



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

Estudio de la oxidación a presión de mezclas de
amoniaco con metano e hidrógeno

Study of pressure oxidation for ammonia, methane,
and hydrogen mixtures

Autora

Eva Casanova Moya

Directora

María Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2023

Agradecimientos

A María Ujué Alzueta y a Pedro García por su ayuda en el desarrollo de este trabajo, la información prestada y por el tiempo dedicado que han hecho posible la finalización de este TFM.

A mis padres y mi hermano por la oportunidad de estudiar este Máster y el apoyo incondicional recibido.

A mi novio y mis amigos, por animarme en todo momento, por acompañarme y por confiar siempre en mí.

Agradezco también al proyecto PID2021-124320B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER “Una manera de hacer Europa”.

Resumen

Existe un problema a nivel global con las emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO₂, que provocan el cambio climático. Esto, lleva a plantear alternativas a los combustibles fósiles con la finalidad de reducir estas emisiones. En este contexto, se plantea el amoniaco como posible alternativa de combustible no carbonoso.

Algunos de los problemas que plantea el amoniaco son los problemas de ignición y las elevadas temperaturas a las que se produce su combustión. Por ello, se considera hoy en día la utilización de mezclas que ayuden a su combustión. En este trabajo, se desarrolla un estudio experimental y de simulación de la oxidación de mezclas de amoniaco con metano e hidrógeno.

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de cuarzo a presión. Con estos experimentos se pretende determinar la influencia de diferentes parámetros como la temperatura, la presión y la concentración de oxígeno, metano e hidrógeno sobre la conversión del amoniaco y la formación de los productos.

Se trabaja con temperaturas de 200 a 900 ° C, presiones de 1, 10, 20 y 40 bar, concentraciones de metano e hidrógeno de 300, 1000 y 3000 ppm y en condiciones reductoras ($\lambda = 0,7$), estequiométricas ($\lambda = 1$) y oxidantes ($\lambda = 2$). A la salida del reactor se analizan las concentraciones de NH₃, CH₄, H₂, O₂, CO, CO₂, N₂O, NO₂, NO, N₂ y HCN.

Además, se ha realizado una simulación de los resultados experimentales obtenidos en las diferentes condiciones de operación. Las simulaciones se han realizado con el software Chemkin Pro con un modelo cinético obtenido de literatura usando el modelo de flujo pistón.

Los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulación han sido comparados obteniéndose una buena concordancia para la mayoría de las condiciones de operación.

Este estudio pretende aumentar la información sobre la combustión de mezclas de amoniaco con metano e hidrógeno para su utilización como alternativa a los combustibles tradicionales.

Índice

1	Introducción	1
2	Antecedentes	4
3	Objetivos	7
4	Metodología experimental.....	7
4.1	Descripción de la instalación.....	7
4.2	Experimentos realizados	14
5	Simulaciones de los resultados	15
6	Resultados	16
6.1	Influencia de la presión	16
6.2	Influencia de la concentración de metano e hidrógeno	28
6.3	Influencia de la concentración de oxígeno	46
7	Conclusiones.....	63
8	Bibliografía	64
	Anexo A: Perfiles de temperatura del reactor.	65
	Anexo B: Resultados de la simulación con el software Chemkin PRO	66
	B1. Resultados de la simulación para la influencia de presión	66
	B2. Resultados de la simulación para la influencia de la concentración de hidrógeno y metano.	
	70
	B3. Resultados de la simulación para la influencia de la lambda.....	76
	Anexo C: Resultados experimentales.....	80
	C1: Resultados experimentales de la influencia de lambda.	81
	C2: Resultados experimentales de la influencia de la concentración de metano e hidrógeno.	
	83
	C3: Resultados experimentales de la influencia de la lambda.....	86
	Anexo D: Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono.	88
	D1. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados	
	experimentales de la influencia de la presión	89
	D2. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados de	
	la influencia de la concentración de metano e hidrógeno.....	91
	D3. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados de	
	la influencia de la lambda	94

1 Introducción

Es bien conocida la existencia de un problema medio ambiental con los gases de efecto invernadero. Uno de los más importantes y conocidos es el CO₂ que se produce en la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, aún en la actualidad, los combustibles fósiles son la fuente de energía más importante en el mundo.

El acuerdo de Paris del COP 21 plantea la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Para lograrlo, se requiere la descarbonización de los combustibles [1]. Es por ello, por lo que se buscan alternativas a los combustibles tradicionales en la actualidad.

Algunas de las alternativas que se plantean son el hidrógeno (H₂) y el amoniaco (NH₃). Al ser unas moléculas libres de carbono no emiten dióxido de carbono durante su combustión. Las propiedades de ambos compuestos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Propiedades del amoniaco (NH₃) y del hidrógeno (H₂).

	Amoniaco	Hidrógeno
Poder Calorífico Superior del compuesto líquido (MJ/kg)	21,11	-
Poder Calorífico Inferior del compuesto líquido (MJ/kg)	17,24	-
Poder Calorífico Superior del compuesto gas (MJ/kg)	22,46	141,82
Poder Calorífico Inferior del compuesto gas (MJ/kg)	18,59	120
Densidad: 0 ° C y presión atmosférica (kg/m ³)	0,73	0,071
Punto de fusión a 1 atm (° C)	-77,73	-
Punto de ebullición a 1 atm (° C)	-33,34	-252,9
Presión de vapor a 25 ° C (atm)	9,7	634,26

En la tabla 1, se puede ver cómo el poder calorífico del hidrógeno no es solo mayor que el del amoniaco sino también al de los combustibles fósiles que se sitúa en 50 MJ/kg [2].

El punto de ebullición del amoniaco es considerablemente mayor que el del hidrógeno. Desde el punto de vista del transporte, para poder ahorrar costes, es interesante realizarlo en estado líquido. De esta manera, el volumen que ocupa el fluido a transportar es menor. Además, el hidrógeno conlleva un problema adicional, en el transporte en estado gaseoso existen problemas de difusión. Las condiciones para mantener el hidrógeno líquido son extremas, siendo necesarias temperaturas muy bajas o presiones muy elevadas. Las condiciones que permiten que el amoniaco se mantenga en fase líquida, como se puede ver en la tabla 1, son

bastante más fáciles de conseguir. El transporte y almacenamiento del amoniaco se realizaría en las mismas condiciones que el propano. Por lo tanto, existe una infraestructura que permite realizar estas acciones [2]. Además, los costes de almacenamiento del hidrógeno son muy superiores a los del amoniaco, siendo entre 26 y 30 veces mayores [3].

Uno de los principales problemas que se plantean al emplear el amoniaco como combustible es la producción de óxidos de nitrógeno durante su combustión. Estas emisiones, a priori, no se producirían en la combustión del hidrógeno. Sin embargo, el poder calorífico del hidrógeno es muy elevado, alcanzando temperaturas muy elevadas durante su combustión. Esto unido a la presencia de oxígeno y nitrógeno en el aire podría formar NO_x por el método térmico si se alcanzan temperaturas de 1300 ° C.

En este contexto, se ha planteado el amoniaco como combustible alternativo a los combustibles fósiles.

Actualmente, la mayor parte de los procesos empleados para la producción de amoniaco conllevan la producción de dióxido de carbono ya que emplean combustibles fósiles. Principalmente, se utiliza el reformado de gas natural para la producción del hidrógeno que después se emplea en la producción de amoniaco [1]. Si el objetivo es un combustible libre de producción de CO₂ se debería de investigar en la producción de amoniaco que obtenga mediante energías renovables el amoniaco [2].

El reformado de gas natural consiste en obtener hidrógeno con altas temperaturas y presiones moderadas. Se obtienen 3,03 kg de CO₂ por kg de amoniaco. Otra opción sería mediante gasificación de biomasa que mediante una descomposición térmica obtiene un gas que contiene hidrógeno. Este método obtendría 0,38 kg de CO₂ por kg de amoniaco [4]. Por último, se podría usar la electrólisis que consiste en separar el hidrógeno y el oxígeno del agua mediante una corriente eléctrica. La electricidad puede ser: fotovoltaica, nuclear, eólica... En la tabla 2 se puede ver la producción de CO₂ en cada una.

Tabla 2: Producción de CO₂ según el método.

Método utilizado	Kg de CO ₂ / kg de NH ₃
Fotovoltaica	1,28 *
Nuclear	0,48 **
Eólica	0,5 *

* Estudio realizado por Singh et al. [4].

** Estudio realizado por Bicer et al. [5].

Se puede ver que los métodos más limpios para la producción de amoniaco son la electrólisis nuclear o eólica. Sin embargo, por razones económicas no pueden usarse a escala industrial. Debería plantearse escalarlas si se quiere la descarbonización total de los combustibles.

Algunos de los problemas del amoniaco son las temperaturas de ignición y combustión, que podrían ser un problema a la hora de usarlo como combustible. Por ello es interesante usar mezclas que consigan bajar su temperatura de inicio de la combustión como, por ejemplo, el hidrógeno y el metano.

De esta forma, el amoniaco podría ser una buena alternativa a los combustibles fósiles. Sería una fuente de energía renovable que podría ser usada en turbinas industriales, motores y pilas de combustible [3].

En este trabajo se ha estudiado la oxidación de mezclas de amoniaco, metano e hidrógeno de forma experimental en diferentes condiciones. De esta manera, se podrá probar la influencia de la temperatura, la presión y la concentración de oxígeno, metano e hidrógeno sobre la conversión de las mezclas.

Se ha utilizado el parámetro lambda para medir la concentración de oxígeno. Esta variable relaciona el oxígeno estequiométrico y el oxígeno introducido en el reactor. Se relacionan como se ve en la ecuación 1.

$$\lambda = \frac{[O_2]_{introducido}}{[O_2]_{estequiométrico}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Las reacciones empleadas para calcular la concentración estequiométrica de oxígeno son las siguientes:



Se calcula la concentración del oxígeno en función de la concentración introducida en el reactor de amoniaco, metano e hidrógeno.

2 Antecedentes

Existe una amplia bibliografía sobre la combustión del amoniaco. Las primeras investigaciones sobre el mecanismo de oxidación del amoniaco surgen en 1960 [6]. La búsqueda bibliográfica se ha centrado en la combustión de mezclas tanto amoniaco-metano como amoniaco-hidrógeno tanto a alta presión como a presión atmosférica. Además, de la combustión de la mezcla amoniaco – metano – hidrógeno a presión atmosférica, ya que no se han encontrado artículos a alta presión.

Rocha et al. [7] investigaron sobre las llamas resultantes de la combustión de las mezclas amoniaco-metano y amoniaco-hidrógeno. Midieron la temperatura adiabática de llama con diferente fracción molar de amoniaco en la mezcla, entre 0,3 y 0,8. Se observó como menores fracciones de amoniaco aumentaban la temperatura adiabática de llama. Esta diferencia es más notable en la mezcla amoniaco-hidrógeno. También, se midió la concentración de NO_x producida y se comparó con diferentes modelos. Se puede observar en la figura 1 [7].

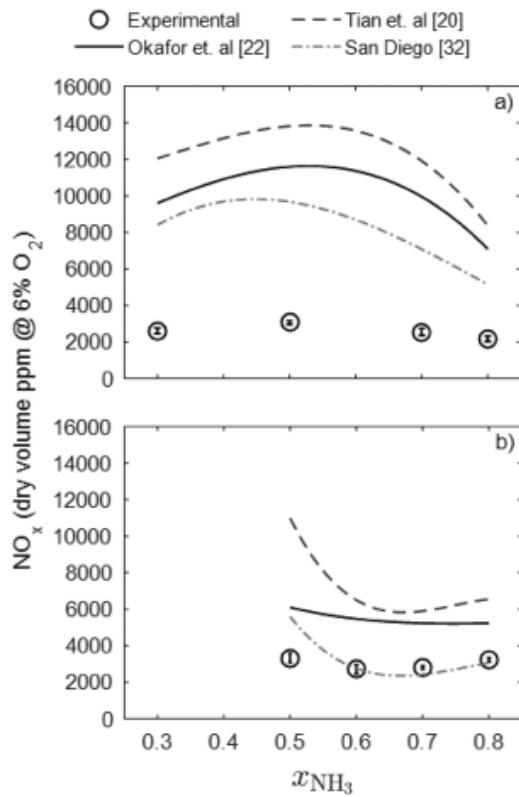


Figura 1: Variación de la concentración de NO_x en ppm con la fracción molar de amoniaco introducida en la mezcla.
 a) Mezclas amoniaco-metano. b) Mezclas amoniaco-hidrógeno [7].

Se observa que para las mezclas amoniaco-metano todos los modelos sobre predicen la concentración de NO_x obtenida. Las tendencias son similares a las que predicen los modelos siendo el modelo que más se acerca el de San Diego [7].

En cuanto a las mezclas amoniaco-hidrógeno, los modelos de Okafor y Tian sobrepredicen la formación de NO_x. El modelo de San Diego obtiene buena concordancia, especialmente a las fracciones molares de amoniaco más altas [7].

Dai et al. [8] investigaron sobre oxidación de mezclas amoniaco-hidrógeno a presiones de entre 20 y 75 bar y con diferentes ratios de NH₃/H₂ entre 0,5 y 0,3. Se observó que una mayor concentración de hidrógeno mejora la ignición del amoniaco. Se puede ver en la figura 2. Además, la presión hace que el tiempo de retardo del encendido sea menor. Se observa en la figura 3 [8].

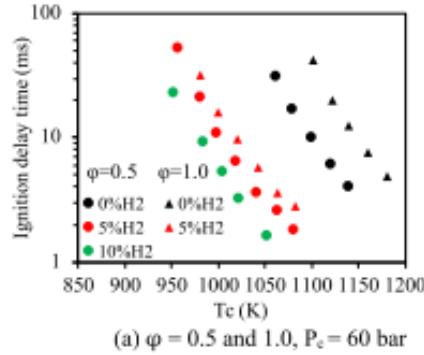


Figura 2: Influencia de la concentración de hidrógeno en el tiempo de retardo del encendido [8].

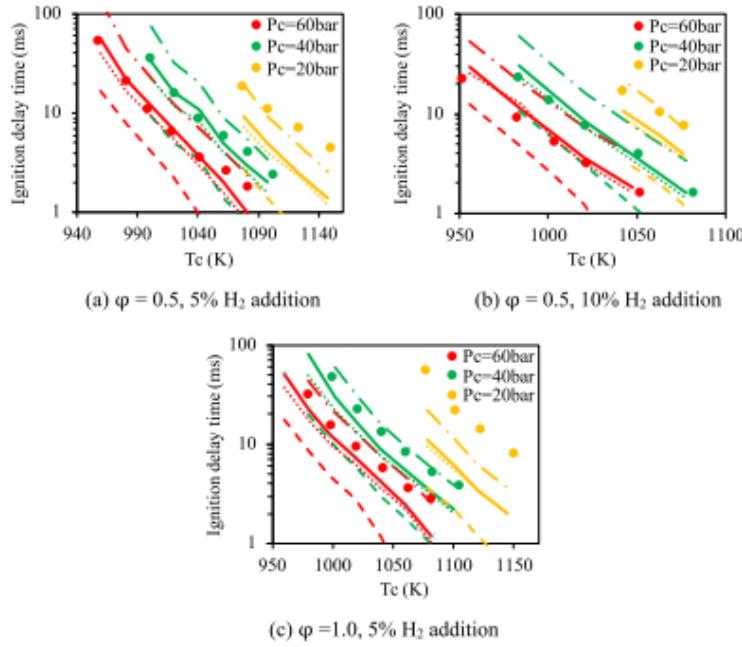


Figura 3: Influencia de la presión en el tiempo de retardo del encendido [8].

También, Dai et al. [9] estudiaron mezclas de amoniaco-metano a alta presión. Se obtuvo que mayores concentraciones de metano o un aumento de la presión bajan el tiempo de retardo de la ignición. Se pueden observar estas tendencias en la figura 4 [9].

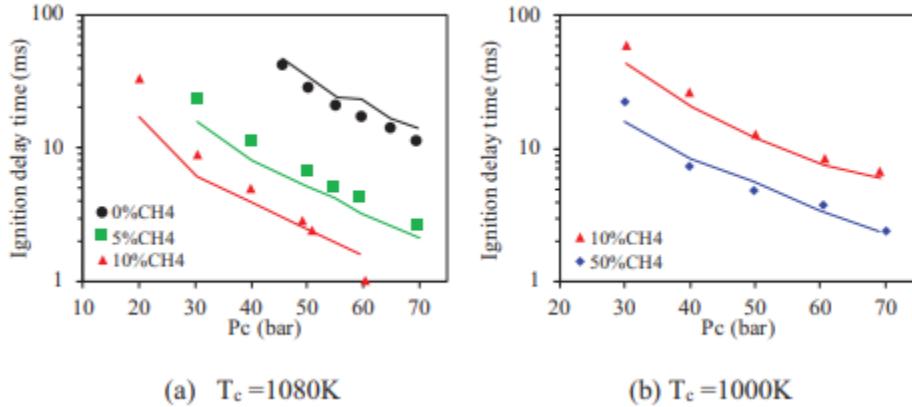


Figura 4: Influencia de la presión y la concentración de metano en el tiempo de retardo de la ignición [9].

Berwal et al. [10] investigaron sobre mezclas de amoniaco, metano e hidrógeno en llamas premezcladas. Se midió la velocidad de llama laminar. Se observa que el aumento en la velocidad de llama laminar es menor cuando aumenta la concentración de amoniaco en la mezcla. Este efecto se puede ver en la figura 5 [10].

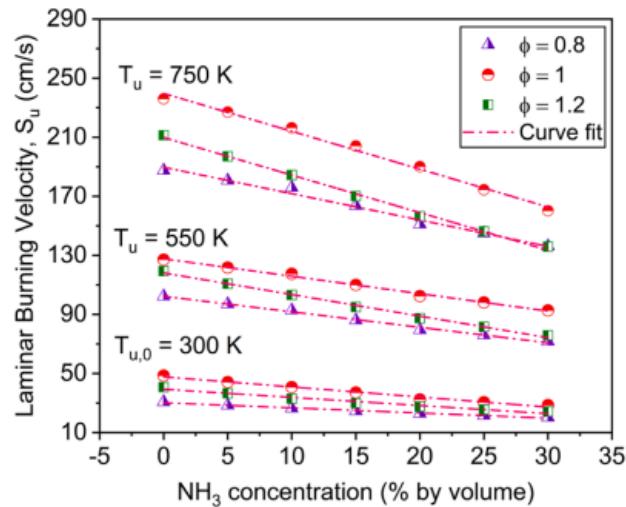


Figura 5: Influencia de la concentración de amoniaco en la velocidad de quemado de la llama [10].

Un aumento en la presión y la concentración tanto de hidrógeno como de metano favorecen la reacción de combustión del amoniaco. Sin embargo, no se ha encontrado bibliografía referente a la conversión de mezclas de amoniaco con metano e hidrógeno a presión.

3 Objetivos

El objetivo principal del trabajo es evaluar la influencia de la temperatura (200-950 ° C), la presión (1,10,20 y 40 bar), la lambda (0,7, 1 y 2) y la concentración de metano e hidrógeno (300, 1000 y 3000 ppm) sobre la conversión del amoniaco y los compuestos formados durante la reacción.

Se han analizado los resultados experimentales obtenidos y se ha realizado una simulación con un modelo cinético detallado obtenido de literatura.

Además, debido a la falta de bibliografía existente sobre la combustión de la mezcla de amoniaco, hidrógeno y metano a alta presión, se ha considerado interesante la mejora de la compresión de esta reacción en las condiciones de operación dadas.

4 Metodología experimental

En este apartado se describirá el método experimental empleado durante la experimentación. También, se describe la instalación donde se realizaron los experimentos en el apartado 2.1 y las condiciones experimentales en el apartado 2.2.

4.1 Descripción de la instalación

La instalación en la que se desarrollan los experimentos se encuentra en la Nave 1 del I3A. Se trata de una instalación experimental cuyo esquema se puede ver en la figura 6.

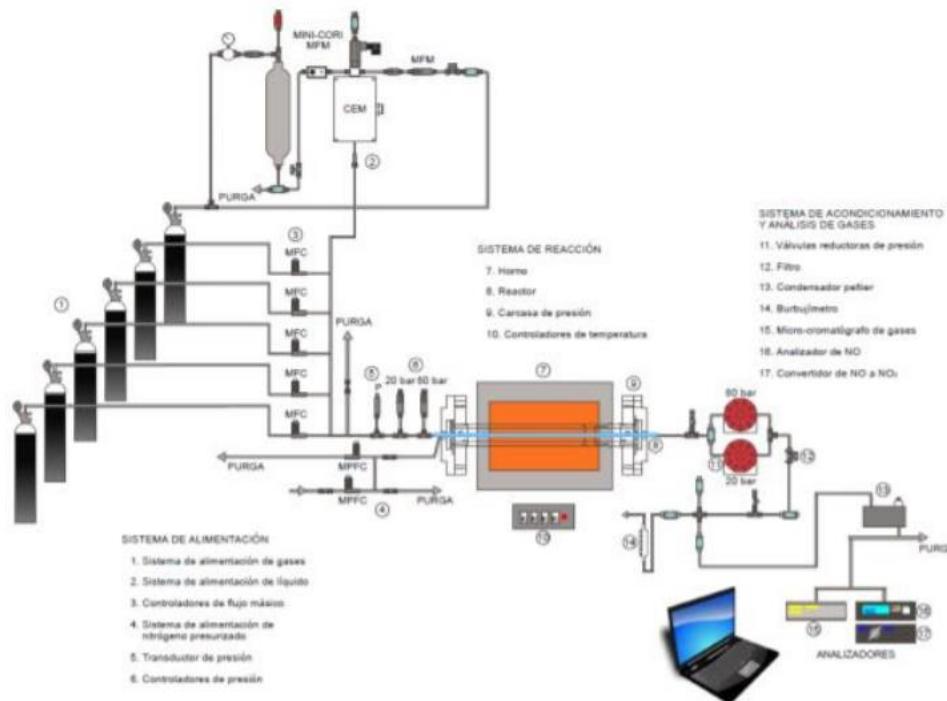


Figura 6: Esquema de la instalación experimental donde se desarrollaron los experimentos

La instalación experimental donde se desarrollaron los experimentos tiene 3 zonas: la zona de alimentación, la zona de reacción y la zona de análisis.

Zona de alimentación:

En esta zona es donde se encuentran las botellas de gas que se alimentan las líneas de los diferentes gases. Se usaron las siguientes botellas:

- Botella de oxígeno 1% o 5% en argón: Se empleó la de 1% para los experimentos lambda 0,7 y 1 (excepto los de la concentración de CH₄ y H₂ de 3000 ppm). La de 5 % se empleó para los experimentos de lambda 2 y lambda 1 con concentración de CH₄ y H₂ de 3000 ppm.
- Botella de hidrógeno 1% en argón.
- Botella de amoniaco 1% en argón.
- Botella de metano 1% de argón.
- Botella de argón puro.
- Botella de nitrógeno puro.

Las 5 primeras son las botellas de reactivos que se utilizan para alimentar el reactor. La última, en cambio, se utiliza para presurizar la carcasa que rodea el reactor. De esta forma, la diferencia de presiones entre el interior del reactor y la carcasa no supera 6 bar evitando la rotura del reactor.

Las botellas tienen la válvula de cierre y 3 manorreductores para regular la presión de la línea que lleva hasta el reactor. Además, hay 2 manómetros que permiten conocer la presión. El sistema se puede ver en la figura 7.

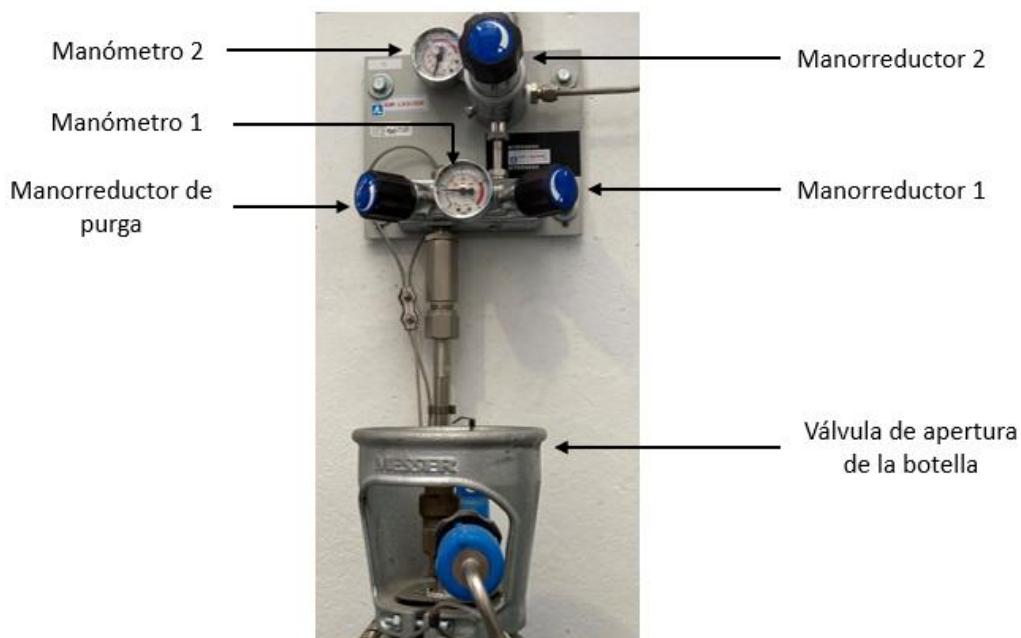


Figura 7: Sistema de válvulas de salida de la botella.

La salida de la botella está regulada por una válvula que permite abrir o cerrar la misma. El manorreductor 1 se abre completamente y permite leer en el manómetro 1 la presión de la botella. El manorreductor de purga permite purgar la línea en caso necesario. El manorreductor 2 permite ajustar la presión de la línea que se lee en el manómetro 2.

Siguiendo las líneas hasta los controladores de flujo másico se encuentra un manorreductor, que solo se abre o se cierra completamente. Se pueden ver en la figura 8. Los controladores de flujo másico permiten controlar mediante un software el caudal de cada compuesto, tanto de los reactivos como de la carcasa. Después, los reactivos, que hasta ahora circulaban por líneas independientes, se mezclan. La línea se bifurca: por un lado, la línea que entra al reactor y por el otro, la que va a campana. Se pueden ver en la figura 9. También unas válvulas manuales que solo tienen 2 posiciones: abierto o cerrado.



Figura 8: Manorreductores de la línea de gas.

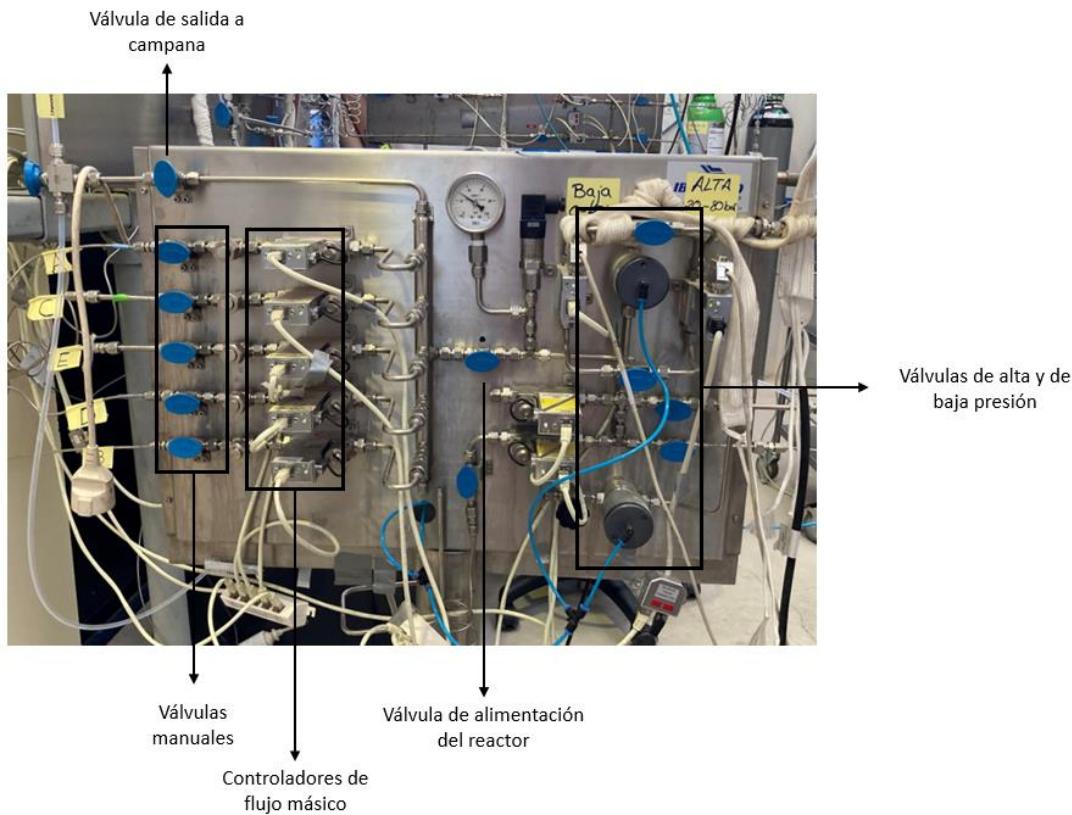


Figura 9: Válvulas manuales, controladores de caudal másicos, línea de entrada al reactor y línea de salida a campana

Zona de reacción:

La zona de reacción consta de un reactor tubular de cuarzo de 150 cm de longitud, 0,8 cm de diámetro externo y 0,6 cm de diámetro interno. El reactor se encuentra encamisado por una carcasa presurizada. Esta permite aumentar la presión en el interior del reactor sin que se rompa. Esta camisa es controlada a la vez que la presión del reactor con el mismo software que los controladores de caudal.

Tanto la carcasa como el reactor se encuentran en el interior de un horno. Dispone de 3 resistencias con 3 sensores de temperatura a lo largo de la zona de reacción permitiendo controlar la temperatura de trabajo. Un último termopar situado en el centro del reactor permite leer la temperatura de los gases del interior. Se pueden ver en la figura 10. A lo largo del reactor, se forman perfiles de temperatura que fueron medidos a diferentes presiones. Un ejemplo de perfil de temperatura a 40 bar se puede ver en la figura 11. Los perfiles completos se encuentran en el Anexo A.

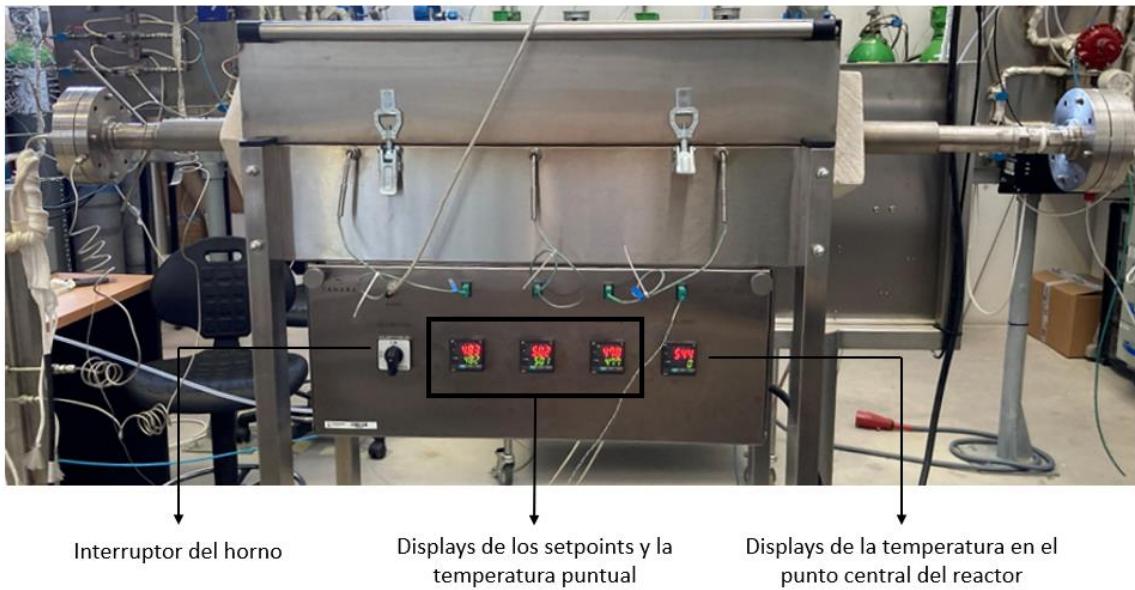


Figura 10: Horno en cuyo interior esta tanto la carcasa presurizada como el reactor.

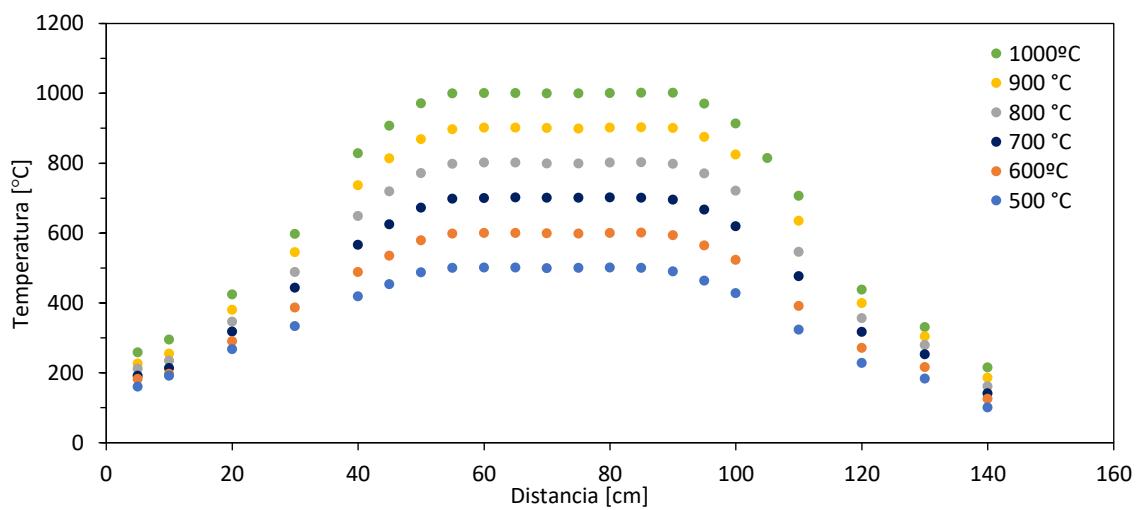


Figura 11: Variación de la temperatura en ° C con la distancia del reactor en cm a 40 bar.

A la salida del reactor se encuentran 2 válvulas *air to open*. La primera es utilizada cuando el reactor se encuentra a presiones mayores o iguales a 20 bar y la segunda cuando el reactor se encuentra presiones menores de 20 bar. Ambas válvulas funcionan con aire comprimido. Se observan en la figura 12.

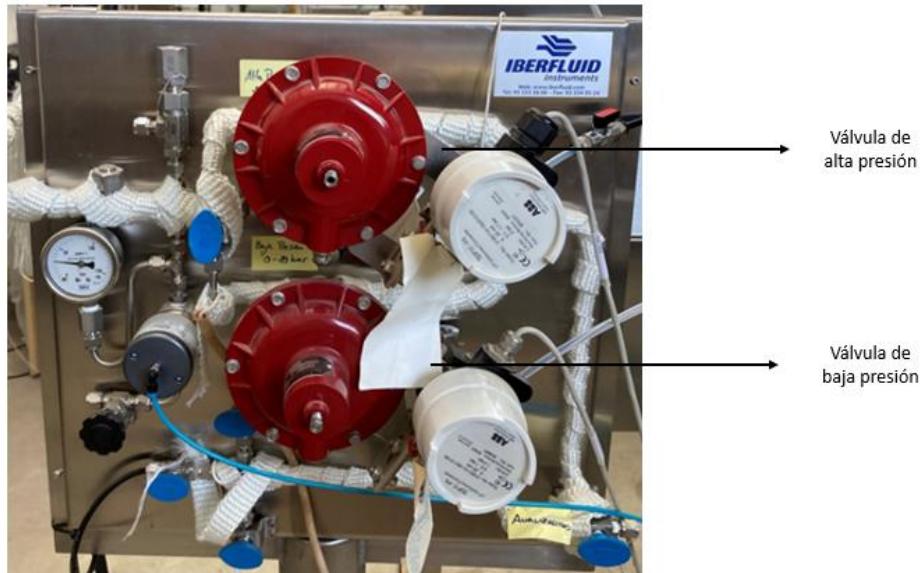


Figura 12: Válvulas air to open a la salida del reactor

Zona de análisis:

En la zona de análisis existen 3 equipos: un analizador en continuo, un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y un microcromatógrafo de gases.

En primer lugar, los gases pasan al cromatógrafo donde se analizan las concentraciones de: CO, CO₂, N₂, CH₄, H₂ y O₂.

Después, los gases pasan a un analizador en continuo. En ellos se analizan las concentraciones de: NH₃, NO, NO₂ y N₂O.

Tanto el cromatógrafo como el analizador en continuo se pueden ver en la figura 13.

Por último, los gases son analizados en un FTIR donde se mide la concentración de HCN. El FTIR se puede ver en la figura 14.

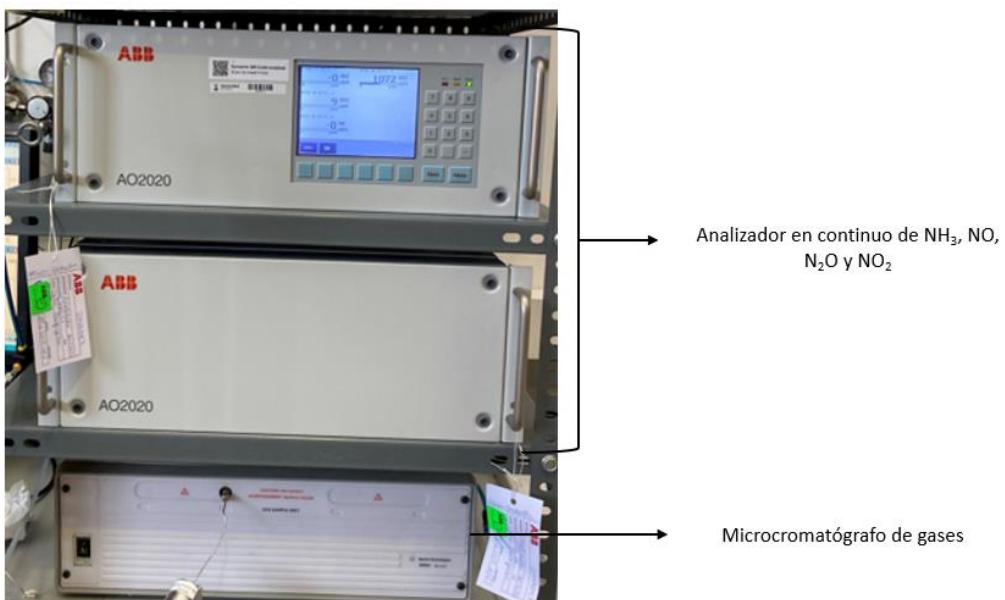


Figura 13: Analizador en continuo y microcromatógrafo de gases



Figura 14: FTIR

Para la realización de los diferentes experimentos, se fijan una presión y unas concentraciones iniciales de los reactivos. El caudal normal total empleado es de 1000 mL/min (STP). Con las condiciones de presión y temperatura concretas, se calcula el caudal real de cada uno de los compuestos excepto del argón mediante las ecuaciones 2 y 3.

$$Q_{\text{normal, compuesto}} = Q_{\text{normal, total}} \cdot \frac{C_{\text{compuesto del experimento}}}{C_{\text{compuesto de la botella}}} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

$$Q_{\text{real, compuesto}} = Q_{\text{normal, total}} \cdot \frac{T_{\text{real}}}{T_{\text{normal}}} \cdot \frac{P_{\text{normal}}}{P_{\text{real}}} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Como las botellas de todos los compuestos están diluidas en argón, para calcular el caudal real de argón, se utiliza la ecuación 3 y 4.

$$Q_{normal, Argón} = Q_{normal, total} - \sum Q_{normal, compuesto} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Con ayuda de los controladores de la figura 9 y un burbujímetro se ajustan los caudales a los calculados mediante un software que permite modificarlos. Los caudales se introducen al reactor y se procede a presurizarlo. Este paso se realiza de 5 en 5 bar para evitar que el reactor se rompa. Una vez alcanzada la presión de trabajo, se procede a subir la temperatura del reactor.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, se deja un tiempo para que estabilice y se procede a medir el caudal de salida con los 3 aparatos de medida mencionados en este apartado. Se toman pinchazos de la muestra con el cromatógrafo y medidas que se toman en continuo del analizador y el FTIR.

Una vez finalizada la reacción, se despresuriza el reactor de 5 en 5 bar y se bajan los setpoints de temperatura a 0. Se pasa argón por el reactor y los diferentes equipos de análisis para limpiarlos de los diferentes compuestos.

4.2 Experimentos realizados

Con el objetivo de valorar la formación de los diferentes productos de la combustión de mezclas de amoniaco con metano e hidrógeno además de las temperaturas de inicio de reacción, se estudia la influencia de la presión, la concentración de metano e hidrógeno y la lambda. A la salida del reactor se analizaron las concentraciones de 11 compuestos: NH₃, H₂, CH₄, O₂, CO, CO₂, N₂, N₂O, NO₂, NO y HCN. Al comienzo de cada experimento se fija una lambda, una presión y una concentración del metano y el hidrógeno. La concentración de amoniaco se mantuvo a 1000 ppm en todos los experimentos realizados. La temperatura se va subiendo durante el transcurso de la reacción con el fin de observar cómo avanza la reacción con esta variable. Los datos se tomaron a diferentes temperaturas que eran seleccionadas en función del descenso de la concentración de los reactivos.

Las concentraciones nominales de los reactivos seleccionadas para los experimentos son de 1000 ppm para el NH₃ y varía 300, 1000 y 3000 ppm para el CH₄ y H₂. Las presiones también se variaron para lambda nominal 1 y 1000 ppm de CH₄, H₂ y NH₃ siendo las elegidas: 1, 10, 20 y 40 bar. Se han realizado experimentos a 3 lambdas nominales: 0,7; 1 y 2 para 1000 ppm de NH₃, CH₄ y H₂. El caudal total nominal para todos los experimentos es de 1000 mL/min (STP).

El tiempo de residencia está definido en minutos como $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Se ha utilizado como zona de reacción los 50 cm centrales considerados isotermos.

Las concentraciones reales de los reactivos: NH₃, CH₄, H₂ y O₂, se midieron a la entrada del reactor siendo ligeramente diferentes a las nominales. Las condiciones reales de los experimentos se pueden ver en la tabla 3.

Tabla 3: Condiciones reales de los experimentos

Nº	NH ₃ [ppm]	CH ₄ [ppm]	H ₂ [ppm]	lambda	Presión [bar]
1	918	1054	978	0.9952	10
1 repetitividad	934	977	1056	0.9999	10
2	906	1050	953	0.9483	1
2 repetitividad	892	1020	927	1.0152	1
3	914	953	964	1.0129	20
4	906	978	3203	0.9996	40
5	900	3110	2958	0.9825	10
6	900	3141	2987	0.9769	40
7	897	293	270	1.0806	10
8	900	260	280	1.0168	40
9	935	1116	998	0.6095	10
10	935	1031	2314	0.7122	40
11	919	989	6281	2.0149	10
12	900	1027	6172	1.9346	40
13	908	326	2894	0.9661	10
14	872	3098	259	0.9693	10

5 Simulaciones de los resultados

Además de la realización de los experimentos, se ha considerado interesante simular los experimentos con el software informático ANSYS Chemkin PRO usando el modelo de flujo pistón.

Se ha utilizado un modelo cinético diseñado por el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza [11]. Se trata de un modelo cinético detallado obtenido de literatura. De esta forma se puede comprobar si el modelo predice los compuestos formados y las concentraciones de estos.

Las condiciones empleadas para la simulación son las que se muestran en la tabla 3.

El modelo cinético [11] ha sido probado en reacciones de oxidación de mezclas NH₃/CH₄ tanto a presión atmosférica como a alta presión obteniendo resultados satisfactorios.

Los resultados obtenidos de la simulación de las diferentes condiciones de trabajo se encuentran tabulados en el Anexo B. Los resultados muestran las concentraciones en ppm de NH₃, CH₄, O₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, N₂, H₂ y HCN con la temperatura en ° C. Las simulaciones se realizaron con las condiciones exactas de entrada de los experimentos de forma que se puedan comparar con mayor facilidad los resultados experimentales con los resultados de la simulación.

Se analizó la sensibilidad de la presión, la lambda y la concentración tanto del metano como del hidrógeno en la conversión del amoniaco y la obtención de los diferentes productos de reacción.

Se compararon los resultados obtenidos de la simulación y los resultados experimentales.

6 Resultados

En este apartado se presentarán los resultados tanto experimentales como los de simulación para analizar la influencia de diferentes parámetros como la presión, la concentración de H₂ y CH₄ y la lambda.

Los resultados experimentales tabulados se encuentran en el Anexo C. En el Anexo D se pueden ver los balances de carbono, nitrógeno e hidrógeno realizados tanto en la simulación como en los resultados experimentales.

6.1 Influencia de la presión

Se realizaron 4 experimentos a diferentes presiones: 1, 10, 20 y 40 bar. Se corresponden con los experimentos 1 a 4 de la tabla 3.

Además, se realizó la repetitividad de 2 de ellos obteniéndose muy buena concordancia como se puede observar en las figuras 15 a 25.

En la figura 15, se puede observar la concentración de amoniaco con la temperatura.

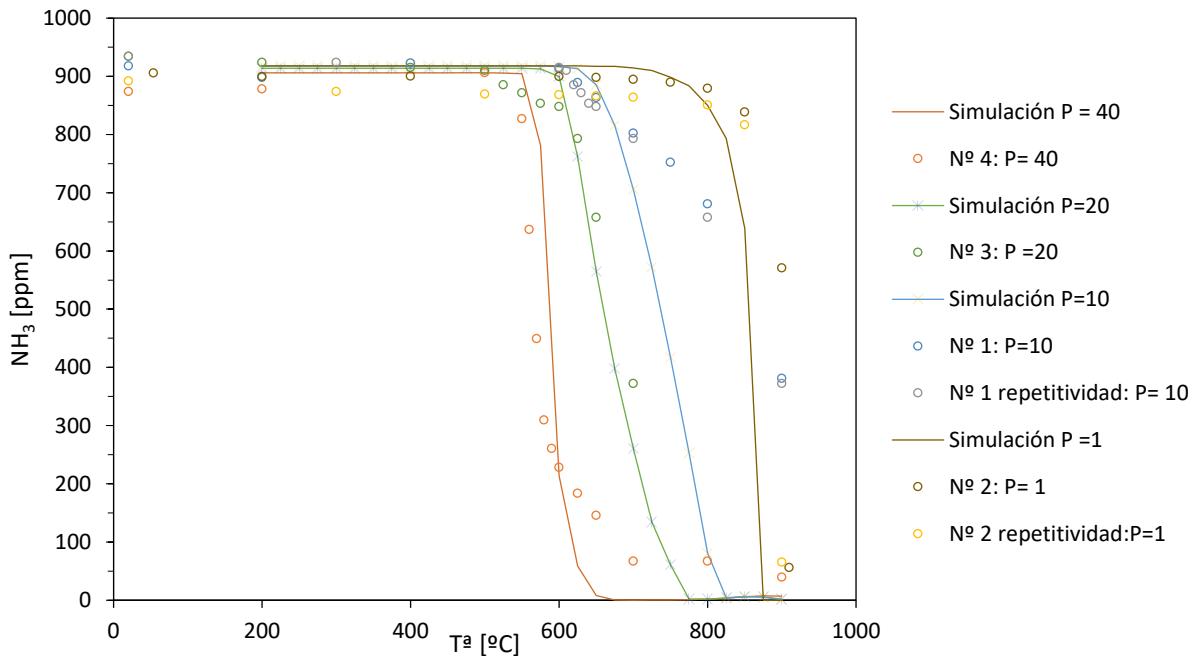


Figura 15: Variación de la concentración de NH₃ en ppm con la temperatura en °C.

Se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y los resultados de la simulación. La temperatura de reacción es similar en el caso de la simulación y el experimento.

También se observan dos experimentos de repetitividad a las presiones de 1 y 10 bar. Se observa que los resultados en ambos experimentos son prácticamente idénticos.

Se observa también que la temperatura de reacción es menor cuando la presión aumenta. Además, estas diferencias son mayores a presiones más bajas y disminuyen a presiones más altas.

En la figura 16, se puede observar la concentración del metano con la temperatura.

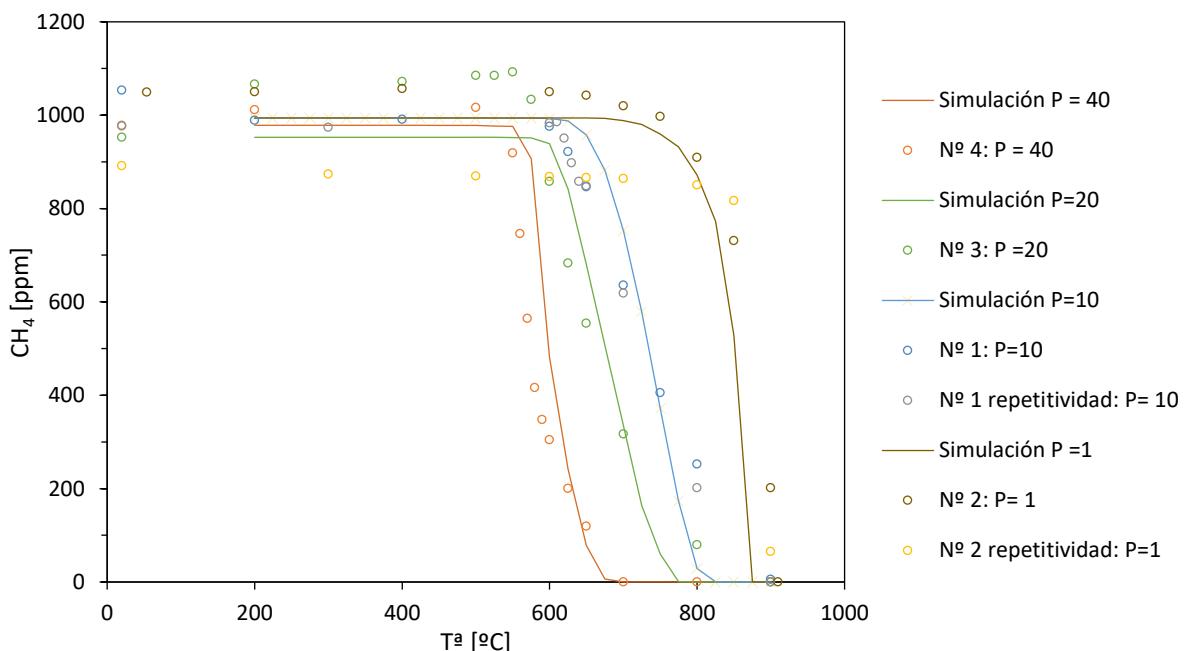


Figura 16: Variación que la concentración de metano en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$

Al igual que sucedía con el amoniaco, existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y los de la simulación. La temperatura de reacción es similar en un caso y en otro.

Las repetitividades son muy similares entre ellas. En el caso de la presión de 1 bar, por diferencias en las concentraciones iniciales, se observan pequeñas diferencias.

Tal y como sucedía con el amoniaco, un aumento de la presión baja la temperatura de inicio de la oxidación. Esta diferencia es más pronunciada en las presiones más bajas.

Además, se observa que la temperatura de inicio de la reacción del amoniaco y la del metano son análogas.

En la figura 17, se puede observar la concentración del hidrógeno con la temperatura.

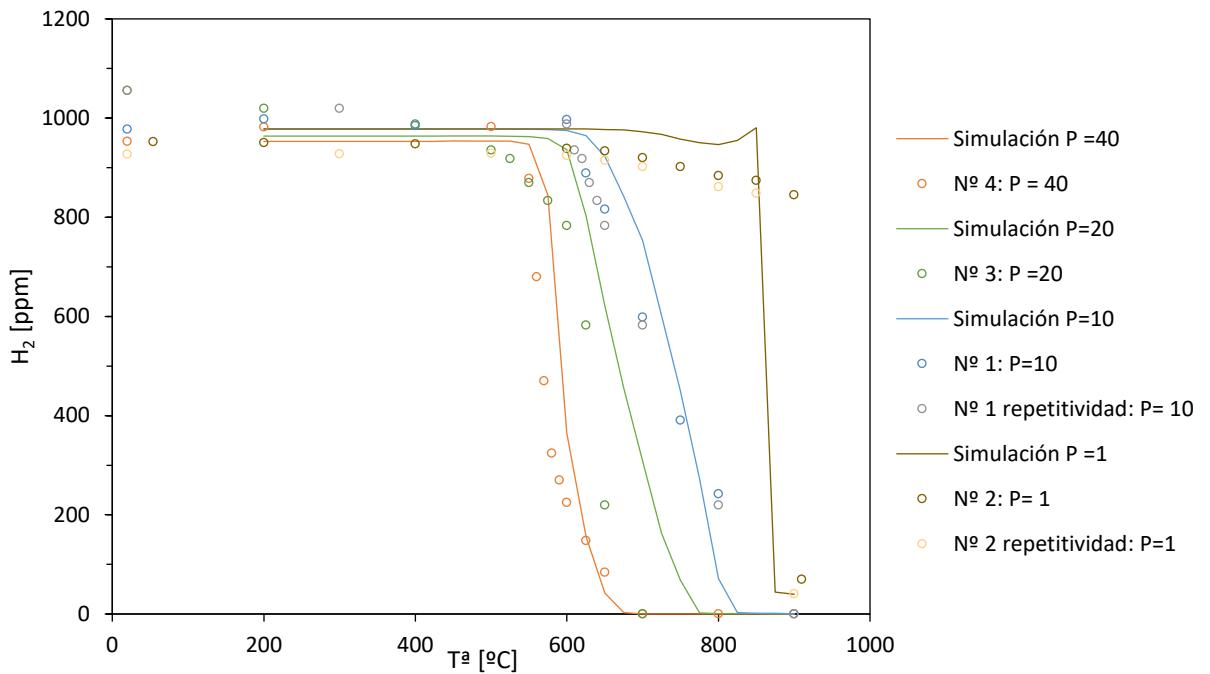


Figura 17: Variación de la concentración de hidrógeno en ppm con la temperatura en ° C.

Como sucedía con los otros reactivos, existe una buena concordancia entre los resultados de la simulación y los experimentales. Las dos repetitividades de estos experimentos tienen resultados similares.

Al igual que sucede con el resto de los reactivos, un aumento de la presión baja la temperatura de inicio de la reacción. Además, estas diferencias son más pronunciadas a las presiones más bajas.

En la figura 18, se puede observar la concentración del oxígeno con la temperatura.

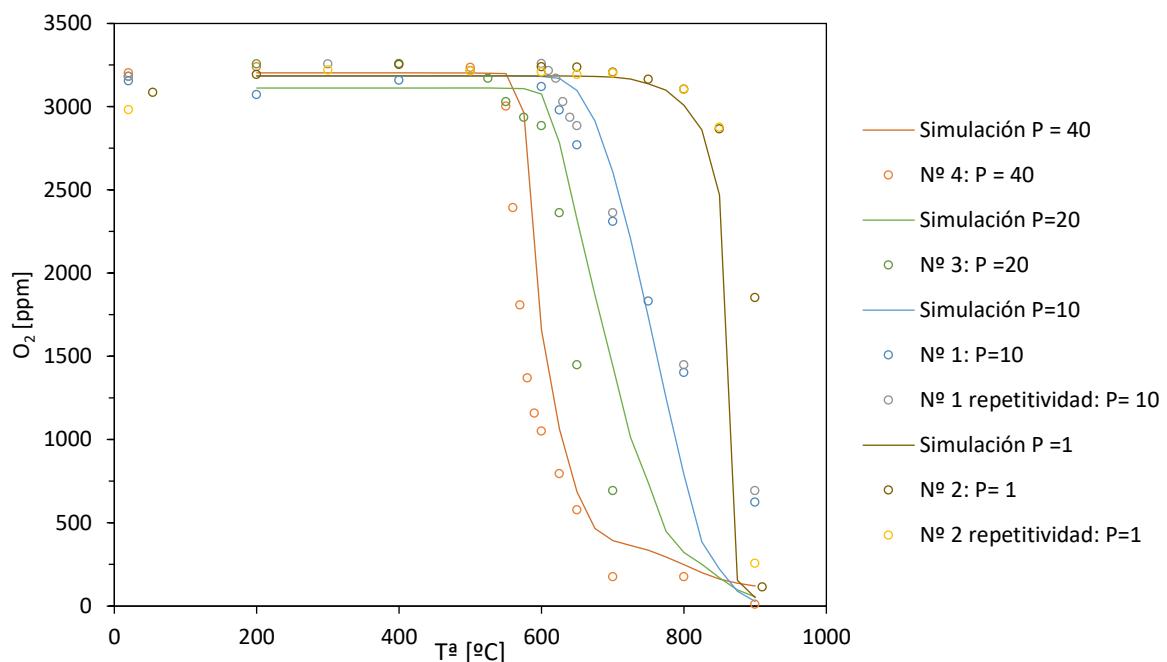


Figura 18: Variación de la concentración de oxígeno en ppm con la temperatura en $^{\circ} C$

Se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y los resultados de la simulación en el oxígeno. Al igual que sucedía con el resto de los reactivos, la temperatura de inicio de la reacción coincide.

En las dos presiones a las que se ha realizado repetitividad, se observan resultados análogos.

Como se ha visto anteriormente con el resto de los reactivos, un aumento de la presión baja la temperatura de inicio de la reacción. Además, las diferencias son mayores a las presiones más bajas.

En la figura 19, se puede observar la concentración del monóxido de carbono con la temperatura.

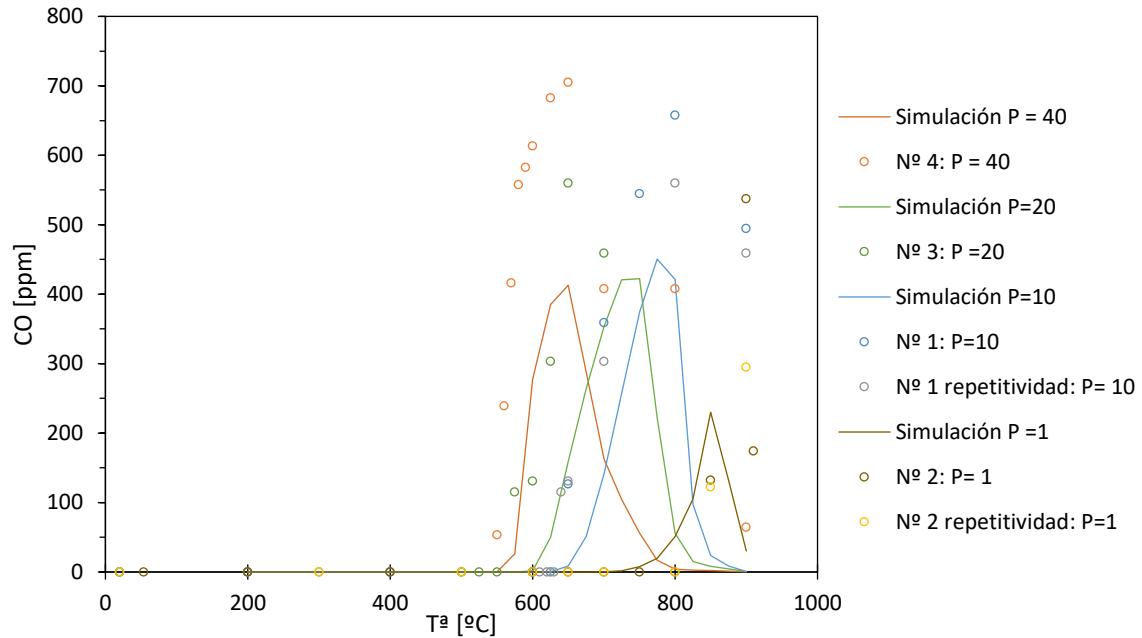


Figura 19: Variación de la concentración de monóxido de carbono en ppm con la temperatura en ° C

Se puede observar en este caso una similar tendencia entre los resultados experimentales, pero diferencias en las concentraciones del monóxido de carbono. El modelo predice concentraciones más bajas que las obtenidas experimentalmente.

Además, el monóxido de carbono pasa por un máximo con la temperatura. Este máximo, a mayores presiones, sucede a temperaturas menores. La concentración máxima de CO parece ser independiente de la presión.

Como sucede con los reactivos, en las dos presiones a las que se realiza la repetitividad se obtienen resultados muy parecidos.

En la figura 20, se puede observar la concentración del dióxido de carbono con la temperatura.

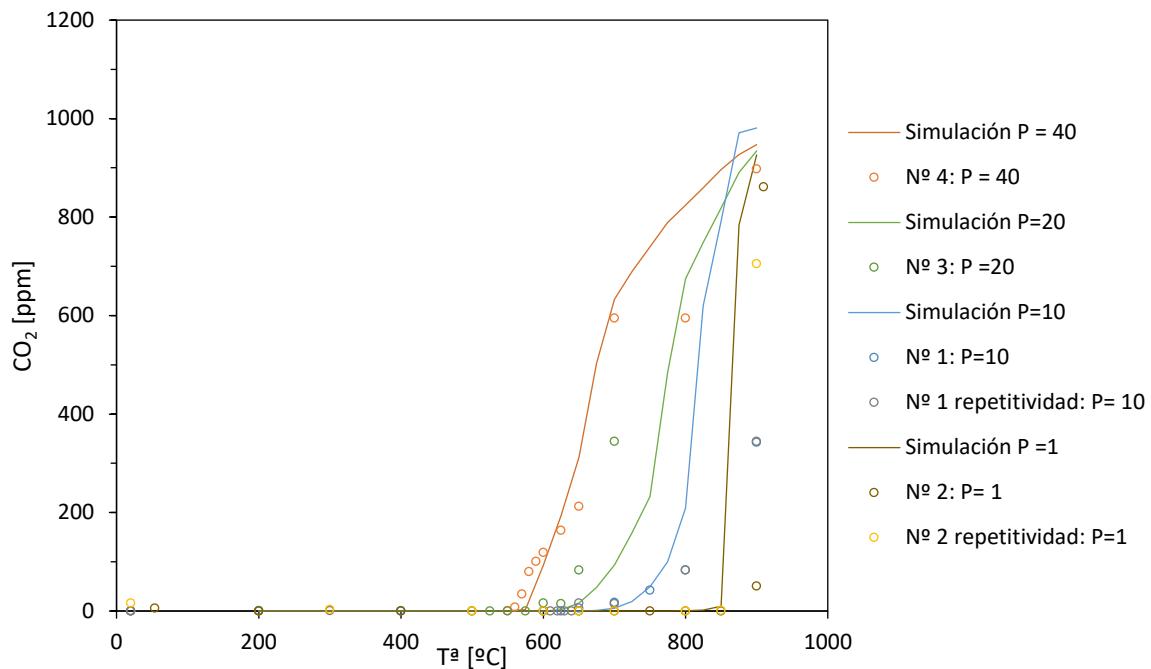


Figura 20: Variación de la concentración del dióxido de carbono en ppm con la temperatura en °C

Se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y la simulación. Se puede ver cómo la tendencia del dióxido de carbono es ascendente.

Además, al igual que en el resto de los compuestos, en las dos repetitividades se obtienen resultados muy similares entre ellos.

También se puede ver cómo el aumento de la concentración se da para temperaturas menores cuando las presiones son mayores. Las diferencias son mayores cuando las presiones son menores.

En la figura 21, se puede observar la concentración del óxido nitroso con la temperatura.

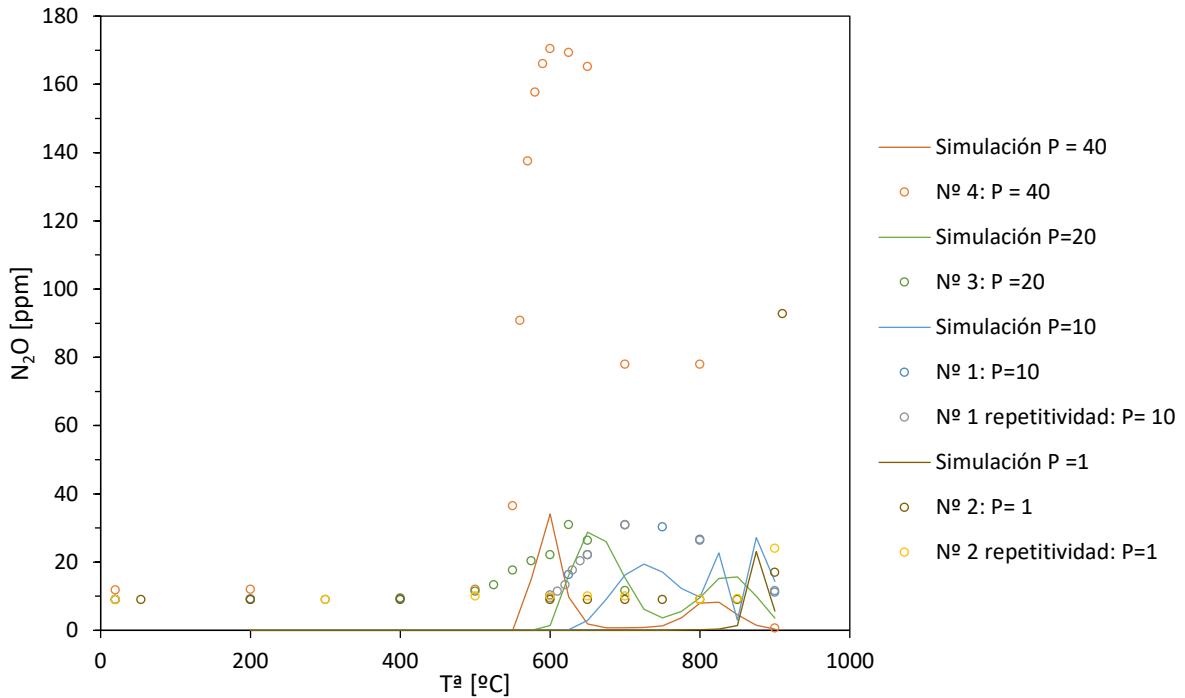


Figura 21: Variación de la concentración de óxido nitroso en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$

Se observan discrepancias entre el modelo y los resultados experimentales a 40 bar. El modelo en este caso predice menos concentración del óxido nitroso. Para el resto de las presiones, la concordancia entre la simulación y los resultados experimentales es razonablemente buena.

Se observa que el N_2O pasa por un máximo con la temperatura. Cuando las presiones son mayores, el máximo se da a temperaturas más bajas.

Para las dos presiones a las que se realizan repetividades se obtienen resultados muy similares, tal y como sucedía en el resto de los compuestos.

También se puede ver cómo el máximo se da temperaturas menores cuando las presiones son mayores. Las diferencias son mayores cuando las presiones son menores.

En la figura 22, se puede observar la concentración del dióxido de nitrógeno con la temperatura.

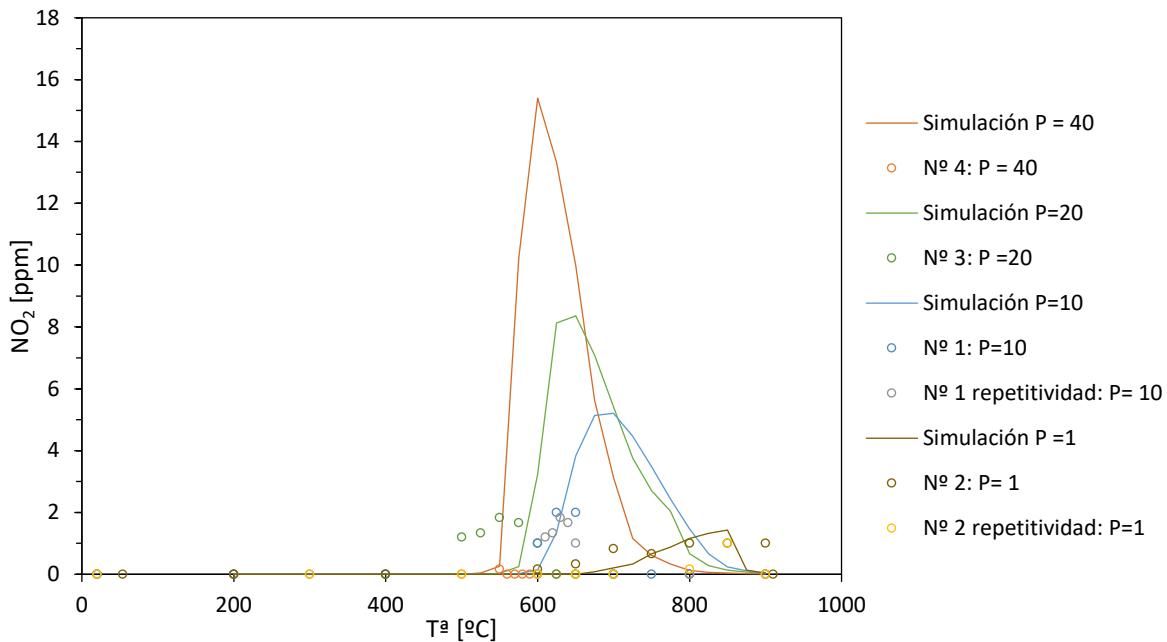


Figura 22: Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en ° C.

Se observa que el modelo sobre predice la formación de dióxido de nitrógeno de los resultados experimentales. Sin embargo, al tratarse de concentraciones tan bajas es poco significativo. La formación experimental del NO₂ no supera en ningún caso las 2 ppm.

Se puede ver cómo la concentración de dióxido de nitrógeno pasa por un máximo con la temperatura. Además, la presión hace que este máximo se dé a temperaturas más altas.

Las diferencias son mayores en las presiones más bajas. Además, en el caso de 40 bar no se detecta prácticamente formación de este compuesto.

En la figura 23, se puede observar la concentración del monóxido de nitrógeno con la temperatura.

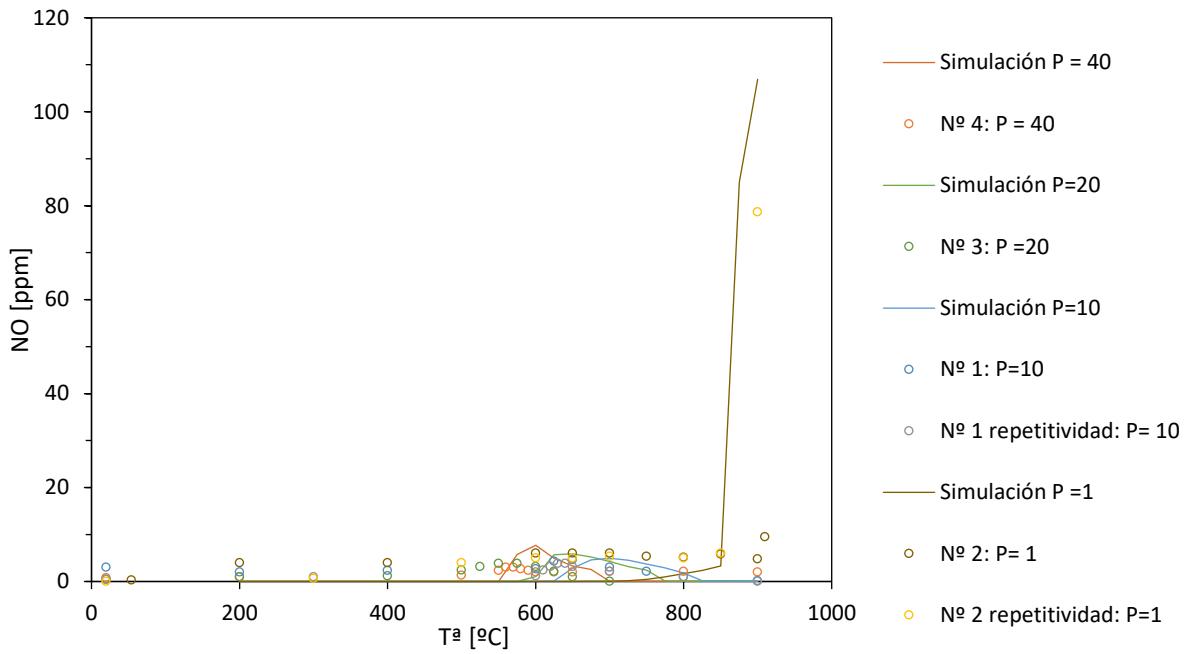


Figura 23: Variación de la concentración de monóxido de nitrógeno en ppm con la temperatura e $^{\circ}$ C.

Existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante simulación. La producción de NO supera las 10 ppm, excepto para el caso de 1 bar.

Se observa que la concentración pasa por un máximo con la temperatura. Cuando la presión es de 1 bar la tendencia es solo ascendente.

Se puede ver cómo la simulación muestra que las presiones favorecen que la producción de NO se dé a temperaturas más bajas, con diferencias más pronunciadas a presiones inferiores. Además, en el caso de los resultados experimentales, no se observan diferencias en la temperatura de producción de NO en las presiones de 40 y 20 bar. Se observa que en las presiones más bajas se favorece la formación la formación de este compuesto.

En la figura 24, se puede observar la concentración del nitrógeno molecular con la temperatura.

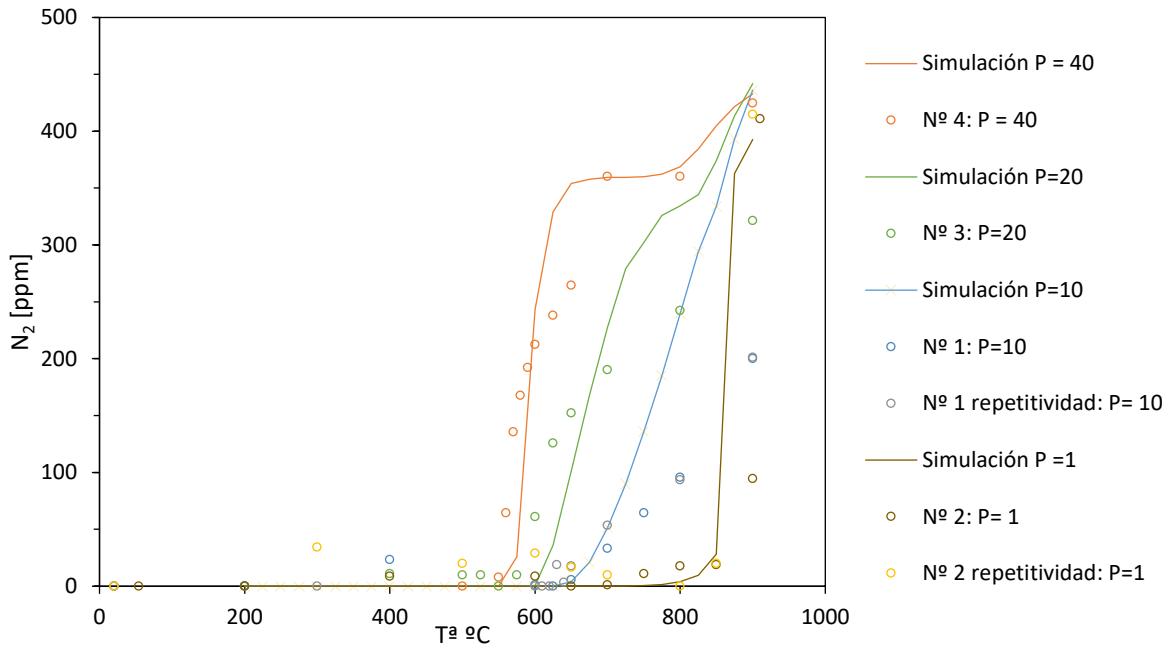


Figura 24: Variación de la concentración de nitrógeno molecular en ppm con la temperatura en $^{\circ}$ C.

Se observa una buena concordancia de los resultados experimentales y los de simulación, especialmente a 40 y 20 bar. En cambio, a las presiones de 10 y 1 bar se observa que las tendencias son las mismas, pero existen diferencias numéricas en algunos valores.

La tendencia, al ser un producto final, es ascendente. Las concentraciones máximas obtenidas son de aproximadamente de 425 ppm.

Se puede ver cómo el aumento de presión provoca que el ascenso de concentración se dé a menores temperaturas. Las diferencias son más notables para valores de presión más bajos.

En la figura 25, se puede observar la concentración del cianuro de hidrógeno con la temperatura.

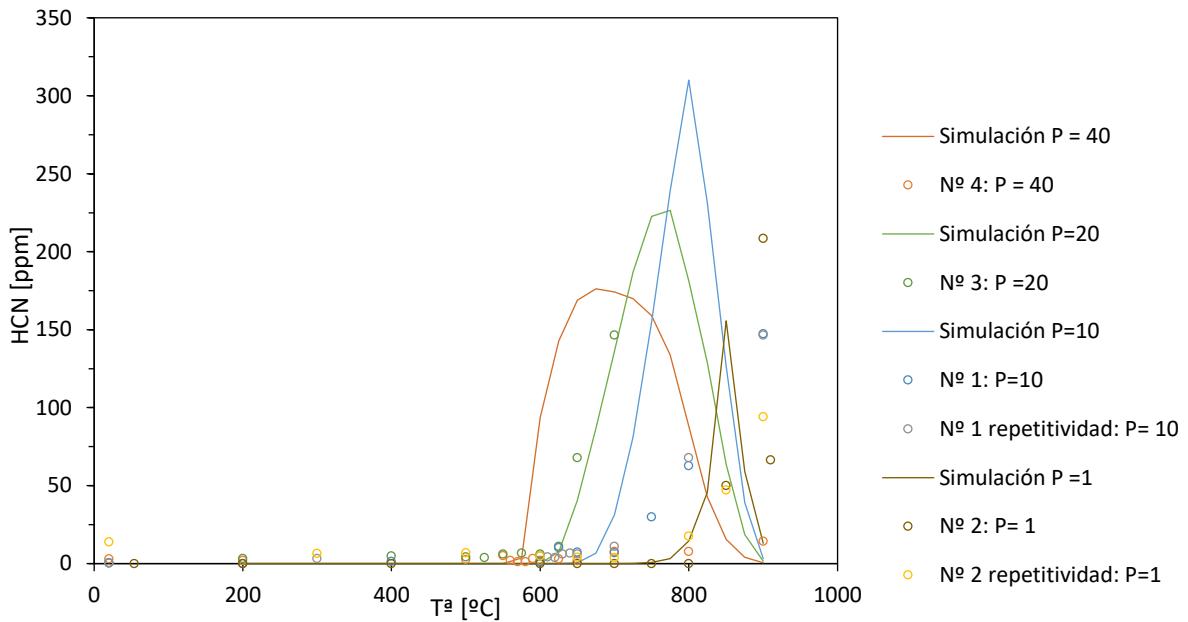


Figura 25: Variación de la concentración de cianuro de hidrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

Se observa buena concordancia entre los resultados de la simulación y los experimentales salvo en el caso de 40 bar. La concentración de HCN pasa por un máximo con la temperatura.

En la simulación, el máximo se da a temperaturas más bajas en las presiones más altas. En los resultados experimentales, en el caso de la presión más alta, no se llega a formar este producto. En el resto de los casos, al igual que sucede en la simulación, la presión favorece que el máximo se de a temperaturas más bajas.

Se ha observado que en la figura 21 y 25, que en el HCN el modelo sobrepredice los resultados experimentales mientras que en el caso N₂O la simulación predice concentraciones más bajas. Por ello, se ha considerado interesante sumar las concentraciones de estos dos compuestos tanto en la simulación como en los resultados experimentales. Se puede ver en la figura 26.

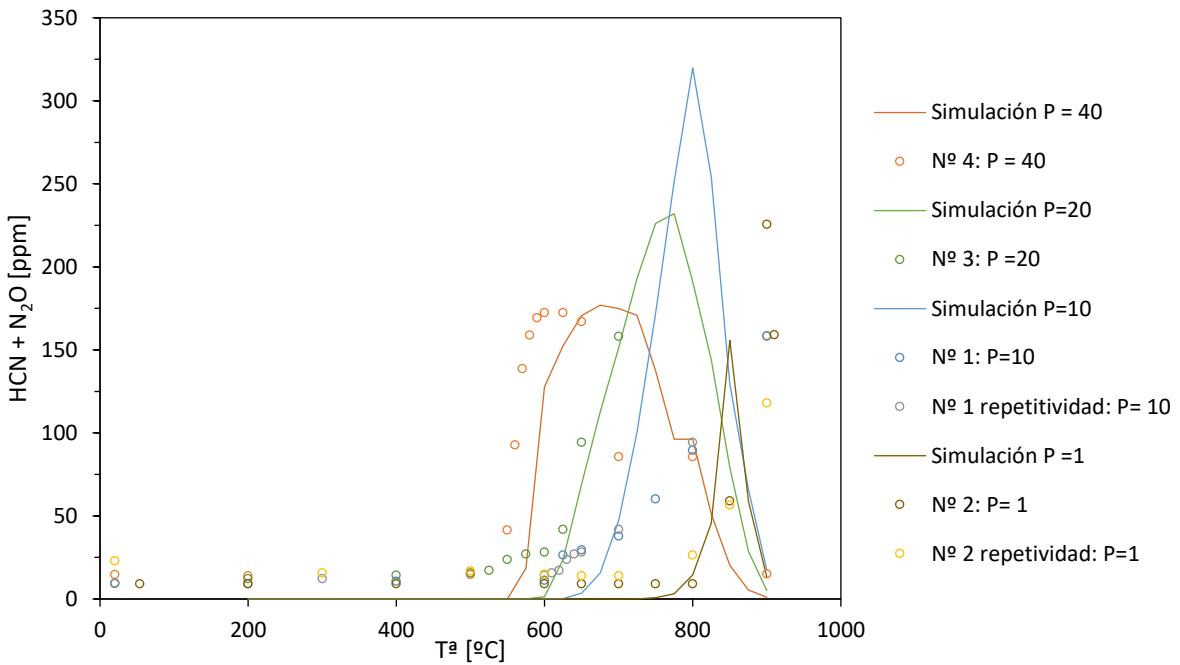


Figura 26: Variación de la suma de concentraciones de cianuro de hidrógeno y óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C.

Se observa que la concordancia entre la simulación y los resultados experimentales es muy buena, especialmente a altas presiones. Además, la concordancia es mejor que en los compuestos por individual. Esto puede ser debido a que, en el modelo, alguna de las reacciones que forman el N₂O a partir del HCN está desplazada hacia el HCN.

Se realizaron balances atómicos al carbono, al nitrógeno y al hidrógeno con el fin de comprobar que, en los compuestos analizados, se cumplían bien. En la figura 27, se puede ver en % el balance de carbono con la temperatura. Todos los balances atómicos, así como las ecuaciones usadas para calcularlos se pueden ver en el Anexo D.

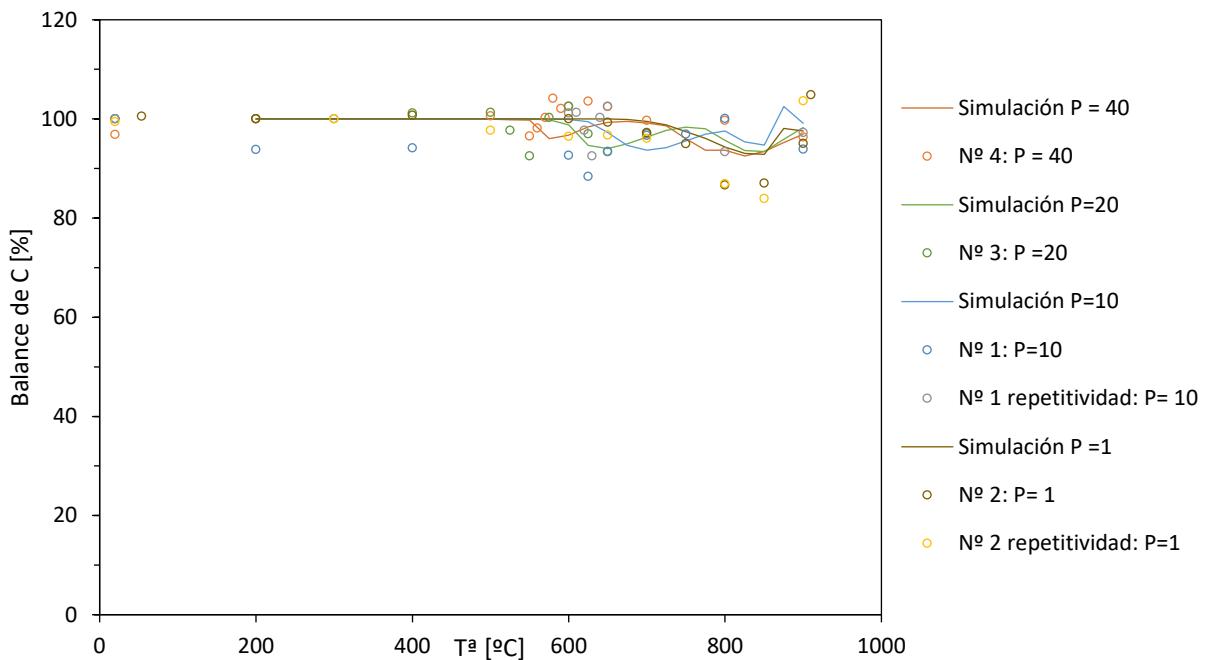


Figura 27: Balance atómico al carbono en % con la temperatura en $^{\circ}$ C.

Se observa que tanto en el caso de la simulación como en los resultados experimentales se obtienen muy buenos resultados en el balance atómico, estando en torno al 100%.

6.2 Influencia de la concentración de metano e hidrógeno

Se han realizado experimentos variando la concentración de metano e hidrógeno de 300, 1000 y 3000 ppm tanto a 10 bar como 40 bar.

Se corresponden con los experimentos 1, 4, 5, 6, 7, 8, 13 y 14 la tabla 3.

En las figuras 28 y 29 se puede ver la concentración del amoníaco con la temperatura a 40 y 10 bar, respectivamente.

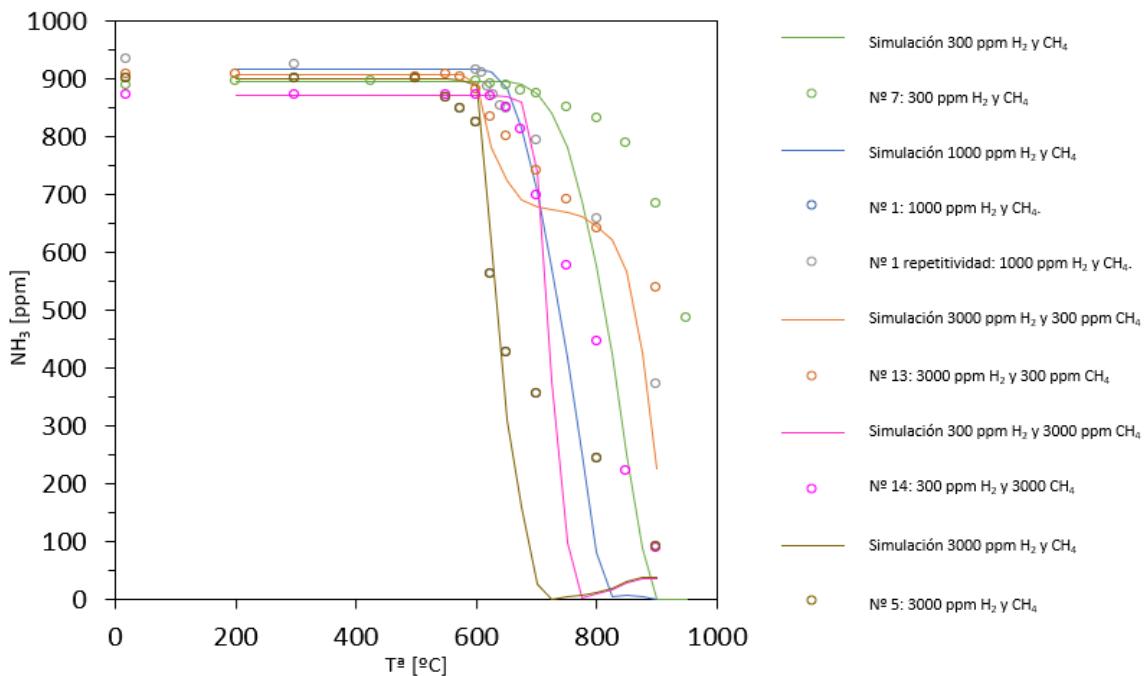


Figura 28: Variación de la concentración de amoniaco en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

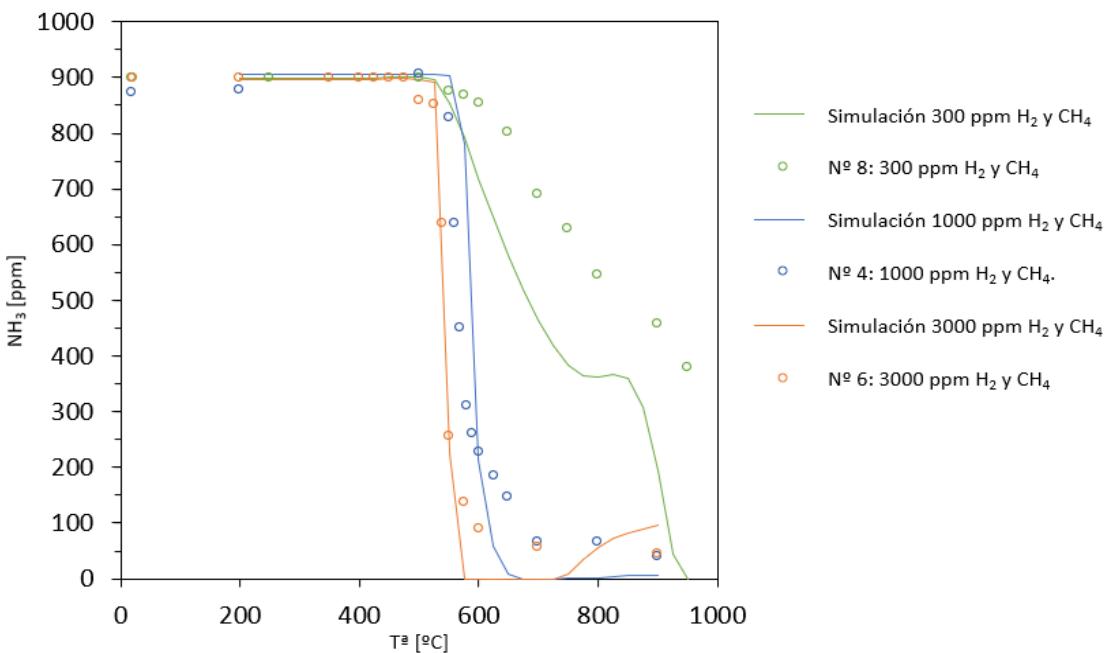


Figura 29: Variación de la concentración de amoniaco en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

En ambas figuras, se observa que una mayor concentración de metano e hidrógeno hace que la reacción suceda a menores temperaturas. Además, en la misma concentración, el hidrógeno provoca una mayor disminución de la temperatura de inicio de reacción que el metano.

Se observa que los resultados experimentales y los resultados de la simulación son muy similares entre ellos. Como se ha visto en el apartado 5.1., para la mayor presión estudiada, la

temperatura de inicio de la reacción es más baja. Las diferencias son más pronunciadas a la presión de 10 bar.

Se observa también que la tendencia en la simulación es anómala en algunas de las condiciones, como por ejemplo a 40 bar y 300 ppm de metano e hidrógeno a 850 ° C. Esto puede ser por problemas de convergencia del modelo.

En las figuras 30 y 31 se puede ver la concentración del metano con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

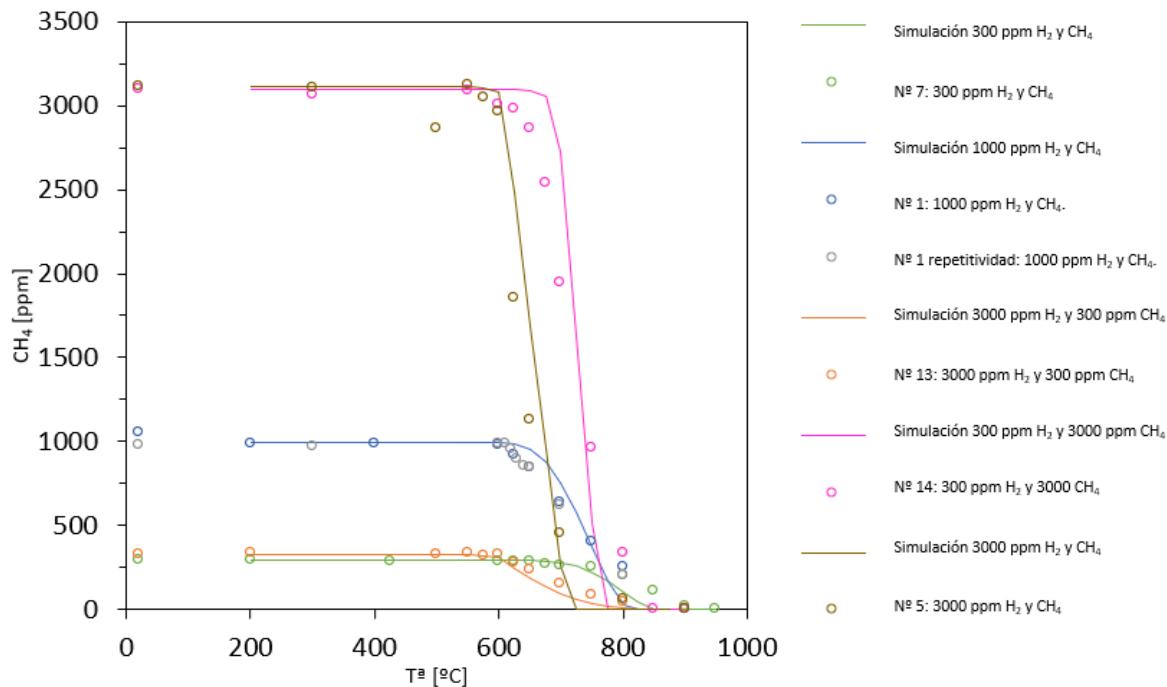


Figura 30: Variación de la concentración de metano en ppm con la temperatura a 10 bar.

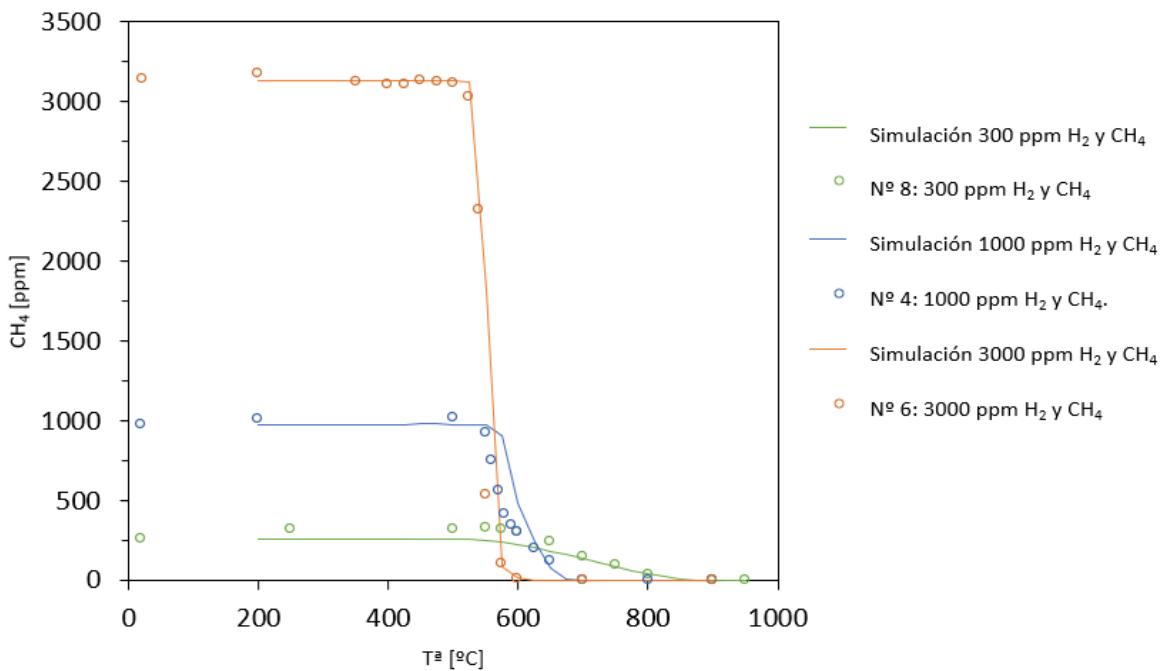


Figura 31: Variación de la concentración de metano en ppm con la temperatura en ° C a 40 bar.

Al igual que sucedía en el amoniaco, las temperaturas de inicio de la reacción de combustión bajan cuando se aumenta la concentración de metano e hidrógeno. Mayores concentraciones de metano provocan un descenso menor en la temperatura de inicio de la reacción.

Se puede ver cómo los resultados experimentales y los de la simulación son bastante parecidos. Las tendencias son idénticas con diferencias en valores puntuales.

A 40 bar de presión, la temperatura de inicio de la combustión es menor al igual que sucedía en el apartado 5.1.

En las figuras 32 y 33 se puede ver la concentración del hidrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente

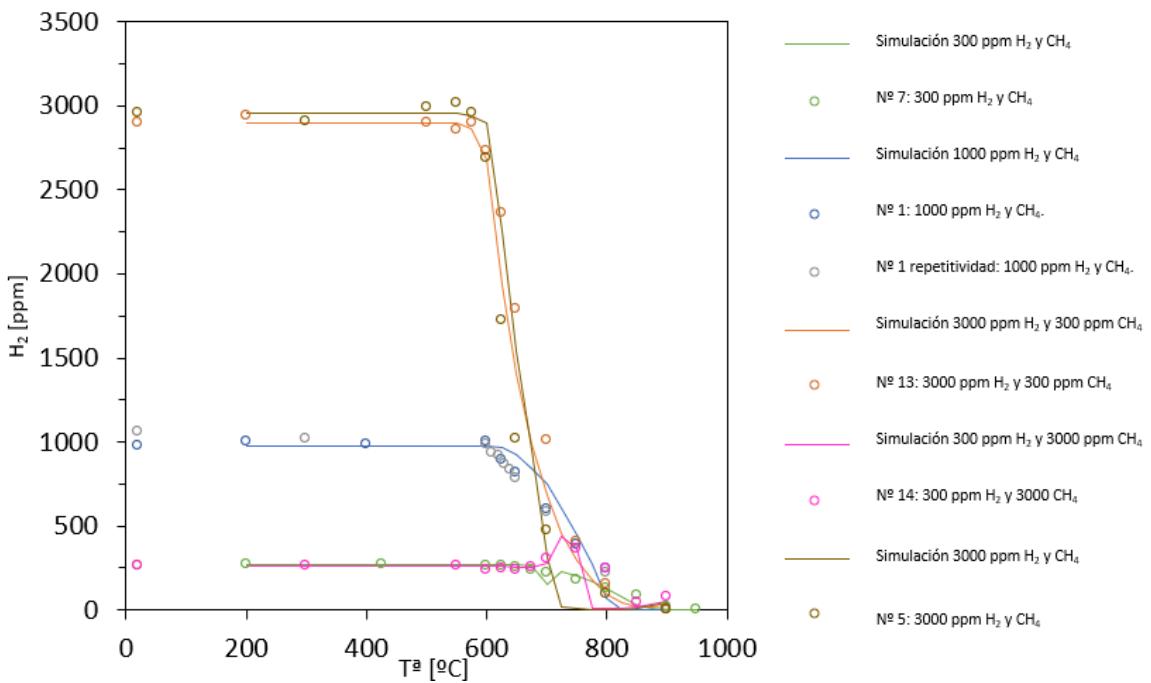


Figura 32: Variación de la concentración de hidrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

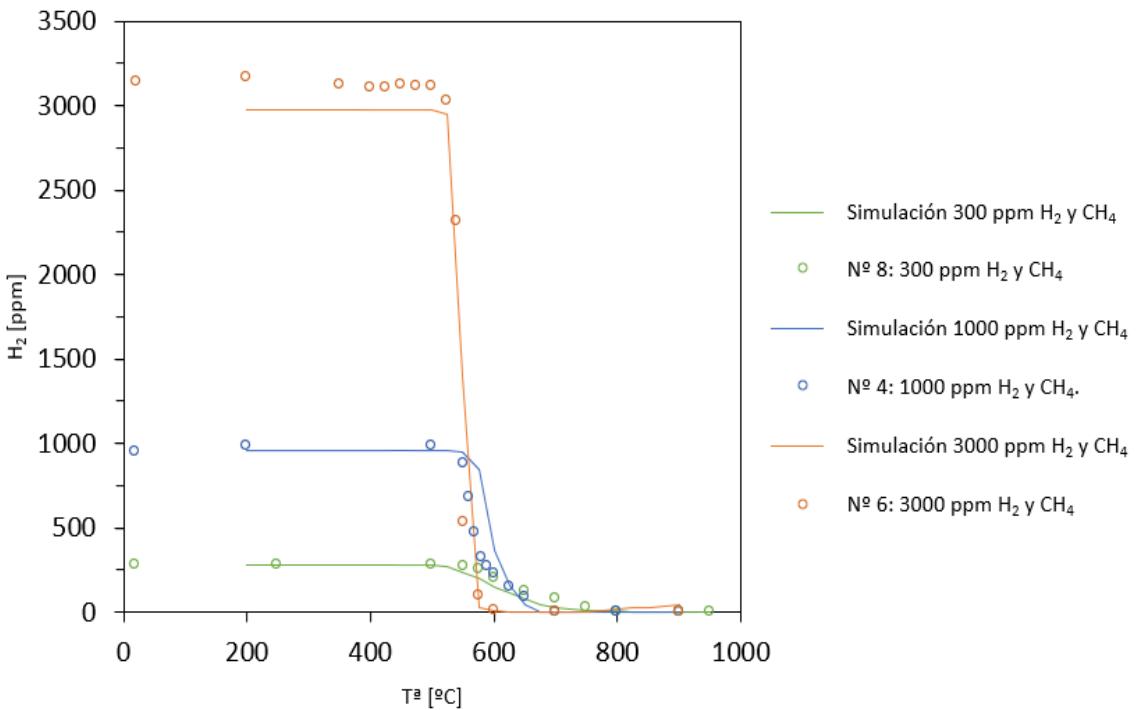


Figura 33: Variación de la concentración hidrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Como sucede con los otros dos reactivos, se observa cómo la temperatura de inicio de la reacción disminuye cuando la concentración de CH_4 y H_2 aumentan. Además, la disminución es más notable cuando aumenta la concentración de hidrógeno.

Los resultados experimentales y los obtenidos simulación son muy parecidos. Las tendencias son idénticas. Además, como sucede en el apartado 5.1. la presión hace que disminuya esta temperatura.

En las figuras 34 y 35 se puede ver la concentración del oxígeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

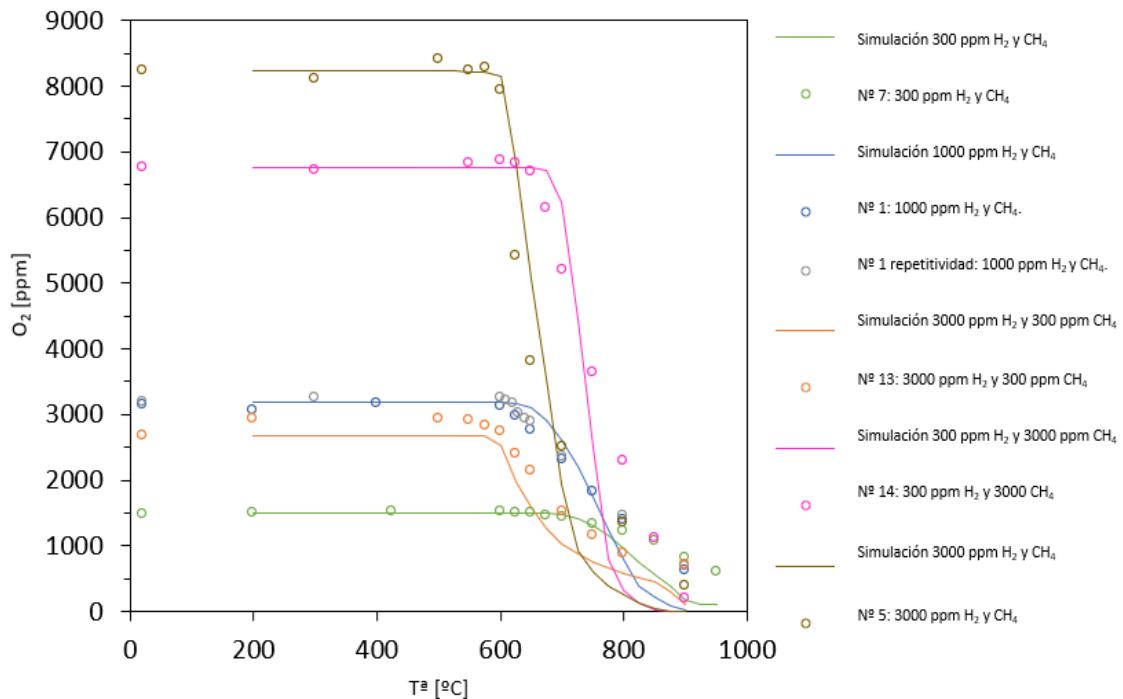


Figura 34: Variación de la concentración de oxígeno en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

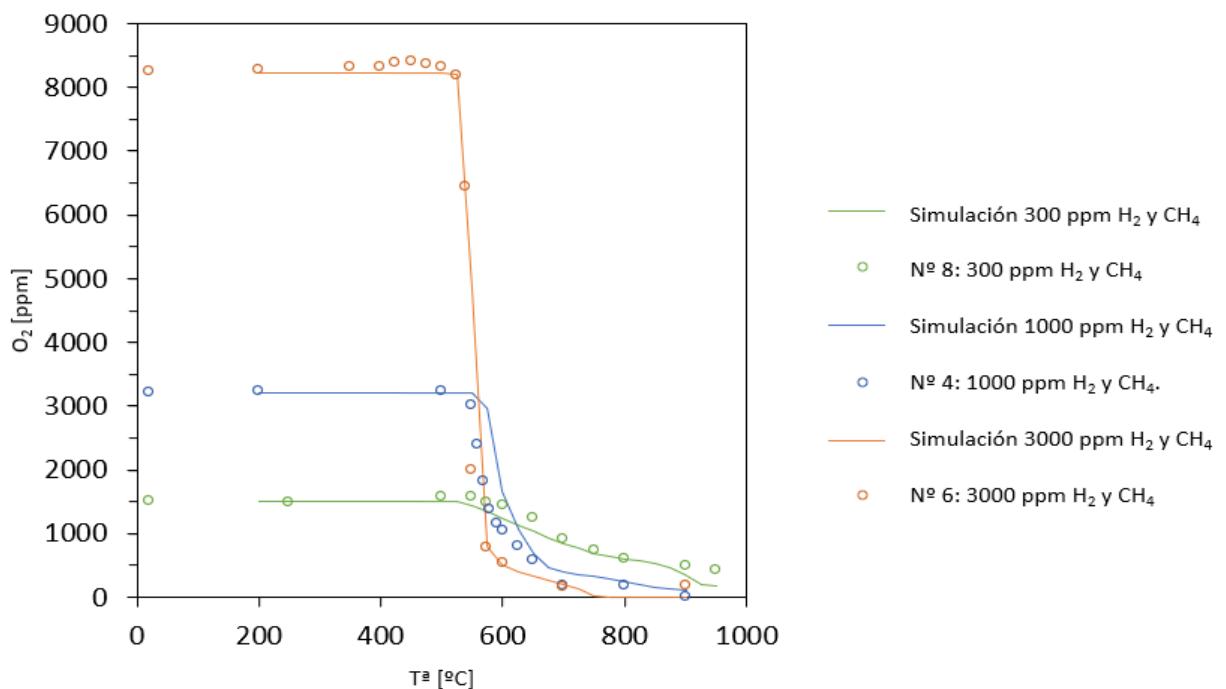


Figura 35: Variación de la concentración de oxígeno en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se puede observar cómo una mayor concentración de metano e hidrógeno provoca que la reacción de oxidación baje su temperatura de inicio. Además, el aumento de la concentración de hidrógeno afecta más.

Existe una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los de la simulación. Aunque hay diferencias que son más notables a 10 bar, las tendencias observadas son iguales.

En las figuras 36 y 37 se puede ver la concentración del monóxido de carbono con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

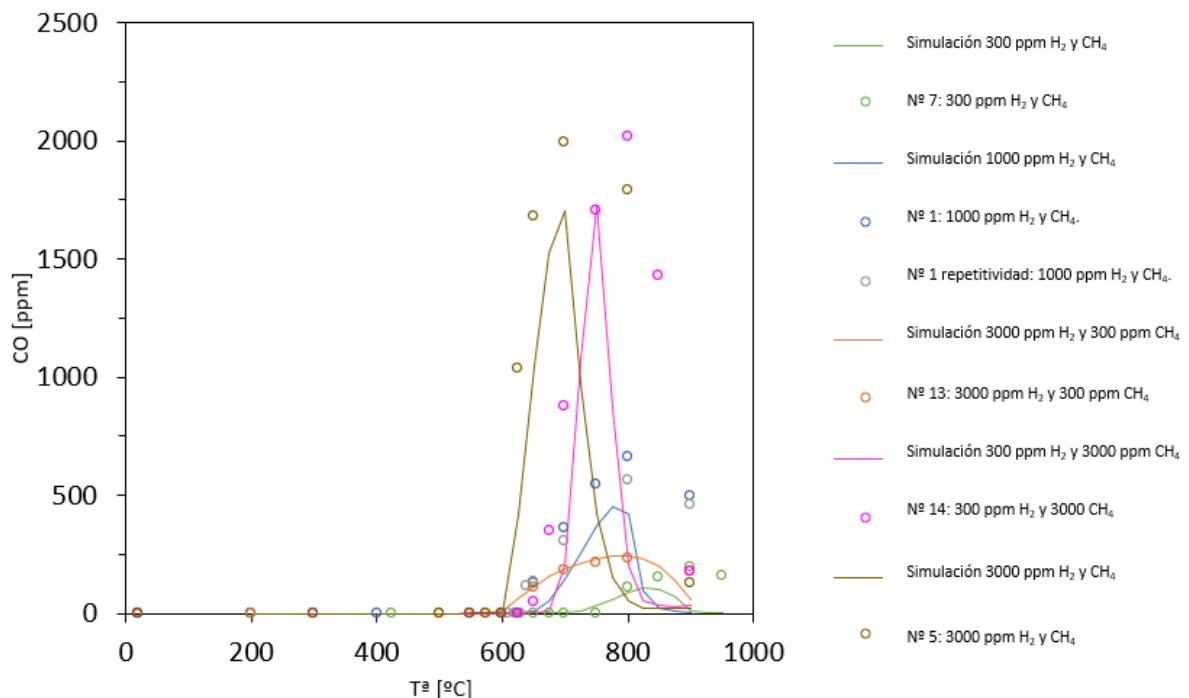


Figura 36: Variación de la concentración monóxido de carbono en ppm con la temperatura de ° C a 10 bar.

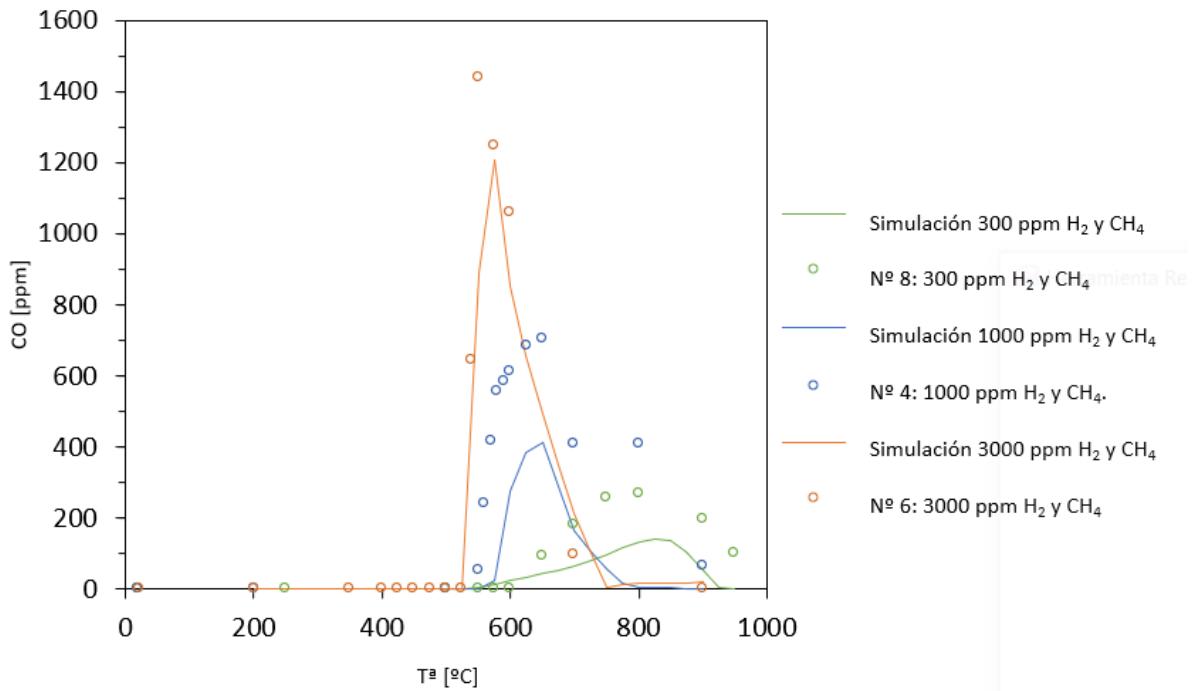


Figura 37: Variación de la concentración monóxido de carbono en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se puede ver cómo el CO atraviesa un máximo con la temperatura. Este máximo es mayor al aumentar las concentraciones de metano y además se da a menores temperaturas cuando se aumenta la concentración de metano e hidrógeno. Existe una disminución de la temperatura a la que se da el máximo cuando la presión es mayor.

Las tendencias en los resultados experimentales y en la simulación son idénticas, aunque existen diferencias en algunos valores.

En las figuras 38 y 39 se puede ver la concentración del dióxido de carbono con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

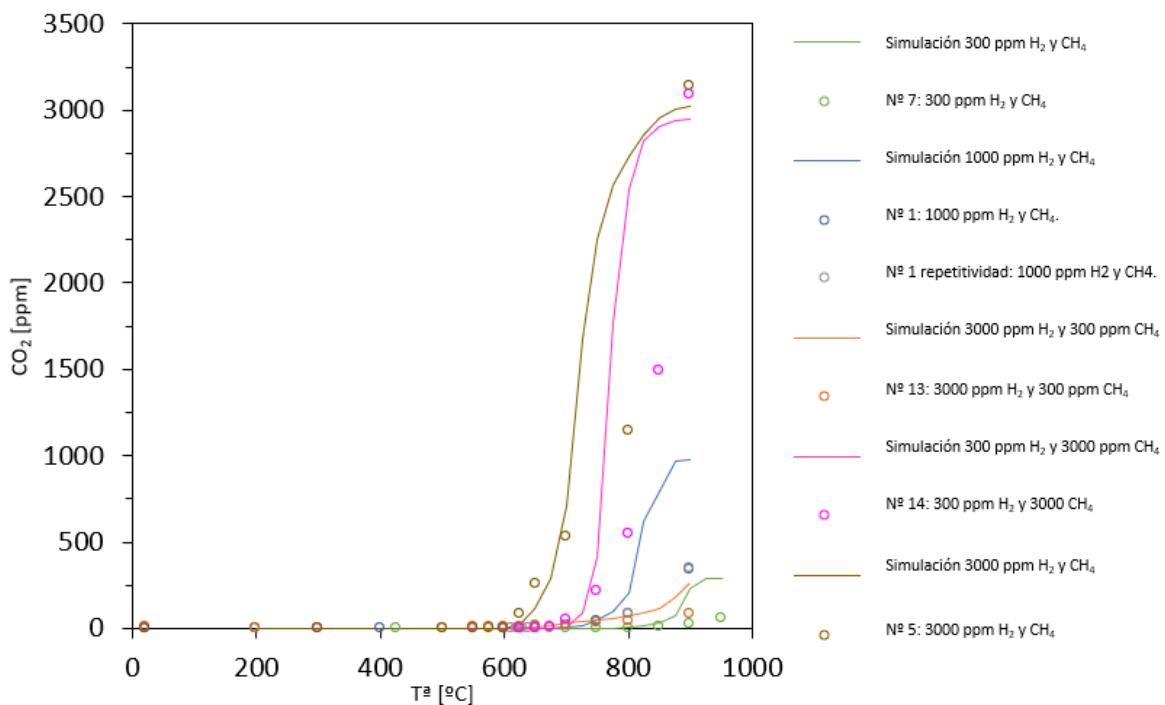


Figura 38: Variación de la concentración de dióxido de carbono en ppm con la temperatura a 10 bar.

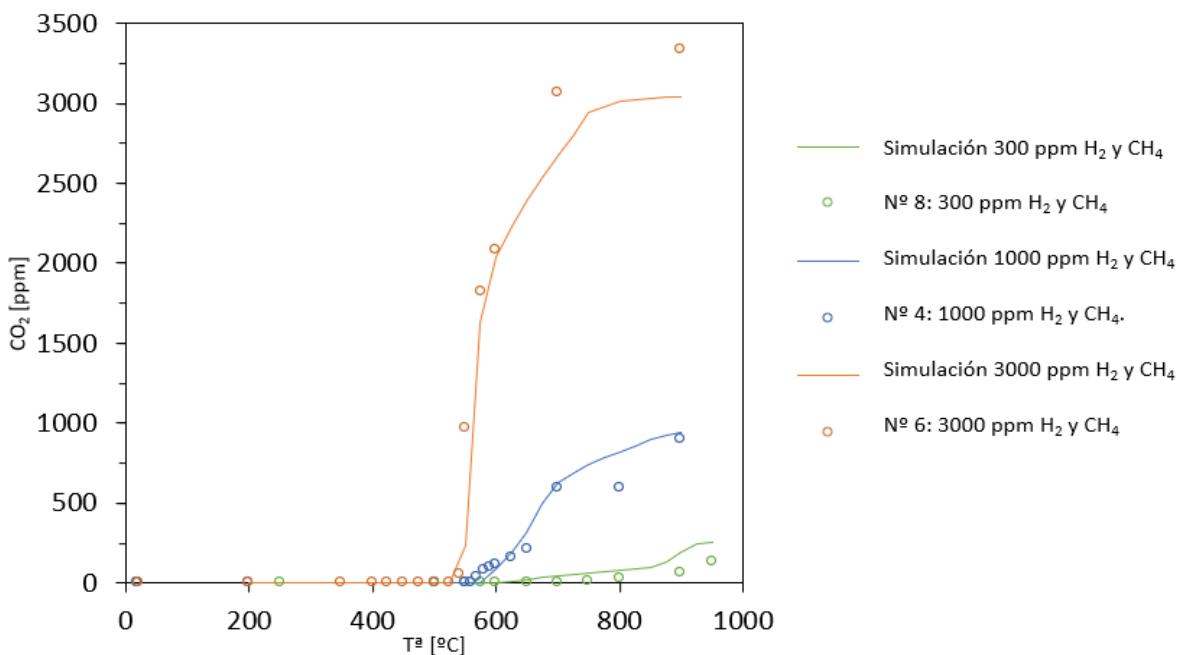


Figura 39: Variación de la concentración de dióxido de carbono en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa cómo la tendencia del CO₂ es ascendente para todos los casos. Además, se puede ver como la temperatura de inicio de producción de este compuesto disminuye cuando las concentraciones de CH₄ y H₂ aumentan. Una mayor concentración de CH₄ provoca una mayor formación de dióxido de carbono.

Las tendencias de los resultados experimentales y de los resultados de la simulación son idénticas, aunque existen algunas diferencias en los valores concretos. Estas diferencias son más notables a 10 bar.

En las figuras 40 y 41 se puede ver la concentración del óxido nitroso con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

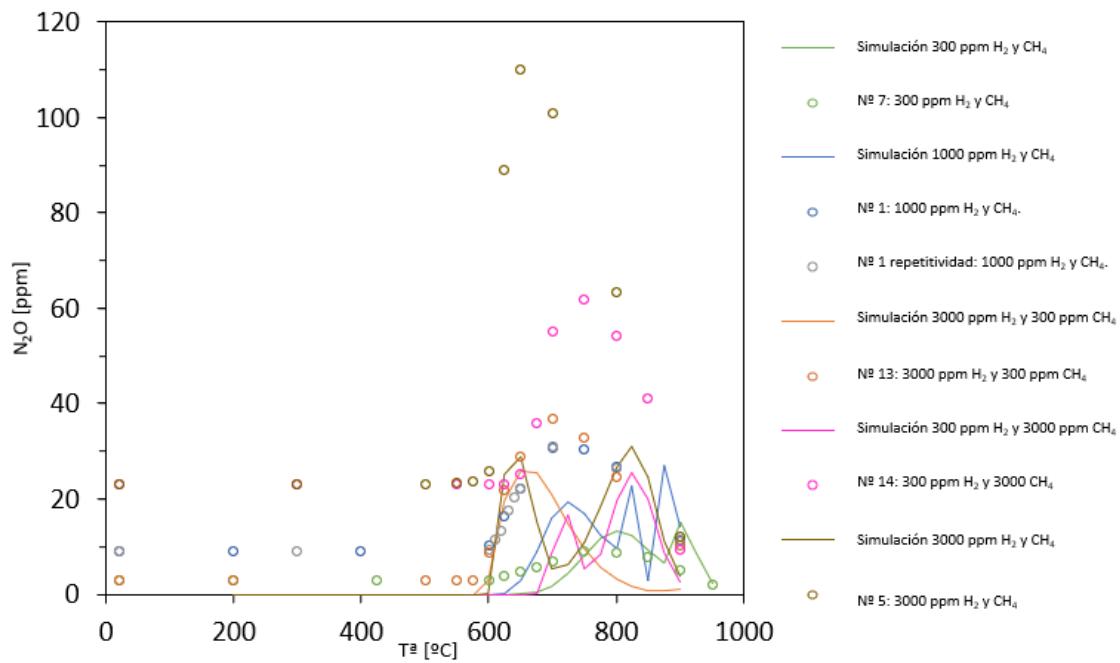


Figura 40: Variación de la concentración de óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

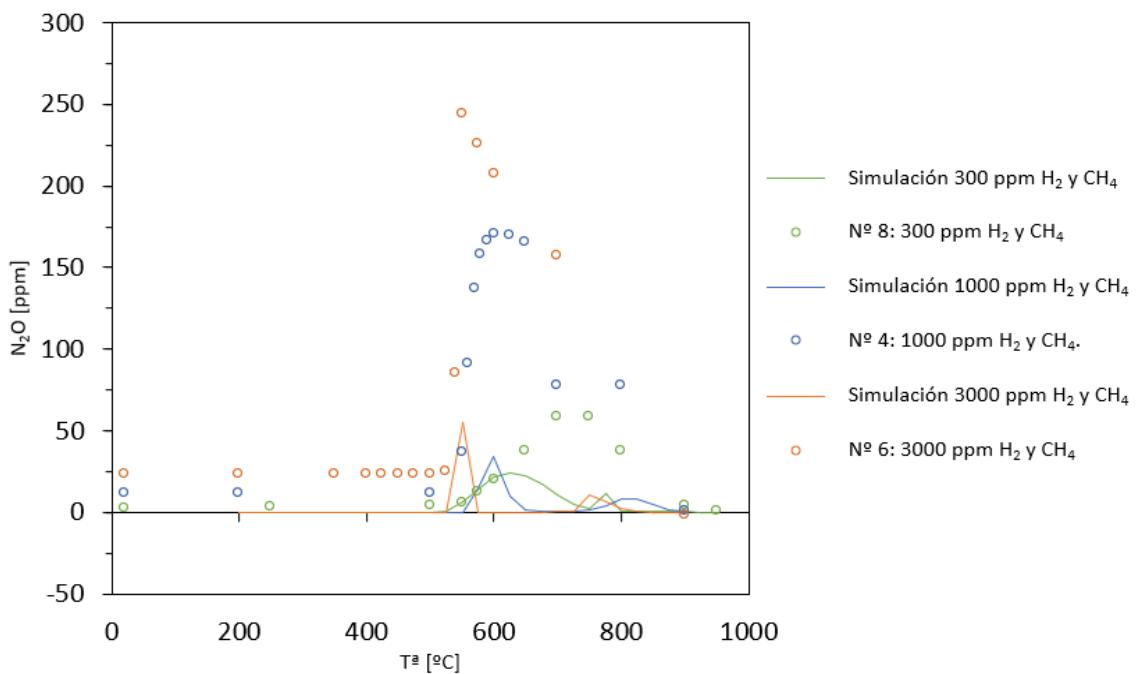


Figura 41: Variación de la concentración de óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa cómo la concentración de N_2O pasa por un máximo con la temperatura. Este máximo se da temperaturas más bajas cuando la concentración de CH_4 y H_2 es menor.

Además, se puede ver cómo los resultados experimentales y los resultados de la simulación tienen tendencias idénticas en el caso de los 40 bar mientras que en el caso de los 10 bar se forman dos máximos en lugar de 1. Sin embargo, los resultados de simulación predicen valores de concentración inferiores a los que se obtienen experimentalmente.

En las figuras 42 y 43 se puede ver la concentración del dióxido de nitrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

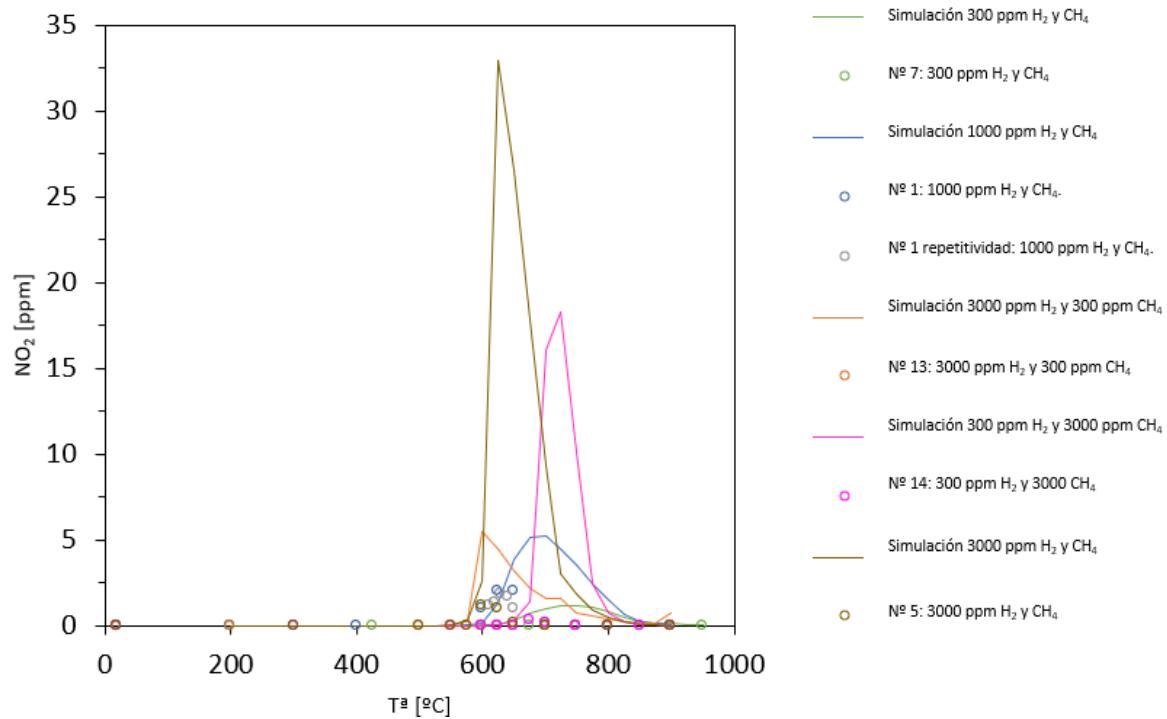


Figura 42: Variación de la concentración dióxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

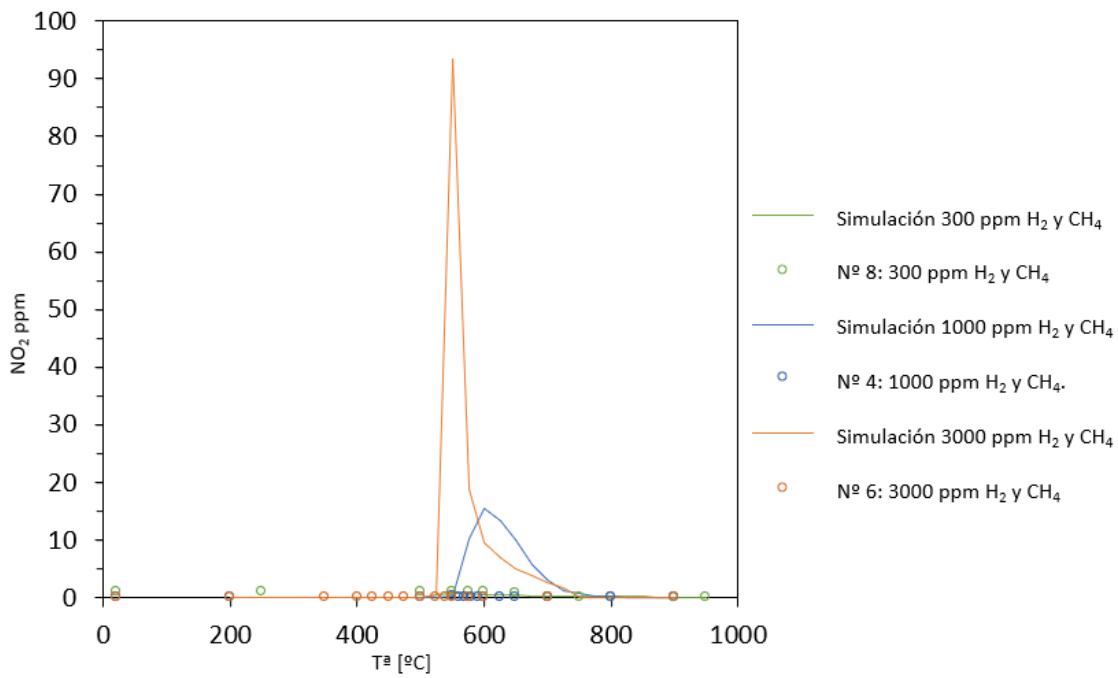


Figura 43: Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en ° C a 40 bar.

Se observa que apenas existe formación de este compuesto y en los casos en los que hay, pasa por un máximo con la temperatura. Este máximo se da a menos temperatura cuando las concentraciones de H₂ y CH₄ son mayores. En ninguno de los resultados experimentales se superan las 5 ppm.

La simulación y los resultados experimentales muestran las mismas tendencias con diferencias en los valores puntuales.

En las figuras 44 y 45 se puede ver la concentración del monóxido de nitrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

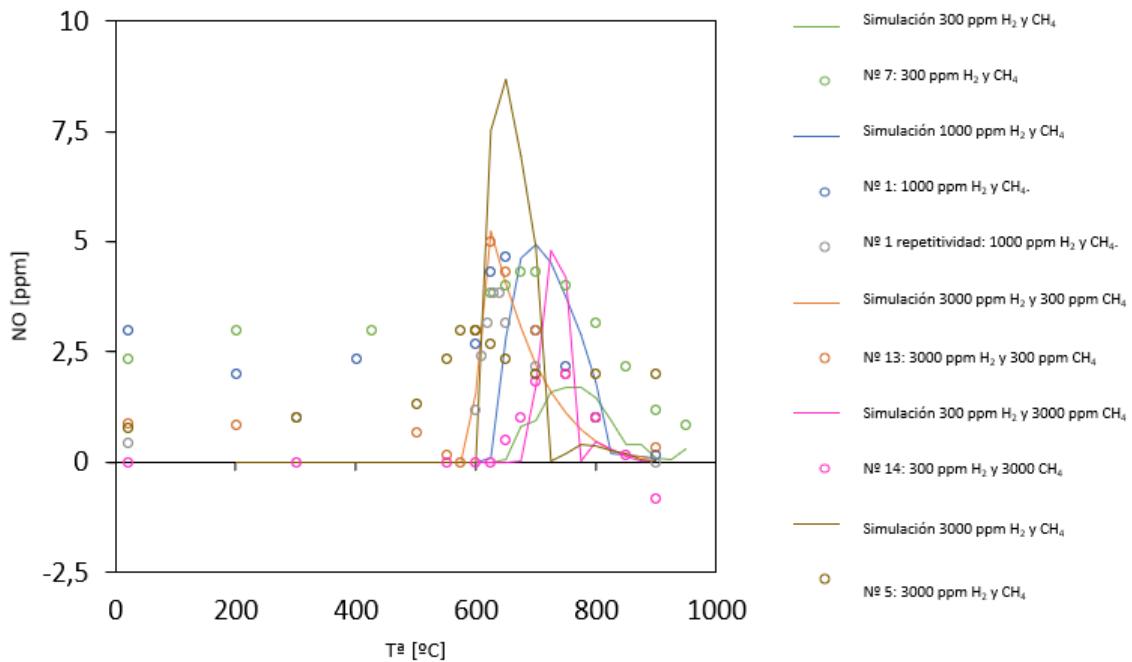


Figura 44: Variación de la concentración de monóxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

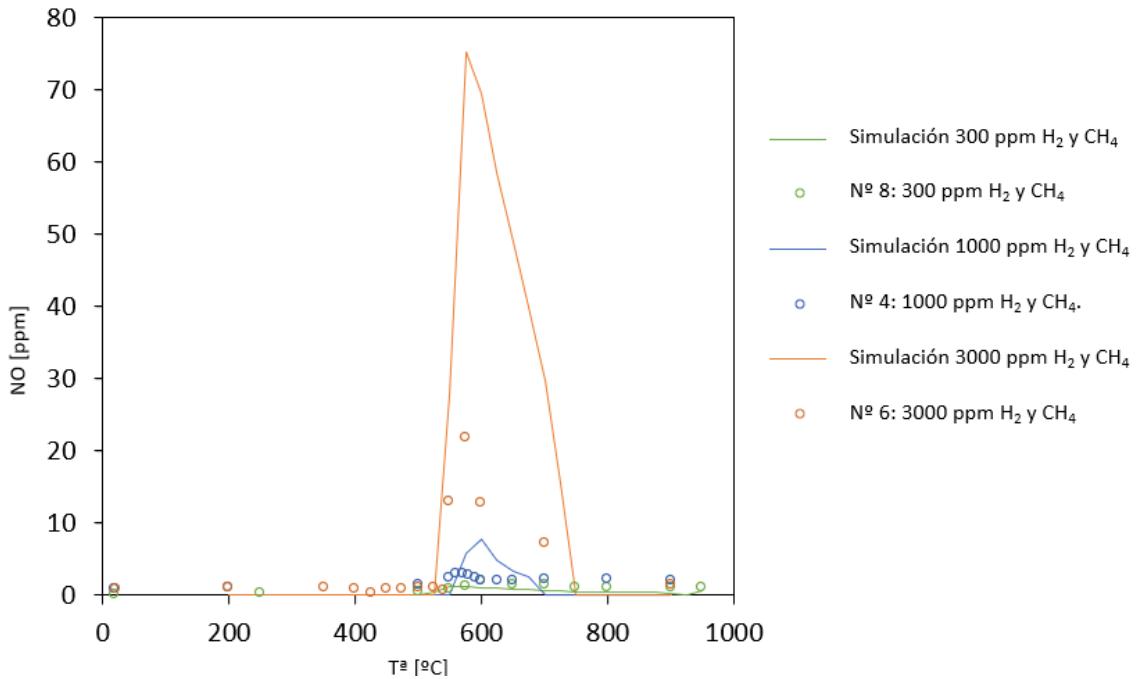


Figura 45: Variación de la concentración de monóxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa que el NO pasa por un máximo con la temperatura. Este máximo aparece a temperaturas más bajas cuando la concentración de hidrógeno y de metano son mayores. La presión favorece la formación del NO.

Se observa que las tendencias en la simulación y en los resultados experimentales son las mismas. Además, se observa cómo la simulación sobreestima los resultados experimentales.

En las figuras 46 y 47 se puede ver la concentración del nitrógeno molecular con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

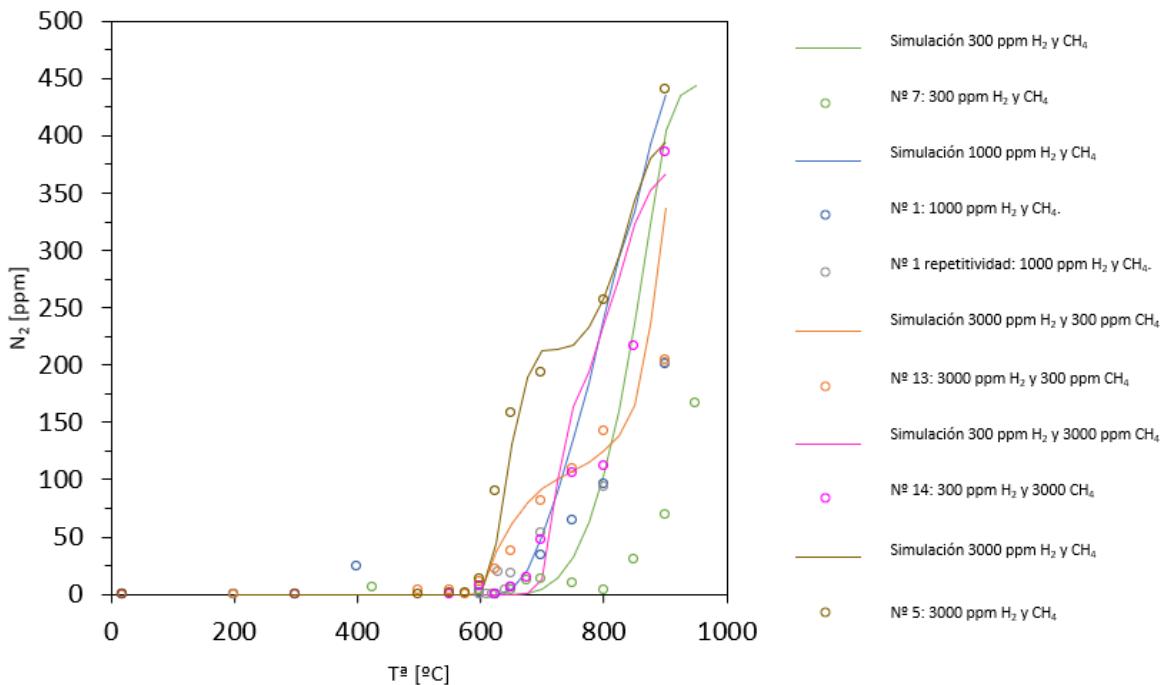


Figura 46: Variación de la concentración de nitrógeno molecular en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

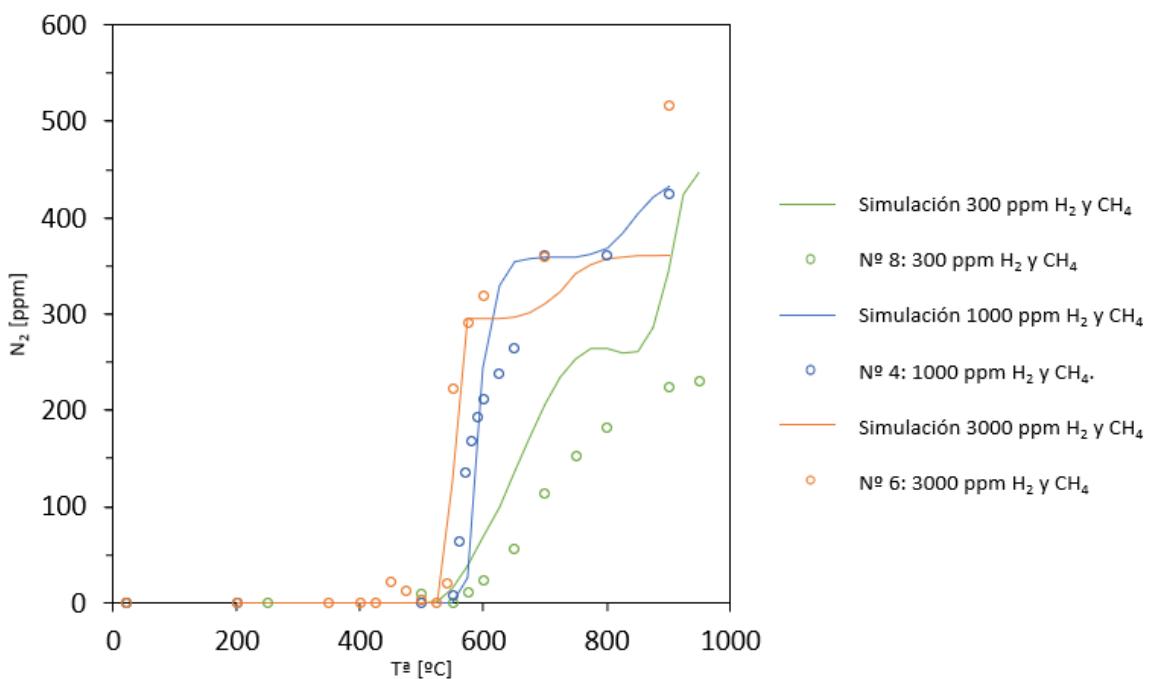


Figura 47: Variación de la concentración de nitrógeno molecular en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se puede apreciar que la tendencia es ascendente. Se observa que cuando la concentración de H_2 y CH_4 aumenta la subida de concentración es a una temperatura más baja.

Los experimentos y la simulación muestran tendencias parecidas. Existen diferencias numéricas en los valores. Además, para alguno de los casos de simulación, la tendencia es anómala debido a problemas de convergencia. Es el caso, por ejemplo, a 10 bar con 3000 ppm de metano e hidrógeno a 700 ° o a 40 bar con 300 ppm de metano e hidrógeno a 850 ° C.

En las figuras 48 y 49 se puede ver la concentración del cianuro de hidrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

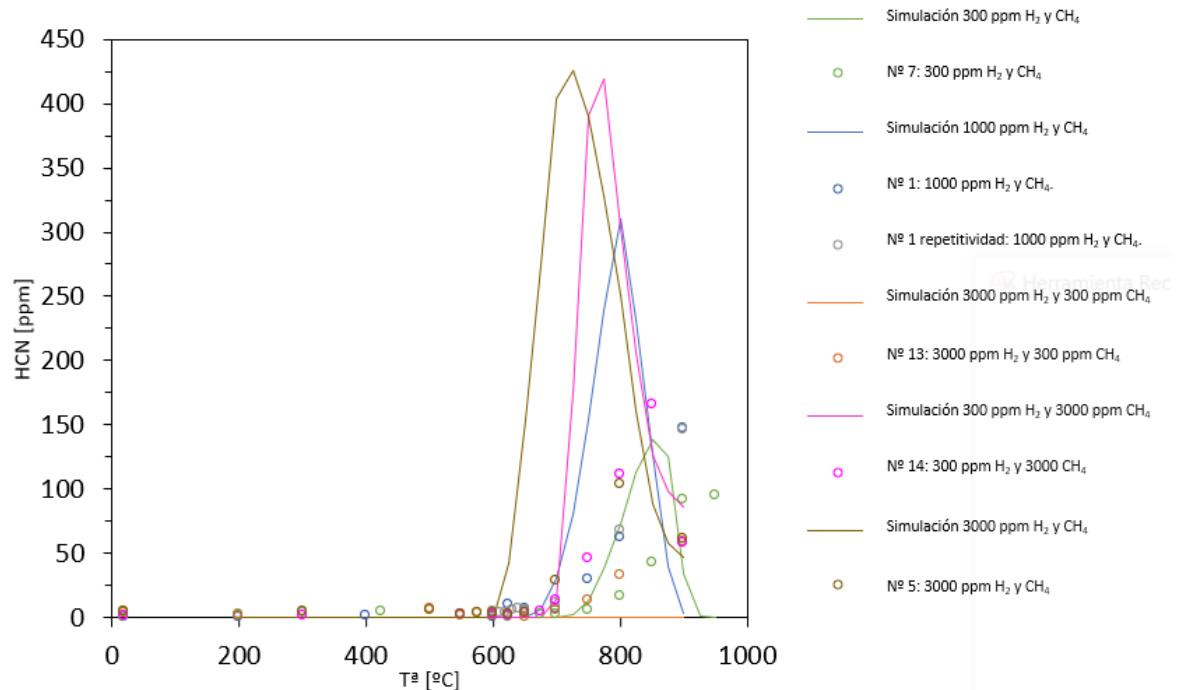


Figura 48: variación de la concentración de cianuro de hidrógeno en ppm con la temperatura en ° C a 10 bar.

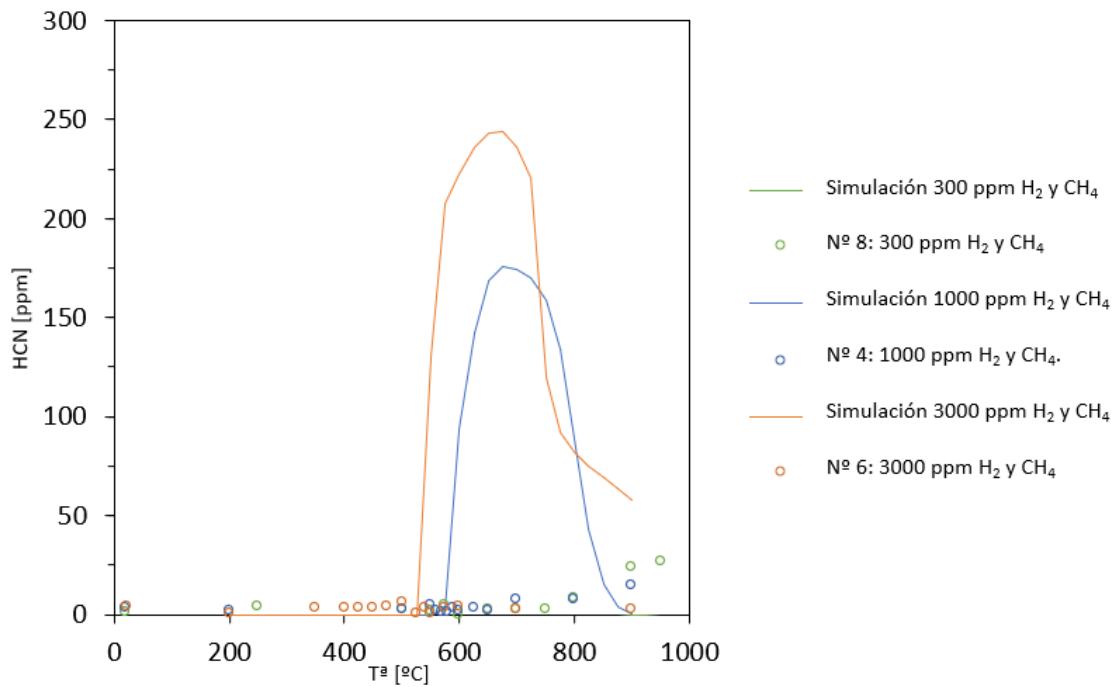


Figura 49: Variación de la concentración de cianuro de hidrógeno en ppm con la temperatura en ° C a 40 bar.

Se observa que a 10 bar la formación de HCN pasa por un máximo con la temperatura mientras que a 40 bar ese máximo solo sucede en la simulación. Además, el máximo aparece a temperaturas más bajas cuando las concentraciones de H₂ y CH₄ son mayores.

A 10 bar, se observan tendencias similares en los resultados experimentales y los resultados de la simulación. La simulación sobreestima la producción de HCN. Sin embargo, a 40 bar, no existe formación de HCN en los resultados experimentales mientras que sí hay en la simulación.

Al igual que en el subapartado 6.1., se ha observado que en la figura 40, 41, 48 y 49, que en el HCN el modelo sobrepredice especialmente a 40 bar y en el caso del N₂O, los resultados experimentales superan a los de la simulación. Por ello, se ha considerado interesante sumar las concentraciones de estos dos compuestos tanto en la simulación como en los resultados experimentales. Se puede ver en las figuras 50 y 51.

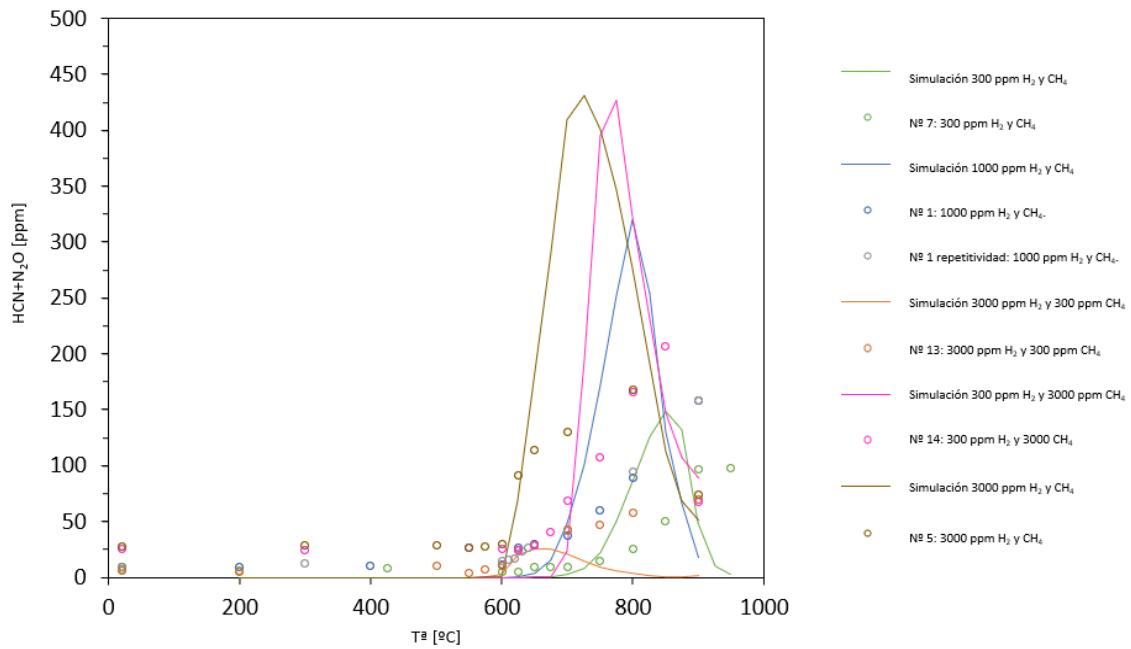


Figura 50: Variación de la suma de las concentraciones de cianuro de hidrógeno y óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

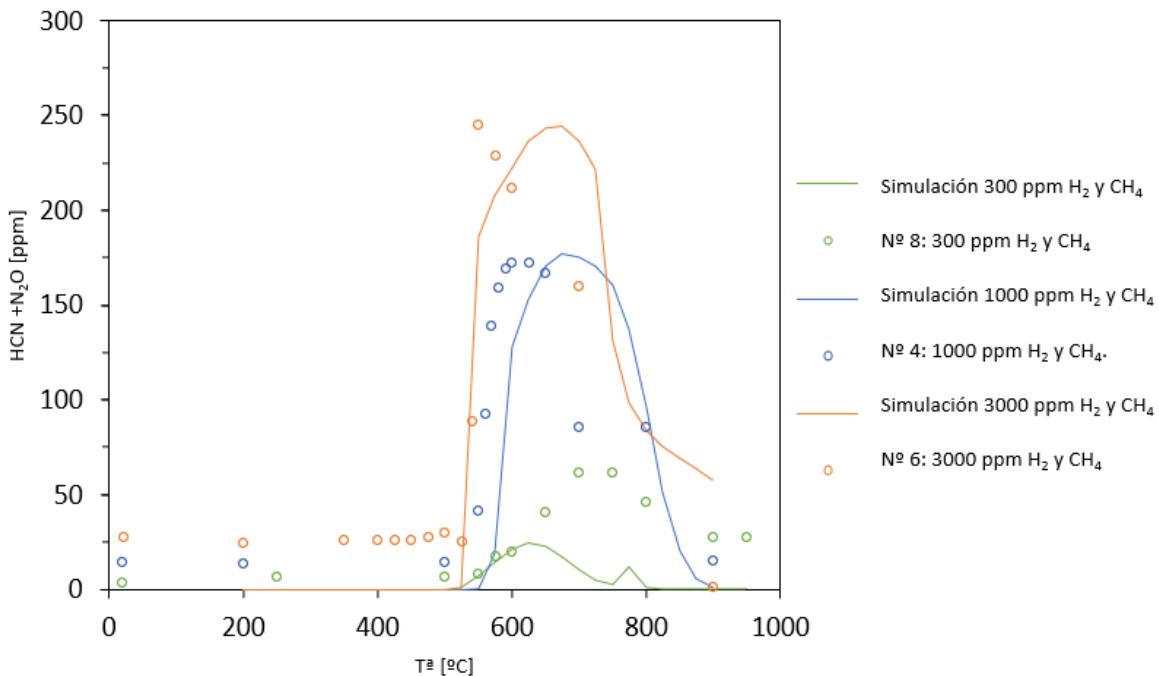


Figura 51: Variación de la suma de concentraciones de cianuro de hidrógeno y óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa que la concordancia entre la simulación y los resultados experimentales es muy buena a 40 bar. Las tendencias son idénticas con diferencias valoriales a 10 bar, pero igualmente con mejor concordancia que los compuestos por individual. Esto puede ser debido a que, en el modelo, alguna de las reacciones que forman el N₂O a partir del HCN está desplazada hacia el HCN.

Se realizaron balances atómicos al carbono, al nitrógeno y al hidrógeno con el fin de comprobar que, en los compuestos analizados, se cumplían bien. En la figura 52 y 53, se puede ver en % el balance de carbono con la temperatura. Todos los balances atómicos, así como las ecuaciones usadas para calcularlos se pueden ver en el Anexo D.

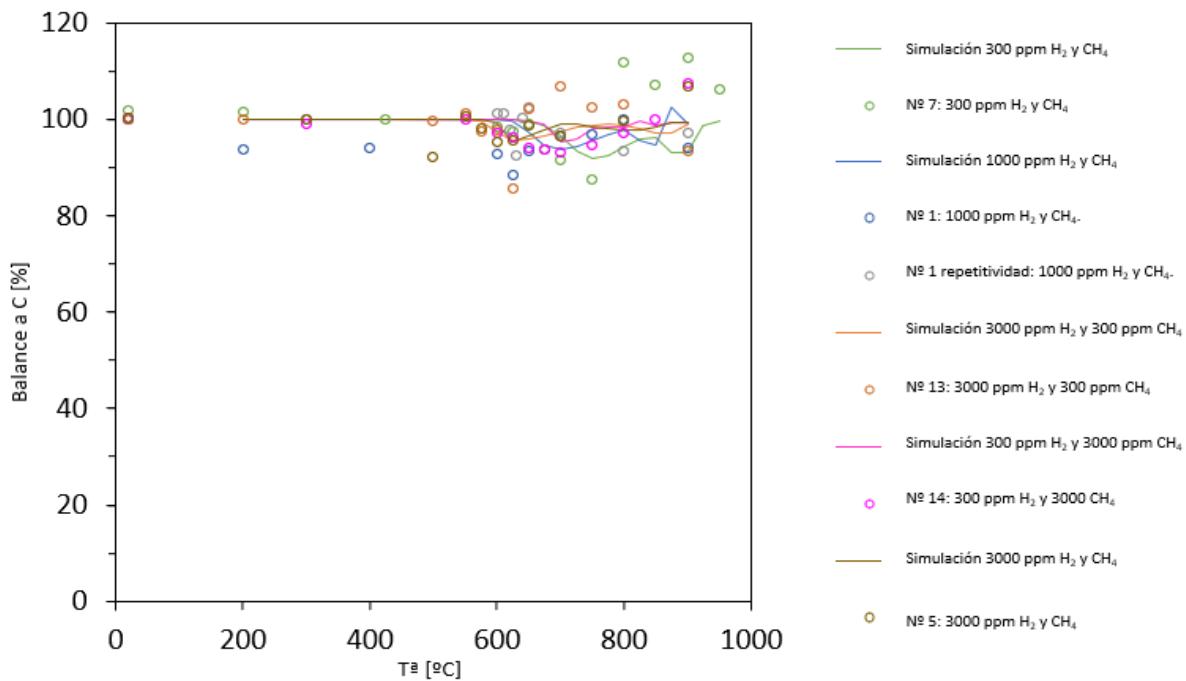


Figura 52: Balance atómico al carbono en % con la temperatura en °C a 10 bar.

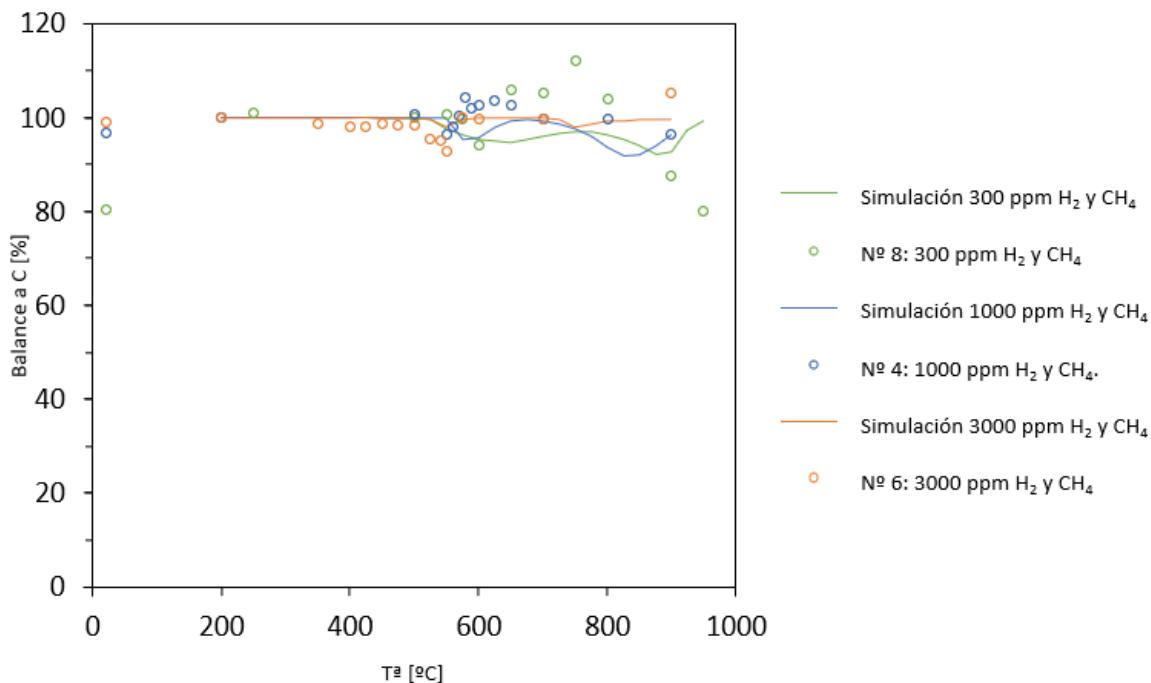


Figura 53: Balance atómico al carbono en % con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa que tanto en el caso de la simulación como en los resultados experimentales se obtienen muy buenos resultados en el balance atómico, estando en torno al 100%.

6.3 Influencia de la concentración de oxígeno

Se han realizado experimentos variando la lambda de 0.7, 1 y 2 tanto a 10 bar como 40 bar.

Se corresponden con los experimentos 1, 4, 9, 10, 11 y 12 la tabla 3.

En las figuras 54 y 55 se puede ver la concentración del amoniaco con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

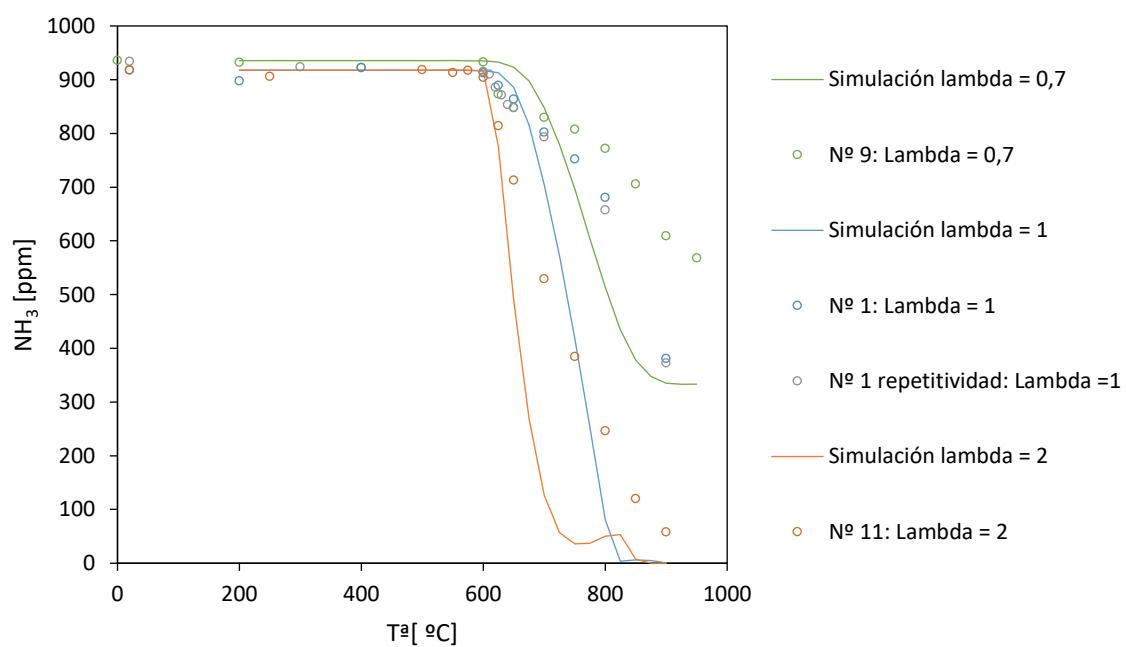


Figura 54: Variación de la concentración de amoniaco en ppm con la temperatura en $^\circ\text{C}$ a 10 bar.

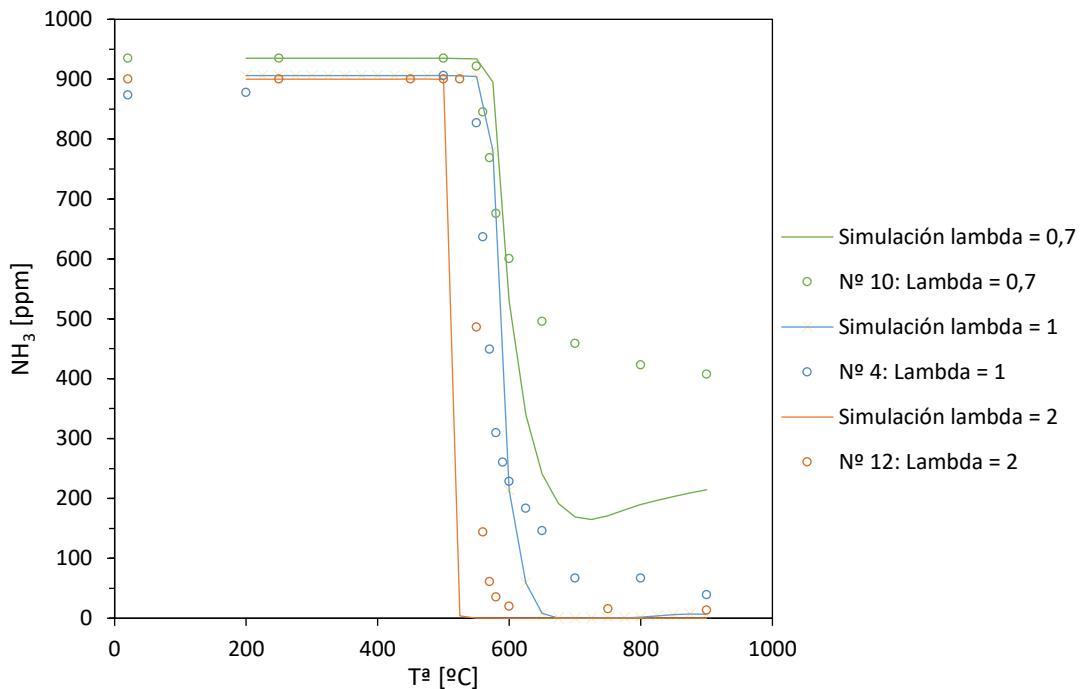


Figura 55: Variación de la concentración de amoniaco en ppm con la temperatura en ° C a 40 bar.

Se observa que la temperatura de inicio de la reacción es más baja cuando la lambda es mayor. Esta diferencia no es muy marcada. Además, como ya sucedía en los apartados 5.1. y 5.2., cuando las presiones son más elevadas la temperatura de inicio de la combustión baja.

Los resultados experimentales son muy similares a los obtenidos mediante la simulación. Las tendencias son idénticas con diferencias en los valores puntuales.

La reacción es más rápida cuando la presión es mayor. Además, en la gráfica de 10 bar y a lambda 2, la simulación tiene una tendencia anómala que puede deberse a problemas de convergencia en este caso concreto.

En las figuras 56 y 57 se puede ver la concentración del metano con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

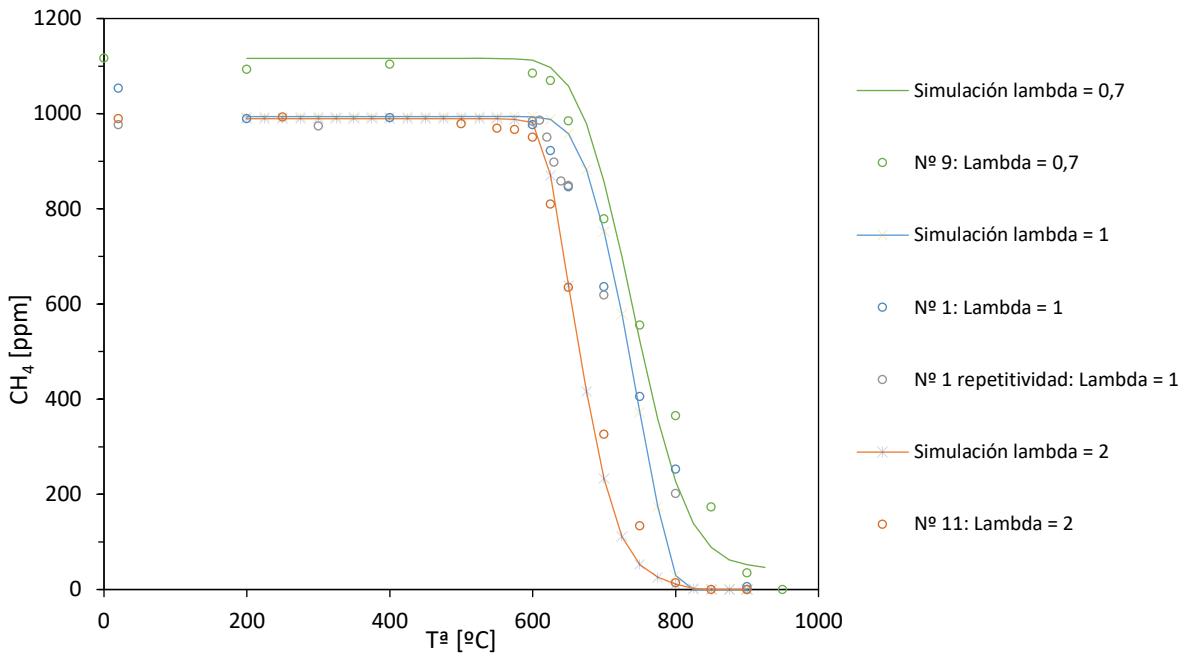


Figura 56: Variación de la concentración de metano en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar

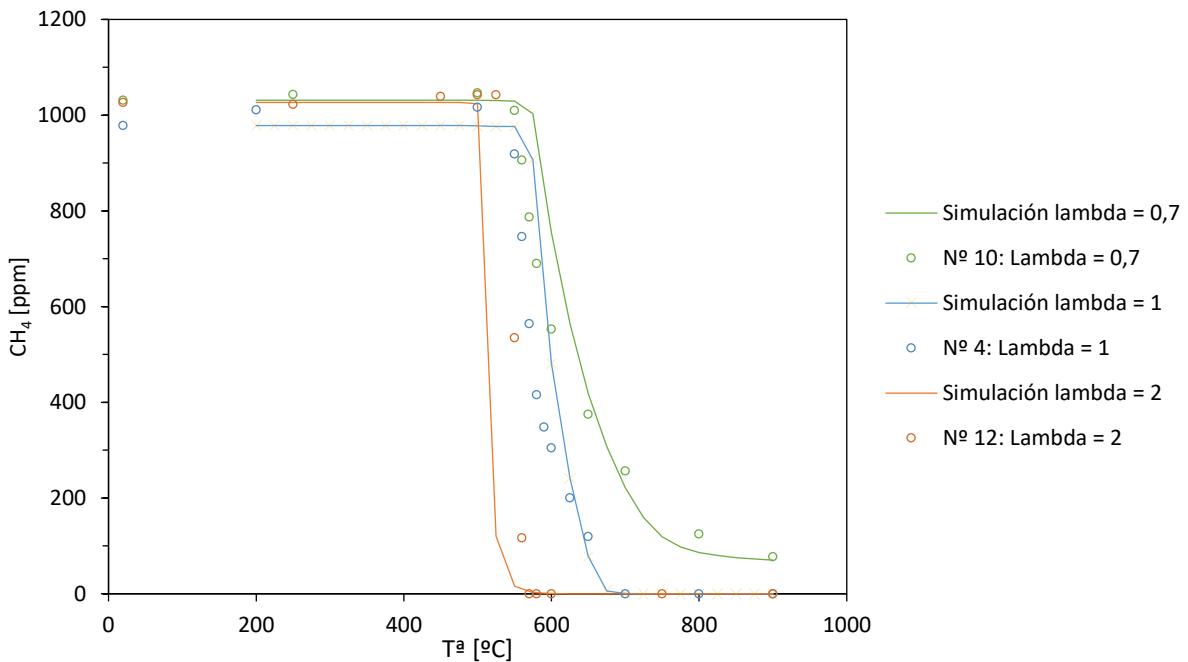


Figura 57: Variación de la concentración de metano en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Al igual que sucedía en el amoníaco, las condiciones oxidantes, $\lambda = 2$, favorecen la reacción. La diferencia de las temperaturas de inicio de la combustión es mínima. Sin embargo, la reacción es más rápida para las lambdas más altas.

Los resultados experimentales son muy similares a los de la simulación. Esta similitud es mayor en el caso de presión de 10 bar. También mayores presiones hacen que la combustión sea más rápida.

En las figuras 58 y 59 se puede ver la concentración del hidrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

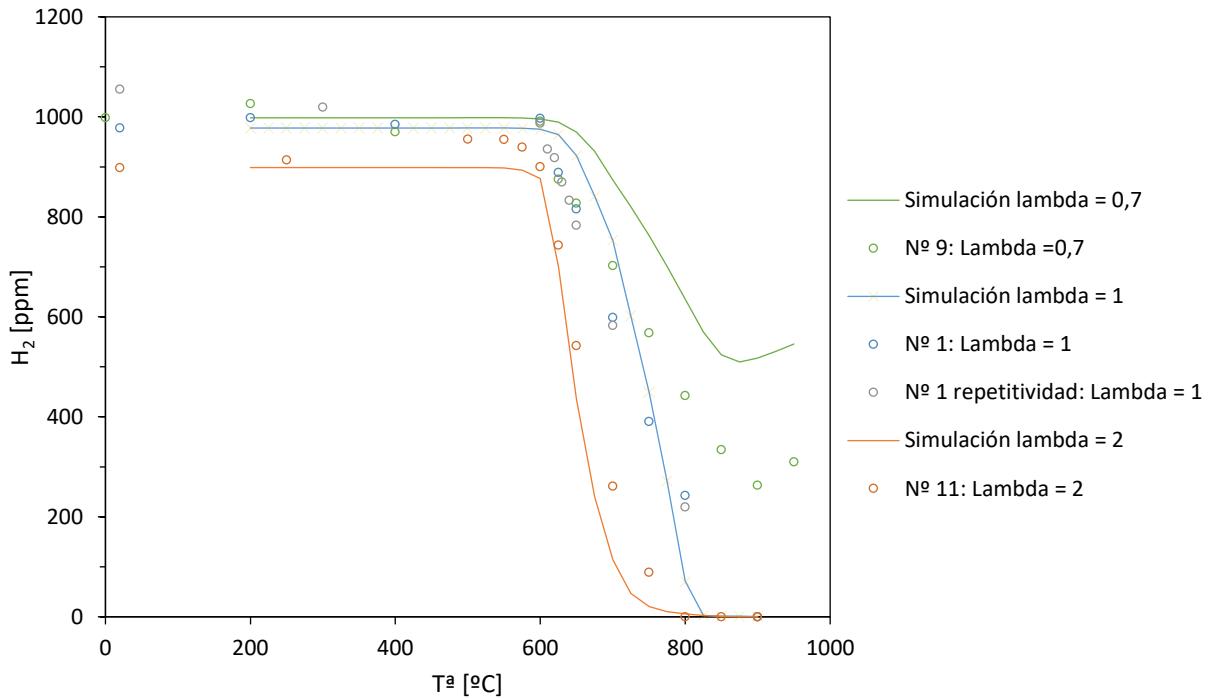


Figura 58: Variación de la concentración de hidrógeno en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

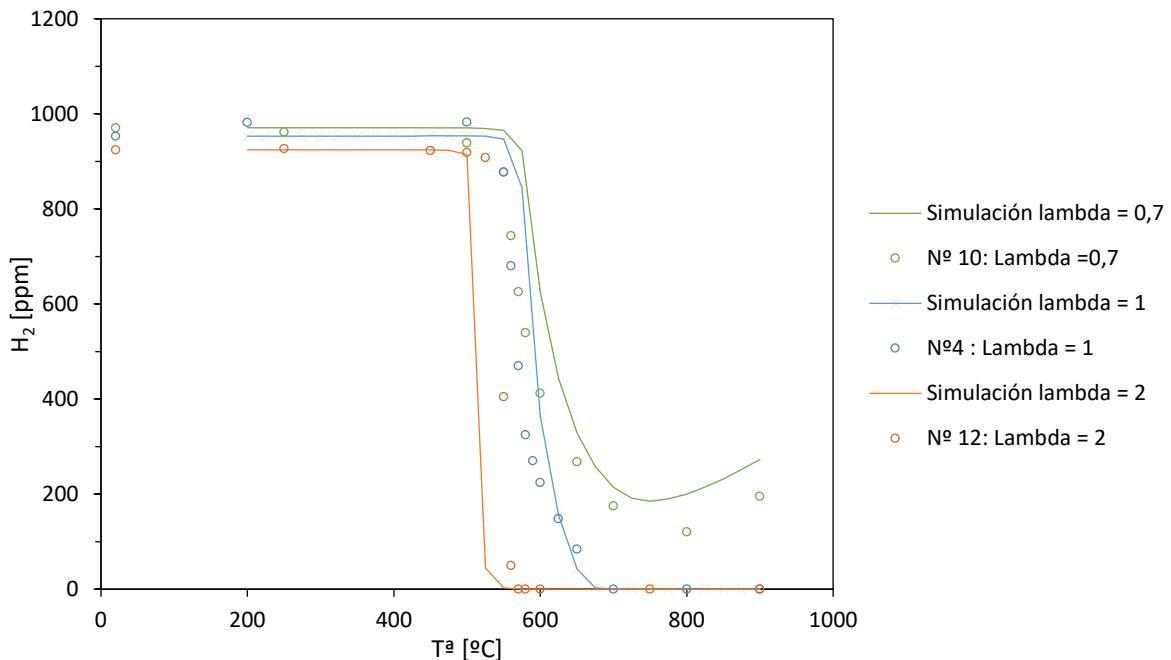


Figura 59: Variación de la concentración de hidrógeno en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Como sucede en los otros dos reactivos, la temperatura de inicio a diferentes lambdas tiene diferencias mínimas, comenzando a temperaturas menores cuando la lambda es mayor. Además, las condiciones oxidantes favorecen la reacción. La presión favorece la reacción.

Los resultados experimentales y los resultados de la simulación muestran las mismas tendencias, aunque varían las concentraciones puntuales en algunos casos.

Se observa que, en condiciones reductoras a ambas presiones, a las temperaturas más altas existe formación de hidrógeno.

En las figuras 60 y 61 se puede ver la concentración del oxígeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

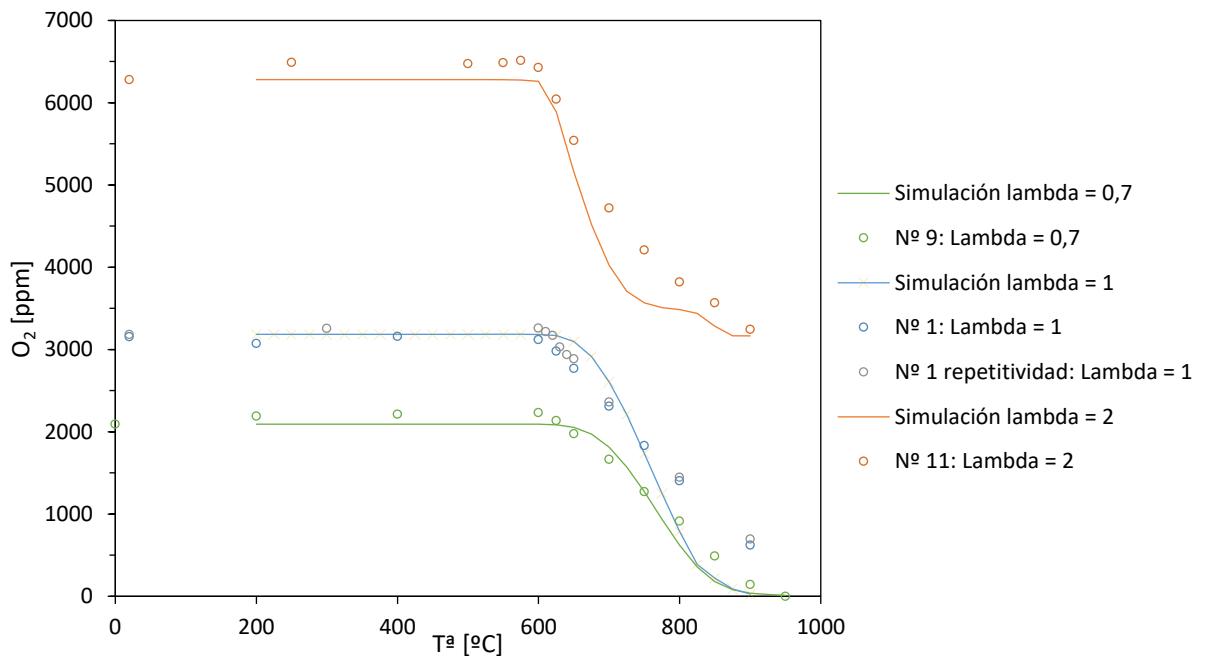


Figura 60: Variación de la concentración de oxígeno en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

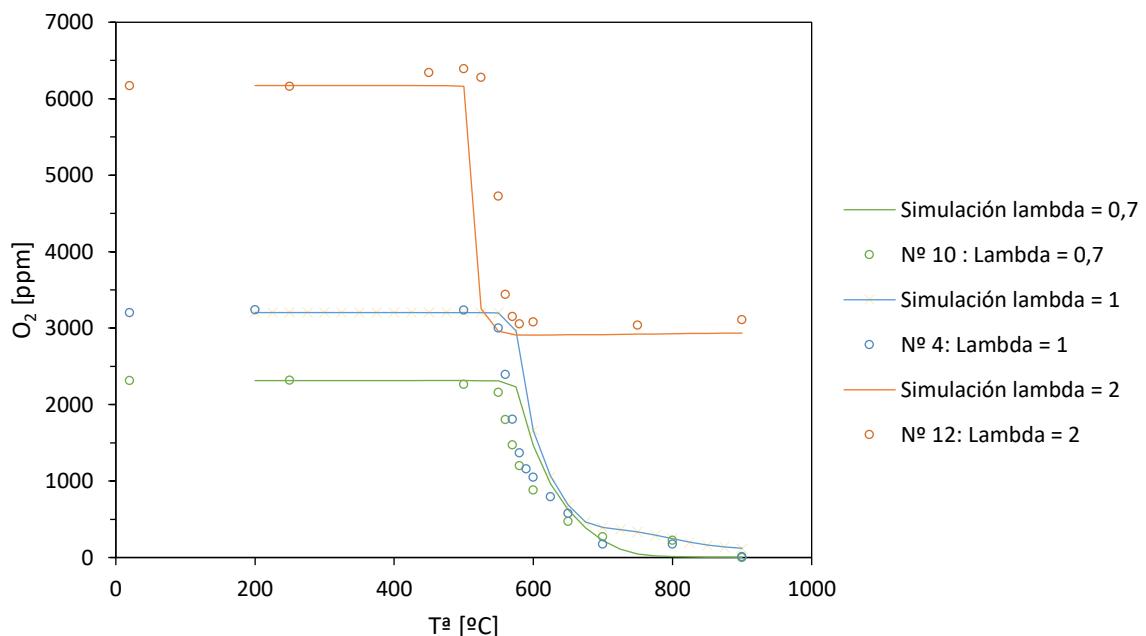


Figura 61: Variación de la concentración de oxígeno en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se puede observar que como sucede con el NH_3 , CH_4 y H_2 , la temperatura de inicio de la reacción apenas varía con la lambda. Sin embargo, las condiciones oxidantes al igual que la presión favorecen una reacción más rápida.

Las simulaciones predicen bien los resultados experimentales. Este ajuste es bueno en ambas presiones. Las condiciones estequiométricas son las que peor se ajustan.

En las figuras 62 y 63 se puede ver la concentración del monóxido de carbono con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

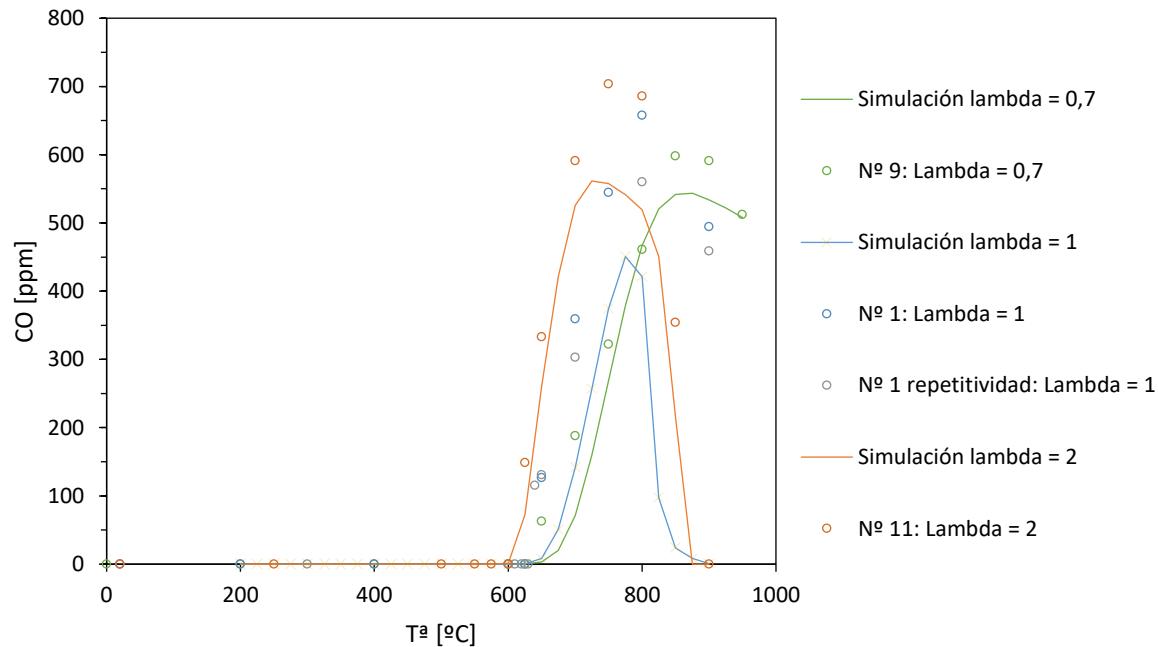


Figura 62: Variación de la concentración de monóxido de carbono en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

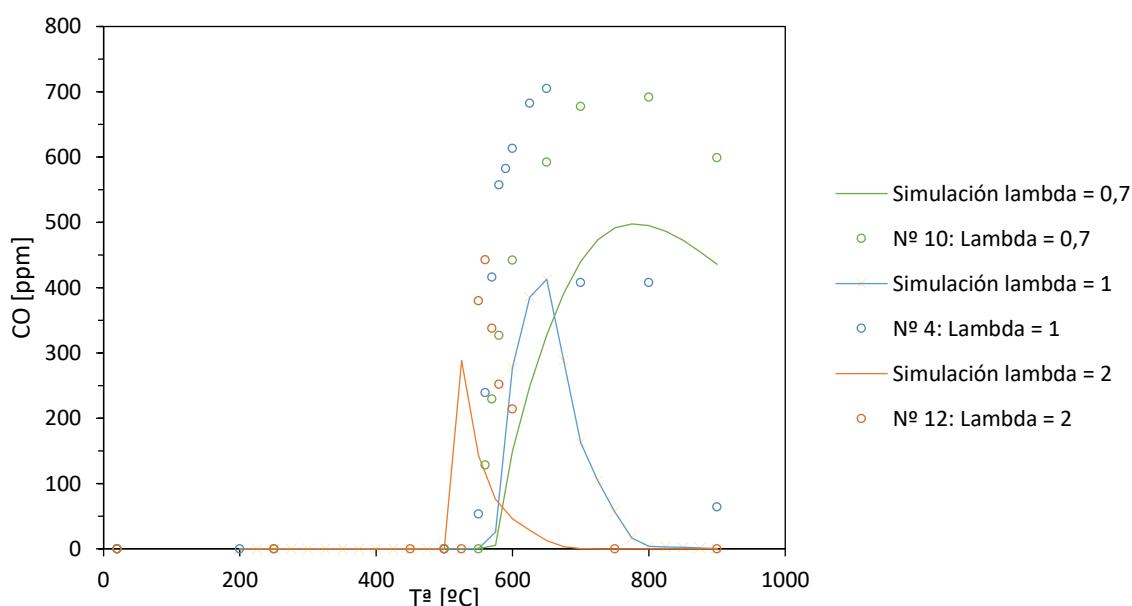


Figura 63: Variación de la concentración de monóxido de carbono en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se observa cómo el CO pasa por un máximo de concentración con la temperatura. En el caso de 10 bar, el máximo para todos los casos se encuentra entre las 600 y las 700 ppm. Este máximo es mayor para las condiciones oxidantes. Sin embargo, a 40 bar, el máximo es menor para las condiciones oxidantes quedando a 450 ppm. En el caso de las estequiométricas y de las reductoras, el máximo es mayor llegando hasta las 600 ppm.

Se observa que la tendencia de los resultados experimentales y los resultados de la simulación es similar. Sin embargo, algunos valores de concentración no coinciden.

En las figuras 64 y 65 se puede ver la concentración del dióxido de carbono con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

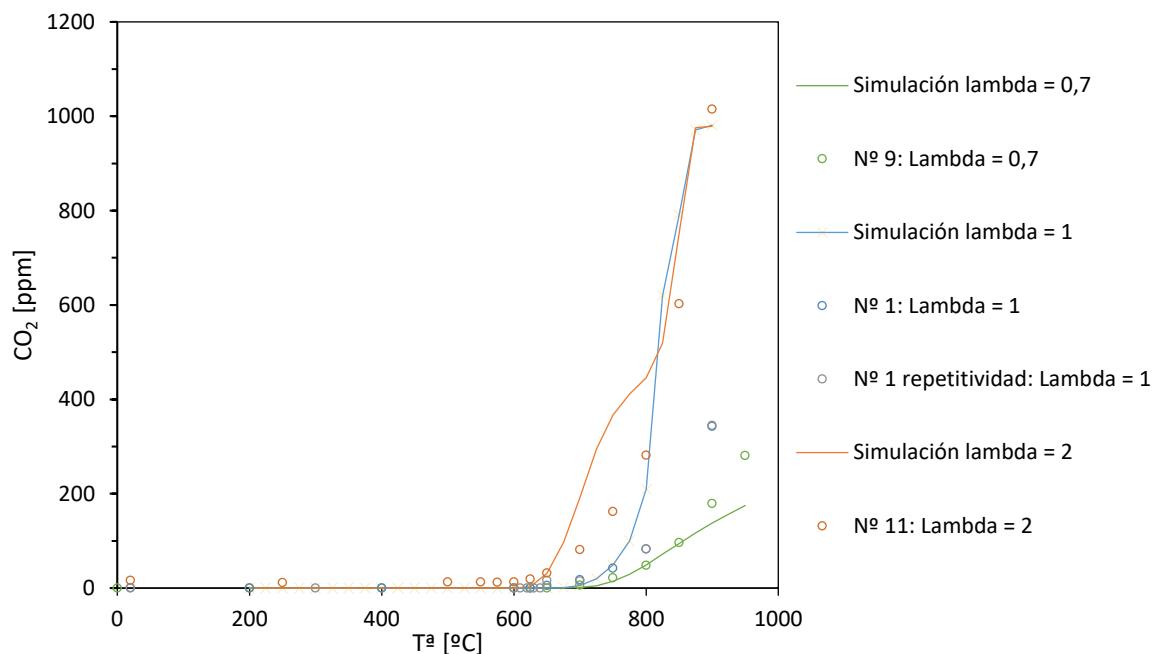


Figura 64: Variación de la concentración de dióxido de carbono en ppm con la temperatura en ° C a 10 bar.

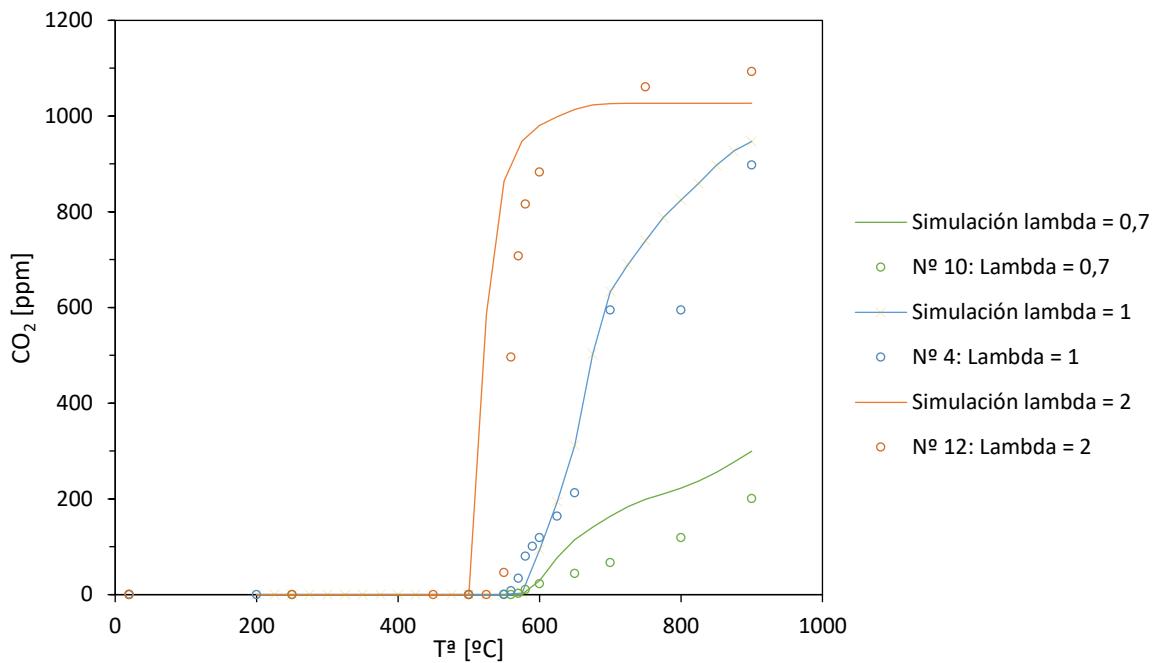


Figura 65: Variación de la concentración de dióxido de carbono en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se puede ver cómo el CO₂ en condiciones oxidantes comienza su formación a temperaturas más bajas. Además, las lambdas más altas hacen que se llegue a concentraciones más elevadas y de forma más rápida.

Se observa que la simulación predice bastante bien los resultados experimentales. Las tendencias son idénticas y existen diferencias en algunos valores de concentración.

En las figuras 66 y 67 se puede ver la concentración del óxido nitroso con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

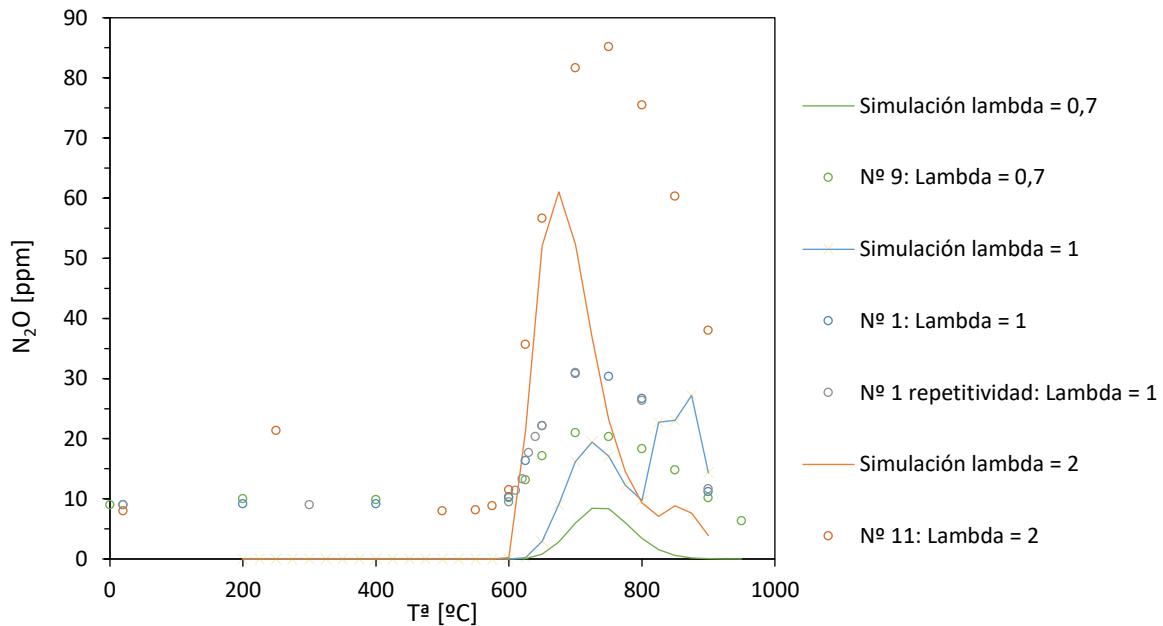


Figura 66: Variación de la concentración de óxido nitroso en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

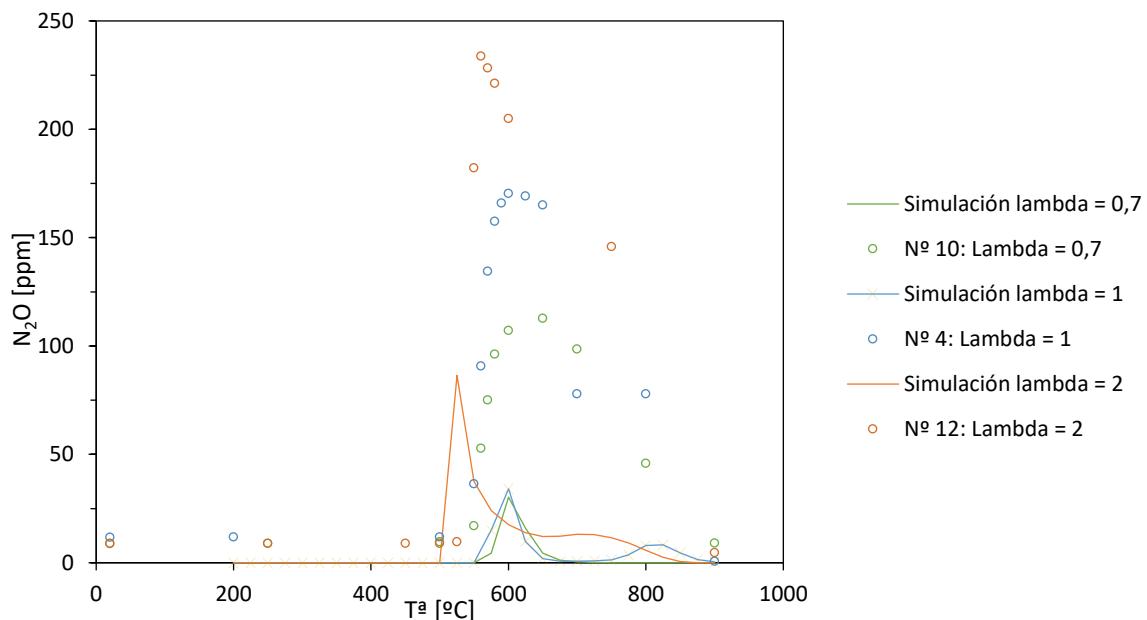


Figura 67: Variación de la concentración de óxido nitroso en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se puede ver cómo el N₂O, pasa por un máximo con la temperatura. Este máximo es mayor en las condiciones oxidantes. Además, este máximo aparece a temperaturas menores cuando las lambdas son mayores y también cuando las presiones son mayores.

Las tendencias que predice la simulación son las mismas que presentan los resultados experimentales. Sin embargo, la simulación subestima los resultados experimentales. Además, en el caso de las condiciones estequiométricas la simulación predice dos máximos que no aparecen en los resultados experimentales.

En las figuras 68 y 69 se puede ver la concentración del dióxido de nitrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

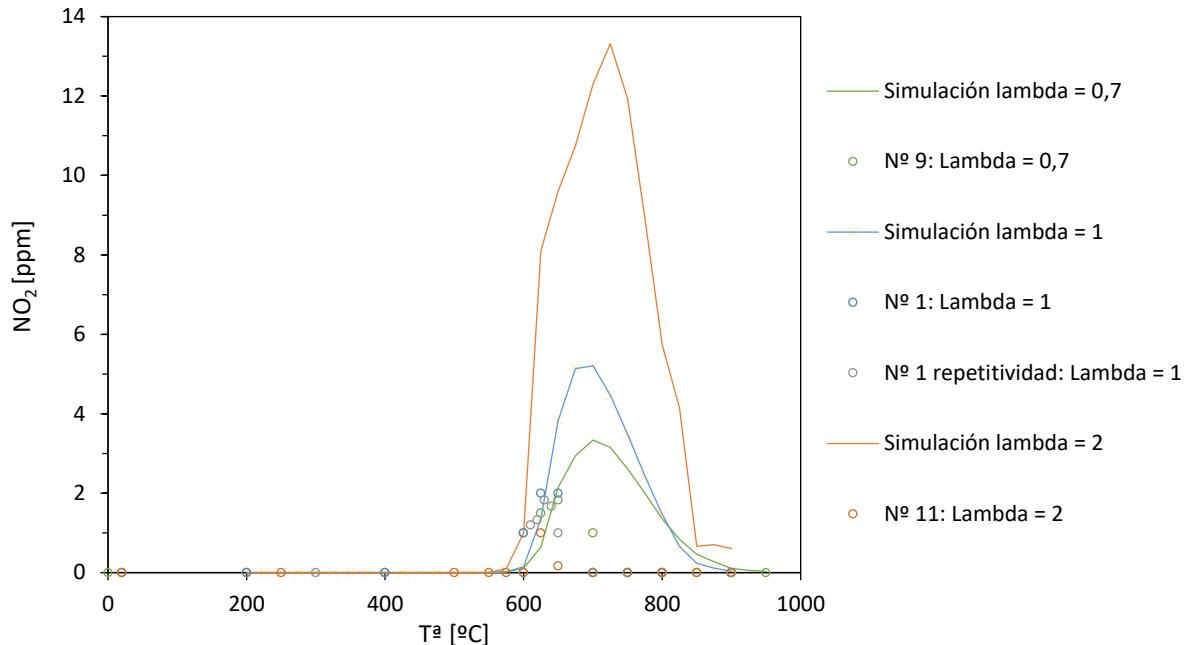


Figura 68: Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

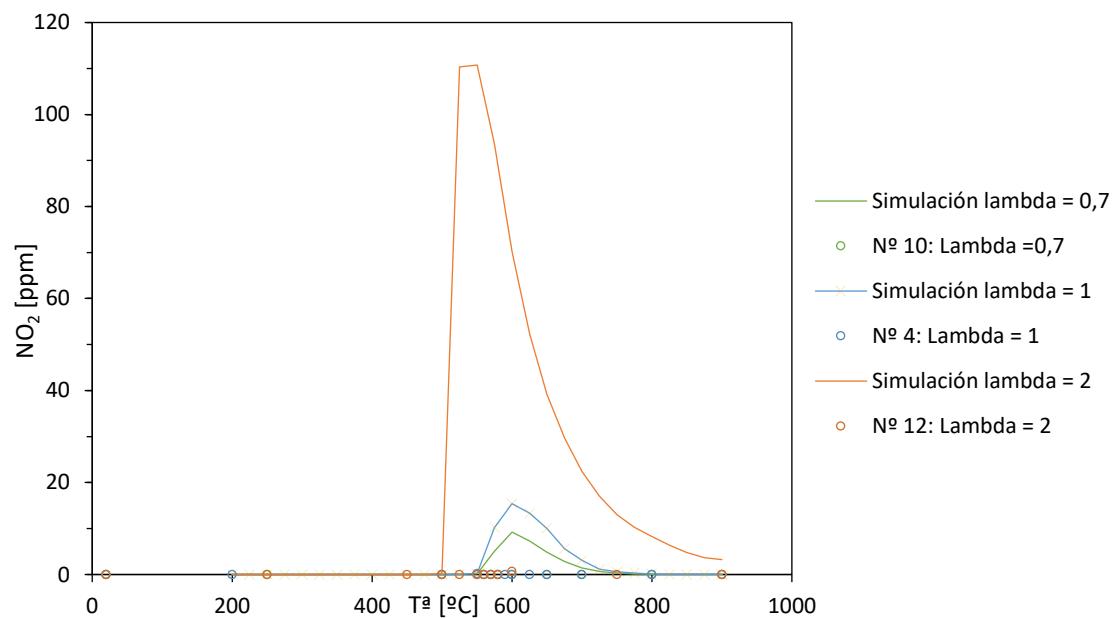


Figura 69: Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se observa que apenas existe formación del dióxido de nitrógeno para ninguno de los casos. El NO_2 pasa por un máximo con la temperatura. La concentración experimental de este compuesto nunca supera los 2 ppm.

La simulación sobreestima la producción de dióxido de nitrógeno. Sin embargo, predice bien la tendencia de este compuesto.

En las figuras 70 y 71 se puede ver la concentración del monóxido de nitrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

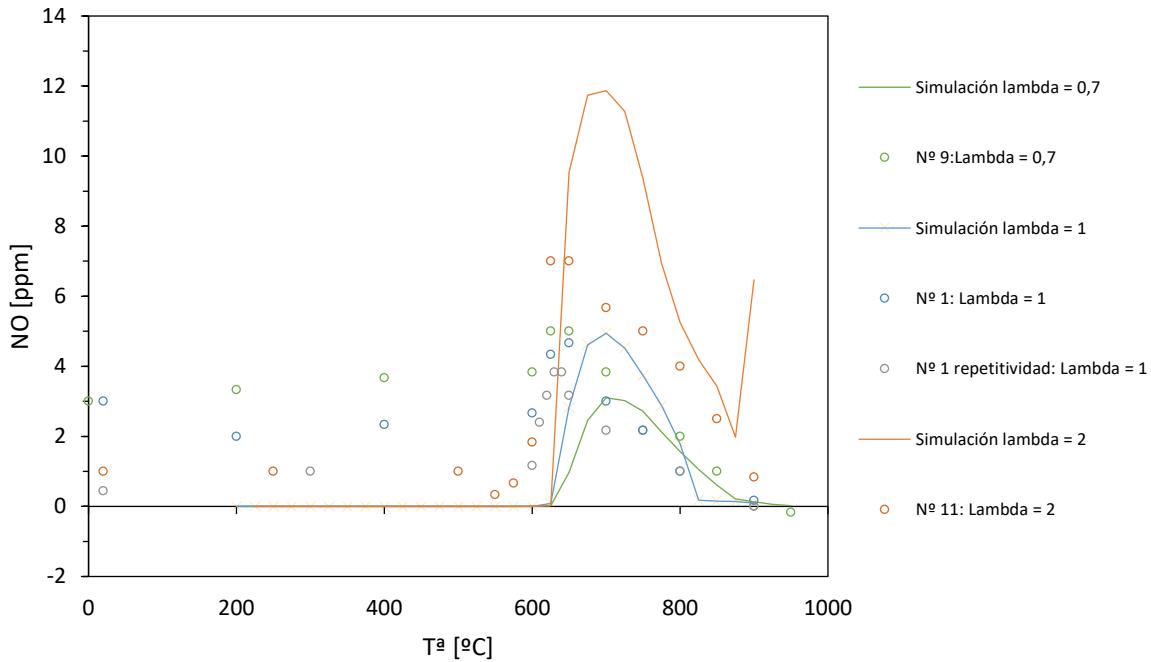


Figura 70: Variación de la concentración de monóxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

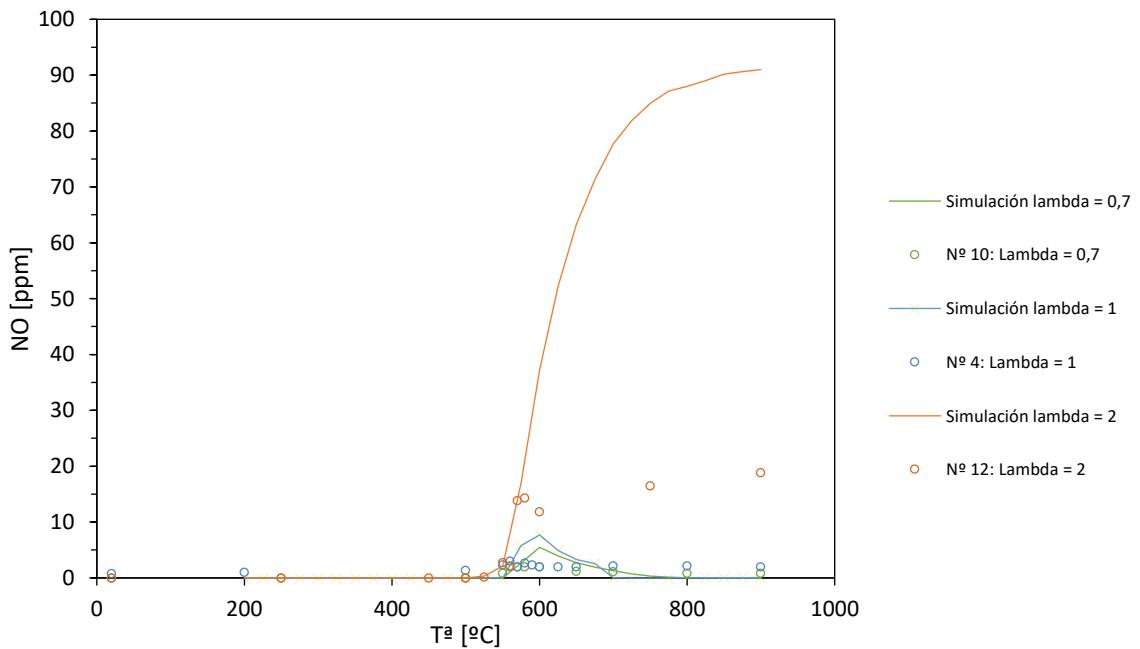


Figura 71: Variación de la concentración de monóxido de nitrógeno en ppm con la temperatura en °C a 40 bar.

Se observa cómo la concentración de NO pasa por un máximo con la temperatura. La concentración experimental no es nunca superior a 20 ppm, existe poca formación de este compuesto. Las concentraciones son más altas cuando la presión es mayor.

Aunque, las predicciones hechas por la simulación sobreestiman los valores de concentración alcanzados, las tendencias se ajustan perfectamente a los resultados experimentales.

En las figuras 72 y 73 se puede ver la concentración del nitrógeno molecular con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

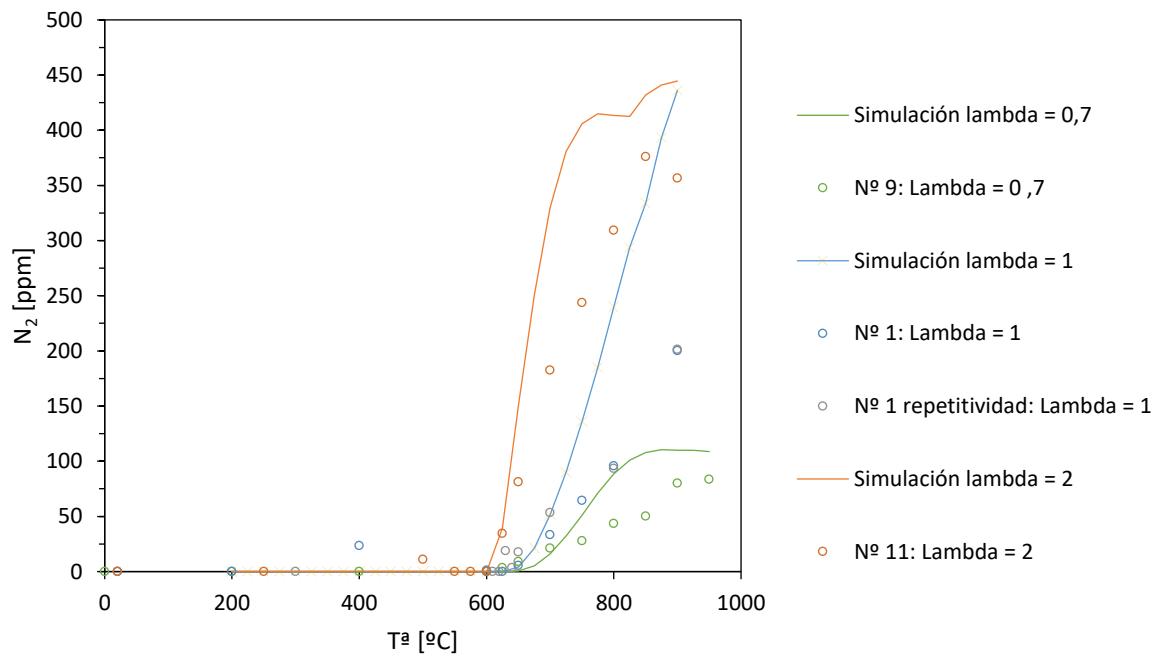


Figura 72: Variación de la concentración de nitrógeno molecular en ppm con la temperatura en ° C a 10 bar.

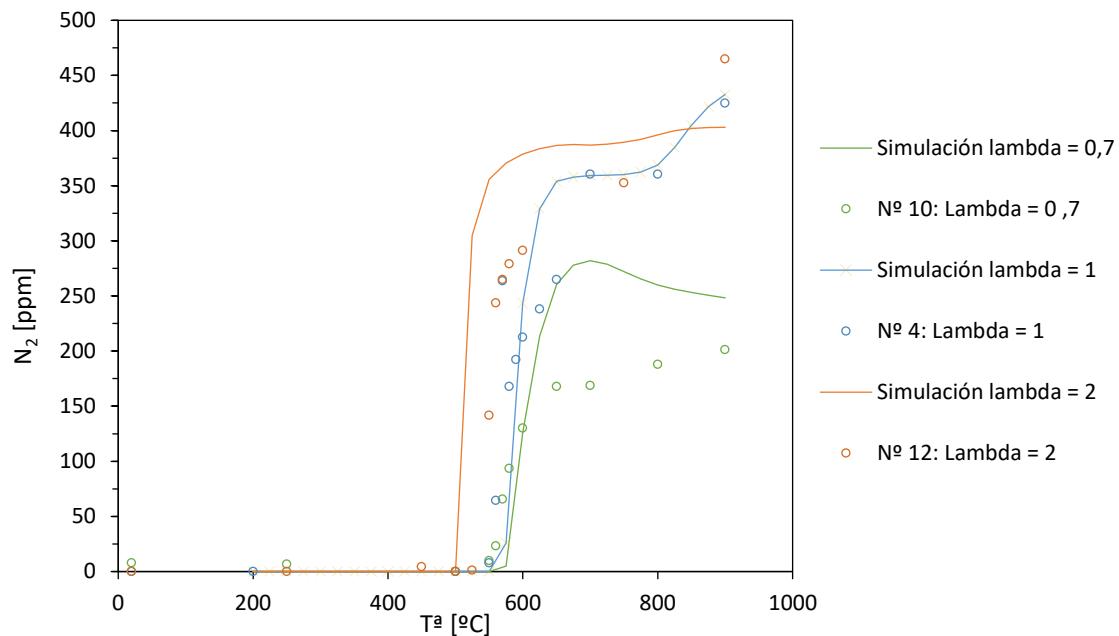


Figura 73: Variación de la concentración de nitrógeno molecular en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se observa cómo existe un aumento de la concentración de N_2 con la temperatura. Este aumento comienza a una temperatura más baja cuando las condiciones son oxidantes. Además, las concentraciones máximas son superiores cuando la lambda aumenta. Las presiones más altas hacen que se dé el aumento más rápido y a una temperatura menor.

Se puede ver que las tendencias que predice la simulación son las mismas que se obtienen en los resultados experimentales. Existen diferencias en algunos valores de concentración puntuales.

En las figuras 74 y 75 se puede ver la concentración del cianuro de hidrógeno con la temperatura a 10 y 40 bar, respectivamente.

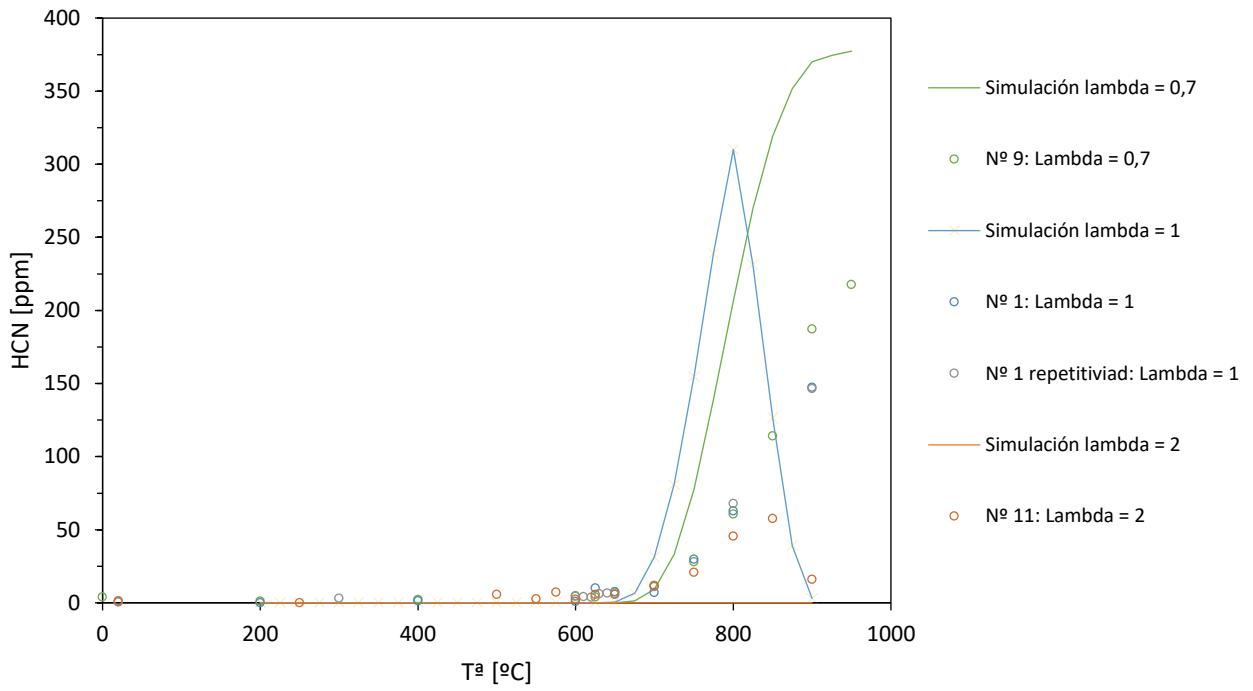


Figura 74: Variación de la concentración de cianuro de hidrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

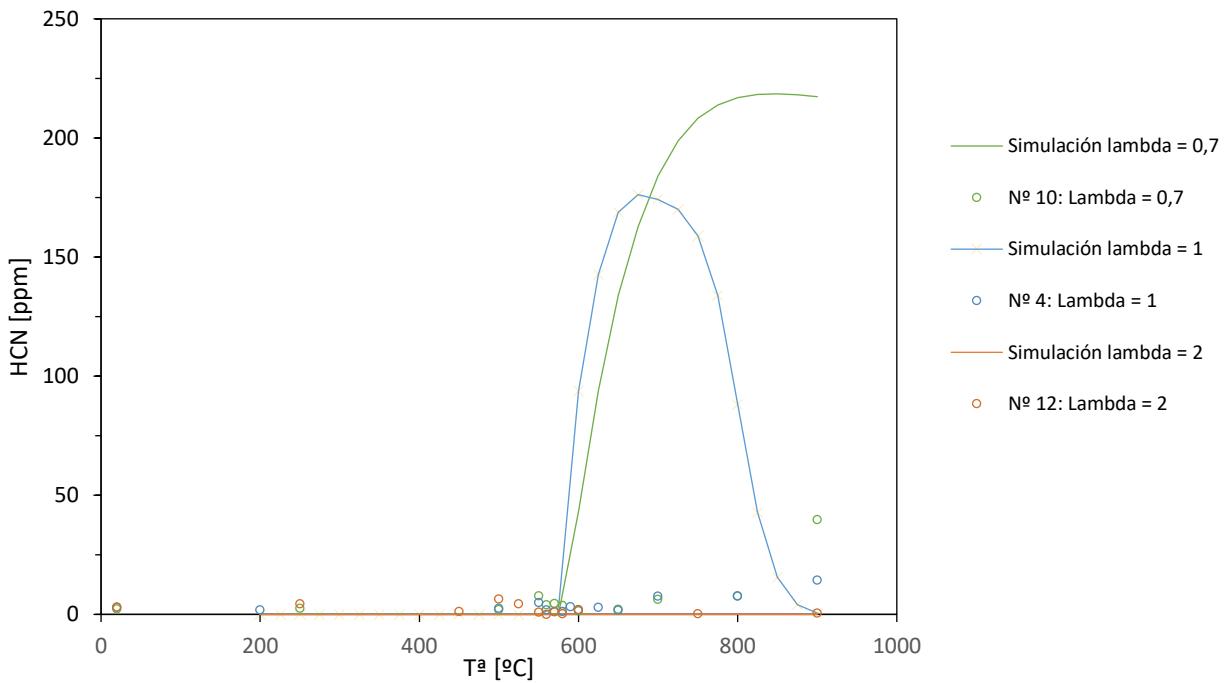


Figura 75: Variación de la concentración de cianuro de hidrógeno en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se puede observar cómo no existe apenas formación de HCN a la presión de 40 bar. Sin embargo, a 10 bar la concentración de este compuesto es significativa. Las condiciones oxidantes hacen que las concentraciones del compuesto sean menores. En cambio, la formación se ve favorecida por las condiciones reductoras. Se puede ver cómo la concentración de HCN pasa por un máximo con la temperatura.

La simulación sobreestima las concentraciones de cianuro de hidrógeno en todos los casos salvo para las condiciones oxidantes a 10 bar. Además, existen diferencias en los valores de concentración puntuales, aunque las tendencias sean similares.

Al igual que en los subapartados 6.1 y 6.2, se ha observado que en la figura 66, 67, 74 y 75, que en el HCN el modelo sobrepredice los resultados de la experimentación, especialmente a 40 bar, y en el caso del N₂O, los resultados experimentales superan a los de la simulación. Por ello, se ha considerado interesante sumar las concentraciones de estos dos compuestos tanto en la simulación como en los resultados experimentales. Se puede ver en las figuras 76 y 77.

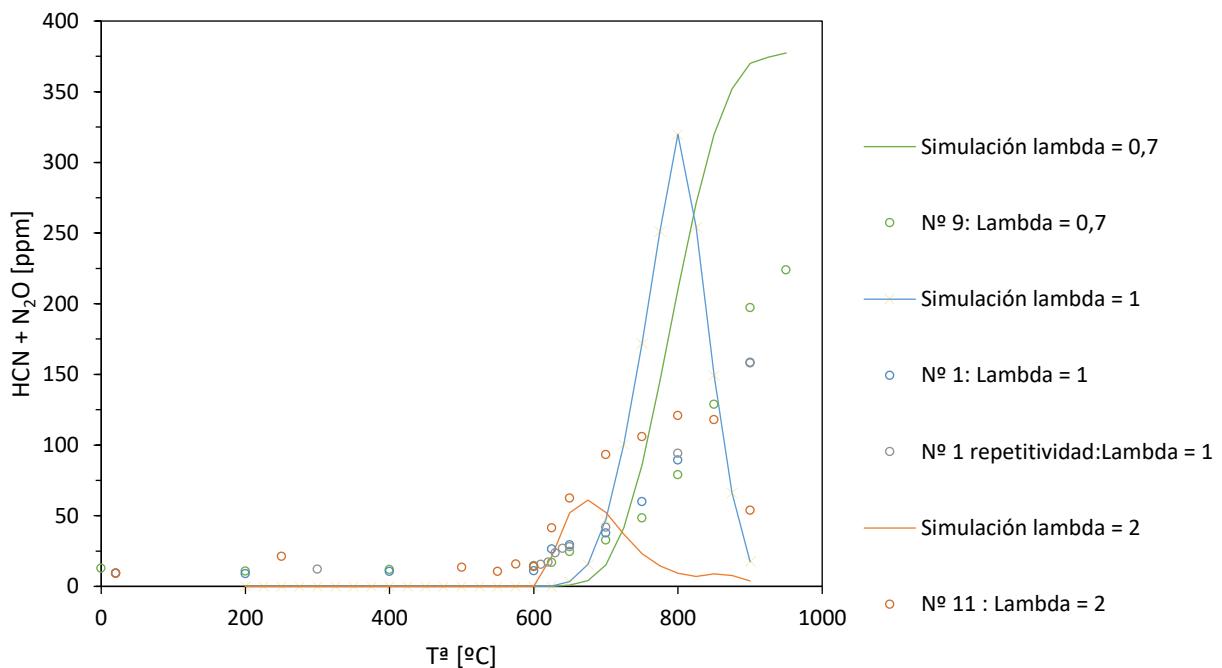


Figura 76: Variación de la suma de concentraciones de cianuro de hidrógeno y óxido nitroso en ppm con la temperatura en °C a 10 bar.

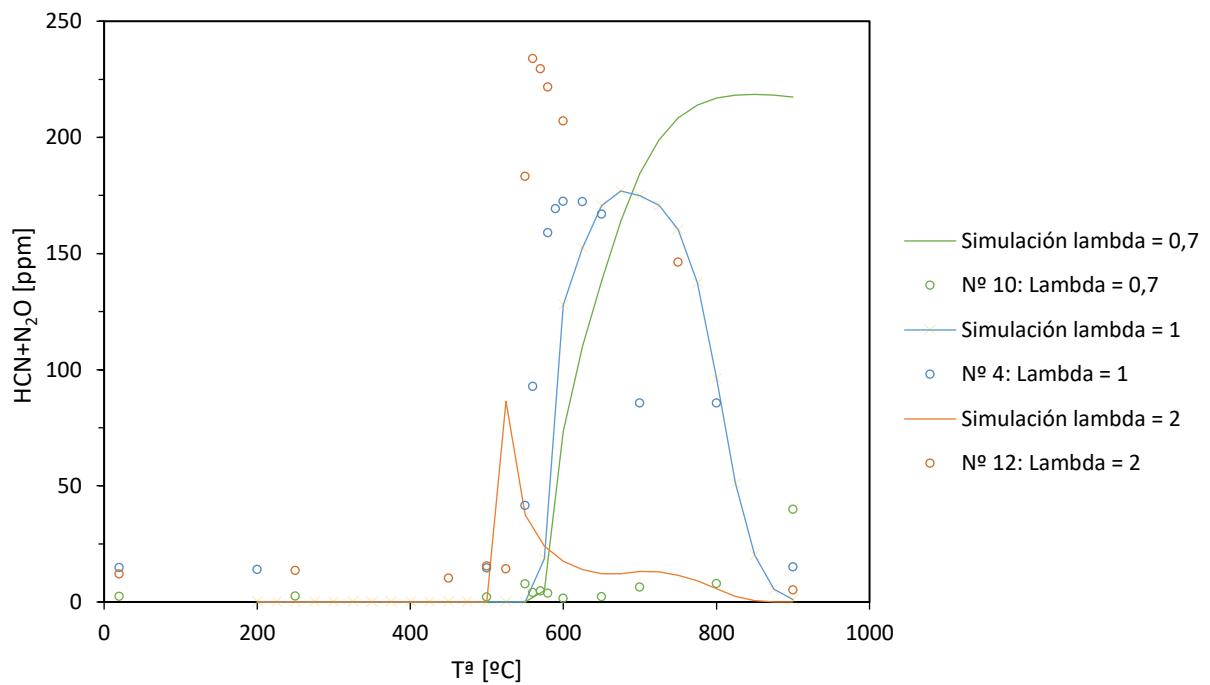


Figura 77: Variación de la suma de concentraciones de cianuro de hidrógeno y óxido nitroso en ppm con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

Se observa que la concordancia entre la simulación y los resultados experimentales es muy buena a 40 bar y lambda 1, mientras que en el resto de los casos las tendencias son idénticas con diferencias en valores puntuales. Aun así, tiene mejor concordancia que los compuestos por individual. Las tendencias son idénticas con diferencias valóreas a 10 bar, pero igualmente con mejor concordancia que los compuestos por individual. Esto puede ser debido a que, en el modelo, alguna de las reacciones que forman el N_2O a partir del HCN está desplazada hacia el HCN.

Se realizaron balances atómicos al carbono, al nitrógeno y al hidrógeno con el fin de comprobar que los compuestos analizados los cumplían bien. En la figura 78 y 79, se puede ver en % el balance de carbono con la temperatura. Todos los balances atómicos, así como las ecuaciones usadas para calcularlos se pueden ver en el Anexo D.

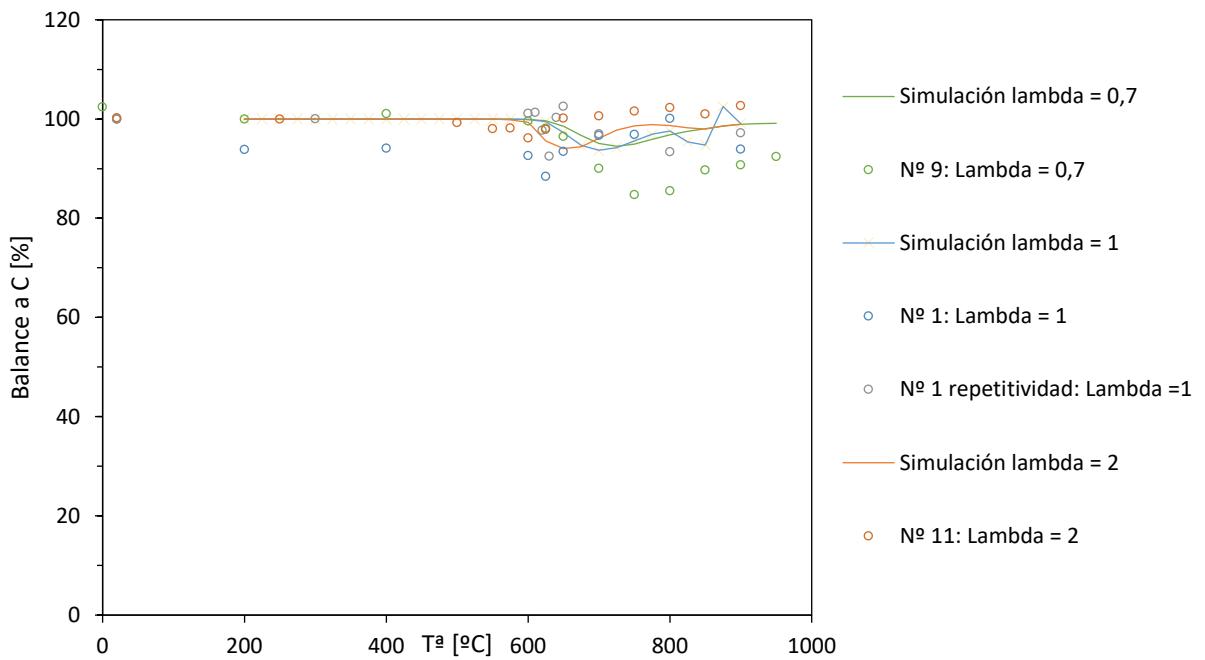


Figura 78: Balance atómico al carbono en % con la temperatura en º C a 10 bar.

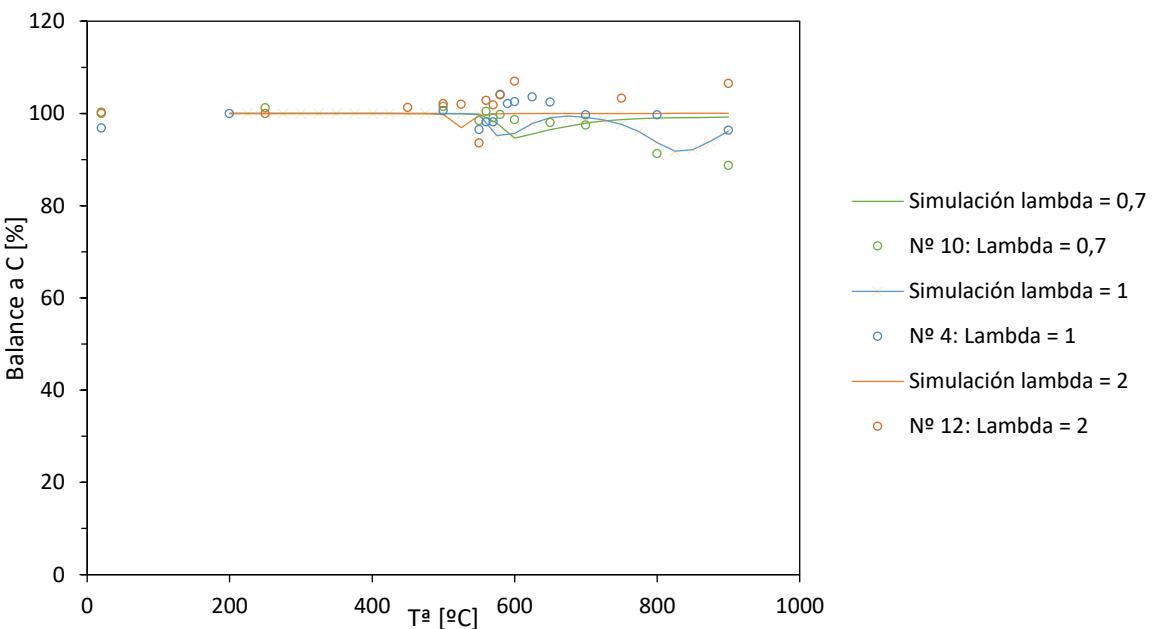


Figura 79: Balance atómico al carbono en % con la temperatura en º C a 40 bar.

Se observa que tanto en el caso de la simulación como en los resultados experimentales se obtienen muy buenos resultados en el balance atómico, estando en torno al 100%.

7 Conclusiones

Se ha estudiado la reacción de oxidación de mezclas de amoniaco, metano e hidrógeno a diferentes presiones, a diferentes concentraciones CH₄ y H₂ y a diferentes estequiométrias (lambdas). Las condiciones experimentales fueron simuladas con el software Chemkin PRO usando un modelo cinético de la literatura.

Las principales conclusiones del trabajo son:

- Para las condiciones experimentales estudiadas, la conversión de los reactivos (NH₃, CH₄, H₂ y O₂) y la formación de los diferentes productos (N₂O, NO₂, NO, CO, CO₂, HCN y N₂) están influenciadas por la temperatura, la presión, la estequiometría de oxígeno (λ) y la concentración de metano e hidrógeno.
- La temperatura de inicio de la reacción de combustión del amoniaco, del metano y del hidrógeno disminuye cuando aumenta la presión, la lambda y la concentración del metano y del hidrógeno. La temperatura de inicio de disminución de la concentración de oxígeno coincide con la temperatura de inicio de la reacción.
- Para los experimentos realizados para ver la influencia de la presión, los reactivos reaccionan totalmente para las presiones de 1, 20 y 40 bar. Sin embargo, para el caso de 10 bar no reacciona completamente. Se ha realizado repetitividad de los experimentos de 1 y 10 bar mostrando una buena repetitividad de los experimentos. Para los experimentos de influencia de lambda, los reactivos reaccionaron completamente a 40 bar para condiciones estequiométricas y oxidantes y a 10 bar para condiciones oxidantes mientras que en el resto de los experimentos los reactivos no reaccionan completamente. Para el caso de los experimentos de influencia de la concentración de metano e hidrógeno, solo reaccionan completamente a 40 bar los experimentos con 1000 ppm y 3000 ppm de estos reactivos mientras que, en el resto de los casos, los reactivos no reaccionan completamente.
- Existe una relación estequiométrica entre el oxígeno que reacciona y el amoniaco, hidrógeno y metano que se consume.
- Los balances atómicos de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno se cumplen de manera razonable, entre el 85 % y el 120 %, en las condiciones experimentales estudiadas.
- La producción de NO está favorecida por la presión, las condiciones oxidantes y altas concentraciones de hidrógeno y metano. La formación de NO y NO₂ es muy baja para todas las condiciones de operación. La formación de N₂O pasa por un máximo con la temperatura y se ve favorecida por las condiciones oxidantes, mayores concentraciones de CH₄ y H₂ y la presión. La concentración de CO pasa por un máximo con la temperatura. La formación de HCN también pasa por un máximo con la temperatura y se ve desfavorecida por la presión y las condiciones oxidantes. La formación de N₂ se ve favorecida por presiones elevadas, condiciones oxidantes y altas concentraciones de metano e hidrógeno.
- Las tendencias que predice la simulación son similares a las que se dan en los resultados experimentales. Existen diferencias en valores de concentración concretos. En general, las temperaturas de inicio de la reacción predichas por la simulación se ajustan bien a

las obtenidas experimentalmente, por lo que el modelo podría usarse para predecir otras condiciones de trabajo.

8 Bibliografía

- [1] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. D. Kunkuma A. Somarathne, C. Okafor (2018). *Science and technology of ammonia combustion*. Proceedings of the combustion institute 37, 1-25.
- [2] A Valera-Medina. H. Xiao, M Owens-Jones, W.I.F. David, P.J. Bowen (2018). Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science* 69, 63-102.
- [3] A. Valera-Medina, F. Amer-Hatem, A. K. Azad, I. C. Dedoussi, M. de Joannon, R. X. Fernandes, P. Glarborg, H. Hashemi, X. He, S. Mashruck, J. McGowan, C. Mounaim-Rouselle, A.Ortiz-Prado, A. Ortiz-Valera, I. Rossetti, B. Shu, M. Yehia, H. Xiao, M. Costa (2021). *Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics*. Energy and Fuels, 35, 6964-7029.
- [4] V. Singh, I. Dincer, M. A. Rosen (2018). Life cycle Assesment of Ammonia Production Methods. Exergetic, energetic and Environmental Dimensions. Ed. Elsevier. Amsterdam.
- [5] Y. Bicer, I. Dincer, G. Vezina, F. Raso (2017). Impact assessment and enviromental evauation of various ammonia production processes. *Environmental Management*, 59, 842-855.
- [6] O. Elishav, B. Mosevitzky Li, E. M. Miller, D. J. Arent, A. Valera - Medina, A. G. Dana, G. E. Shter, G. S. Grader (2020). Progress and prospective of nitrogen-based alternative fuels. *Chemical Reviews*, 120, 5352-5436.
- [7] R. C. Rocha, C. Filipe Ramos, M. Costa, X. S. Bai (2019). Combustion of NH₃/CH₄/Air and NH₃/H₂/Air mixtures in a porous burner: experiments an kinetic modeling. *Energy and Fuels*, 33, 12767-12780.
- [8] L. Dai, S. Gersen, P. Glarborg, H. Levinsky, A. Mokhov (2020). Experimental and numerical analysis of the autoignition behavior of NH₃ and NH₃/H₂ mixtures at high pressure. *Combustion and Flame*, 215, 134-144.
- [9] L. Dai, S. Gersen, P. Glarborg, A. Mokhov, H. Levinsky (2020). Autoignition studies of NH₃/ CH₄ mixtures at high pressure. *Combustion and Flame*, 218, 19-26.
- [10] P. Berwal, Shawnam, S. Kumar (2023). Laminar burning velocity measurement of CH₄/H₂/NH₃-air premixed flames at high mixture temperatures. *Fuel*, 331, 125809.
- [11] M.U. Alzueta, M. Abian, I. Elvira, V.D. Mercader, L. Sieso (in press 2023). Unraveling the NO reduction mechanisms occurring during the combustion of NH₃/CH₄ mixtures. *Combustion and Flame*, DOI: doi.org/10.1016/j.combustflame.

Anexo A: Perfiles de temperatura del reactor.

En este anexo se podrán ver los perfiles de temperatura del reactor a 10, 20 y 40 bar. Las temperaturas y presiones a las cuales no se tenía el perfil, pero se requerían para la simulación, fueron obtenidos mediante interpolación y extrapolación.

En las figuras 80 a 82 se pueden observar la variación de la temperatura en ° C con la distancia en el reactor en cm para las diferentes presiones.

En la figura 80, se puede ver la variación de la temperatura con la distancia a 10 bar.

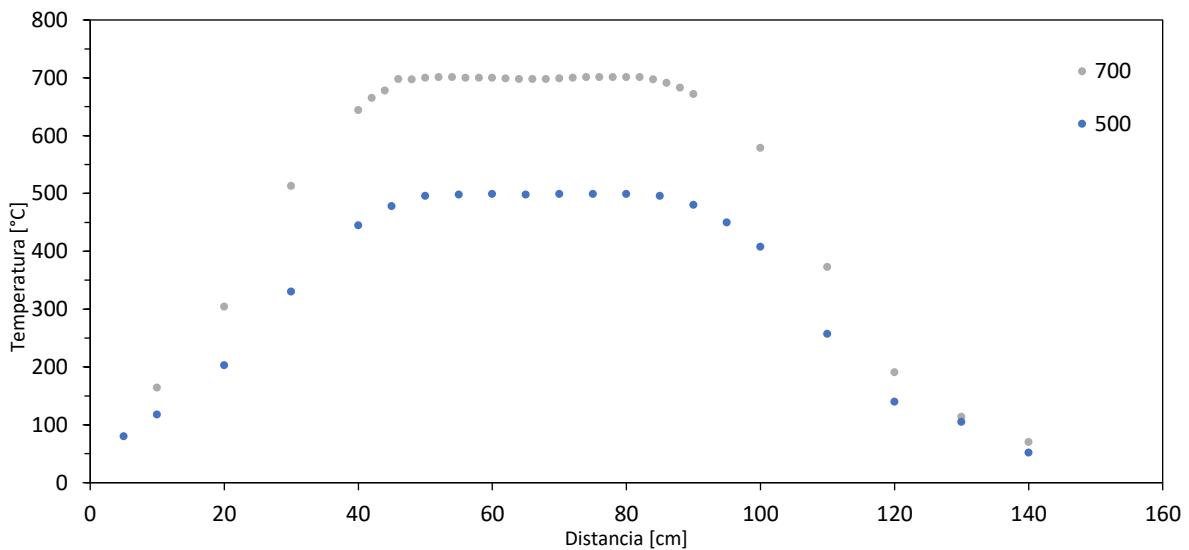


Figura 80: Variación de la temperatura en ° C con la distancia del reactor en cm a 10 bar.

En la figura 81, se puede ver la variación de la temperatura con la distancia a 20 bar.

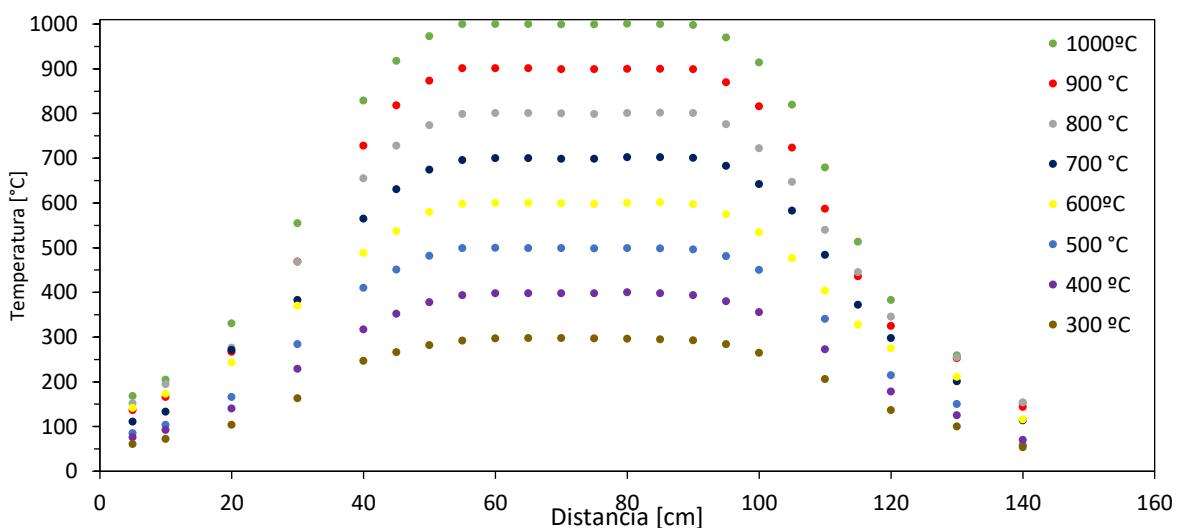


Figura 81: Variación de la temperatura en ° C con la distancia del reactor en cm a 20 bar.

En la figura 82, se puede ver la variación de la temperatura con la distancia a 40 bar.

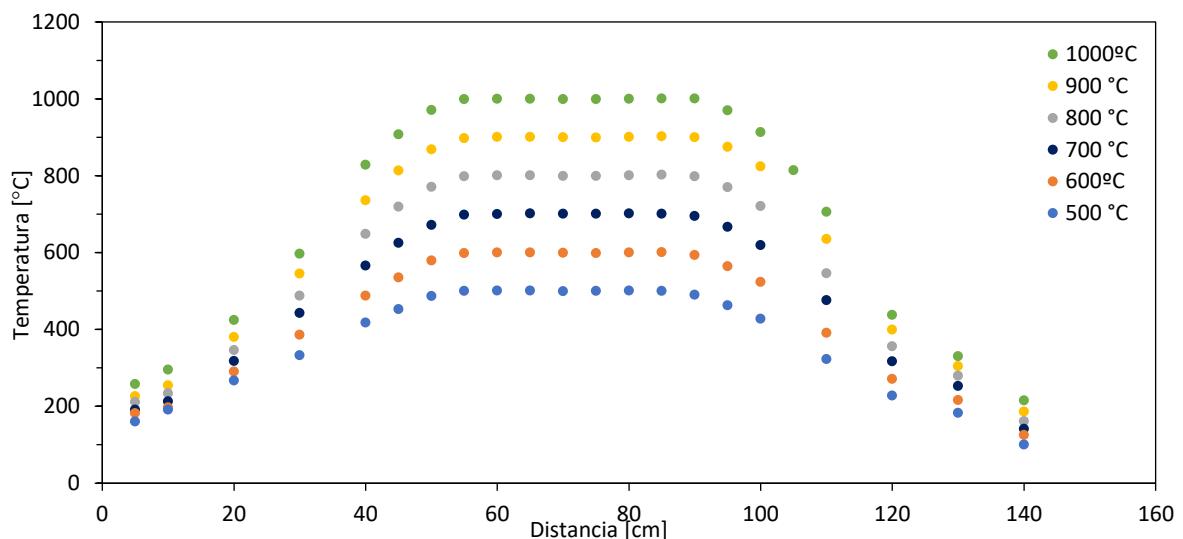


Figura 82: Variación de la temperatura en ° C con la distancia del reactor en cm a 40 bar.

Anexo B: Resultados de la simulación con el software Chemkin PRO

Las condiciones de la tabla 3 se introdujeron en el software Chemkin PRO obteniendo los resultados que se muestran en este apartado.

B1. Resultados de la simulación para la influencia de presión

En las Tablas 4-7 se pueden observar los resultados de los experimentos 1-4 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 4-7 la temperatura está en ° C y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 4: Resultados de la simulación para lambda nominal 1 y 1 bar

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
225	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
250	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
275	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
300	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
325	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
350	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
375	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
400	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
425	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
450	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
475	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
500	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
525	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
550	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
575	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
600	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
625	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
650	0	0	917	0	0	0	994	3184	0	977	0
675	0	0	917	0	0	0	993	3182	0	976	0
700	0	0	915	0	0	0	989	3177	0	973	0
725	2	0	910	0	0	0	980	3167	0	967	0
750	8	0	899	0	0	1	960	3138	1	957	1
775	20	0	884	0	1	1	932	3099	1	950	3
800	51	1	850	0	2	1	871	3009	4	946	14
825	105	2	793	0	2	1	772	2860	10	955	46
850	230	9	639	1	3	1	528	2470	28	980	156
875	132	784	0	23	85	0	0	155	363	44	59
900	30	926	0	6	107	0	0	51	393	40	13

Tabla 5: Resultados de la simulación de lambda nominal 1 y presión 10 bar.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
225	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
250	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
275	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
300	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
325	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
350	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
375	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
400	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
425	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
450	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
475	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
500	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
525	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
550	0	0	918	0	0	0	994	3185	0	978	0
575	0	0	917	0	0	0	994	3184	0	977	0
600	0	0	917	0	0	0	993	3182	0	975	0
625	0	0	913	0	0	1	988	3170	0	965	0
650	8	0	885	3	3	4	958	3097	4	923	0
675	51	1	816	9	5	5	882	2915	21	842	7
700	142	6	705	16	5	5	753	2607	51	753	31
725	257	20	572	19	5	4	579	2208	90	602	81
750	374	49	417	17	4	3	372	1734	136	449	155
775	451	100	253	12	3	2	174	1251	185	272	239
800	421	210	80	10	2	1	29	789	240	71	310
825	97	620	4	23	0	1	0	386	294	3	231
850	24	791	6	3	0	0	0	222	334	2	126
875	8	971	5	27	0	0	0	89	393	1	39
900	1	981	1	14	0	0	0	28	436	0	3

Tabla 6: Resultados de la simulación para lambda nominal 1 y 20 bar.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
225	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
250	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
275	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
300	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
325	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
350	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
375	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
400	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
425	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
450	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
475	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
500	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	964	0
525	0	0	914	0	0	0	953	3112	0	963	0
550	0	0	914	0	0	0	952	3111	0	962	0
575	0	0	913	0	0	0	951	3108	0	959	0
600	2	0	900	1	1	3	939	3075	1	936	0
625	50	2	761	16	6	8	842	2784	36	803	8
650	159	16	565	29	6	8	680	2322	101	621	41
675	263	48	397	26	5	7	507	1867	168	455	87
700	353	93	260	15	4	5	335	1441	227	308	136
725	421	159	134	6	3	4	164	1015	279	163	187
750	422	233	61	4	2	3	60	740	302	68	223
775	222	484	2	6	0	2	1	448	326	2	227
800	55	675	2	10	0	1	0	323	334	1	181
825	15	748	4	15	0	0	0	251	344	1	129
850	8	818	6	16	0	0	0	169	374	1	63
875	4	891	6	10	0	0	0	97	413	0	19
900	1	934	2	4	0	0	0	56	442	0	2

Tabla 7: Resultados de la simulación lambda nominal 1 y 40 bar.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
225	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
250	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
275	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
300	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
325	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
350	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
375	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
400	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
425	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	953	0
450	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	954	0
475	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	954	0
500	0	0	906	0	0	0	978	3203	0	954	0
525	0	0	906	0	0	0	976	3202	0	953	0
550	0	0	904	0	0	0	976	3198	0	947	0
575	26	3	781	15	6	10	907	2964	26	844	4
600	278	93	214	34	8	15	482	1659	244	365	94
625	385	194	59	10	5	13	241	1064	329	156	143
650	413	312	8	2	3	10	78	686	354	42	169
675	288	503	0	1	3	6	6	466	358	3	176
700	163	633	0	1	0	3	0	393	359	0	174
725	105	690	0	1	0	1	0	365	360	0	170
750	56	740	0	1	0	1	0	335	360	0	159
775	17	789	1	4	0	0	0	295	362	0	134
800	4	824	2	8	0	0	0	248	369	0	88
825	3	860	4	8	0	0	0	201	384	0	43
850	2	897	6	5	0	0	0	163	405	0	16
875	1	927	7	1	0	0	0	138	422	0	4
900	0	947	7	0	0	0	0	121	433	0	1

B2. Resultados de la simulación para la influencia de la concentración de hidrógeno y metano.

En las Tablas 8-13 se pueden observar los resultados de los experimentos 5-8 y 13-14 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 8-13 la temperatura está en ºC y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 8: Resultados de la simulación con lambda 1, 10 bar y 300 ppm CH₄ y H₂.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
225	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
250	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
275	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
300	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
325	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
350	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
375	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
400	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
425	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
450	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
475	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
500	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
525	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
550	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
575	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	270	0
600	0	0	897	0	0	0	293	1506	0	269	0
625	0	0	897	0	0	0	293	1505	0	269	0
650	0	0	896	0	0	0	292	1503	0	267	0
675	0	0	890	1	1	1	289	1493	1	262	0
700	2	0	876	2	1	1	280	1469	5	150	0
725	11	0	842	4	2	1	260	1412	15	229	3
750	31	1	782	8	2	1	224	1311	33	202	14
775	61	3	690	12	2	1	168	1157	63	168	38
800	90	8	576	13	1	1	105	975	102	130	73
825	107	18	425	13	1	1	43	760	160	78	113
850	102	35	251	9	0	0	6	554	237	24	139
875	72	75	88	7	0	0	0	387	324	6	126
900	8	231	1	15	0	0	0	168	404	0	34
925	0	287	0	9	0	0	0	113	435	0	1
950	0	292	0	2	0	0	0	112	444	0	0

Tabla 9: Resultados de la simulación con lambda nominal 1, 40 bar y 300 ppm de CH₄ y H₂.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
225	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
250	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
275	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
300	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
325	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
350	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
375	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
400	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
425	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
450	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
475	0	0	900	0	0	0	260	1506	0	280	0
500	0	0	900	0	0	0	260	1505	0	279	0
525	0	0	896	1	0	0	259	1496	1	271	0
550	3	0	853	7	1	1	250	1434	16	239	0
575	11	1	792	14	1	1	238	1346	39	198	0
600	23	4	718	21	1	1	222	1238	69	151	0
625	33	10	649	24	1	0	204	1136	100	112	0
650	43	20	581	23	1	0	183	1031	136	75	0
675	52	33	519	17	1	0	162	935	172	47	0
700	64	47	465	10	1	0	139	846	206	28	0
725	79	58	419	5	1	0	114	765	234	15	0
750	97	67	384	2	0	0	88	693	254	9	0
775	117	73	364	12	0	0	62	635	264	6	0
800	132	79	361	1	0	0	39	595	265	4	0
825	141	86	368	0	0	0	21	570	260	3	0
850	135	101	360	0	0	0	7	536	262	3	0
875	105	134	307	0	0	0	1	471	286	2	0
900	50	191	194	0	0	0	0	356	343	1	0
925	3	249	44	0	0	0	0	211	424	0	0
950	0	258	0	0	1	0	0	172	449	0	0

Tabla 10: Resultados de la simulación lambda nominal 1, 10 bar, 300 ppm CH₄ y 3000 ppm de H₂.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
225	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
250	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
275	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
300	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
325	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
350	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
375	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
400	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
425	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
450	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
475	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
500	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
525	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
550	0	0	908	0	0	0	326	2686	0	2894	0
575	0	0	908	0	0	0	325	2670	0	2868	0
600	9	0	891	3	2	5	310	2535	1	2678	0
625	64	4	782	20	5	4	245	1973	37	1931	0
650	112	10	724	26	4	3	190	1577	62	1400	0
675	154	20	692	25	3	2	141	1268	79	986	0
700	188	31	678	21	2	2	99	1039	92	680	0
725	214	41	674	15	2	2	65	876	100	459	0
750	232	50	670	10	1	1	40	749	108	294	0
775	240	60	663	6	1	1	23	656	115	177	0
800	240	71	647	3	0	0	11	583	125	95	0
825	229	86	622	2	0	0	5	522	138	45	0
850	201	115	567	1	0	0	1	451	165	22	0
875	139	178	427	1	0	0	0	312	235	20	0
900	59	264	227	1	0	1	0	119	338	23	0

Tabla 11: Resultados de la simulación con lambda nominal 1, 10 bar, 3000 ppm CH₄ y 300 ppm H₂.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
225	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
250	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
275	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
300	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
325	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
350	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
375	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
400	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
425	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
450	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
475	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
500	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
525	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
550	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	260	0
575	0	0	872	0	0	0	3098	6769	0	259	0
600	0	0	872	0	0	0	3097	6768	0	259	0
625	0	0	871	0	0	0	3094	6765	0	258	0
650	1	0	870	0	0	0	3086	6756	0	257	0
675	9	0	861	0	0	1	3053	6716	0	252	0
700	207	4	740	9	2	16	2721	6223	13	276	15
725	1079	94	378	17	5	18	1617	4432	100	437	176
750	1726	411	97	5	4	10	512	2474	163	364	390
775	860	1769	3	8	0	2	2	788	194	12	419
800	198	2541	9	20	0	1	0	315	234	7	303
825	55	2821	16	26	0	0	0	126	275	7	206
850	31	2903	30	20	0	0	0	22	323	16	127
875	30	2944	37	9	0	0	0	2	352	37	98
900	35	2952	36	3	0	0	0	1	367	55	86

Tabla 12: Resultados de la simulación con lambda nominal 1, 10 bar y 3000 ppm CH₄ y H₂.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
225	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
250	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
275	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
300	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
325	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
350	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
375	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
400	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
425	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
450	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
475	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
500	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
525	0	0	900	0	0	0	3110	8228	0	2958	0
550	0	0	900	0	0	0	3110	8226	0	2956	0
575	0	0	898	0	0	0	3105	8215	0	2943	0
600	5	0	889	0	0	3	3081	8163	0	2897	0
625	421	20	618	25	8	33	2480	6804	44	2248	43
650	1054	113	310	29	9	27	1676	5052	131	1538	155
675	1522	288	160	15	7	18	953	3523	189	947	276
700	1703	710	27	5	5	9	262	1932	213	311	404
725	968	1679	2	6	0	3	5	914	214	16	425
750	419	2251	4	11	0	2	0	595	218	7	390
775	151	2569	8	19	0	1	0	394	233	5	328
800	52	2736	12	27	0	0	0	256	258	4	250
825	23	2854	19	31	0	0	0	135	295	4	161
850	20	2953	30	25	0	0	0	42	344	9	88
875	19	3009	39	11	0	0	0	6	380	25	57
900	20	3022	38	4	0	0	0	2	396	40	47

Tabla 13: Resultados de la simulación lambda nominal 1, 40 bar, 3000 ppm CH₄ y H₂.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
225	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
250	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
275	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
300	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
325	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
350	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
375	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
400	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
425	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
450	0	0	898	0	0	0	3133	8234	0	2979	0
475	0	0	897	0	0	0	3133	8233	0	2978	0
500	0	0	897	0	0	0	3130	8228	0	2972	0
525	2	0	892	0	0	0	3121	8206	0	2948	0
550	890	239	224	55	28	94	1809	4803	126	1390	131
575	1206	1627	0	0	75	19	82	802	296	28	208
600	851	2040	0	0	69	9	13	504	296	4	222
625	657	2231	0	0	58	7	3	410	296	2	236
650	493	2391	0	0	49	5	1	337	298	1	243
675	346	2536	0	0	40	4	0	270	302	2	244
700	213	2676	0	0	30	3	0	201	310	2	236
725	100	2802	0	1	15	2	0	135	323	2	221
750	6	2946	9	11	0	0	0	16	342	1	120
775	12	2979	35	6	0	0	0	2	352	7	92
800	15	3013	57	2	0	0	0	0	357	14	82
825	16	3019	72	0	0	0	0	0	359	22	75
850	17	3029	81	0	0	0	1	0	360	29	69
875	18	3036	89	0	0	0	0	0	361	35	63
900	20	3042	96	0	0	0	0	0	362	40	58

B3. Resultados de la simulación para la influencia de la lambda.

En las Tablas 14-17 se pueden observar los resultados de los experimentos 9-12 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 14-17 la temperatura está en º C y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 14: Resultados de la simulación lambda nominal 0,7 y 10 bar.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
225	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
250	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
275	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
300	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
325	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
350	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
375	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
400	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
425	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
450	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
475	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
500	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
525	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
550	0	0	935	0	0	0	1116	2093	0	998	0
575	0	0	935	0	0	0	1116	2092	0	998	0
600	0	0	935	0	0	0	1115	2091	0	996	0
625	0	0	933	0	0	1	1112	2083	0	989	0
650	3	0	923	1	1	2	1097	2052	1	969	0
675	20	0	897	3	2	3	1058	1972	5	931	1
700	71	1	848	6	3	3	979	1813	16	873	9
725	160	5	779	8	3	3	857	1572	32	820	33
750	269	14	696	8	3	3	699	1272	51	763	78
775	380	29	604	6	2	2	522	936	71	701	139
800	467	49	514	3	2	1	358	620	88	635	207
825	520	72	434	2	1	1	227	357	101	569	269
850	542	95	378	1	1	0	139	179	108	524	319
875	544	117	347	0	0	0	88	82	110	510	352
900	534	138	335	0	0	0	62	38	110	518	370
925	522	157	333	0	0	0	52	21	110	531	374
950	508	175	333	0	0	0	46	12	109	546	377

Tabla 15: Resultados de la simulación de lambda nominal 0.7 y 40 bar

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
225	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
250	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
275	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
300	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
325	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
350	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
375	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
400	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
425	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
450	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
475	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	971	0
500	0	0	935	0	0	0	1031	2314	0	970	0
525	0	0	935	0	0	0	1031	2313	0	969	0
550	0	0	934	0	0	0	1029	2309	0	965	0
575	5	0	896	4	3	5	1003	2232	5	923	0
600	150	29	529	30	5	9	754	1466	126	626	43
625	249	77	340	16	4	7	565	965	214	444	94
650	328	115	241	4	3	5	418	623	260	329	134
675	391	141	191	1	2	3	307	388	278	258	163
700	440	164	169	0	1	1	221	220	282	214	184
725	473	184	165	0	1	1	159	108	279	191	199
750	492	199	171	0	0	0	119	46	272	185	208
775	498	211	181	0	0	0	98	20	265	190	214
800	495	223	190	0	0	0	86	11	260	200	217
825	486	237	197	0	0	0	80	7	256	215	218
850	472	256	203	0	0	0	76	5	253	232	219
875	455	277	209	0	0	0	73	3	251	252	218
900	436	300	215	0	0	0	70	2	248	273	217

Tabla 16: Resultados de la simulación de lambda nominal 2 y 10 bar.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
225	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
250	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
275	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
300	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
325	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
350	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
375	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
400	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
425	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
450	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
475	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
500	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
525	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	899	0
550	0	0	918	0	0	0	989	6281	0	898	0
575	0	0	918	0	0	0	988	6277	0	893	0
600	1	0	916	0	0	1	981	6259	0	877	0
625	73	3	775	21	10	8	871	5886	39	701	0
650	260	31	489	52	12	10	639	5156	150	436	0
675	421	97	268	61	12	11	417	4517	251	240	0
700	526	192	127	52	11	12	233	4024	330	114	0
725	561	295	57	37	9	13	110	3708	380	47	0
750	558	366	36	23	7	12	52	3566	406	21	0
775	541	411	37	14	5	9	26	3508	415	10	0
800	519	446	50	9	4	6	11	3484	413	6	0
825	451	519	53	7	3	4	2	3439	413	3	0
850	217	753	8	9	2	1	0	3282	432	1	0
875	0	976	0	8	6	1	0	3168	441	0	0
900	0	979	0	4	10	1	0	3166	445	0	0

Tabla 17: Resultados de simulación de lambda nominal 2 y 40 bar.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
200	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
225	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
250	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
275	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
300	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
325	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
350	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
375	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
400	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
425	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
450	0	0	900	0	0	0	1027	6172	0	924	0
475	0	0	900	0	0	0	1026	6172	0	924	0
500	0	0	900	0	0	0	1024	6163	0	914	0
525	288	586	4	86	0	110	120	3253	305	44	0
550	142	864	0	38	2	111	16	2958	356	3	0
575	76	948	0	24	17	94	2	2912	371	0	0
600	46	980	0	18	37	70	0	2909	379	0	0
625	28	998	0	14	52	52	0	2912	384	0	0
650	13	1014	0	12	63	39	0	2912	387	0	0
675	3	1023	0	12	71	30	0	2913	387	0	0
700	0	1026	0	13	78	22	0	2915	387	0	0
725	0	1027	0	13	82	17	0	2918	388	0	0
750	0	1027	0	12	85	13	0	2922	389	0	0
775	0	1027	0	9	87	10	0	2924	392	0	0
800	0	1027	0	6	88	8	0	2928	396	0	0
825	0	1027	0	2	89	6	0	2931	400	0	0
850	0	1027	0	1	90	5	0	2932	402	0	0
875	0	1027	0	0	91	4	0	2934	403	0	0
900	0	1027	0	0	91	3	0	2934	403	0	0

Anexo C: Resultados experimentales.

Las condiciones de la tabla 3 fueron las empleadas en la realización de los experimentos que se encuentran tabuladas en este anexo.

Se analizaron 11 productos de reacción. Se uso un analizador en continuo para medir NH₃, N₂O, NO y NO₂. Se empleo un microcromatógrafo de gases para analizar CH₄, H₂, O₂, CO, CO₂ y N₂. Por último, se utilizó un FTIR para medir la concentración de HCN.

C1: Resultados experimentales de la influencia de lambda.

En las Tablas 18-23 se pueden observar los resultados de los experimentos 1-4 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 18-23 la temperatura está en ° C y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 18: Resultados del experimento realizado 8 de marzo de 2023 a lambda nominal 1 y a 1 bar.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
54	0	6	906	9	0	0	1050	3086	0	953	0
200	0	0	900	9	4	0	1050	3193	0	950	0
400	0	0	900	9	4	0	1057	3253	9	948	0
600	0	0	899	9	6	0	1050	3240	9	939	0
650	0	0	898	9	6	0	1042	3237	0	933	0
700	0	0	895	9	6	1	1020	3206	1	920	0
750	0	0	890	9	5	1	997	3164	11	902	0
800	0	0	879	9	5	1	910	3104	18	884	0
850	132	0	839	9	6	1	732	2867	19	874	50
900	537	50	571	17	5	1	202	1852	94	845	209
910	174	861	56	93	10	0	0	114	411	70	66

Tabla 19: Resultados del experimento realizado el 13 de abril de 2023 a lambda nominal 1 y a 1 bar.

T º	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	16	892	9	0	0	1020	2982	0	927	14
300	0	3	874	9	1	0	1046	3220	34	928	7
500	0	0	870	10	4	0	1025	3214	20	929	7
600	0	0	868	10	5	0	1014	3210	29	925	5
650	0	0	866	10	5	0	1018	3194	17	915	4
700	0	0	864	10	5	0	1010	3202	10	902	4
800	0	0	850	9	5	0	900	3102	0	861	18
850	122	1	817	9	6	1	695	2876	20	848	47
900	295	705	65	24	79	0	0	258	415	41	94

Tabla 20: Resultados del experimento realizado el 28 de febrero de 2023 a lambda nominal 1 y a 10 bar.

T \ddagger	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	1	918	9	3	0	1054	3154	0	978	1
200	0	0	898	9	2	0	989	3072	0	998	0
400	0	0	923	9	2	0	991	3159	23	985	1
600	0	0	913	10	3	1	976	3119	1	997	1
625	0	0	889	16	4	2	922	2979	0	889	10
650	126	6	863	22	5	2	846	2770	6	816	7
700	359	17	802	31	3	0	636	2310	33	598	7
750	544	42	752	30	2	0	405	1832	65	391	30
800	657	83	681	27	1	0	253	1403	96	243	63
900	495	343	381	11	0	0	6	623	200	0	147

Tabla 21: Resultados del experimento realizado el 2 de marzo de 2023 a lambda nominal 1 y a 10 bar.

T \ddagger	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	934	9	0	0	977	3181	0	1056	0
300	0	0	924	9	1	0	974	3257	0	1019	3
600	0	0	915	10	1	0	984	3259	0	988	5
610	0	0	910	11	2	1	986	3216	0	935	4
620	0	0	886	13	3	1	951	3171	0	918	4
630	0	0	871	18	4	2	898	3029	19	870	6
640	115	0	854	20	4	2	858	2936	3	833	7
650	131	16	848	22	3	1	849	2885	18	783	6
700	303	15	793	31	2	0	619	2363	53	583	11
800	560	83	658	26	1	0	202	1448	93	219	68
900	459	345	372	12	0	0	0	694	201	0	146

Tabla 22: Resultados del experimento realizado el 7 de marzo de 2023 a lambda nominal 1 y a 20 bar.

T \ddagger	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	914	9	1	0	953	3112	0	964	3
200	0	0	933	9	1	0	1066	3138	0	970	4
400	0	0	913	9	2	0	1072	3211	11	1000	2
500	0	0	913	9	2	0	1085	3191	10	1003	0
525	0	0	913	9	2	0	1085	3191	10	1003	0
550	0	0	887	10	3	0	1093	3186	0	977	2
575	0	0	883	13	3	1	1033	3139	10	969	4
600	178	5	778	46	5	0	858	2650	61	728	4
625	297	16	645	69	4	0	683	2156	126	562	1
650	408	35	571	79	4	0	554	1823	152	428	1
700	562	75	498	83	3	0	317	1336	190	235	3
800	606	193	417	51	2	0	79	810	242	49	34
900	355	513	288	9	2	0	0	451	321	0	70

Tabla 23: Resultados del experimento realizado el 15 de marzo de 2023 a lambda nominal 1 y a 40 bar.

T ª	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	874	12	1	0	978	3203	0	953	3
200	0	0	878	12	1	0	1011	3239	0	982	2
500	0	0	906	12	1	0	1017	3235	0	983	3
550	53	1	827	37	2	0	919	3004	8	878	5
560	239	8	637	91	3	0	746	2393	65	680	2
570	416	34	449	138	3	0	565	1809	136	470	1
580	558	80	310	158	3	0	416	1369	168	324	1
590	583	101	260	166	2	0	348	1159	192	270	3
600	613	119	228	171	2	0	305	1052	212	225	2
625	682	164	184	169	2	0	201	796	238	148	3
650	705	212	146	165	2	0	119	577	265	84	2
700	408	595	67	78	2	0	0	176	360	0	8
800	408	595	67	78	2	0	0	176	360	0	8
900	64	898	39	1	2	0	0	11	425	0	14

C2: Resultados experimentales de la influencia de la concentración de metano e hidrógeno.

En las Tablas 24-29 se pueden observar los resultados de los experimentos 5-8 y 13-14 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P [bar]}{T [K]}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 24-29 la temperatura está en ° C y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 24: Resultados del experimento el 9 de marzo de 2023 a lambda nominal 1, a 10 bar y a 300 ppm de metano e hidrógeno

T ª	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	890	3	2	0	293	1479	0	263	4
200	0	0	897	3	3	0	293	1506	0	270	3
425	0	0	896	3	3	0	287	1517	6	273	5
600	0	0	895	3	3	0	285	1514	3	265	2
625	0	0	893	4	4	0	283	1501	0	260	1
650	0	0	888	5	4	0	285	1491	3	250	5
675	0	0	880	6	4	0	270	1466	11	234	3
700	0	0	876	7	4	0	264	1433	13	217	3
750	0	0	852	9	4	0	250	1320	9	178	5
800	106	1	833	9	3	0	203	1216	3	127	16
850	152	7	790	8	2	0	112	1069	30	85	42
900	193	22	685	5	1	0	23	820	69	18	91
950	158	57	486	2	1	0	0	597	167	0	95

Tabla 25: Resultados del experimento realizado el 27 de marzo de 2023 a lambda nominal 1, a 40 bar y a 300 ppm de metano e hidrógeno.

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	1	900	3	0	1	260	1506	0	280	1
250	0	2	900	3	0	1	322	1483	0	276	4
500	0	3	900	4	1	1	320	1577	9	284	3
550	0	0	875	6	1	1	325	1578	0	271	2
575	0	2	868	13	1	1	317	1488	11	249	5
600	0	0	854	20	2	1	305	1439	23	199	0
650	94	3	802	38	2	1	244	1240	57	119	3
700	182	7	690	59	2	0	150	900	113	76	3
750	257	12	628	59	1	0	93	741	152	28	3
800	267	26	544	38	1	0	36	600	182	0	8
900	197	63	457	4	1	0	0	493	225	0	24
950	102	131	380	1	1	0	0	424	230	0	27

Tabla 26: Resultados del experimento realizado el 1 de abril de 2023 a lambda nominal 1, a 10 bar, a 300 ppm de metano y 3000 ppm de hidrógeno

T $^{\circ}$	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	10	908	3	1	0	326	2686	0	2894	3
200	0	4	908	3	1	0	334	2927	0	2936	2
500	0	3	903	3	1	0	328	2934	3	2896	7
550	0	5	909	3	0	0	337	2921	3	2856	1
575	0	5	904	3	0	0	321	2827	0	2902	4
600	0	5	882	9	3	0	325	2735	10	2730	2
625	0	7	835	22	5	0	281	2400	21	2365	3
650	105	8	801	29	4	0	234	2144	37	1794	0
700	183	18	743	37	3	0	156	1520	81	1008	6
750	214	31	692	33	2	0	90	1167	109	407	14
800	229	43	641	25	1	0	45	886	142	152	33
900	175	83	540	10	0	0	0	717	204	0	59

Tabla 27: Resultados del experimento realizado el 20 de abril de 2023 a lambda nominal 1, 10 bar, 3000 ppm de metano 300 ppm de hidrógeno.

T a	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	3	872	23	0	0	3098	6766	0	260	2
300	0	0	872	23	0	0	3059	6724	0	261	2
550	0	0	872	23	0	0	3091	6832	0	263	3
600	0	0	872	23	0	0	3003	6868	7	236	3
625	0	1	871	23	0	0	2975	6820	0	243	2
650	44	1	851	25	1	0	2865	6693	6	237	4
675	348	12	813	36	1	0	2539	6146	14	254	5
700	876	48	699	55	2	0	1942	5191	47	308	14
750	1702	216	576	62	2	0	966	3634	106	363	46
800	2017	543	446	54	1	0	337	2290	111	242	112
850	1428	1494	221	41	0	0	0	1119	216	43	166
900	175	3091	90	9	-1	0	0	191	385	75	58

Tabla 28: Resultados del experimento realizado el 18 de abril de 2023 a lambda nominal 1, a 10 bar y a 3000 ppm de metano e hidrógeno.

T a	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	900	23	3	0	3110	8228	0	2958	4
300	0	0	900	23	3	0	3104	8115	0	2904	5
500	0	0	900	23	3	0	2863	8405	0	2988	6
550	0	0	867	23	3	0	3119	8243	1	3013	3
575	0	0	848	24	3	0	3045	8276	1	2958	4
600	0	0	824	26	4	1	2961	7934	13	2691	4
625	1037	86	563	89	5	1	1851	5424	90	1721	3
650	1679	254	426	110	4	0	1130	3811	158	1015	4
700	1991	531	356	101	3	0	451	2498	192	476	29
800	1787	1142	243	64	2	0	60	1342	257	94	104
900	124	3138	92	12	0	0	0	393	440	0	62

Tabla 29: Resultados del experimento realizado el 25 de abril de 2023 a lambda nominal 1, a 40 bar y a 300 ppm de metano e hidrógeno.

T a	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
21	0	0	900	24	1	0	3141	8256	0	2987	4
200	0	0	900	24	1	0	3172	8280	0	2971	1
350	0	0	900	23	1	0	3124	8314	0	2959	3
400	0	0	900	23	1	0	3109	8313	0	2985	3
425	0	0	900	23	0	0	3105	8376	0	2980	3
450	0	0	900	23	1	0	3126	8400	22	2990	3
475	0	0	900	23	1	0	3119	8366	13	2968	4
500	0	0	859	24	1	0	3113	8320	3	2930	6
525	0	0	852	25	1	0	3031	8189	0	2818	1
540	646	52	638	86	1	0	2316	6445	21	1870	3
550	1439	972	255	244	13	0	535	1983	223	360	1
575	1249	1819	138	226	22	0	100	786	291	47	3
600	1062	2086	89	208	13	0	7	545	318	0	4
700	95	3065	57	158	7	0	0	164	359	0	2
900	0	3333	44	-1	2	0	0	179	517	0	3

C3: Resultados experimentales de la influencia de la lambda.

En las Tablas 30-33 se pueden observar los resultados de los experimentos 9-12 de la Tabla 3. El tiempo de residencia del reactor en minutos está definido como: $3,81 \cdot \frac{P \text{ [bar]}}{T \text{ [K]}}$. Para el cálculo del tiempo de residencia se ha tenido en cuenta como zona de reacción los 50 cm centrales.

En las Tablas 30-33 la temperatura está en ° C y las concentraciones de los diferentes compuestos en ppm.

Tabla 30: Resultados del experimento realizado el 13 de marzo de 2023 a lambda nominal 0.7 y a 10 bar.

T a	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
0	0	0	935	9	3	0	1116	2093	0	998	4
200	0	0	932	10	3	0	1093	2190	0	1026	1
400	0	0	922	10	4	0	1104	2214	0	970	2
600	0	0	933	10	4	1	1085	2232	0	991	4
625	0	0	873	13	5	2	1070	2137	3	876	4
650	63	0	848	17	5	2	985	1977	9	828	7
700	188	6	830	21	4	1	779	1664	21	702	12
750	322	22	808	20	2	0	555	1272	28	568	28
800	461	48	772	18	2	0	365	912	43	443	61
850	598	97	706	15	1	0	173	489	50	334	114
900	591	179	609	10	0	0	35	142	80	263	187
950	512	281	568	6	0	0	0	0	83	310	218

Tabla 31: Resultados del experimento realizado el día 22 de marzo de 2023 a lambda nominal 0.7 y a 40 bar.

T λ	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	935	9	0	0	1031	2314	8	971	2
250	0	0	935	9	0	0	1043	2320	7	962	3
500	0	0	935	10	0	0	1047	2264	0	939	2
550	0	0	922	17	1	0	1010	2159	10	877	8
560	128	0	845	53	2	0	906	1803	23	744	4
570	229	3	769	75	2	0	787	1475	66	626	5
580	327	10	676	96	2	0	690	1202	93	540	4
600	442	22	600	107	2	0	553	883	130	412	2
650	592	44	496	113	1	0	375	475	168	268	2
700	678	67	459	99	1	0	257	274	169	175	6
800	692	119	423	46	1	0	125	227	188	120	8
900	599	200	407	9	1	0	77	0	201	196	40

Tabla 32: Resultados del experimento realizado el día 29 de marzo de 2023 a lambda nominal 2 y a 10 bar.

T λ	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	16	918	8	1	0	989	6281	0	899	1
250	0	12	906	21	1	0	993	6491	0	914	0
500	0	13	919	8	1	0	978	6474	11	955	6
550	0	13	913	8	0	0	969	6486	0	955	3
575	0	12	918	9	1	0	967	6514	0	939	7
600	0	13	904	12	2	0	950	6430	0	900	2
625	148	19	814	36	7	1	810	6042	34	743	6
650	333	32	713	57	7	0	635	5540	81	543	6
700	591	81	529	82	6	0	326	4720	182	261	12
750	704	162	385	85	5	0	134	4211	244	89	21
800	686	282	247	76	4	0	14	3822	309	0	46
850	354	602	120	60	3	0	0	3567	376	0	58
900	0	1015	58	38	1	0	0	3245	356	0	16

Tabla 33: Resultado del experimento realizado el 30 de marzo de 2023 a lambda nominal 2 y a 40 bar.

T ^a	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	HCN
20	0	0	900	9	0	0	1027	6172	0	924	3
250	0	0	900	9	0	0	1023	6161	0	927	4
450	0	0	900	9	0	0	1039	6341	4	923	1
500	0	0	900	9	0	0	1043	6392	0	919	6
525	0	0	900	10	0	0	1043	6282	1	908	5
550	380	46	486	182	3	0	535	4727	142	405	1
560	443	496	144	234	2	0	117	3442	244	50	0
570	338	708	61	228	14	0	0	3151	265	0	1
580	252	816	36	221	14	0	0	3058	279	0	0
600	214	883	20	205	12	1	0	3080	291	0	2
750	0	1061	16	146	17	0	0	3039	353	0	0
900	0	1093	14	5	19	0	0	3110	465	0	1

Anexo D: Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono.

Se realizaron balances atómicos para las diferentes condiciones de operación con el fin de ver si los compuestos analizados cumplían bien los balances.

Las ecuaciones empleadas para calcular la concentración atómica a cada temperatura se muestran en las ecuaciones 4 a 6.

$$[N]_{T^a} = [NH_3] + [NO] + [HCN] + [NO_2] + 2 \cdot [N_2] + 2 \cdot [N_2O] \quad [\text{Ecuación 4}]$$

$$[C]_{T^a} = [CH_4] + [CO] + [HCN] + [CO_2] \quad [\text{Ecuación 5}]$$

$$[H]_{T^a} = 3 \cdot [NH_3] + 4 \cdot [CH_4] + 2 \cdot [H_2O] + 2 \cdot [H_2] \quad [\text{Ecuación 6}]$$

Durante los experimentos no se puede cuantificar la concentración de agua por lo que se calcula con la ecuación 7.

$$[H_2O]_{T^a} = ([O_2]_i - [O_2]_{T^a}) - [CO] - 2 \cdot [CO_2] - [NO] - 2 \cdot [NO_2] - [N_2O] \quad [\text{Ecuación 7}]$$

El balance atómico de nitrógeno, hidrógeno y carbono en % se calculó como se indica en las ecuaciones 8 a 10.

$$\% N = \frac{[N]_{T^a}}{[N]_{T^a \text{ inicial}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 8}]$$

$$\% C = \frac{[C]_{T^a}}{[C]_{T^a \text{ inicial}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 9}]$$

$$\% H = \frac{[H]_{T^a}}{[H]_{T^a \text{ inicial}}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 10}]$$

D1. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados experimentales de la influencia de la presión

En las figuras 83 a 85 se puede ver los balances atómicos de carbono, nitrógeno e hidrógeno en los experimentos de influencia de la presión.

En la figura 83 se puede ver el balance atómico del carbono con la temperatura:

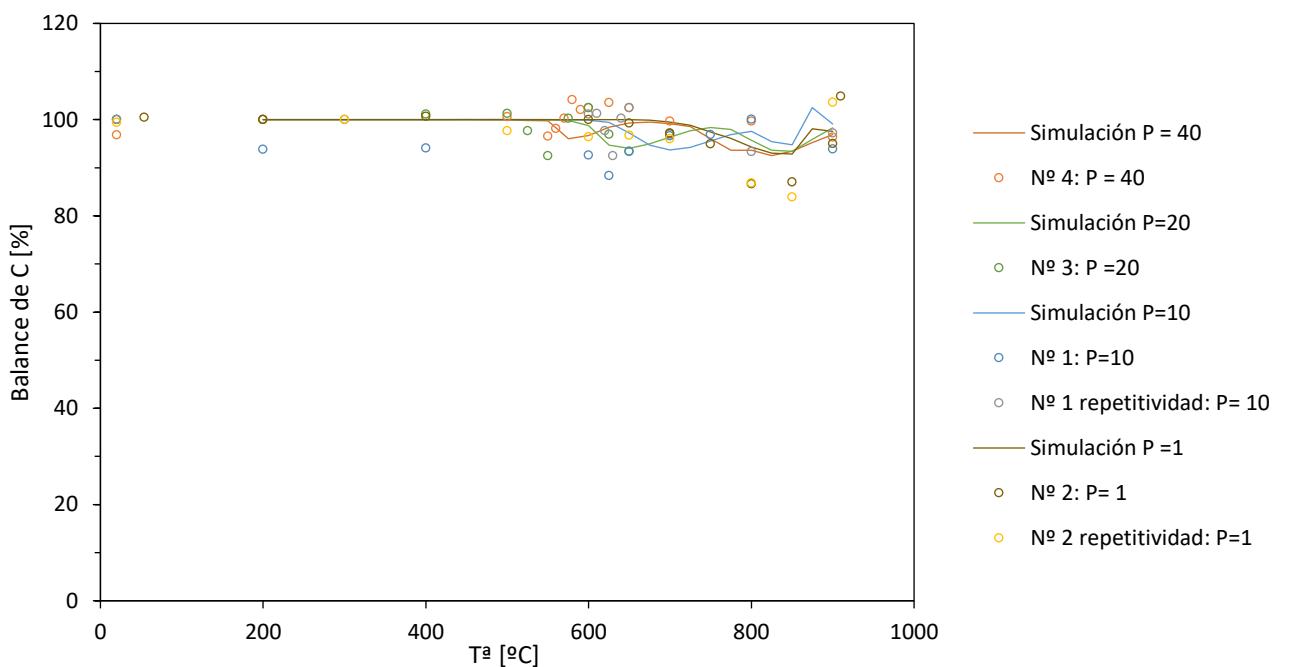


Figura 83: Balance atómico al carbono en % con la temperatura °C

En la figura 84 se puede ver el balance atómico del carbono con la temperatura:

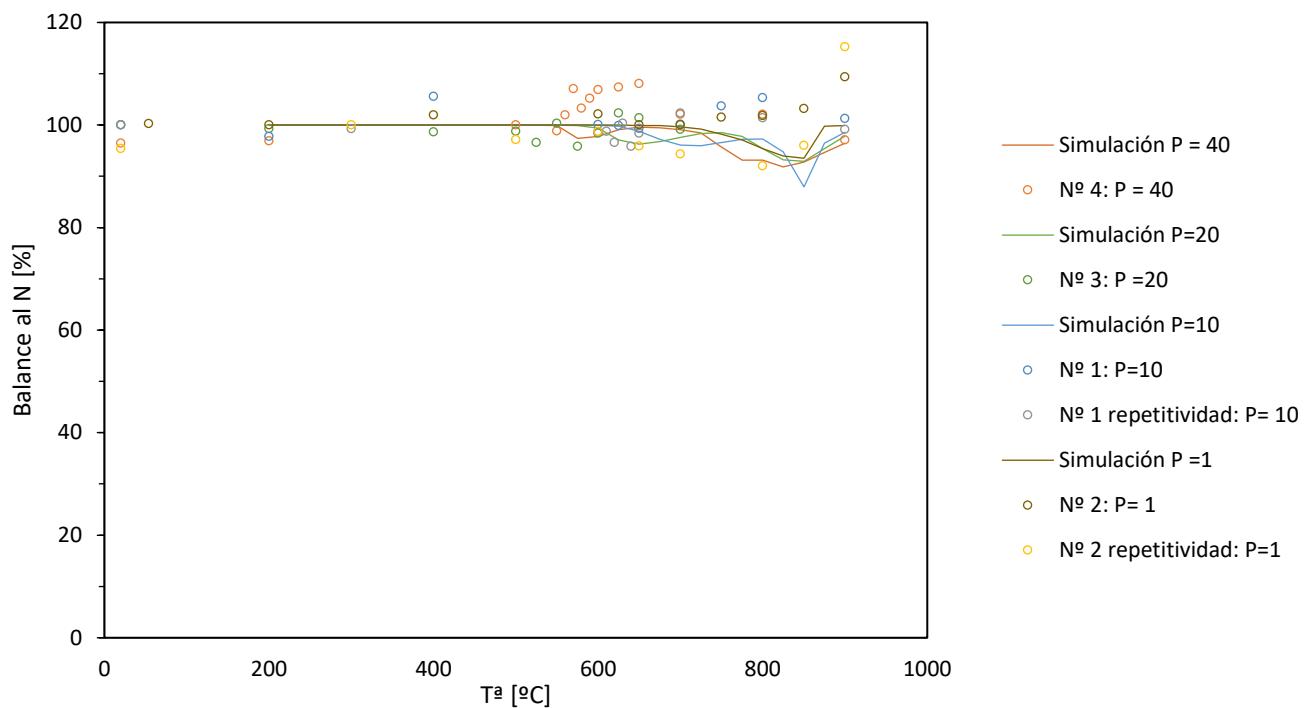


Figura 84: Balance atómico al nitrógeno en % con la temperatura $\text{a } ^\circ \text{C}$

En la figura 85 se puede ver el balance atómico del hidrógeno con la temperatura:

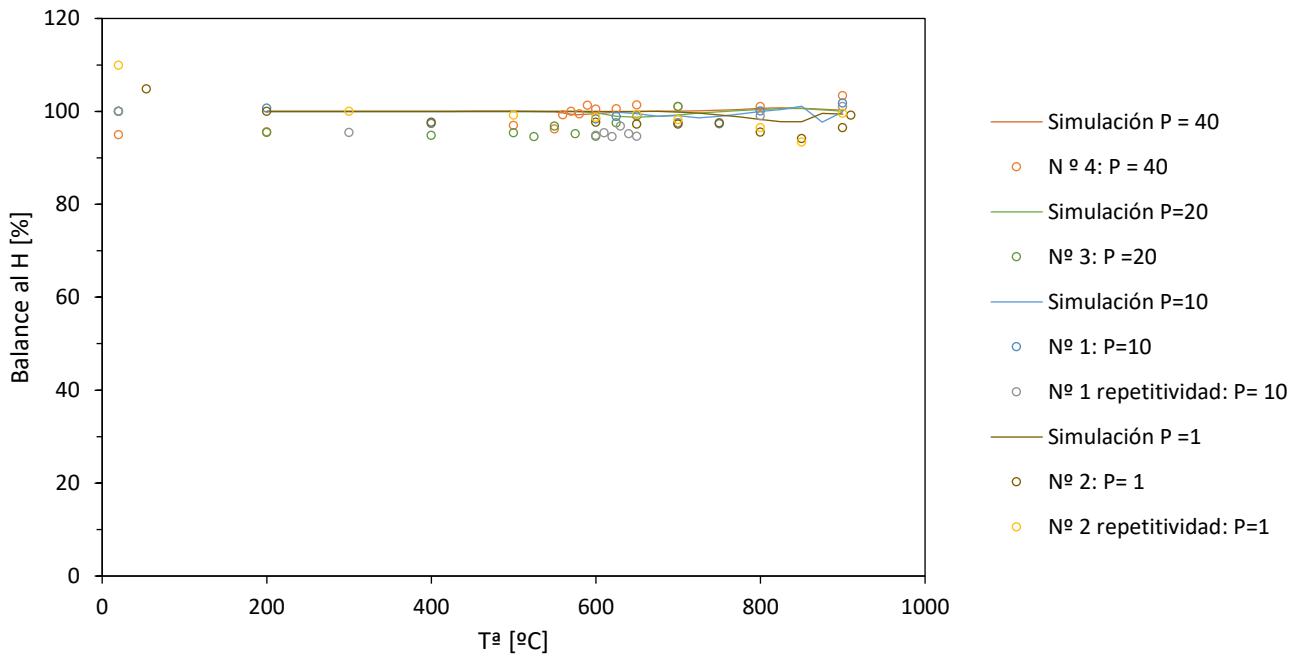


Figura 85: Balance atómico al hidrógeno en % con la temperatura $\text{a } ^\circ \text{C}$

Se puede ver tanto los resultados experimentales como los resultados de la simulación se obtienen buenos resultados en los balances estando siempre en torno a la 100 %. De esta forma, se puede ver que los compuestos analizados son los mayoritarios.

D2. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados de la influencia de la concentración de metano e hidrógeno

En las figuras 86 a 91 se puede ver los balances atómicos de carbono, nitrógeno e hidrógeno en los experimentos de la concentración de metano e hidrógeno tanto a 10 como a 40 bar.

En la figura 86 y 87 se puede ver el balance de carbono con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.

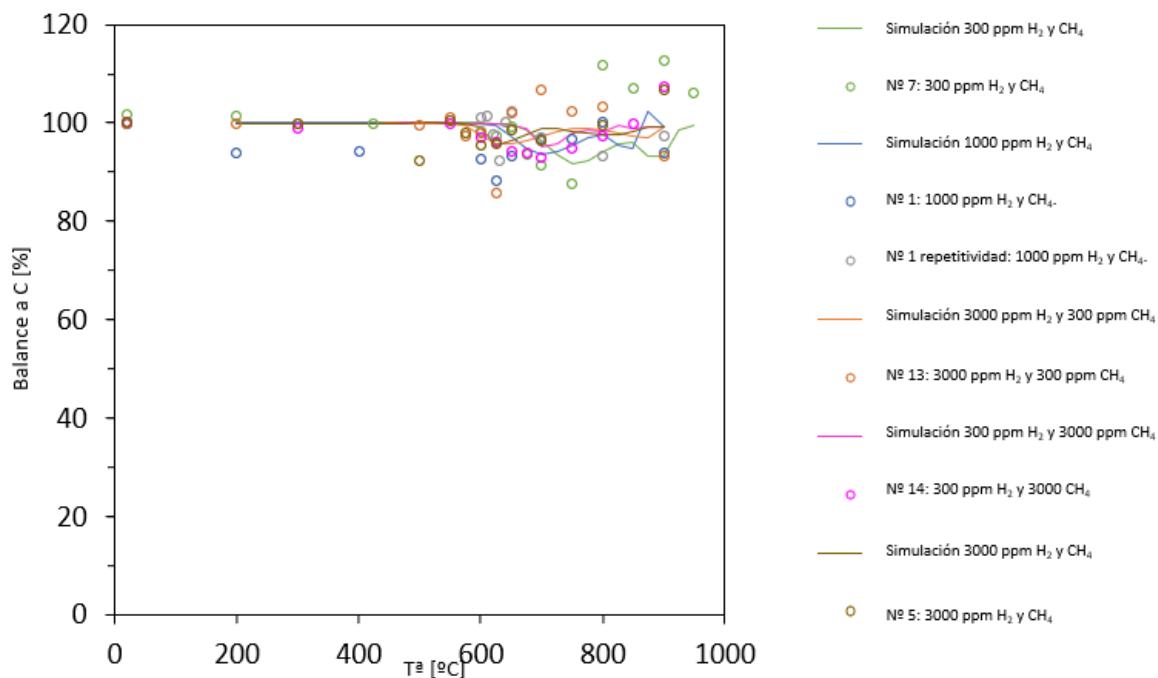


Figura 86: Balance de carbono en % con la temperatura en ° C a 10 bar.

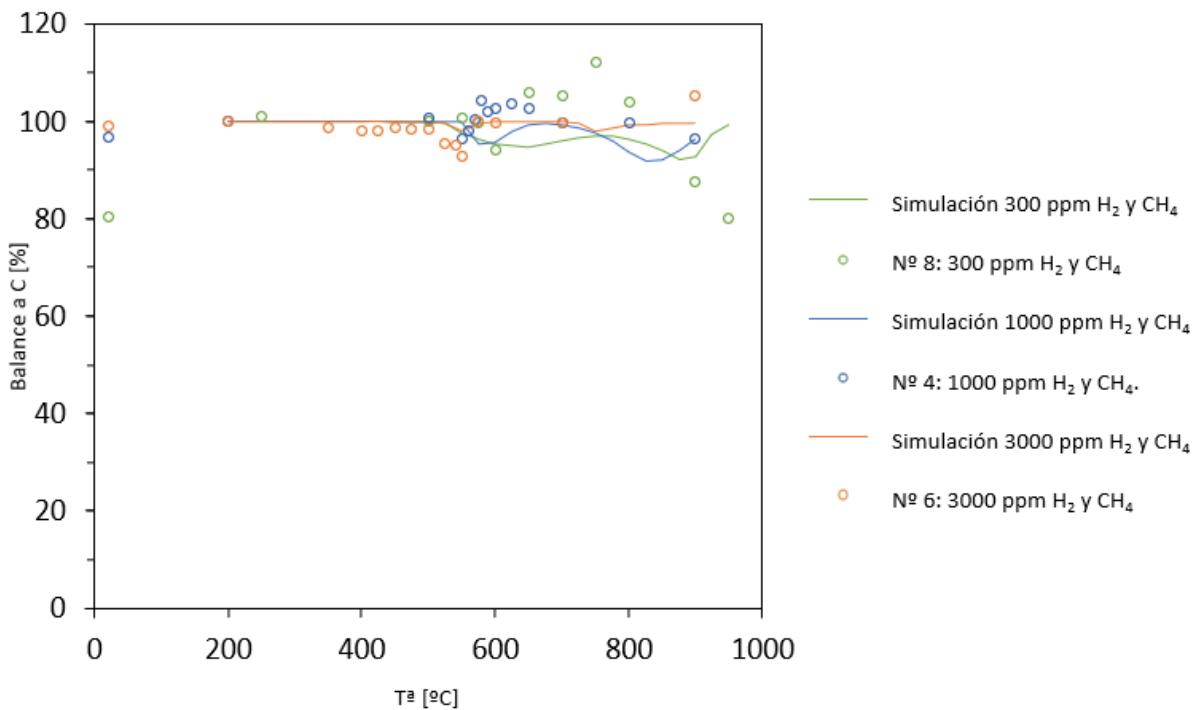
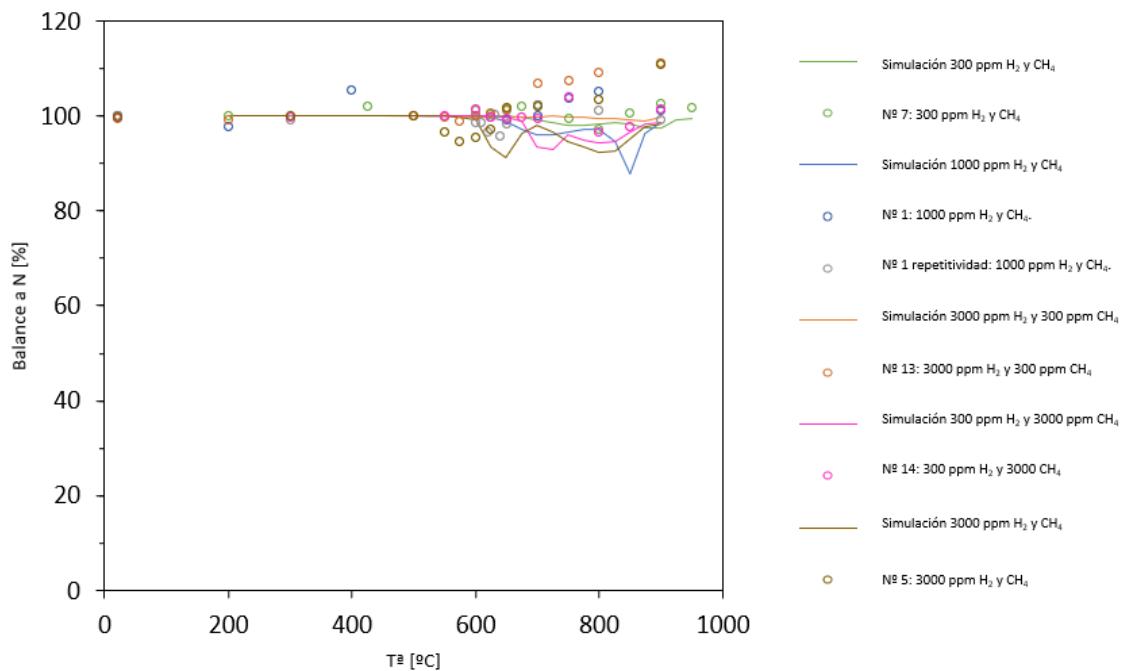


Figura 87: Balance de carbono % con la temperatura en °C a 40 bar.

En la figura 88 y 89 se puede ver el balance de nitrógeno con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.



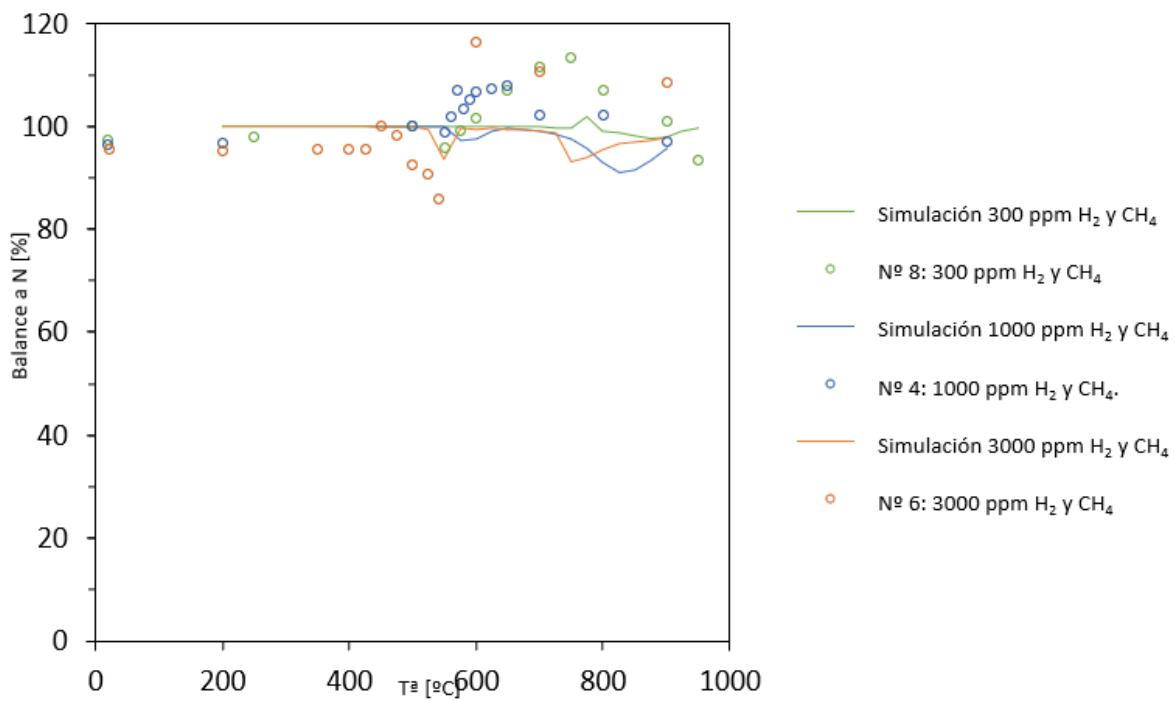


Figura 89: Balance de nitrógeno en % con la temperatura en °C a 40 bar.

En la figura 90 y 91 se puede ver el balance de hidrógeno con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.

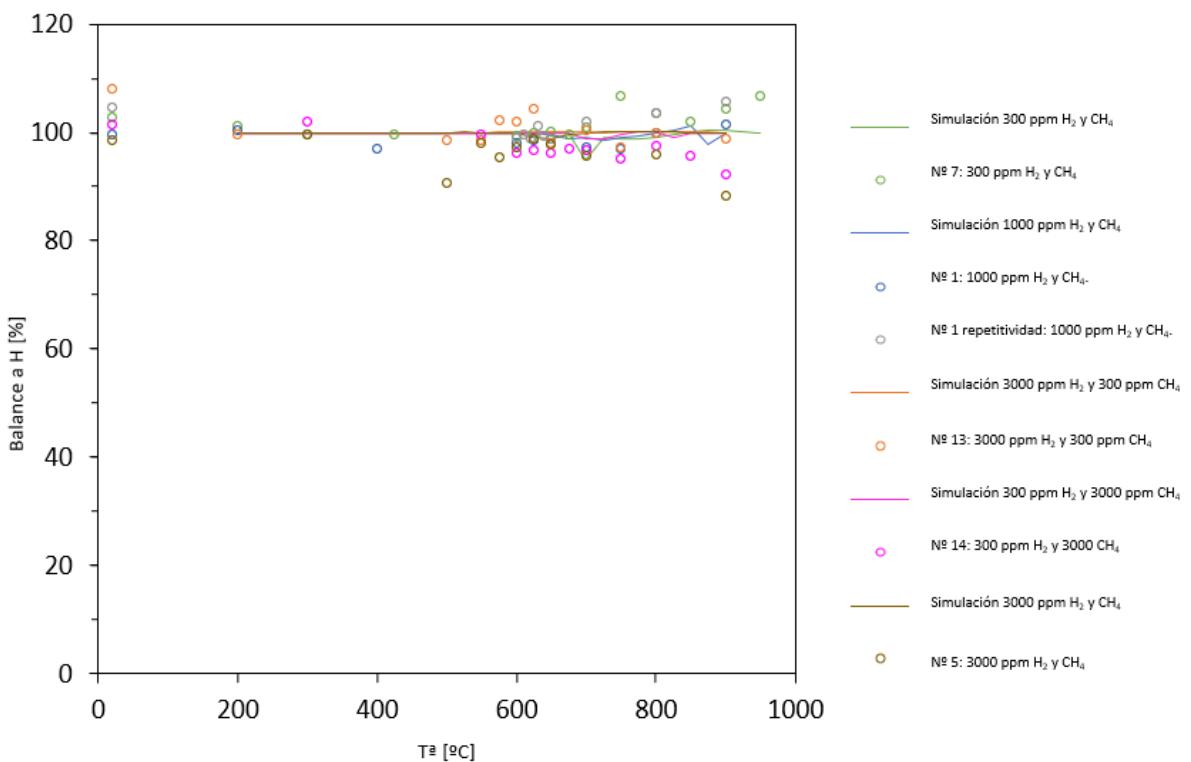


Figura 90: Balance de hidrógeno en % con la temperatura en °C a 10 bar.

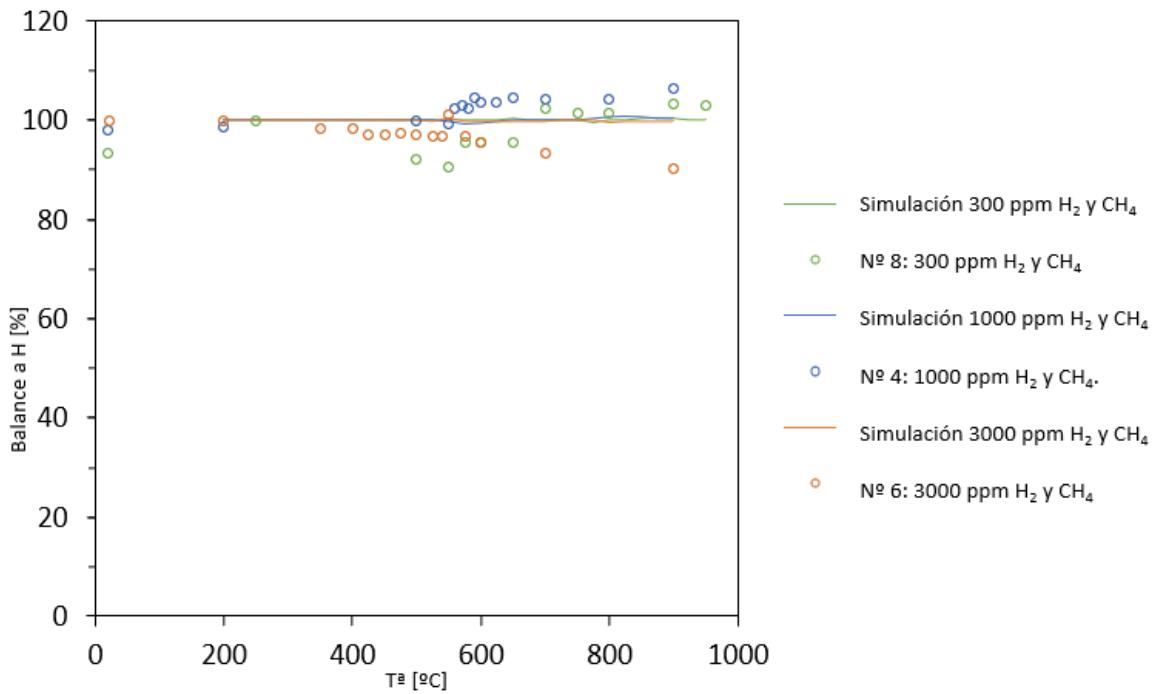


Figura 91: Balance al hidrógeno en % con la temperatura en ° C a 40 bar.

Se observa que tanto los resultados experimentales como los resultados de la simulación se cumplen resultados en los balances estando siempre en torno a la 100 %. De esta forma, se puede ver que los compuestos analizados son los mayoritarios.

D3. Balances atómicos al nitrógeno, hidrógeno y carbono para la simulación y resultados de la influencia de la lambda

En las figuras 92 a 97 se puede ver los balances atómicos de carbono, nitrógeno e hidrógeno en los experimentos de la influencia de la lambda tanto a 10 como a 40 bar.

En la figura 92 y 93 se puede ver el balance de carbono con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.

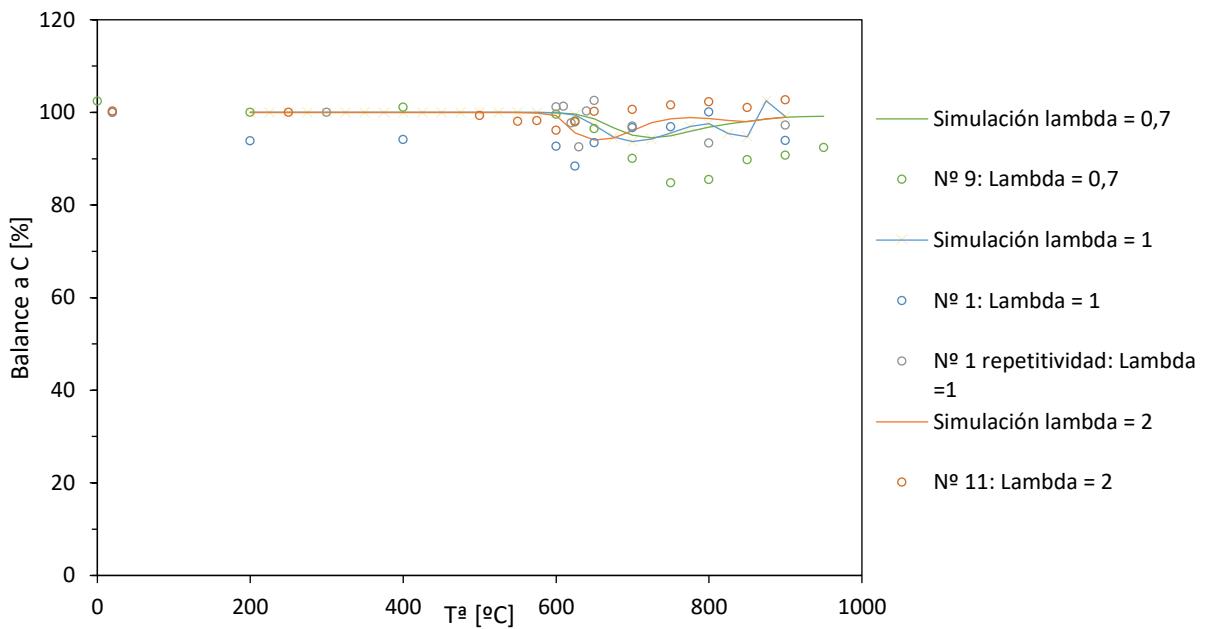


Figura 92: Balance al carbono en % con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar.

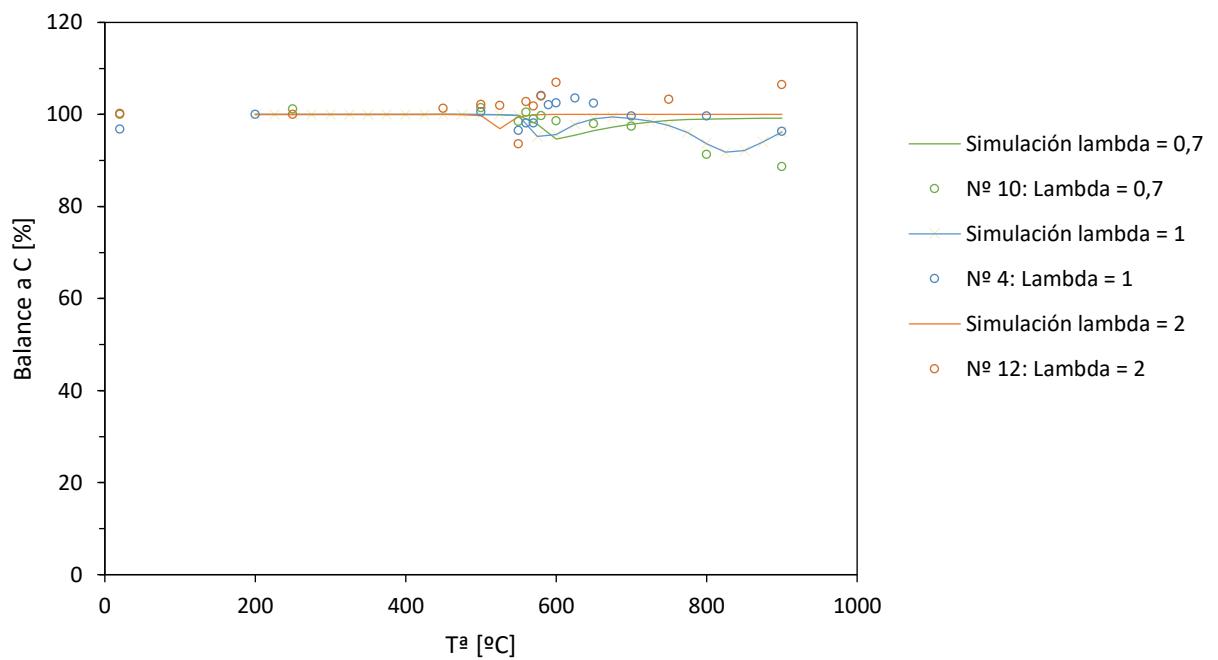


Figura 93: Balance al carbono en % con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

En la figura 94 y 95 se puede ver el balance de nitrógeno con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.

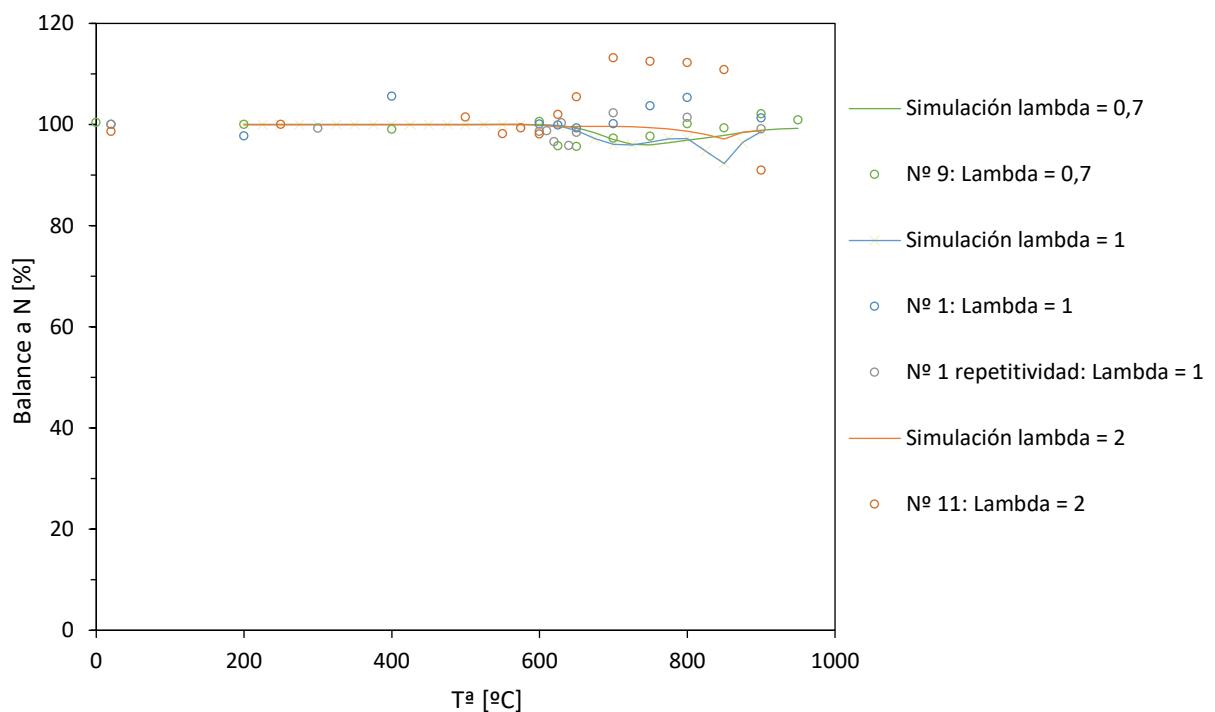


Figura 94: Balance al nitrógeno % con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 10 bar

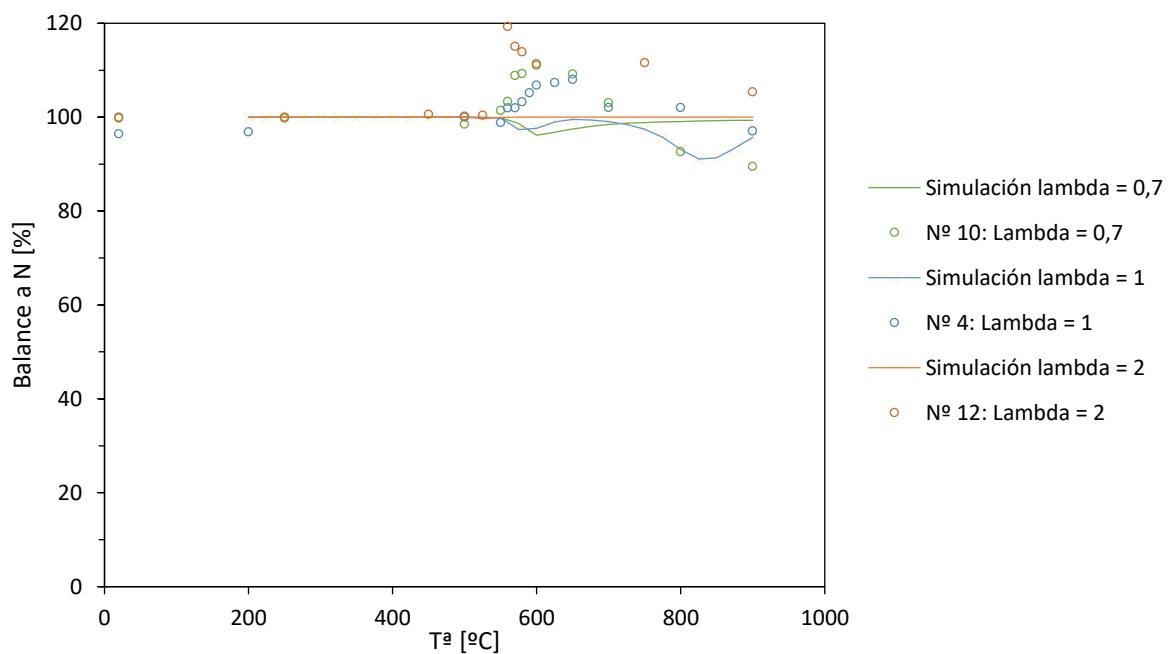


Figura 95: Balance al nitrógeno % con la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ a 40 bar.

En la figura 96 y 97 se puede ver el balance de hidrógeno con la temperatura, a 10 y 40 bar, respectivamente.

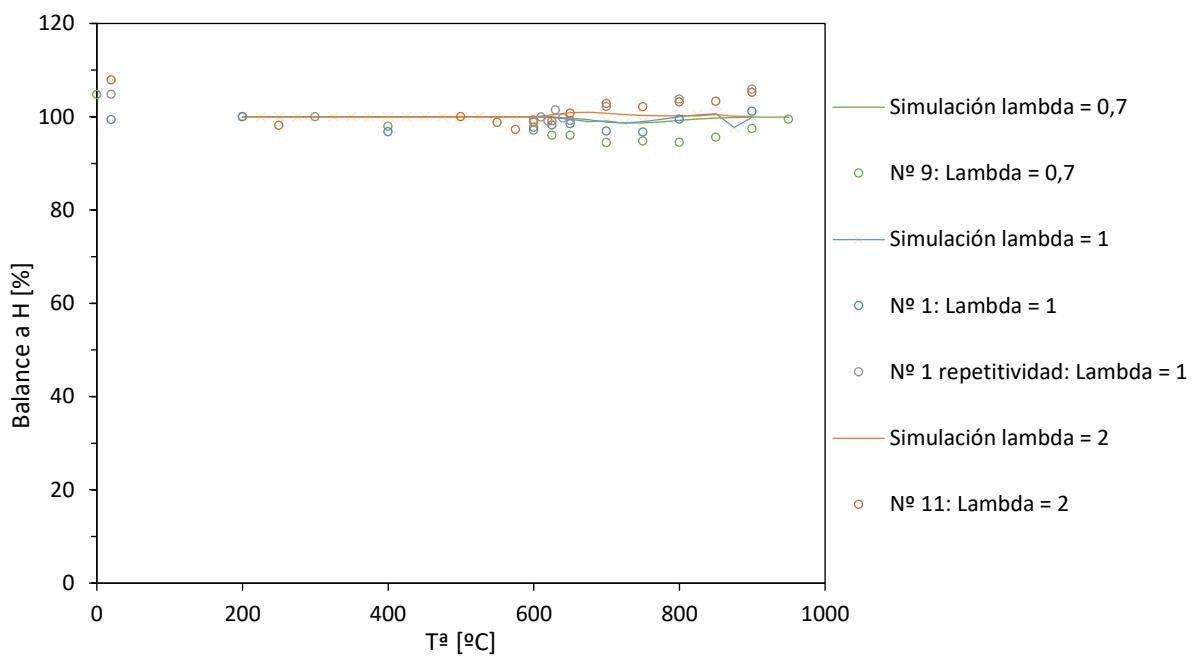


Figura 96: Balance al hidrógeno % con la temperatura en º C a 10 bar.

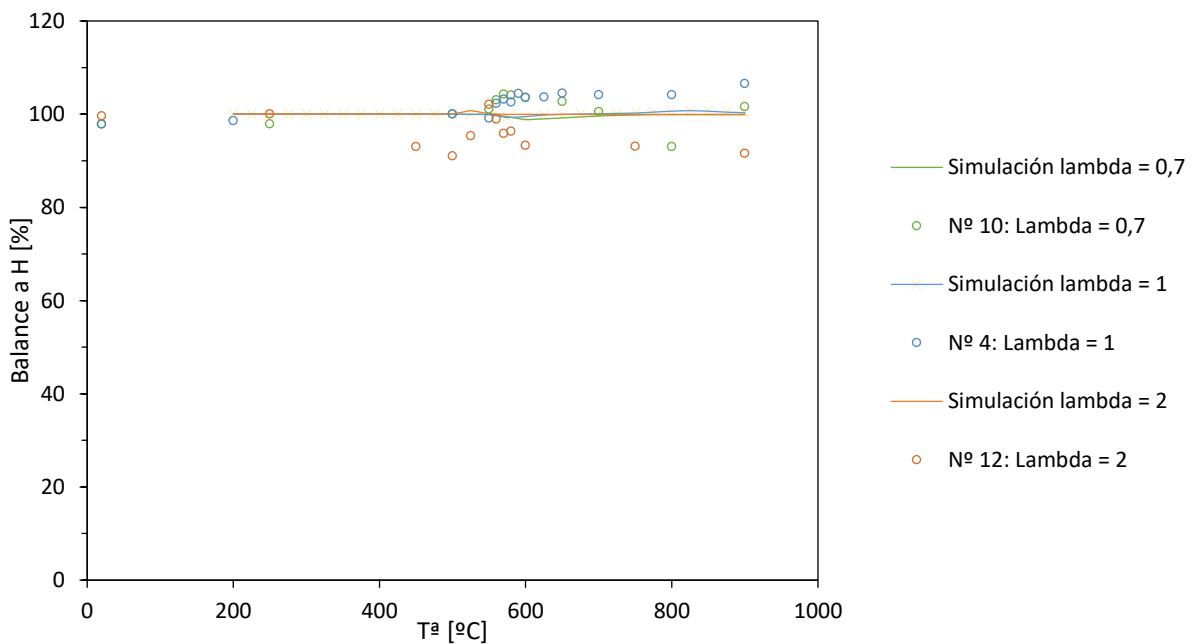


Figura 97: Balance al hidrógeno % con la temperatura en º C a 40 bar.

Se puede ver que tanto los resultados experimentales como los resultados de la simulación se cumplen resultados en los balances estando siempre en torno a la 100 %. De esta forma, se puede ver que los compuestos analizados son los mayoritarios.