



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Máster

Estudio de la oxidación de mezclas amoniaco-hidrógeno,
en presencia de monóxido de nitrógeno, como
combustible alternativo en procesos de combustión

Study of the oxidation of ammonia-hydrogen mixtures,
in the presence of nitrogen monoxide, as an alternative
fuel in combustion processes

Autor/es

Beatriz Muñoz Vidal

Director/es

María Abián Vicén

Titulación del autor

Máster en Ingeniería Industrial

Escuela de Ingeniería y Arquitectura / Universidad de Zaragoza
2020-2021

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	4
1.1. Sistema de alimentación	4
1.2. Sistema de reacción	6
1.3. Sistema de análisis	8
ANEXO 2. CÁLCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA	10
ANEXO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	12
BIBLIOGRAFÍA	18

ANEXO 1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizan a presión atmosférica en una instalación experimental formada por tres partes, las cuales se muestran en la Figura 1.

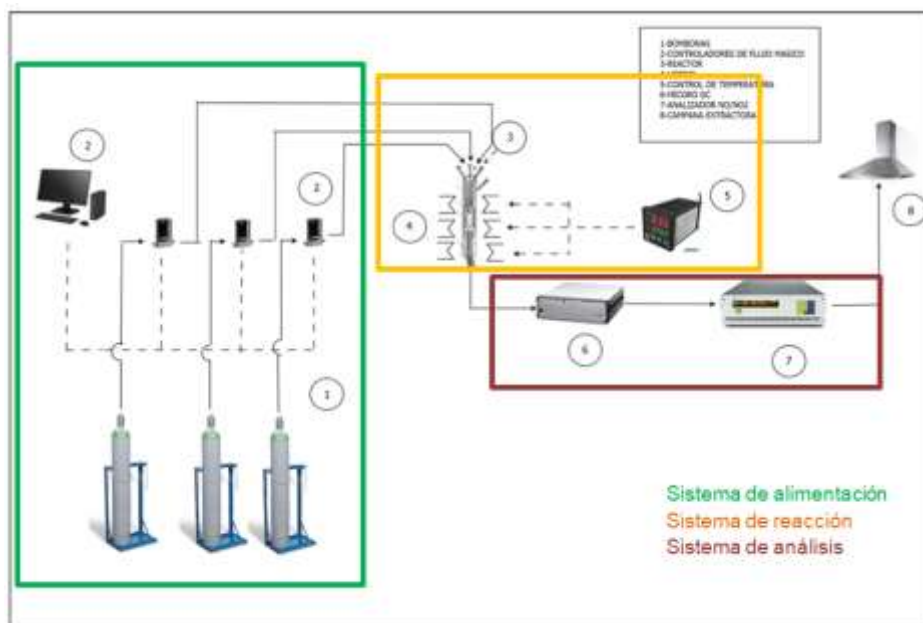


Figura 1. Esquema de la instalación experimental utilizada.

Los reactivos y el nitrógeno para cerrar el balance hasta 1000 mLN/min se alimentan desde unas botellas de gas presurizado a través de controladores de flujo másico. Los gases se alimentan al reactor de flujo tubular de cuarzo en cuatro corrientes separadas, y se mezclan en flujo cruzado a la entrada de la zona de reacción. Esta zona de reacción tiene una longitud de 20 cm y un diámetro interior de 0,87 cm. El reactor se coloca en un horno eléctricamente calentado, asegurando de esta manera una zona de reacción isoterma. Justo después de la zona de reacción, el reactor tiene una zona de enfriamiento externa alimentada por aire para enfriar el gas producto.

Aguas abajo del reactor, el gas producto se dirige a un microcromatógrafo de gases equipado con detectores de conductividad térmica, el cual ha sido calibrado con gases de alta pureza para NH_3 , O_2 y H_2 , a un analizador en continuo de NH_3 , N_2O , NO_2 y NO , y a otro analizador en continuo de NO_x , con una incertidumbre estimada de las mediciones de $\pm 5\%$, pero no menos de 5 ppm para los analizadores continuos y no menos de 10 ppm para el microcromatógrafo de gases [1].

A continuación, se desarrollarán las tres zonas mencionadas de la instalación experimental comentando los diferentes equipos de los que están formadas cada una de ellas.

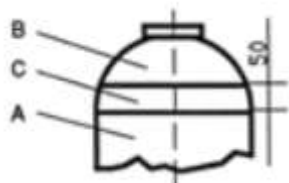
1.1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación está formado por las botellas de gas presurizado y los controladores de flujo másico.

Las botellas de gases comprimidos son recipientes destinados a contener gases como oxígeno, amoníaco, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.

Una botella se compone de la caperuza o sombrerete, la válvula o grifo y el cuerpo. En su diseño y construcción, las botellas destinadas al contenido de gases se someten a una serie de pruebas y ensayos que garantizan su seguridad [2].

- El grifo o llave está compuesto por el volante de cierre y apertura del grifo, la rosca de cierre, la rosca de fijación a la botella y la boca del grifo.
- El collarín o tulipa sirve para proteger al grifo de un eventual golpe. Jamás deben ser desmontadas, ni siquiera para facilitar la conexión de los sistemas de regulación. Algunas botellas se entregan también con una caperuza.
- La ojiva (B), al igual que el cuerpo (A) y la franja (C) de las botellas aparecen pintadas de manera que se pueda conocer el gas contenido.



En la ojiva (B) se encuentra el nombre, símbolo químico o abreviatura autorizada. En la franja (C) podemos encontrar entre otras las marcas del fabricante, nombre del gas con todas sus letras, número de fabricación, capacidad de agua (en litros), presión de prueba hidrostática en kg/cm^2 (mes y año), peso en vacío y presión de carga a 15° en kg/cm^2 . También puede aparecer en esta zona alguna etiqueta donde aparezcan indicaciones acerca del peligro del producto y consejos de seguridad [2].

El uso de botellas de gas presurizado puede conllevar algunos riesgos, por lo que es importante que previamente a ser utilizada se compruebe que el manómetro marque “cero” con el grifo cerrado [3].

Para reducir la presión a la cual salen los gases de las botellas se utilizan manorreductores. Esta reducción se produce mediante el estrangulamiento de un conducto, el cual produce una pérdida de presión en el gas [4].

Por otro lado, tenemos los controladores de flujo másico (Figura 2). Se trata de un dispositivo que se utiliza para medir y controlar el flujo de gases, cuyo principal objetivo es mantener constante la cantidad de gas que entra al reactor. Todos los controladores de flujo másico tienen un puerto de entrada, un puerto de salida, un sensor de flujo másico y una válvula de control proporcional.



Figura 2. Controlador de flujo másico.

Mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza se controla el porcentaje de apertura de cada uno de los controladores. Estos porcentajes de apertura se determinan mediante un flujómetro digital de la marca Agilent (Figura 3).



Figura 3. Agilent ADM Flow Meter [5].

1.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción está formado por el reactor, el horno eléctrico y sus controladores de temperatura.

El reactor que se ha utilizado para llevar a cabo los experimentos es un reactor tubular de cuarzo, cuyo diseño hace que se pueda asemejar a un reactor de flujo pistón. Los reactores de flujo pistón son reactores químicos homogéneos que trabajan en estado estacionario. También son conocidos como PFR, de sus siglas en inglés (Plug Flow Reactor) y se caracterizan por no

mezclar de forma axial las corrientes que se encuentran dentro del reactor y que forman parte del proceso [6].

Su método de funcionamiento es el siguiente: los reactivos entran al reactor y fluyen a través de este en dirección axial. Durante el recorrido los reactivos son consumidos y la conversión va aumentando con la longitud [6]. En la Figura 4 se puede visualizar su funcionamiento de forma esquemática:

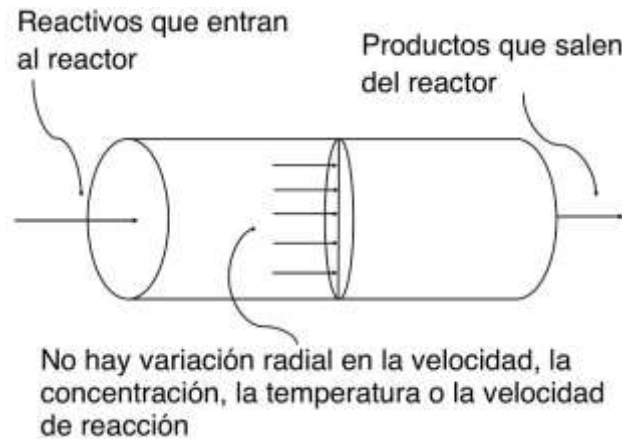


Figura 4. Principio de funcionamiento de un reactor de flujo pistón o reactor PFR [6].

El reactor que se ha utilizado en este proyecto es el que aparece en la Figura 5, en el cual los reactivos entran al reactor por los inyectores (3) y por la entrada de flujo principal (2). Tras la zona de calentamiento (4), los reactivos pasan a la zona de refrigeración (6), en la que mediante un caudal de aire comprimido externo se consigue reducir la temperatura de los gases a la salida y así frenar la reacción.

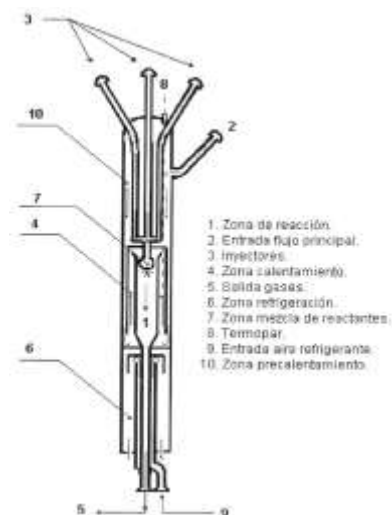


Figura 5. Esquema del reactor de flujo pistón.

Este reactor se encuentra en el interior de un horno eléctrico (Figura 6). Para conseguir una temperatura homogénea en el interior del horno en todos los puntos, es necesario realizar previamente un perfil de temperaturas mediante el uso de un termopar y, con la ayuda del sistema de control de temperaturas del horno (Figura 7), alcanzar de esta manera una temperatura uniforme en la zona de reacción.



Figura 6. Horno eléctrico.



Figura 7. Sistema de control de temperaturas del horno eléctrico.

1.3. Sistema de análisis

El sistema de análisis está formado por el microcromatógrafo de gases, el analizador de NO y el analizador de NH_3 - N_2O -NO- NO_2 .

El microcromatógrafo de gases es un equipo que se utiliza para el análisis cuantitativo de productos de reacción en continuo, desde valores de partes por millón (ppm) hasta porcentajes (%). El modelo que se utilizó para la realización de los experimentos es el que aparece en la Figura 8, concretamente el modelo 3000A de la marca Agilent. El software utilizado es Soprane, una

potente plataforma creada por SRA Instruments, que gestiona el análisis cromatográfico de gases desde la fase de automatización del muestreo hasta la transmisión de los resultados [7].



Figura 8. Microcromatógrafo de gases.

El analizador de óxidos de nitrógeno (ver Figura 9) es un analizador de gas por infrarrojo, el cual permite una medición de alta sensibilidad de NO. Este modelo de analizador es capaz de medir la concentración de NO utilizando el método infrarrojo no dispersivo (NDIR) [8].

Este método está basado en el principio de absorción de energía de los compuestos a una determinada longitud de onda, normalmente en el infrarrojo [8].



Figura 9. Analizador de óxidos de nitrógeno.

ANEXO 2. CÁLCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

El tiempo de residencia es un parámetro muy importante en el diseño de reactores, pues representa el tiempo promedio que los reactivos van a permanecer en el interior del reactor en condiciones de régimen estacionario, y por tanto, influirá en la conversión que se alcanzará en el sistema. El tiempo de residencia se calcula dividiendo el volumen del reactor ($V_{reactor}$) por el caudal total ($Q_{reactor}$) que entra al reactor (1).

$$\tau_r(min) = \frac{V_{reactor}}{Q_{reactor}} \quad (1)$$

Para el cálculo del volumen de la zona isoterma del reactor se utiliza la siguiente expresión (2):

$$V_{reactor} = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L = \pi \cdot \left(\frac{0,087}{2}\right)^2 \cdot 2 = 0,01189 (dm^3) \quad (2)$$

El parámetro $Q_{reactor}$ hace referencia al caudal que entra al reactor, el cual es función de la temperatura y de la presión en la zona de reacción. Se calcula mediante la siguiente expresión (3):

$$Q_{reactor} = Q_{CN} \left(\frac{mL}{min}\right) \cdot \frac{760 (mmHg) \cdot T_{reactor} (K)}{273 (K) \cdot P_{reactor} (mmHg)} \quad (3)$$

Donde

- Q_{CN} es el caudal en condiciones normales. Su valor es igual a 1000 $\left(\frac{mL}{min}\right)$.
- $T_{reactor}$ es la temperatura considerada en el reactor.
- $P_{reactor}$ es la presión considerada en el reactor. Su valor es igual a 1 atm.

A continuación, sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) en la ecuación (1) y considerando las diferentes temperaturas estudiadas obtenemos los tiempos de residencia en la zona de reacción.

Resolvemos la ecuación dejándola en función de la temperatura, en Kelvin.

$$Q_{reactor} = \frac{1 \left(\frac{L}{min}\right) \cdot 760(mmHg) \cdot T (K)}{273 (K) \cdot 760 (mmHg)} = 0,003663 \cdot T \left(\frac{K \cdot L}{min}\right) \quad (4)$$

$$\tau_r(min) = \frac{V_{reactor}}{Q_{reactor}} = \frac{0,01189 (L)}{0,003663 \cdot T \left(\frac{K \cdot L}{min}\right)} \cdot 60 \left(\frac{s}{min}\right) = \frac{195}{T (K)} (s) \quad (5)$$

En la Tabla 1 aparecen los resultados obtenidos del tiempo de residencia para los distintos valores de temperatura considerados en los experimentos.

Tabla 1. Tiempo de residencia en la zona de reacción para las diferentes temperaturas estudiadas.

T (°C)	Tiempo de residencia, τ_r (s)
600	0,22
650	0,21
700	0,20
750	0,19
800	0,18
850	0,17
900	0,17
950	0,16
1000	0,15
1050	0,15
1100	0,14
1150	0,14
1200	0,13

ANEXO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este anexo aparecen los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos que se han llevado a cabo para poder realizar el estudio de oxidación del NH_3/H_2 en presencia de NO y que se han utilizado para la elaboración de las gráficas que aparecen en la memoria del trabajo.

En ninguno de los experimentos se detectó la presencia de NO_2 ni N_2O .

SET 1. 1000 ppm NH_3 / 1000 ppm H_2 / 1000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 1$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200 °C

Tabla 2. Resultados SET 1.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1092	979	1244	1103
650	1109	977	1242	1104
700	1114	963	1239	1103
750	1116	953	1231	1098
800	797	723	1085	833
850	65	338	838	262
900	0	0	564	353
950	0	0	547	420
1000	0	0	521	452
1050	0	0	534	462
1100	0	0	521	465
1150	0	0	592	462
1200	0	0	538	462

SET 2. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 500 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 1$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 3. Resultados SET 2.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	994	969	1198	503
650	1036	979	1201	506
700	1047	967	1178	505
750	1014	949	1154	487
800	328	483	701	17
850	0	0	225	44
900	0	0	180	78
950	0	0	171	125
1000	0	0	163	136
1050	0	0	161	150
1100	0	0	155	157
1150	0	0	157	159
1200	0	0	163	165

SET 3. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 2000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 1$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 4. Resultados SET 3.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	989	960	1312	1894
650	998	956	1292	1884
700	1003	951	1296	1881
750	1003	936	1273	1871
800	917	857	1175	1815
850	272	309	803	1271
900	0	0	516	1125
950	0	0	469	1176
1000	0	0	453	1203
1050	0	0	465	1205
1100	0	0	430	1214
1150	0	0	414	1209
1200	0	0	401	1205

SET 4. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 1000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 0,4$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 5. Resultados SET 4.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1021	935	525	939
650	1023	934	512	990
700	1023	928	484	987
750	1041	934	565	993
800	1044	930	552	992
850	1035	930	538	986
900	929	855	460	871
950	250	595	127	303
1000	0	596	20	165
1050	0	615	0	169
1100	0	647	0	197
1150	0	659	0	214
1200	0	678	0	226

SET 5. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 1000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 5$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 6. Resultados SET 5.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1000	1016	6041	1013
650	1072	1014	6035	1021
700	1075	999	6006	1011
750	228	55	5276	184
800	0	0	5130	295
850	0	0	5058	434
900	0	0	5008	529
950	0	0	5031	596
1000	0	0	4981	637
1050	0	0	4990	662
1100	0	0	4984	669
1150	0	0	4975	664
1200	0	0	4970	657

SET 6. 1000 ppm NH₃ / 500 ppm H₂ / 1000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 1$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 7. Resultados SET 6.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	972	519	1039	1106
650	1007	538	1109	1034
700	1021	526	1016	1080
750	1039	521	1026	1044
800	1040	514	1017	1043
850	1030	509	991	1022
900	1005	511	1135	988
950	677	413	706	590
1000	0	196	0	170
1050	0	219	0	203
1100	0	249	0	215
1150	0	272	0	256
1200	0	293	0	253

SET 7. 1000 ppm NH₃ / 2000 ppm H₂ / 1000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 1$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 8. Resultados SET 7.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	980	1904	1883	987
650	1057	1992	1780	993
700	1072	1972	1750	989
750	0	0	423	279
800	0	0	381	282
850	0	0	275	382
900	0	0	255	425
950	0	0	242	440
1000	0	0	277	442
1050	0	0	303	440
1100	0	0	300	435
1150	0	0	357	437
1200	0	0	326	432

SET 8. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 500 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 0,4$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 9. Resultados SET 8.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1064	975	531	523
650	1104	992	505	524
700	1114	981	536	523
750	1115	969	464	525
800	1090	954	464	507
850	920	918	391	388
900	259	765	148	0
950	0	772	73	0
1000	0	790	53	0
1050	0	803	0	0
1100	0	811	0	0
1150	0	821	0	0
1200	0	827	0	0

SET 9. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 2000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 0,4$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 10. Resultados SET 9.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1003	938	565	1824
650	1072	959	491	1833
700	1056	948	445	1834
750	1086	940	466	1835
800	1089	924	453	1827
850	1052	898	415	1833
900	963	868	377	1624
950	675	819	278	1459
1000	259	744	116	1060
1050	0	710	53	969
1100	0	698	20	933
1150	0	689	6	922
1200	0	686	21	913

SET 10. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 500 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 0,4$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 11. Resultados SET 10.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	827	932	503	484
650	882	990	492	479
700	882	984	482	482
750	880	980	486	483
800	867	970	477	475
850	782	944	426	391
900	314	786	154	18
950	139	790	49	17
1000	0	817	0	15
1050	0	834	0	13
1100	0	846	0	13
1150	0	857	0	13
1200	0	871	0	13

SET 11. 1000 ppm NH₃ / 1000 ppm H₂ / 2000 ppm NO / $\lambda_{\text{total}} = 5$

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

Tabla 12. Resultados SET 11.

T ^a (°C)	MICRO GC			ANALIZADOR
	NH ₃	H ₂	O ₂	NO
600	1028	1000	6230	1761
650	1031	985	6203	1764
700	1007	946	6201	1742
750	121	73	5491	1056
800	0	0	5318	1060
850	0	0	5246	1143
900	0	0	5184	1210
950	0	0	5247	1260
1000	0	0	5130	1294
1050	0	0	5141	1314
1100	0	0	5120	1324
1150	0	0	5155	1325
1200	0	0	5132	1325

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Abián, M. Benés, A. de Goñi, B. Muñoz, M.U. Alzueta, “Study of the oxidation of ammonia in a Flow reactor. Experiments and kinetic modeling simulation” Fuel, Volume 300 (2021)
- [2] Manual de uso de botellas de gases – IdiPAZ. Consultado en soporte electrónico: [https://idipaz.es/ficheros/files/Que%20es/2015/BOTELLAS%20DE%20GASES\(1\).pdf](https://idipaz.es/ficheros/files/Que%20es/2015/BOTELLAS%20DE%20GASES(1).pdf) (Accedido octubre 2021)
- [3] NTP 397: Gases comprimidos: identificación de botellas – INSST. Consultado en soporte electrónico: https://www.insst.es/documents/94886/326853/ntp_397.pdf/f33b6f68-17ba-4038-b1d9-2c28ef405df8?version=1.0&t=1614698464221 (Accedido octubre 2021)
- [4] Regulación de gases. Consultado en soporte electrónico: <https://entaban.es/215-regulacion-de-gas> (Accedido noviembre 2021)
- [5] ADM Flow Meter. Consultado en soporte electrónico: https://www.agilent.com/en/product/gas-purification-gas-management/gas-management/adm-flow-meter?gclid=EAiaIQobChMIupzjqL-d9AIVB53VCh2H6A1XEAAAYAiAAEgJcOvD_BwE&gclid=aw.ds#productdetails
- [6] Reactores de flujo pistón. Consultado en soporte electrónico: <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/11/reactores-de-flujo-piston.html> (Accedido noviembre 2021)
- [7] Soprane CDS Software. Consultado en soporte electrónico: <https://www.srainstruments.com/p/soprane-ii/> (Accedido noviembre 2021)
- [8] Consultado en soporte electrónico: <https://www.ucm.es/data/cont/docs/3-2015-03-16-Principios%20de%20detecci%C3%B3n.pdf> (Accedido noviembre 2021)