48,95	9566,22	1369,01	0,39	0,00	991,95
875,00	8971,54	0,00	31,83	9566,37	1386,14	0,29	0,00	992,27
900,00	8966,45	0,00	21,41	9566,46	1396,57	0,23	0,00	992,63
950,00	8961,18	0,00	10,27	9566,53	1407,72	0,15	0,00	993,44
1000,00	8958,93	0,00	5,03	9566,46	1412,96	0,10	0,00	994,39
1050,00	8957,96	0,00	2,34	9566,21	1415,66	0,08	0,00	995,41
1100,00	8957,53	0,00	0,95	9565,70	1417,05	0,07	0,00	996,34