



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Oxidación de mezclas NH₃/DME

Oxidation of NH₃/DME mixtures

Autora

Paloma Rebollo Marco

Director

Adrián Ruiz Gutiérrez

Ponente

María Ujué Alzueta Ania

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Curso 2023-2024

Agradecimientos

No quería entregar y defender este trabajo sin dar las gracias, de hecho, creo que es lo primero que pensé cuando me puse a redactar la memoria, en cómo daría las gracias a los que me han acompañado en este camino. Así que allá voy.

No voy a ser imparcial: esto es de mi familia.

A mis padres, esto es completamente vuestro, no habría llegado a ser quien soy ni a estar donde estoy de no ser por vuestros ánimos, cariño y apoyo incondicional. Jamás habéis dudado de lo que era capaz de hacer.

A mi hermano, por ser mi modelo a seguir, por creer siempre en mí y por impulsarme siempre a algo más.

A vosotros, infinitas gracias.

Por supuesto, agradecer a Uxue Alzueta (ponente) y Adrián Ruiz (tutor) por las facilidades y apoyo en la tarea, gracias, Adrián, por tu optimismo y tus ánimos.

RESUMEN

Actualmente se pretende descarbonizar la industria y se quiere disminuir el uso de combustibles fósiles de manera generalizada ya que las emisiones que producen son contaminantes tanto para el planeta como para la salud humana. Este trabajo pretende abordar la idea del uso de amoniaco como combustible alternativo, en este caso, mezclado con combustibles con mejores propiedades de ignición, el dimetiléter.

Se analizarán los comportamientos de los distintos compuestos químicos analizados en un amplio rango de temperaturas y presión atmosférica, llevadas a cabo en un reactor tubular de cuarzo. Estos datos se comparan con los simulados en el programa ANSYS CHEMKIN, para poder evaluar su validez y capacidad de predicción, así como poder hipotetizar posteriormente sobre los posibles caminos de reacción y las reacciones químicas fundamentales en estos sistemas de oxidación. Entre las emisiones que se estudian se encuentran gases como el NO, N₂O, CO, CO₂, entre otros.

Los resultados obtenidos proporcionan información crucial sobre la eficacia y la viabilidad de estos compuestos como combustibles limpios, contribuyendo así al desarrollo de soluciones energéticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

ABSTRACT

At the moment, the aim is to decarbonize the industry and replace traditional fuels with more sustainable ones, since the emissions they produce are prejudicial both for the planet and for human health.

This work addresses the idea of using ammonia as an alternative fuel, blended with fuels with improved ignition properties, in this case dimethyl ether.

Emissions from experiments on the oxidation of this mixture over a wide range of temperatures and at atmospheric pressure, carried out in a quartz tubular reactor, are analyzed. These data are compared with those simulated in the ANSYS CHEMKIN program to evaluate their validity and predictive capability as well as to achieve further hypotheses about possible reaction pathways and fundamental chemical reactions in these oxidation systems. Among the emissions studied are NO, N₂O, CO, CO₂, among others.

The results provide crucial information on the efficiency and viability of these compounds as clean fuels, thus contributing to developing more sustainable and environmentally friendly energy solutions.

Índice

Índice	4
1. Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción	6
1.2 Objetivos	9
1.2.1 Contribución a la Agenda 2030 y a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) 10	
2 Antecedentes	10
3 Metodología experimental	11
3.1 Descripción de la instalación	11
3.2 Procedimiento experimental	14
4 Balances	14
4.1 Experimento 3: DME=1000 ppm NH₃=1000 ppm con $\lambda=2$	15
4.1.1 Balance de materia al Carbono	15
4.1.2 Balance de materia al Nitrógeno.	17
4.2 Experimento 8. DME=100 ppm NH₃=1000 ppm con $\lambda=1$	17
4.2.1 Balance de materia al Carbono	18
4.2.2 Balance de materia al Nitrógeno	18
4.3 Conclusiones del balance de materia	18
5 Análisis	20
5.1 Análisis de la influencia de diferentes proporciones de DME/NH₃ en experimentos de pirólisis	20
5.2 Análisis de la influencia del oxígeno en experimentos con la misma relación DME/NH₃	24
5.3 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de DME superior a la de NH₃	31
5.4 Análisis de la influencia de lambda con una cantidad de NH₃ superior a la de DME	37
6 Simulación con ANSYS-CHEMKIN	43

6.1 Simulación de los experimentos con la misma relación NH₃/DME con $\lambda=0.5$	43
6.2 Simulación de los experimentos con la misma relación NH₃/DME con $\lambda=1$	44
6.3 Simulación de los experimentos con la misma relación NH₃/DME con $\lambda=2$	45
7 Conclusiones.....	45
8 Referencias.....	48
ANEXOS.....	52
ANEXO A: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	52
A.1. Sistema de alimentación	52
A.2 Sistema de reacción.....	54
A.3 Sistema de análisis	56
ANEXO B: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	57
B.1 Análisis de la influencia de diferentes proporciones de DME/NH ₃ en experimentos de pirólisis	57
B.2 Análisis de la influencia de oxígeno para la misma cantidad DME/NH ₃	61
B.3 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de DME superior a la de NH ₃ . 65	
B.4 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de NH ₃ superior a la de DME. 68	
ANEXO C: SIMULACIONES.....	73
C.1 Simulaciones: análisis misma relación NH ₃ /DME con $\lambda=0,5$	73
C.2 Simulaciones: análisis misma relación NH ₃ /DME con $\lambda=1$	74
C.3 Simulaciones: análisis misma relación NH ₃ /DME con $\lambda=2$	75

1. Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Uno de los objetivos que se fijó en el acuerdo de París por el cambio climático (en el año 2015) fue fortalecer la respuesta global a la amenaza del cambio climático al mantenerse el aumento de la temperatura media mundial por debajo de los 2 °C, y, continuar con los esfuerzos para limitar el aumento de la temperatura a 1,5 °C por encima de los niveles preindustriales [1], el llamado calentamiento global, es producido principalmente por los gases que son vertidos a la atmósfera y de los cuales se hablará en esta introducción.

Actualmente, es altamente importante reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) propias de la actividad humana con el propósito de mitigar el incremento del calentamiento global [2]. Estas actividades generan una serie de gases que afectan a la capa de ozono, siendo el más importante el CO₂ [3], que son expulsados a la atmósfera de forma creciente desde los inicios de la Revolución Industrial, con valores de 280 ppm de CO₂ al valor más alto de toda la historia en 2010 donde las emisiones de CO₂ procedentes de los combustibles fósiles se elevaron hasta 9.100 millones de toneladas de carbono [4]. Otros gases como los clorofluorocarbonos (los llamados CFCs) son unos de los compuestos responsables del deterioro de la capa de ozono. A su vez, estos gases también tienen características de efecto invernadero, aunque la aportación a los gases de efecto invernadero de estos compuestos es menos relevante que otros más perjudiciales, como el CO₂ o el metano (CH₄) [3], ya que se encuentran en mayor proporción y son más frecuentes como producto de la industria intensiva.

En Figura 1 se muestran los valores de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) [5] durante 29 años, los cuales, se pueden ver que han ido incrementando con el tiempo. A su vez, también se puede observar la aportación del CO₂ y de los gases fluorados como se comentaba con anterioridad.

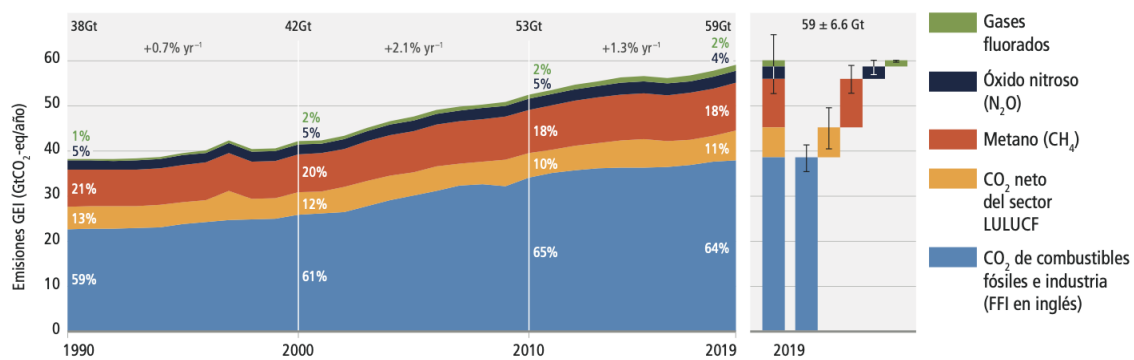


Figura 1. Emisiones de GEI antropogénicas netas a nivel global durante 1990-2019.

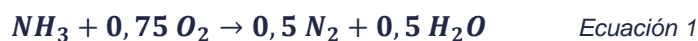
Como se ve en Figura 1, el uso de CO₂ procedente de los combustibles fósiles y la industria no ha parado de crecer en estos años, por lo que es preciso encontrar una alternativa más limpia. El amoníaco (NH₃), se puede considerar un combustible libre de carbono y no produce emisiones de CO₂ cuando es utilizado en motores de combustión interna [6].

El uso de amoníaco como combustible libre de carbono es una de las posibilidades para mitigar los efectos que los combustibles fósiles han tenido sobre el medio ambiente, este compuesto ha comenzado a recibir atención internacional como expone Valera-Medina et al. (2018) [7]. Adicionalmente, la agencia japonesa de ciencia y tecnología (JST) ha anunciado la intención del consorcio de formar “una cadena de valor del amoníaco” que promueva el liderazgo del país en la producción y uso del químico a nivel mundial [8]; Estados Unidos, por su parte, ha lanzado su programa REFUEL (energía renovable para combustibles a través de la utilización de líquidos densos en energía), cuyo objetivo principal es desarrollar tecnologías para convertir energía eléctrica de fuentes renovables en combustibles líquidos neutros en carbono y con alta densidad energética [7].

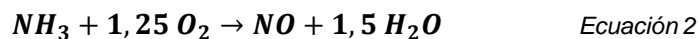
Reino Unido también ha demostrado un fuerte interés en el uso de amoníaco como forma de almacenar hidrógeno con sencillez y eficiencia, debido al amplio desarrollo en la tecnología del transporte, síntesis y almacenamiento del amoníaco, al igual que Australia, etc. [7]

Aunque el uso de amoníaco en lugar de combustibles fósiles tradicionales evita la emisión de gases de efecto invernadero (CO₂), existen dos problemas principales con respecto al uso de amoníaco, i) las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) ii) la resistencia relativamente alta a la ignición y baja intensidad de combustión [9]. Con el propósito de paliar el primer problema presentado, estrategias como la combustión por etapas han sido demostradas con éxito para alcanzar bajas emisiones de NO_x en turbinas de gas. Respecto a la baja intensidad de combustión, mezclar NH₃ con otros combustibles como aditivos, pueden mejorar las propiedades de combustión; co-encendiéndolo con promotores de combustión como el metanol [10], hidrógeno, monóxido de carbono, metano [11], gas de síntesis [12], diésel [13], metano[14] o dimetiléter (como en este estudio) [6], entre otros.

A pesar de que el amoníaco puede quemarse directamente para producir agua (H₂O) y nitrógeno (N₂) [15] según Ecuación 1 :



Se puede formar NO [15] según Ecuación 2:



Lo deseado de la combustión del amoníaco sería obtener los productos de la Ecuación 1, ya que uno de los objetivos de este proyecto es evitar la generación de los óxidos de nitrógeno (se comprobará posteriormente).

La combustión conjunta de amoníaco con DME es un método prometedor para conseguir una combustión limpia. Sin embargo, no se conocen bien las características fundamentales de explosión de las mezclas de NH₃ y DME [16]. El objetivo de este trabajo, o por lo menos uno de ellos, es comprobar si en efecto, esta mezcla es una vía hacia la descarbonización industrial y la posibilidad de alcanzar la neutralidad en emisiones de CO₂.

1.2 Objetivos

El objetivo de este trabajo de fin de grado es investigar acerca de la posibilidad del uso del amoníaco como combustible libre de carbono. Para ello, se llevan a cabo experimentos en un reactor tubular de cuarzo como el expuesto en [17]. Se trabaja siempre a presión atmosférica y en un amplio rango de temperaturas (600 °C-1150 °C).

En concreto, se aborda el estudio de la mezcla NH₃-DME, utilizándose el DME como un promotor en la combustión de NH₃, ya que, como se ha comentado anteriormente, el NH₃ muestra dificultades de ignición.

Los experimentos servirán para estudiar la oxidación de la mezcla amoníaco-dimetiléter (NH₃ - DME), introduciendo en el reactor DME, NH₃, O₂ y Ar (Argón como gas inerte). Se trabaja con un caudal volumétrico estándar de 1 L/min y se adicionan los caudales de cada uno de los compuestos, contabilizándolos, el resto es un gas inerte, en este caso, como se ha comentado anteriormente, el Argón.

Se contabilizará los productos de reacción, así como la conversión de los reactantes y los posibles contaminantes que se generen.

Los parámetros que variarán a lo largo de la experimentación son:

- La temperatura: cada experimento se realizará en el intervalo de temperaturas de 600 °C a 1150 °C.
- Influencia de la presencia de DME en conjunto al NH₃ en ausencia de O₂ (pirólisis).
- Influencia de la concentración de O₂ sobre la conversión de diferentes ratios NH₃/DME.
- Influencia de la ratio de exceso de oxígeno (λ) sobre la conversión de NH₃/DME en diferentes ratios.

Una vez finalizados los experimentos, con los resultados obtenidos se pretenden encontrar unas condiciones de reacción que favorezcan la mayor conversión de la mezcla de combustibles con la menor formación de gases contaminantes (principalmente NO, ya que, aunque se genera también N₂O, el cual es un gas de efecto invernadero, la concentración de éste es mínima).

Evitar la generación de óxidos de nitrógeno es uno de los objetivos de este trabajo debido a que son gases de carácter ácido que contribuyen a la lluvia ácida, a la generación de smog fotoquímico en los núcleos urbanos y a la reducción del ozono en la estratosfera, también son perjudiciales para la salud ya que pueden provocar efectos dañinos en el sistema respiratorio [18].

1.2.1 Contribución a la Agenda 2030 y a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)

La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible [19] es un plan de acción a favor de las personas, el planeta y la prosperidad, así lo define el Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030. La agenda plantea 17 objetivos con 169 metas que afectan al aspecto económico, social y ambiental; los Estados que están en este plan se comprometieron a movilizar los medios necesarios para su implementación.

Los ODS [20] involucrados en este trabajo de fin de grado serían los siguientes:

- ODS 7: Energía asequible y no contaminante
- ODS 9: Industria innovación e infraestructura
- ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles
- ODS 12: Producción y consumo responsable
- ODS 13: Acción por el clima

2 Antecedentes

A continuación, se explicarán algunos de los avances más importantes referidos al amoníaco a lo largo de la historia [21]:

- **Año 1916:** invención del proceso Haber-Bosch. Fritz Haber desarrolló una síntesis catalítica de amoníaco a partir de la reacción de nitrógeno e hidrogeno gaseosos [22]; el nitrógeno es el componente principal de la atmósfera, el hidrogeno, por su parte, se obtiene principalmente de combustibles fósiles. Con temperaturas en torno a los 500°C y presiones de 120-200 bares más la participación de un catalizador de osmio, se pudo desarrollar esta reacción. La comercialización fue llevada a cabo por

Carl Bosch, quien desarrolló un equipo capaz de trabajar en esas condiciones a escala industrial.

- **Década de 1940:** un autobús público es impulsado con amoniaco en Bélgica. [21]
- **Década de 1960:** la aeronave experimental hipersónica (X-15) con un motor de cohetes propulsado usó una mezcla de amoniaco – oxígeno líquido. También en esta década, el ejército de los Estados Unidos investiga la turbina de gas de amoniaco, pero este estudio es abandonado por la baja eficiencia de combustión del compuesto [21].
- **Década de 1970:** investigación de contaminantes con N-C-O-H en su estructura y se averigua el mecanismo del NO térmico [21].
- **Años 2000:** se comienza a considerar el amoniaco como portador de energía de hidrógeno y se establece la “NH₃ Fuel Association” en Estados Unidos [21].
- **Año 2015:** En Japón, se logra por primera vez generar 41,8 kW de energía utilizando una microturbina de gas NH₃ [23], el combustible fue inyectado verticalmente a lo largo del eje central del reactor con un flujo de aire, se usó un recuperador de calor para incrementar la temperatura de entrada por encima de los 700 K, mejorándose las eficiencias térmicas y de combustión. Sin embargo, las emisiones de NO con una conversión del 16% de O₂, eran del orden de 1000 ppm, la solución fue utilizar un catalizador selectivo (SCR) para reducir el NO.

3 Metodología experimental

3.1 Descripción de la instalación

Los experimentos se llevan a cabo en el laboratorio de combustión del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), ubicado en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA).

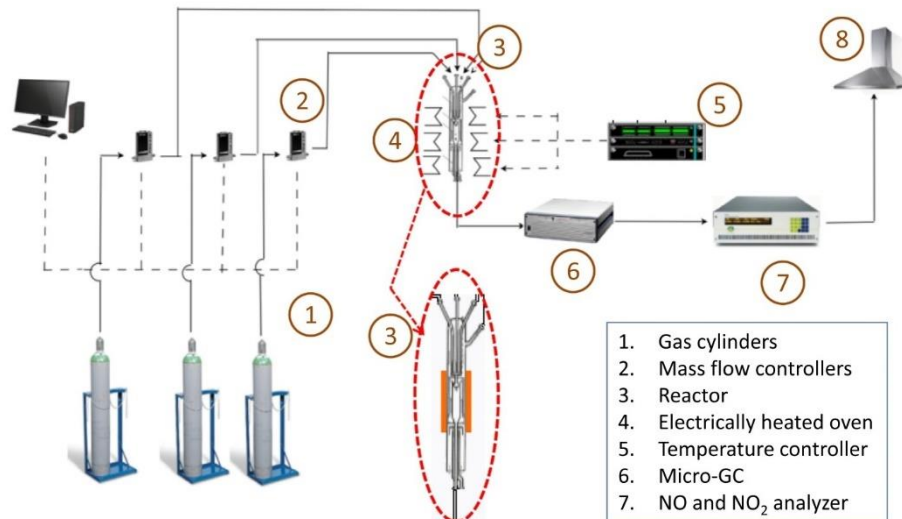


Figura 2. Esquema de la instalación [17].

La instalación consta de:

- **Sección de alimentación de gases:** La alimentación de los reactivos está almacenada en botellas de gas presurizadas. Estas, se abren y se ajustan a la presión necesaria para que nos aporten el caudal que más tarde se va a controlar. Se controla tanto la presión de alta como la de baja; la presión que se modifica es la que va por las líneas, correspondiendo está a la de baja. Los reactivos se transportan mediante una línea de tuberías, tanto de acero como flexibles, que llegan a un controlador de flujo másico, lo que nos permite que el caudal que circule por ellas sea constante. Estos controladores, mediante un software de control ajustan el porcentaje de apertura de las válvulas, las cuales, regulan el caudal volumétrico ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La salida de estos controladores se comunica con el reactor mediante tubería flexible nuevamente. Llegando está a una de las cuatro entradas con las que cuenta el reactor de cuarzo.
- **Sección de reacción:** se compone del reactor, el horno y los controladores de temperatura.
 - El **reactor** utilizado es un reactor tubular de cuarzo con cuatro corrientes separadas; consta de diez partes que muestran la Figura 3.

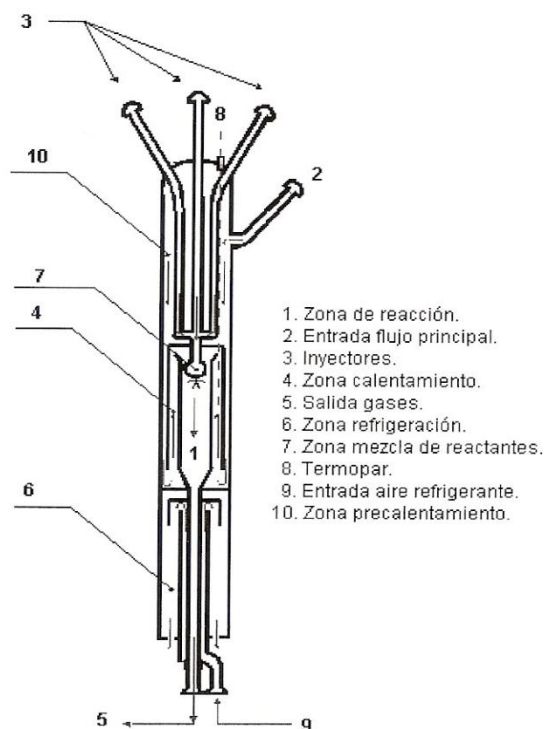


Figura 3. Partes del reactor tubular de cuarzo utilizado en los experimentos

- El **horno** se compone de tres zonas calefactadas, las cuales son controladas individualmente mediante un controlador de temperatura, teniéndose tres interruptores para cada zona del horno (alta, media y baja). Desde estos interruptores, fijamos una temperatura de consigna para cada una de las zonas, trabajándose en intervalos de temperatura de 600 – 1150 °C.
- **Sección de análisis:** se dispone de un micro cromatógrafo de gases (micro GC) y un analizador de NO en continuo. El analizador de NO es modelo AO2020 de la marca ABB, se calibra y se dispone del cero para proceder con las medidas; por otra parte, el micro GC se encuentra calibrado, aunque se deben realizar unos pinchazos de argón para eliminar posibles trazas de análisis anteriores. El micro GC es modelo Agilent 490, del cual se contabilizan los gases analizados a través del programa de ordenador SOPRANE II. A través de este programa se recogerán las concentraciones de los reactivos y productos que son de interés, tales como el DME, NH₃, N₂, O₂, H₂, H₂O, HCN, CO, CO₂, y de los hidrocarburos: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂.

3.2 Procedimiento experimental

Durante los experimentos, se estudia la oxidación de mezclas NH_3/DME variando parámetros tales como la temperatura, la concentración, el exceso/defecto de oxígeno, etc. para estudiar las emisiones resultantes. Todos los experimentos están realizados a presión atmosférica.

Tabla 1. Tipo de experimentos realizados según cantidad de reactivos y proporción de oxígeno.

Experimento	NH_3 (ppm)	DME (ppm)	NH_3/DME	λ	Tipo de experimento	Tiempo de residencia (s)
1	1000	1000	1	0	Pirólisis	190/T(K)
2	1000	2000	0.5	0	Pirólisis	190/T(K)
3	1000	1000	1	2	Exceso	191/T(K)
4	1000	1000	1	1	Estequiométrico	190/T(K)
4 R	1000	1000	1	1	Estequiométrico	190/T(K)
5	1000	1000	1	0.87	Defecto	191/T(K)
6	1000	1000	1	0.5	Defecto	191/T(K)
7	1000	100	10	3	Exceso	190/T(K)
8	1000	100	10	1	Estequiométrico	190/T(K)
9	1000	100	10	0.5	Defecto	190/T(K)
10	1000	2000	0.5	2	Exceso	190/T(K)
11	1000	2000	0.5	1	Estequiométrico	190/T(K)
12	1000	2000	0.5	0.5	Defecto	190/T(K)

4 Balances

En este apartado se realizan algunos balances de materia para el carbono y el nitrógeno. El objetivo es comprobar la precisión de las concentraciones obtenidas y las de las especies que se han producido, en este caso, que contengan carbono y nitrógeno.

Para ello se han elegido dos experimentos, en concreto los experimentos 3 y 8 de la Tabla 1.

Para ambos experimentos se comprueban varias temperaturas, lo que entra debería de ser igual a lo que sale; este dato nos lo dará el porcentaje de error. Para el caso de temperatura ambiente, (la primera de todas), solo tenemos átomos que entran (por que aún no ha reaccionado nada).

4.1 Experimento 3: DME=1000 ppm NH3=1000 ppm con $\lambda=2$

4.1.1 Balance de materia al Carbono

Para comprobar si el balance cierra, realizamos balance atómico al Carbono, comprobando lo que entra y lo que sale del sistema. Para esto tenemos en cuenta todos los compuestos que contienen este átomo.

T= 20 °C

- $2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_{\text{inlet}} = 2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CO})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CH}_4)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}}$
- $2 \cdot (938.2)_{\text{inlet}} = 2 \cdot (938.2) + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 1876.4
- Error = 0 %

Para el cálculo del error, simplemente hay que sumar todos los átomos de carbono que hay en el sistema y compararlos con la entrada de átomos de carbono (en este caso solo entra DME). La diferencia entre estos dos números será el error. Se escribe en porcentaje ya que es más intuitivo.

En este caso sería:

- Entrada al sistema: $938.2 \cdot 2 = 1876.4$ átomos
- Salida del sistema: $938.2 \cdot 2 = 1876.4$ átomos
- Número de átomos de carbono total que hay en el sistema: 1876.4
- El error se calcula de la siguiente forma:

Ecuación 3. Definición de error

$$\text{Error} = \frac{\text{átomos C sistema} - \text{átomos C Tamb}}{\text{átomos C Tamb}} \cdot 100$$

- Como en este caso a la entrada y a la salida el número de átomos coinciden, el error es del 0% pero si no fuera así, la diferencia entre ambos sería un porcentaje comparado con el 100% que supondría la entrada de átomos al sistema.

T=775 °C

- $2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CO})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CH}_4)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}}$
- $2 \cdot (0) = 1 \cdot (887.7)_{\text{inlet}} + 1 \cdot (942.47)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (12.83)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (32.70)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (1)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (17.83)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 1940.1
- Error= 3.39 %

T= 850 °C

- $2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CO})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CH}_4)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}}$
- $2 \cdot (0)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (1984.33)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (44.77)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (2.47)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 2031.6
- Error= 8.27 %

T= 1000 °C

- $2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CO})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{CH}_4)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}}$
- $2 \cdot (0)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (2058.47)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (1.67)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 2060.1
- Error = 9.79 %

4.1.2 Balance de materia al Nitrógeno.

T= 20 °C

- $1 \cdot (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{NH}_3)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{NO})_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}$
- $1 \cdot (937.5)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (937.5)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 1001.51
- Error = 0%

T=775 °C

- $1 \cdot (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{NO})_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}$
- $1 \cdot (542.9)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (17)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (17.8)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (178.5)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos= 934.73
- Error = 6.67%

T= 850 °C

- $1 \cdot (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{NO})_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}$
- $1 \cdot (224.4)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (25.7)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (2.5)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (389.3)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 1031.20
- Error = 2.96 %

T= 1000 °C

- $1 \cdot (\text{NH}_3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (\text{NO})_{\text{outlet}} + 1 \cdot (\text{HCN})_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (\text{N}_2\text{O})_{\text{outlet}}$
- $1 \cdot (137.3)_{\text{inlet}} = 1 \cdot (42.3)_{\text{outlet}} + 1 \cdot (0)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (458)_{\text{outlet}} + 2 \cdot (0)_{\text{outlet}}$
- Balance neto de átomos = 1095.73
- Error = 9.41%

4.2 Experimento 8. DME=100 ppm NH3=1000 ppm con $\lambda=1$

En este caso se muestran los datos de los balances al carbono y al nitrógeno del experimento 8 en la Tabla 2 y Tabla 3.

4.2.1 Balance de materia al Carbono

Tabla 2. Balance de materia al Carbono en el experimento 8.

Temperatura (°C)	Balance neto de átomos	Error real (%)
20	198.7	0
775	157.4	20.76
850	199.0	0.18
1000	180.6	9.09

4.2.2 Balance de materia al Nitrógeno

Tabla 3. Balance de materia al Nitrógeno en el experimento 8.

Temperatura (°C)	Balance neto de átomos	Error real (%)
20	1055.38	0
775	1102.24	4.44
850	1035.70	1.86
1000	1043.27	1.15

4.3 Conclusiones del balance de materia

Las conclusiones que se sacan del balance de materia son:

- En general para el experimento 2 los errores se encuentran por debajo del 12% (Figura 4) y se consideran aceptables con buen grado de confianza hasta el 10 % por lo que están bien medidos todos los compuestos que entran y salen.

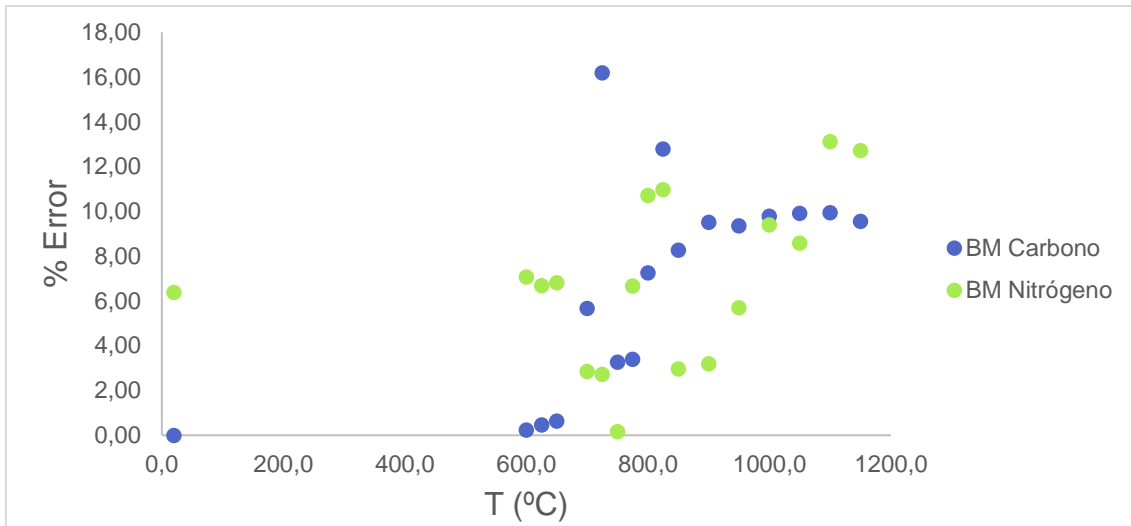


Figura 4. Porcentaje de error frente a temperaturas para el experimento 3.

- Para el experimento 8 (Figura 5), con el balance al carbono se tiene más error ya que se tienen cuatro mediciones que sí se disparan entorno al 20-25 %, no obstante, el resto se encuentran por debajo del 10 %.

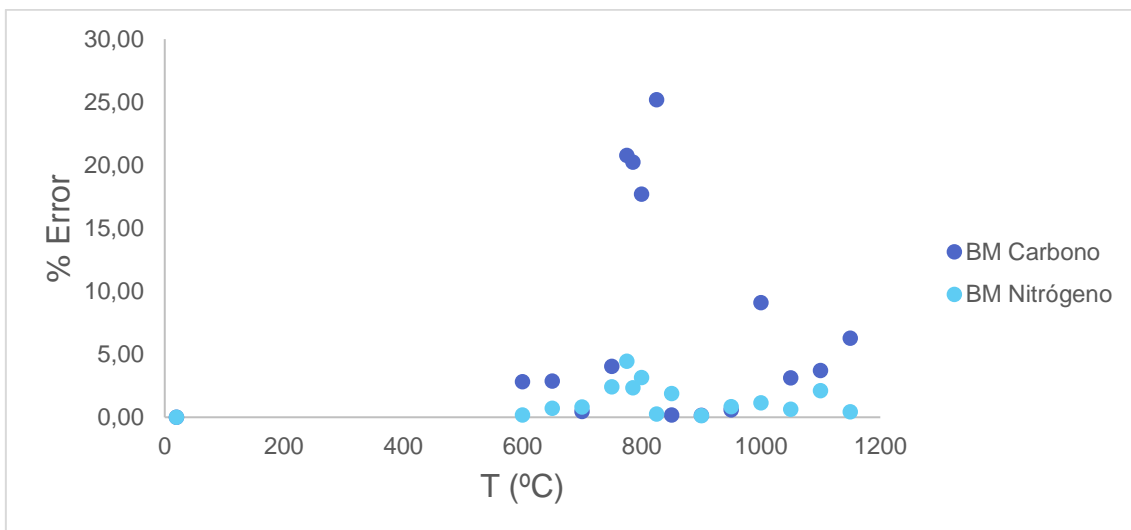


Figura 5. Porcentaje de error frente a temperatura para el experimento 8.

- Cuando un error sale más alto de la cuenta se debe a que no se están contabilizando correctamente todos los compuestos que pueden contener C o N, formándose compuestos que no se consiguen distinguir con los equipos de medición disponibles.

5 Análisis

En este apartado se explicarán los resultados del estudio de la oxidación de mezclas amoniaco-dimetiléter.

5.1 Análisis de la influencia de diferentes proporciones de DME/NH₃ en experimentos de pirólisis

En estos experimentos, se cuenta con diferentes cantidades de reactivos (DME/NH₃) pero en unas condiciones de defecto de oxígeno, en este caso, pirólisis ($\lambda=0$).

Tabla 4. Experimentos de pirólisis ($\lambda=0$).

Experimento	DME (ppm)	NH ₃ (ppm)
1	1000	1000
2	2000	1000

Se realizaron dos experimentos (a presión atmosférica), uno de ellos con la misma cantidad de DME/ NH₃ (DME/ NH₃=1) y el segundo con el doble de DME (DME/ NH₃=2) como se observa en Tabla 4.

Observando la evolución del DME, en Figura 6, se comprueba que la tendencia de las gráficas es similar, aunque en el experimento donde tenemos dos veces más DME que NH₃ (DME/ NH₃=2), comienza con más cantidad de este reactivo por eso se percibe una curva más pronunciada, a pesar de que ambas gráficas comiencen a disminuir en una temperatura similar entorno a los 825°C. En ambas gráficas se consume por completo el DME a una temperatura de 900°C.

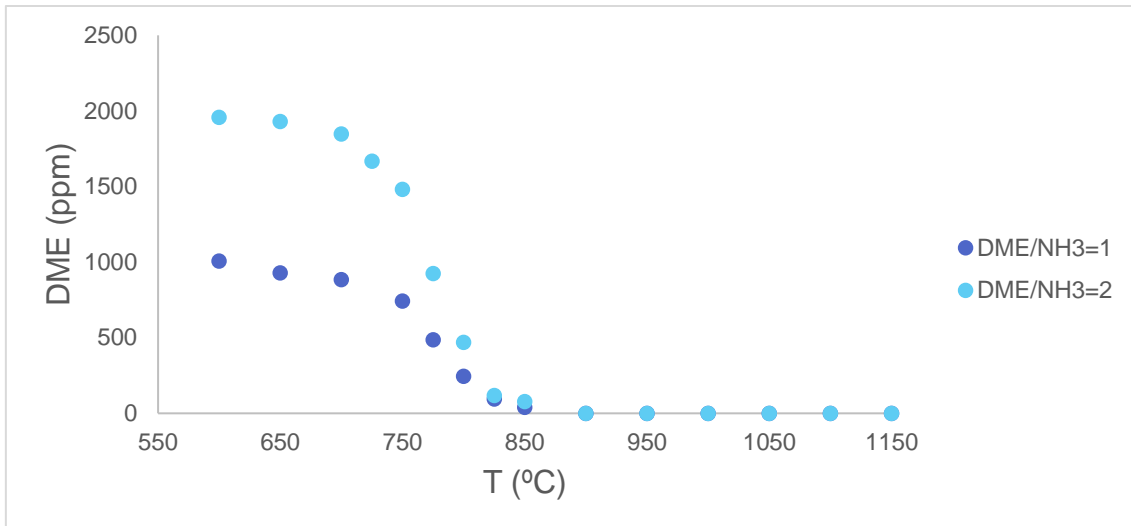


Figura 6. Evolución de DME en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

Como se ve en la Figura 7 apenas influye la diferencia de cantidad entre un experimento y otro, la tendencia que siguen los tres experimentos es muy similar, habiendo incluso algunos puntos que se superponen; el amoniaco apenas disminuye desde el inicio del experimento (a 600°C), con una diferencia poco notoria desde el inicio del experimento hasta el final de unos 60 ppm en el caso de DME/ NH₃=1.

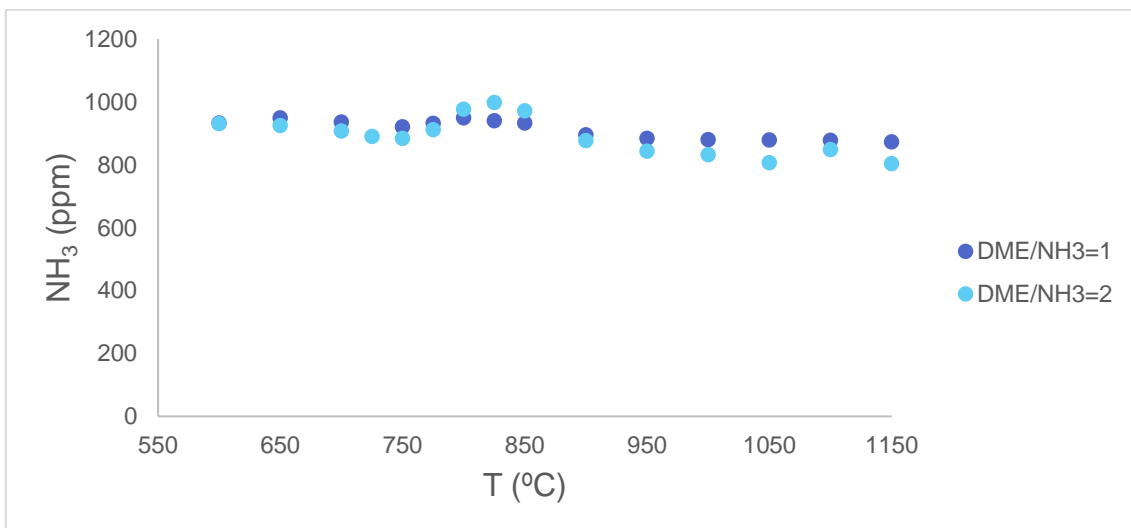


Figura 7. Evolución de NH₃ en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

En cuanto al oxígeno, como es lógico, no hay porque se tiene un experimento de pirólisis. El O_2 que se puede encontrar en los resultados es fruto de los átomos de O que tiene el DME.

Para el nitrógeno, apenas está reaccionando amoniaco por lo que apenas se forma N_2 , lo que se obtiene básicamente es lo que coge del ambiente el micro GC. Se comienza el experimento con 150 ppm, aproximadamente, y se termina con 110 ppm, siendo poco o nada relevante la desaparición de este compuesto.

En cuanto al hidrógeno, se puede ver como las gráficas crecen conforme aumenta la temperatura (Figura 8), hasta que a una temperatura de 1000 °C la cantidad de este gas se mantiene constante. El hidrógeno se empieza a apreciar a una temperatura de 800 °C, temperatura a la que comienza a reaccionar el DME, fuente de átomos de hidrógeno ya que este compuesto cuenta con 6 átomos de H.

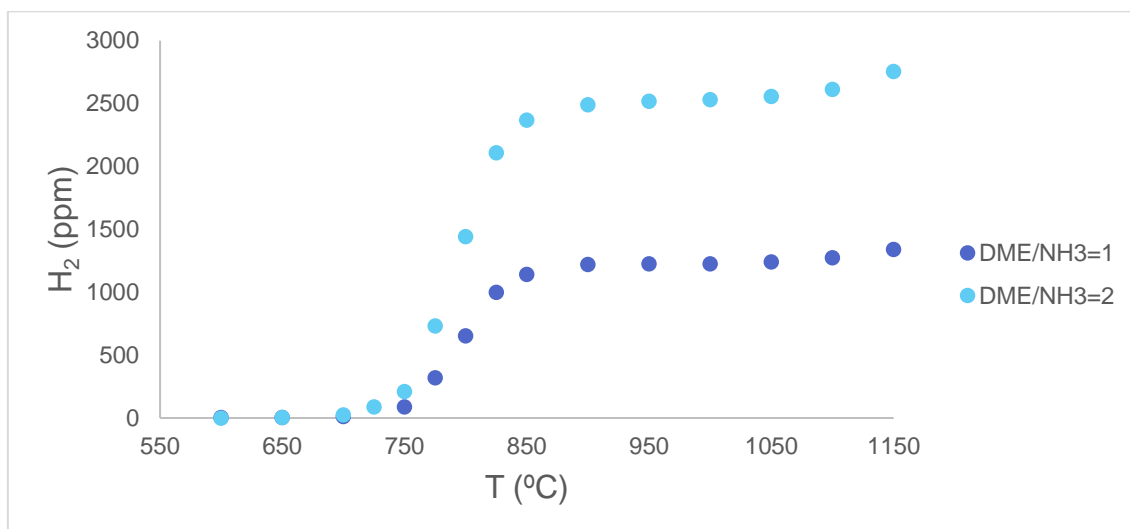


Figura 8. Evolución de H_2 en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla en condiciones pirolíticas.

También, se comparan los gases contaminantes que se producen, en este caso CO , CO_2 y NO .

El CO puede verse en Figura 9, ambas curvas son similares y aumenta de concentración en 800 °C, teniéndose una concentración mayor el caso en el que tenemos el doble de DME.

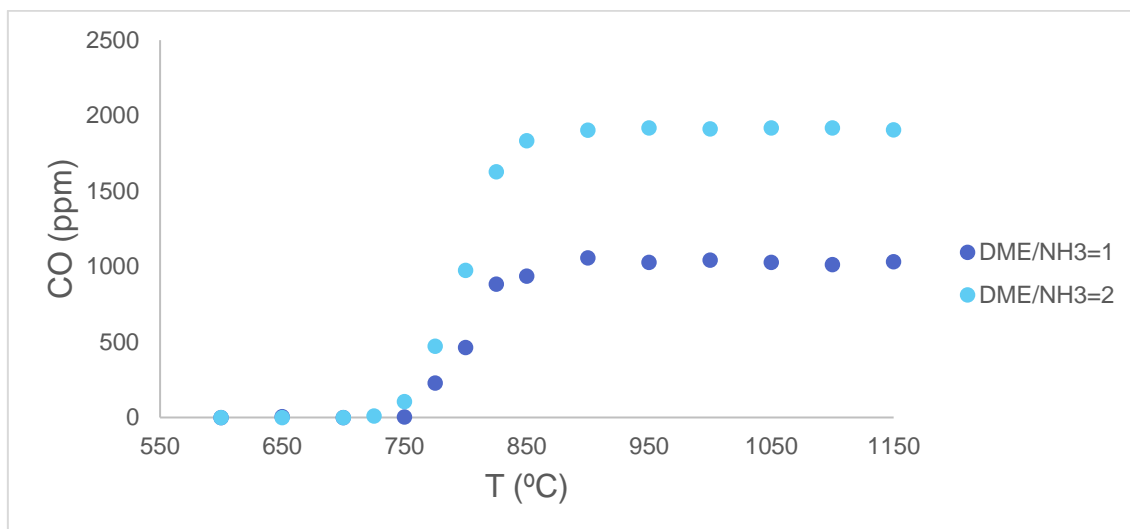


Figura 9. Evolución de CO en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla en condiciones pirolíticas.

Al tratarse de una oxidación, CO₂ siempre se producirá, aunque al principio de la reacción se comienza teniendo CO, y, más tarde, se comienza a producirse el CO₂. Posteriormente las emisiones de este gas se reducen drásticamente al estar en condiciones pirolíticas. Se aprecia que el CO₂ se hace más notorio conforme el O₂ va disminuyendo en concentración.

Es prácticamente imperceptible la concentración de CO₂; para esto, es en la Figura 10, donde notamos la cantidad de CO₂ que se produce realmente, reafirmando que es una cantidad mínima la cual podemos aislar.

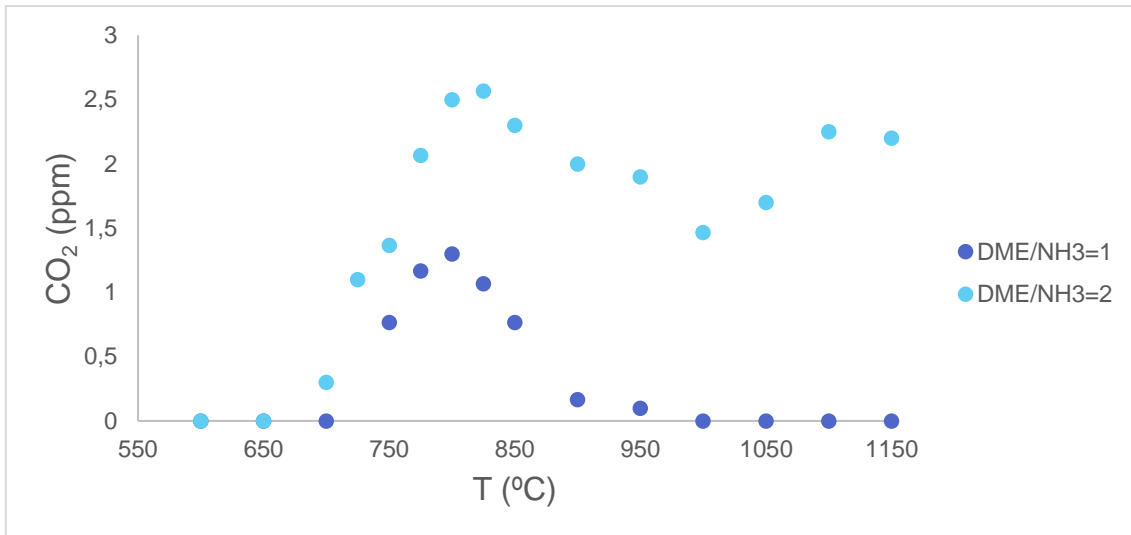


Figura 10. Evolución de CO₂ en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla en condiciones pirolíticas.

Afortunadamente, ante la ausencia total de oxígeno, el principal gas contaminante, NO apenas se genera, se ve en Figura 11.

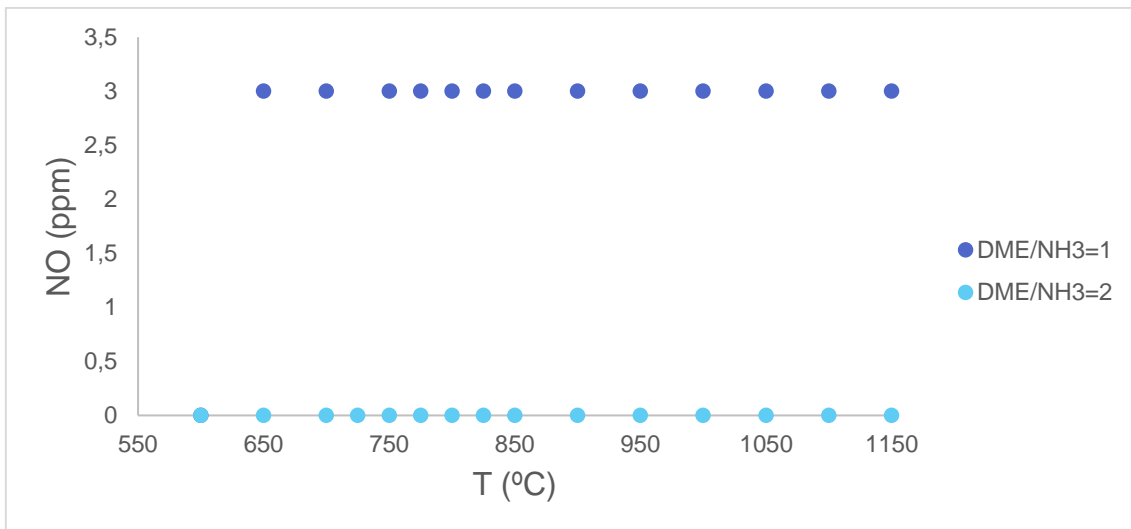


Figura 11. Evolución de NO en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla en condiciones pirolíticas.

5.2 Análisis de la influencia del oxígeno en experimentos con la misma relación DME/NH₃

En este caso se analizará la proporción de oxígeno introducida al reactor en experimentos donde la cantidad de DME y de NH₃ es la misma (1000 ppm), pero

la proporción entre el oxígeno estequiométrico y el real es diferente en cada uno de ellos.

Tabla 5. Experimentos con distinto λ y misma cantidad de DME y NH_3

Experimento	λ	DME (ppm)	NH_3 (ppm)
1	2	1000	1000
2	1	1000	1000
3	0.87	1000	1000
4	0.5	1000	1000

En primer lugar, en la Figura 12, se ve la gráfica de la concentración de DME frente a la temperatura. Lo más notable de esta gráfica, es que el DME se convierte totalmente a una temperatura relativamente baja, independientemente de la proporción de oxígeno total que haya. Las curvas siguen la misma tendencia, los experimentos de $\lambda=1$, $\lambda=0.87$ y $\lambda=0.5$, son muy parecidos, habiendo puntos que se llegan incluso a solapar, aunque en $\lambda=1$ desaparece antes el DME. La diferencia se encuentra en $\lambda=2$, viéndose la gráfica más desplazada hacia abajo, y, por tanto, una conversión del DME a una temperatura más baja.

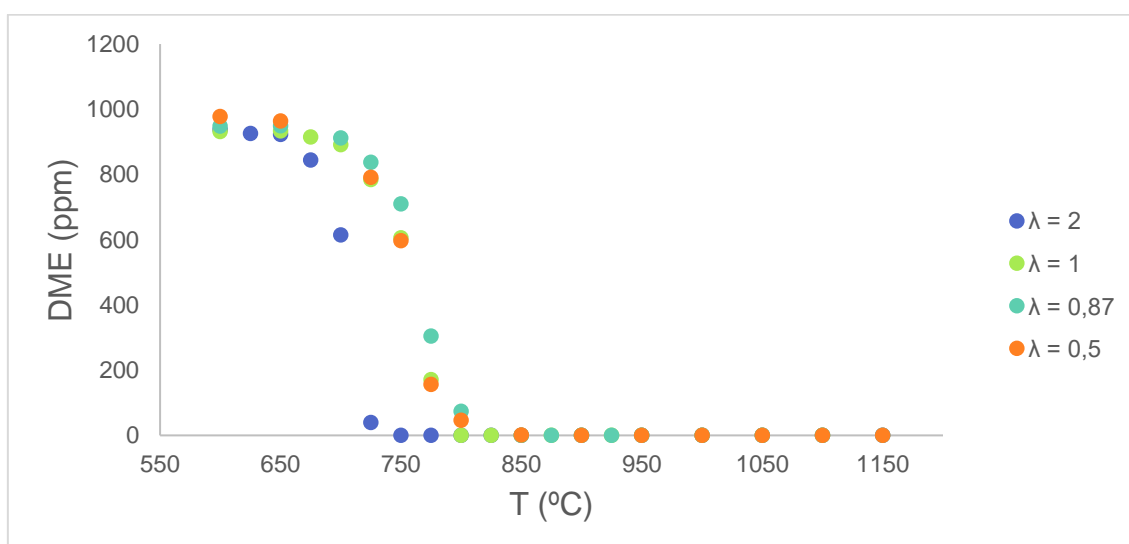


Figura 12. Evolución de DME en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH_3/DME .

Si se comparan, estos experimentos, respecto a uno en condiciones de pirólisis ($\lambda=0$) y, además misma relación de NH_3 y DME, las diferencias se denotan en la Figura 13.

Se puede concluir que, por lo que respecta al DME la proporción de oxígeno no es relevante para su total conversión, salvo cuando se encuentra un exceso de O_2 en el sistema.

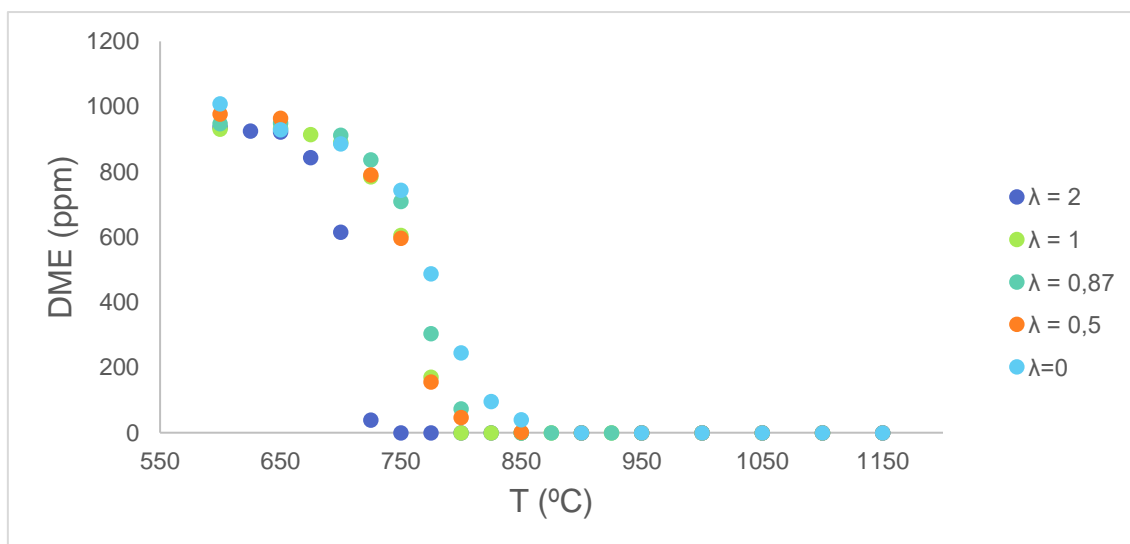


Figura 13. Evolución de DME en función de la temperatura con diferentes λ , incluyendo la condición pirolítica, en la que $\lambda=0$.

Se consigue una conversión total de amoniaco únicamente en el caso de $\lambda=1$ y $\lambda=2$; en el resto de experimentos se mantiene, pero no llega a desaparecer. Se observa en Figura 14, alrededor de 850 °C se nota una disminución importante del reactivo, temperatura a la que el DME ha reaccionado por completo.

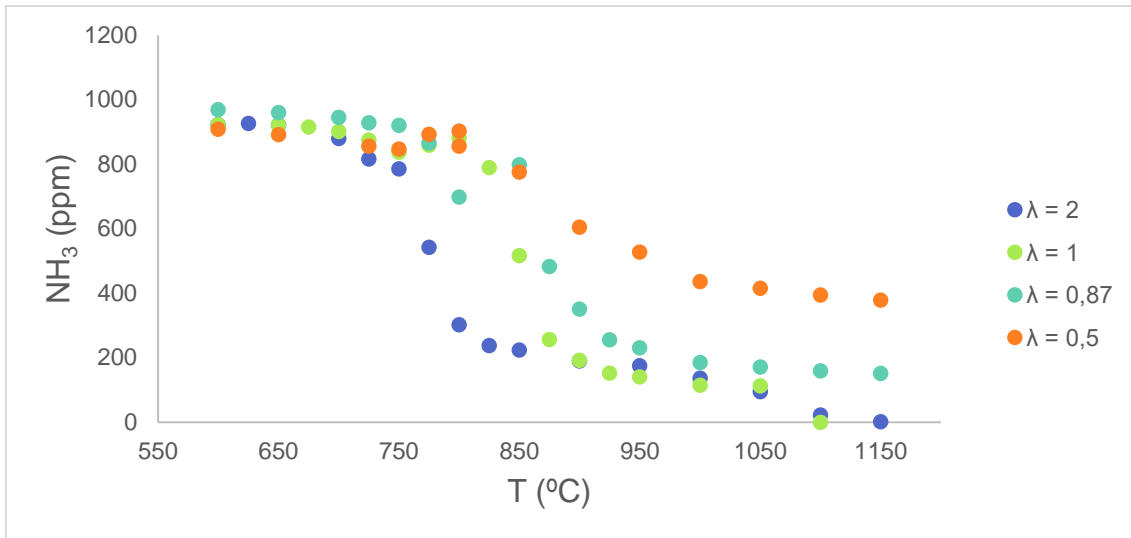


Figura 14. Evolución de NH_3 en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH_3/DME .

En la comparación que se puede hacer del oxígeno (Figura 15), se denota que la curva más destacable es la de $\lambda=2$; la concentración de oxígeno que hay al inicio de las pruebas es mucho mayor que para el resto de λ ; y, a pesar de que la concentración disminuye entorno a la misma temperatura para todos, se estabiliza en una concentración mucho mayor que el resto, debido a la presencia del doble de concentración necesaria para que se lleve a cabo la combustión completa de DME/NH_3 .

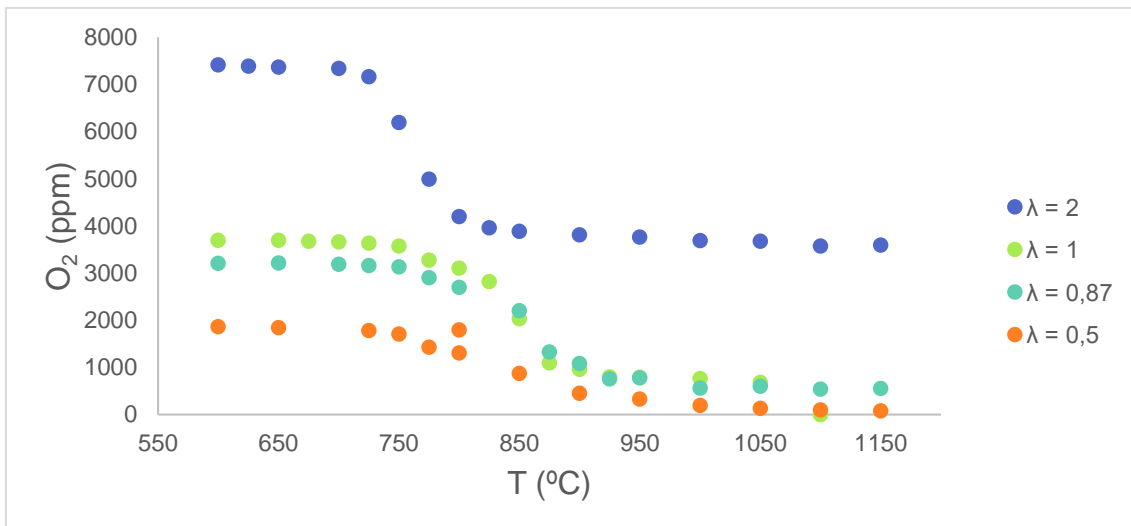


Figura 15. Evolución de O_2 en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH_3/DME .

El nitrógeno es uno de los principales productos de la combustión del amoniaco, por lo tanto, la tendencia no es otra que el incremento de la concentración conforme va aumentando la temperatura. En Figura 16 se ve el crecimiento del nitrógeno, habiendo muy poca diferencia entre $\lambda = 2$ y $\lambda = 1$; es decir, en este caso es poco relevante que la proporción de oxígeno sea doble o estequiométrica. Esto se debe a que una vez se ha llevado a cabo la combustión completa del NH_3 , no hay forma de producir una mayor concentración de N_2 . Remarcar que, en los datos del N_2 representados, se ha restado la cantidad de N_2 atmosférica a la que leía el micro GC.

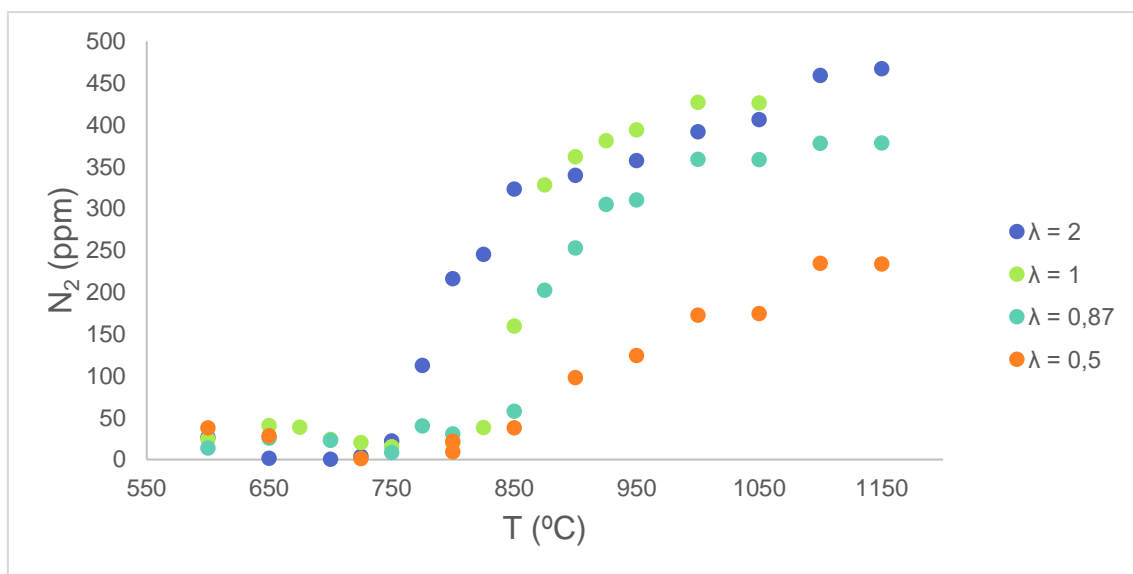


Figura 16. Evolución de N_2 en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH_3/DME .

El caso del hidrógeno (Figura 17) es similar a las experiencias en ausencia de O_2 . Inicialmente, aumenta y luego disminuye hasta llegar a mantenerse; llega a sus máximos (para cada curva, salvo en la curva de $\lambda = 2$) en, aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$ encontrándose en el inicio de la reacción del amoniaco formándose H_2O también, otro de los principales productos de la combustión junto con el nitrógeno; por lo tanto, tiene sentido que se genere hidrogeno.

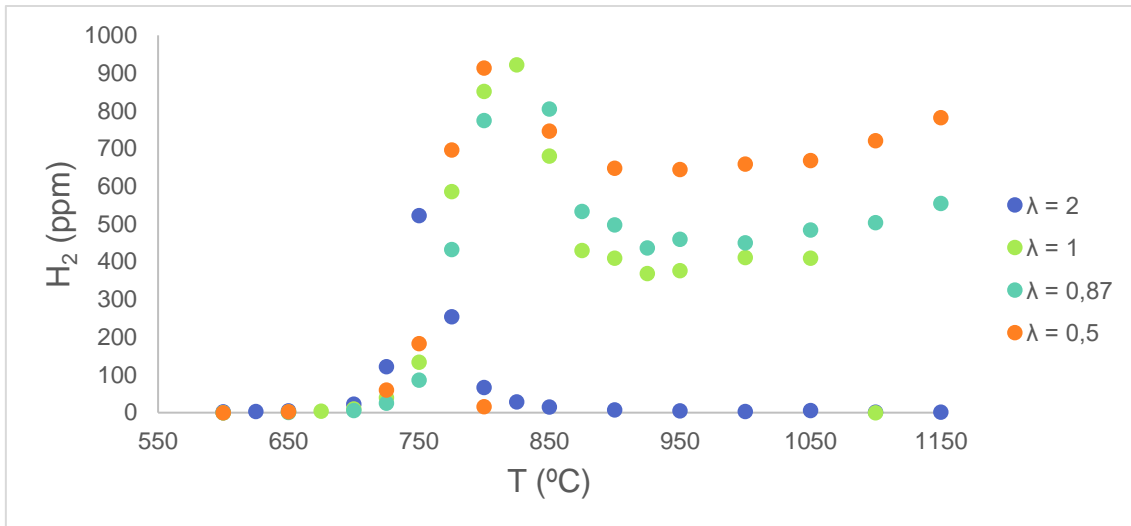


Figura 17. Evolución de H₂ en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH₃/DME.

La gráfica del CO representada en Figura 18 nos muestra que la tendencia que siguen las curvas es similar, estando más o menos desplazados los puntos hacia la derecha. El CO comienza a disminuir cuando da paso la formación de CO₂.

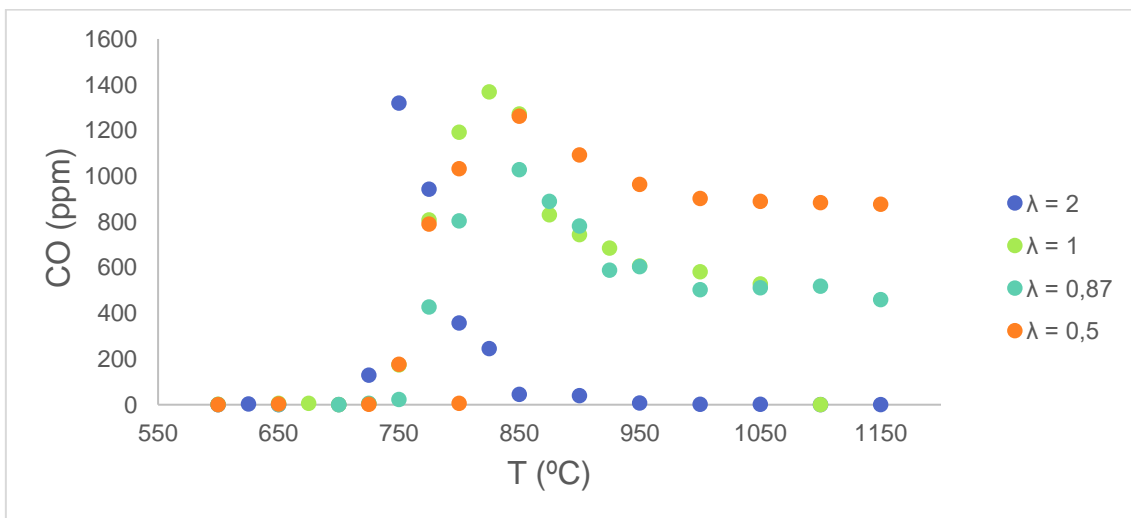


Figura 18. Evolución de CO en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH₃/DME.

En cuanto al CO₂ (Figura 19), comienza a aumentar su concentración en 850 °C (con la excepción del experimento con exceso de oxígeno, donde empieza unos 100 °C antes) donde comienza a disminuir el CO y el O₂.

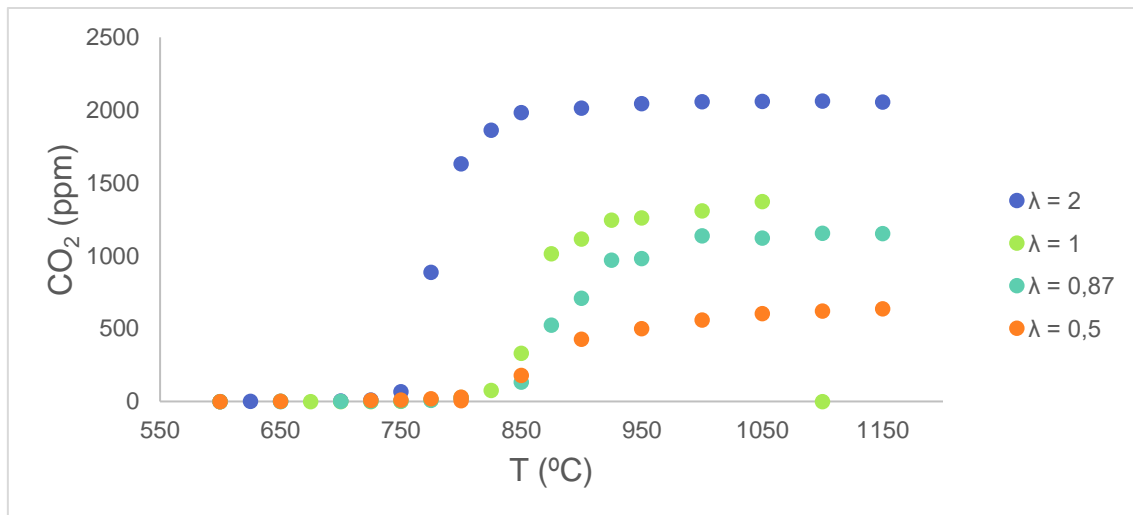


Figura 19. Evolución de CO₂ en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH₃/DME.

La gráfica del NO, como nuestro principal gas contaminante, queda representada en Figura 20. El caso de $\lambda=0.5$ es curioso puesto que se genera NO a una temperatura aproximada de 800 °C. Luego, vuelve a disminuir hasta desaparecer por completo, no obstante, la cantidad de nitrógeno obtenido en estas condiciones no es muy alta si se compara con el resto de los experimentos.

El caso de $\lambda=2$ se produce la mayor concentración de NO medida, alcanzándose una concentración de 61 ppm. Según el estudio de Abián et al. (2021) [17], en la combustión de amoníaco solo con oxígeno, se obtienen unos valores de NO de aproximadamente 80 ppm para el caso en el que $\lambda =2$, por lo que se puede afirmar que estos valores se han reducido ligeramente.

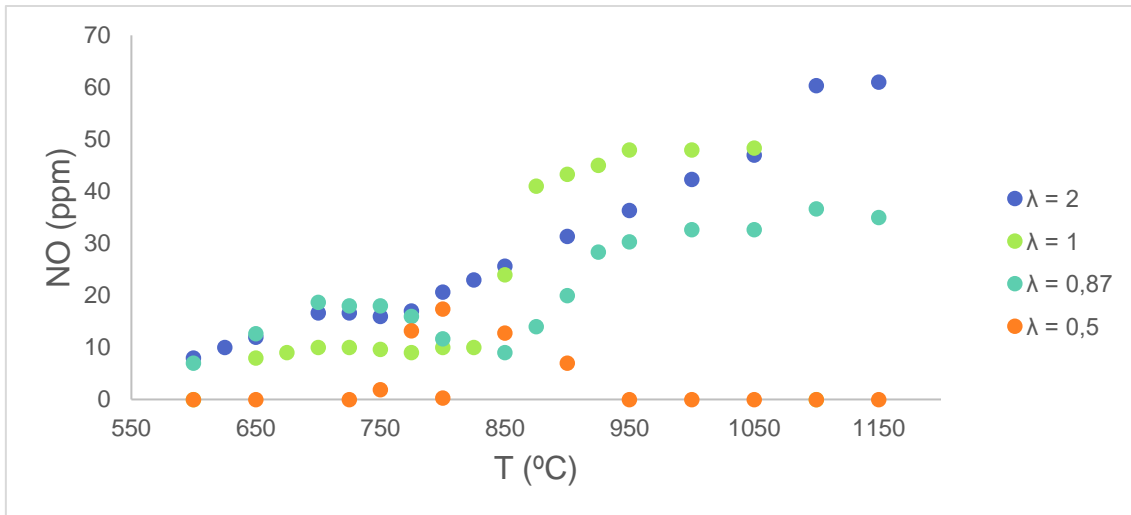


Figura 20. Evolución de NO en función de la temperatura con diferente λ para la misma relación NH_3/DME .

5.3 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de DME superior a la de NH_3

En este caso se analizará la cantidad de DME frente a una cantidad de NH_3 inferior, en experimentos donde la proporción de oxígeno real y oxígeno estequiométrico, es diferente.

Tabla 6. Experimentos para una cantidad de DME superior a la de NH_3 , con diferente lambda.

Experimento	λ	DME (ppm)	NH_3 (ppm)
1	2	2000	1000
2	1	2000	1000
3	0.5	2000	1000

En la primera gráfica (Figura 21) se puede ver la conversión de DME frente a la temperatura, se comprueba que el reactivo se convierte a una temperatura relativamente baja, siendo para el caso de $\lambda=0.5$ a una temperatura un poco superior, (sobre unos 800 °C), en cualquier caso, la desaparición del DME es total.

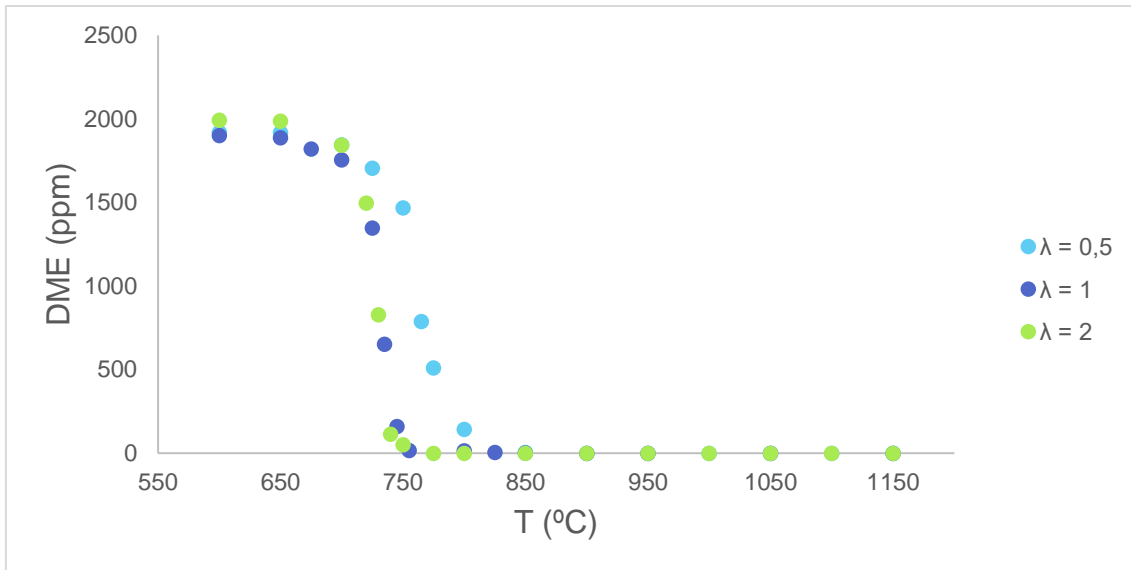


Figura 21. Evolución de DME en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

Para el caso del amoniaco, en la Figura 22 se observa que las tres gráficas siguen una tendencia similar, siendo el caso de $\lambda=0.5$ donde la gráfica no termina de bajar hasta unas concentraciones tan bajas como en el caso de $\lambda=1$ y $\lambda=2$. Para el caso de $\lambda=2$, se puede decir que todo el NH₃ se convierte en torno a los 950 °C, mientras que, en el caso de $\lambda=0.5$, no termina de desaparecer nunca.

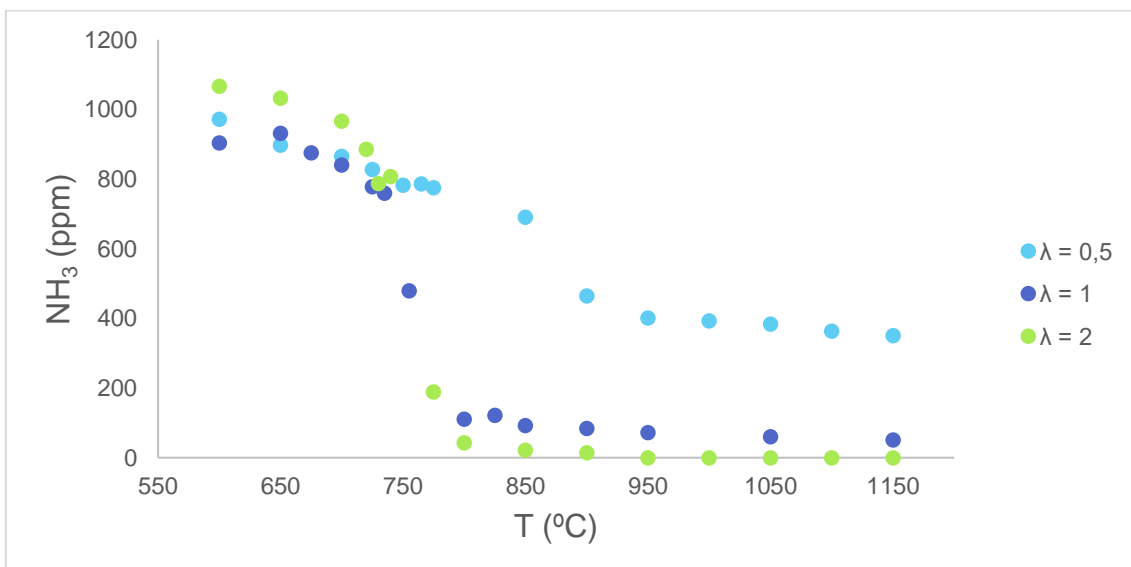


Figura 22. Evolución del NH₃ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

En la Figura 23, se ve claramente la misma disposición en las tres proporciones de oxígeno diferentes, se mantienen más o menos estables hasta los 750 °C y es entonces cuando la concentración disminuye hasta volver a estabilizarse; bien es cierto que en el caso de $\lambda=0.5$, en 750 °C disminuye paulatinamente y no en forma de escalón igual que sucede en los otros dos casos; esto puede deberse a que el amoniaco (como se ha comentado en la Figura 22) también disminuye poco a poco y no drásticamente como lo hacen los otros dos casos.

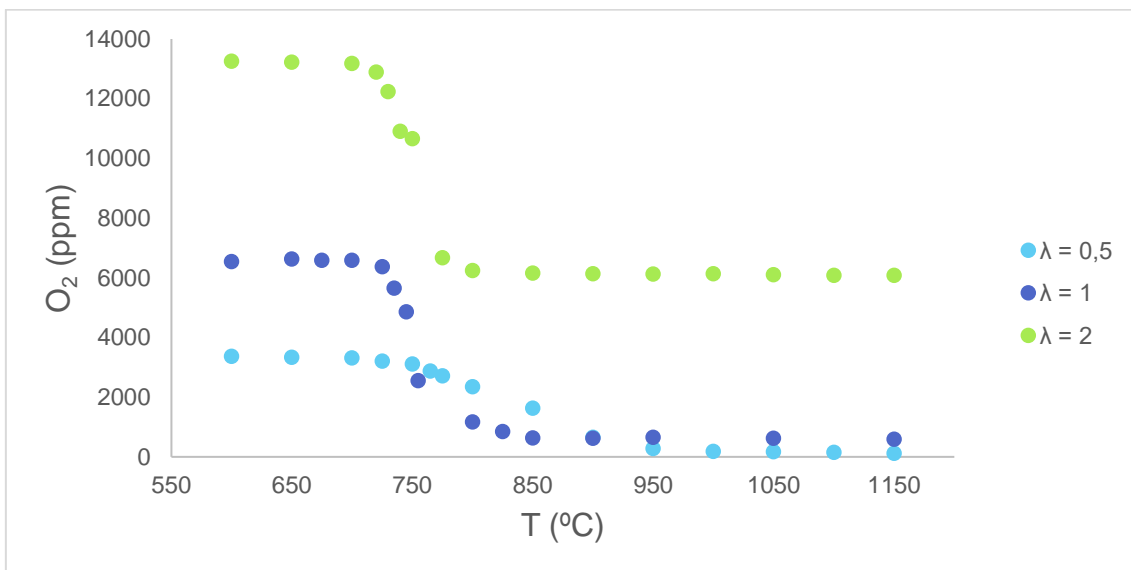


Figura 23. Evolución del O₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

En Figura 24 se puede ver el nitrógeno, que es uno de los principales productos de la combustión del amoniaco, por lo que, alcanzará su máximo cuando la cantidad de NH₃ sea mínima. El caso más notable es el de $\lambda=2$, la cantidad de N₂ comienza a crecer visiblemente cuando la temperatura es de 800 °C, que es entonces cuando el amoniaco está alcanzando su mínimo para mantenerse ya en él. Esta misma tendencia se reproduce para el caso en el que $\lambda=1$, siendo un poco más irregular en el caso de $\lambda=0.5$, ya que comienza con más cantidad de N₂, para luego alcanzar su mínimo en 750 °C (que es cuando la cantidad de amoniaco comienza también a descender) y luego vuelve a aumentar.

De nuevo, se ha restado el N₂ atmosférico a estas mediciones para que se puedan ver de una forma más real, ya que, al inicio del experimento, este gas es prácticamente cero.

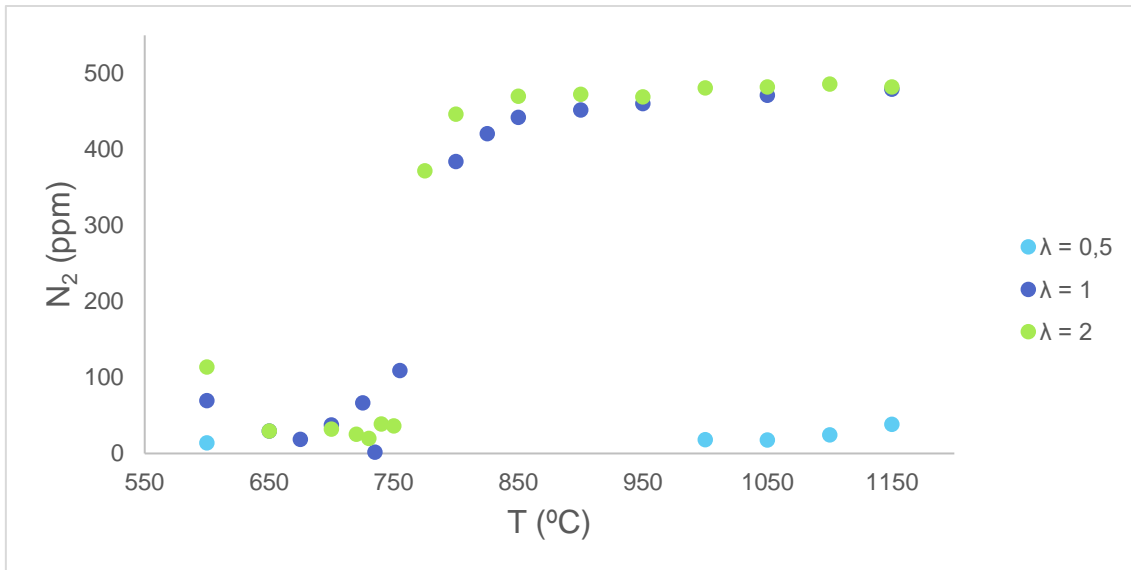


Figura 24. Evolución del N₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

El caso del H₂ se tiene en la Figura 25 la formación de éste comienza sobre los 725 °C, para las tres gráficas se alcanza un máximo que, tras él, disminuye para intentar mantenerse estable. En el caso de λ=2, tras su máximo, el hidrógeno desciende hasta su total agotamiento; mientras que en el caso de λ=0.5, desciende volviendo a aumentar poco después, esto puede deberse a que sigue formándose agua a esa temperatura.

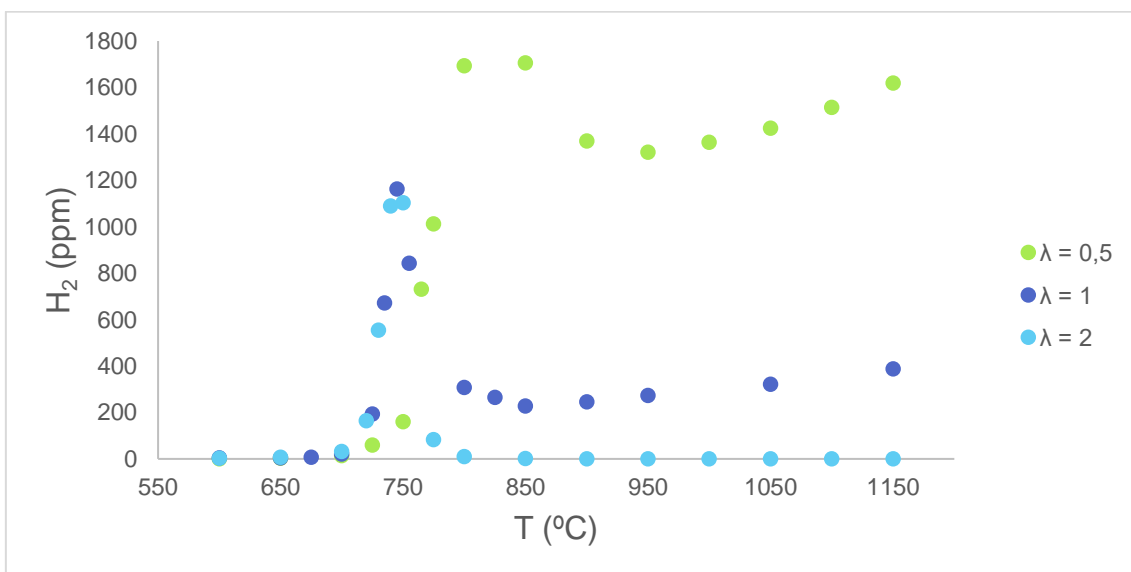


Figura 25. Evolución del H₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

En la Figura 26, se analiza la concentración de CO frente a la temperatura, tanto en el caso de $\lambda=1$ como en el de $\lambda=2$, se ve como la concentración aumenta y vuelve a disminuir quedándose a cero prácticamente; salvo en el caso de $\lambda=0.5$, en donde aumenta para mantenerse estable a partir de los 800 °C. El CO comienza a disminuir dando paso a la formación de CO_2 , por lo tanto, se puede asumir que para el caso de $\lambda=0.5$, la concentración de CO_2 será menor que los otros dos casos.

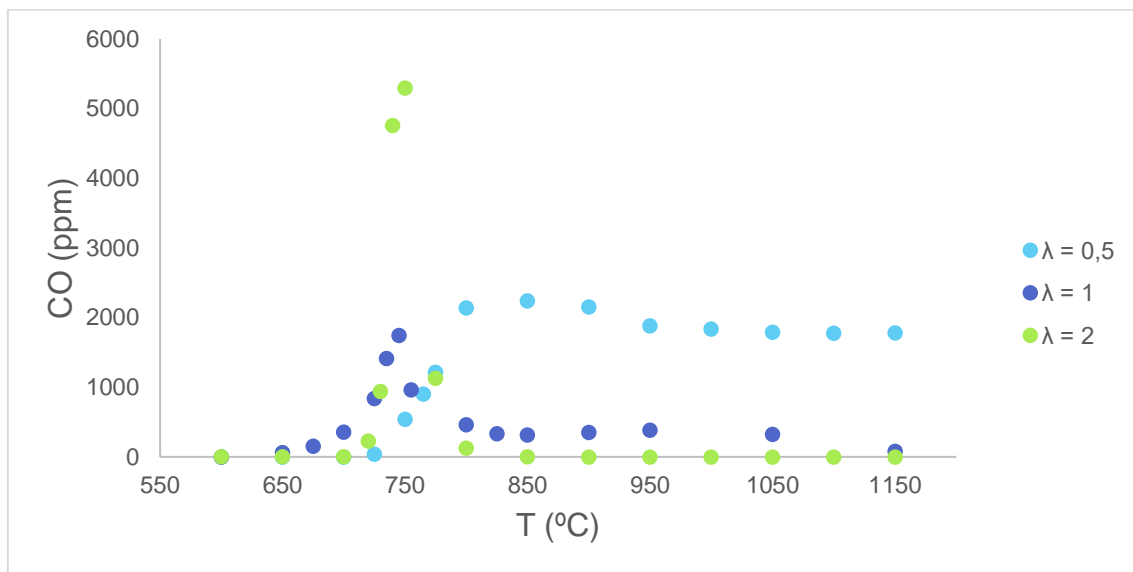


Figura 26. Evolución del CO en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH_3 .

Analizando el CO_2 (se puede corroborar lo que se ha explicado anteriormente), la cantidad de este gas en el caso de $\lambda=0.5$, es menor que en los demás, esto es, por que la cantidad de CO no llegaba a desaparecer; a pesar de esto, se observa que la tendencia de las gráficas es la misma, aumenta la curva con forma de pulso y se mantiene estable la cantidad de CO_2 , esto puede verse en Figura 27.

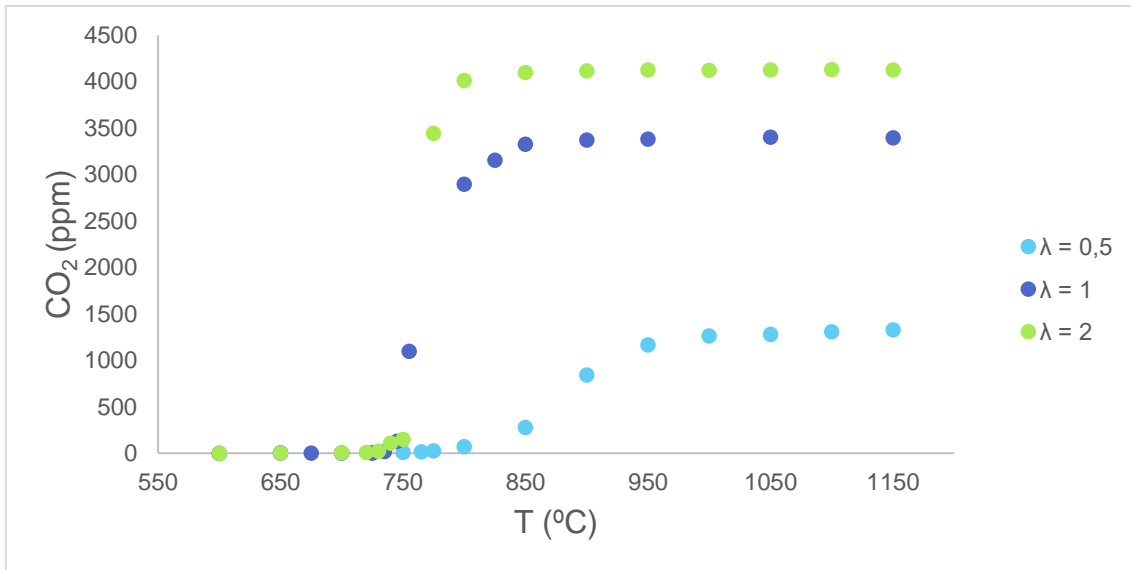


Figura 27. Evolución del CO₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

La gráfica del NO puede verse en Figura 28, los valores como se observa son más irregulares, llegándose a alcanzar para $\lambda=2$, un valor máximo de 80 ppm. El NO es el principal contaminante de esta serie de experimentos, pudiéndose formar como producto directo de la combustión del amoníaco; si comparamos con Figura 22 (análisis del amoníaco), se ve que para $\lambda=2$ a una temperatura de 800 °C este reactivo se ha convertido por completo, esto explica, porque es entonces cuando el NO alcanza su máximo.

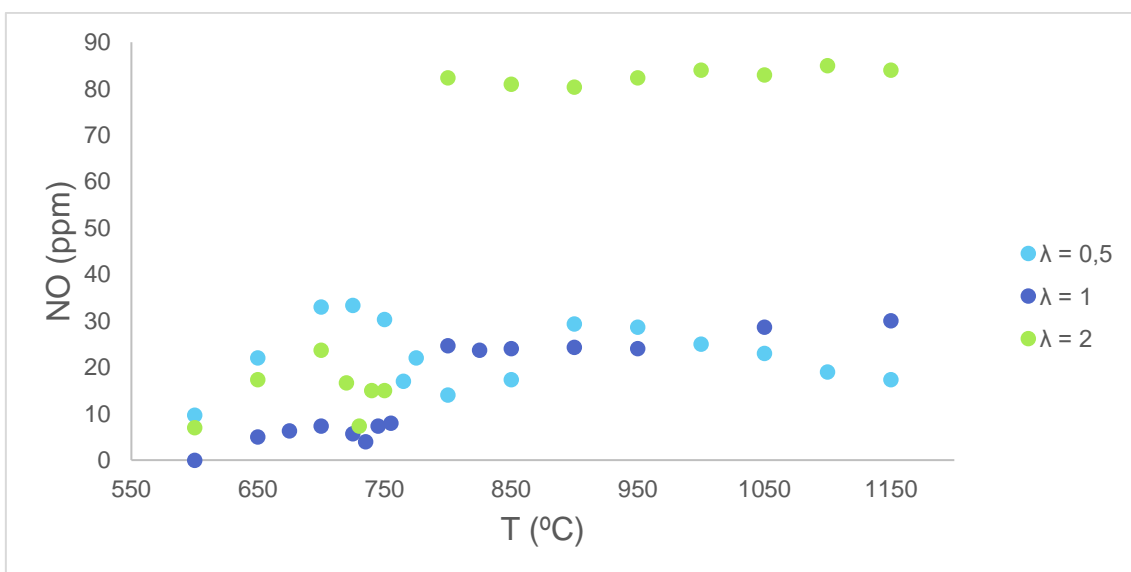


Figura 28. Evolución del NO en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

5.4 Análisis de la influencia de lambda con una cantidad de NH₃ superior a la de DME

En este caso se analizará la cantidad de NH₃ frente a una cantidad de DME inferior, en experimentos donde la proporción de oxígeno real y oxígeno estequiométrico, cambia.

Tabla 7. Experimentos para una cantidad de NH₃ superior a la de DME, con diferente lambda.

Experimento	λ	DME (ppm)	NH ₃ (ppm)
1	0.5	100	1000
2	1	100	1000

Se empezará comentando la variación del DME en función de la temperatura. En la Figura 29 se observa que tanto para el caso de $\lambda=0.5$ como en el caso de $\lambda=1$, la tendencia es la misma, se parte de una cantidad de DME de 100 ppm para ambos experimentos, y ambos dos disminuyen paulatinamente a partir de los 750 °C, para consumirse por completo en los 850 °C.

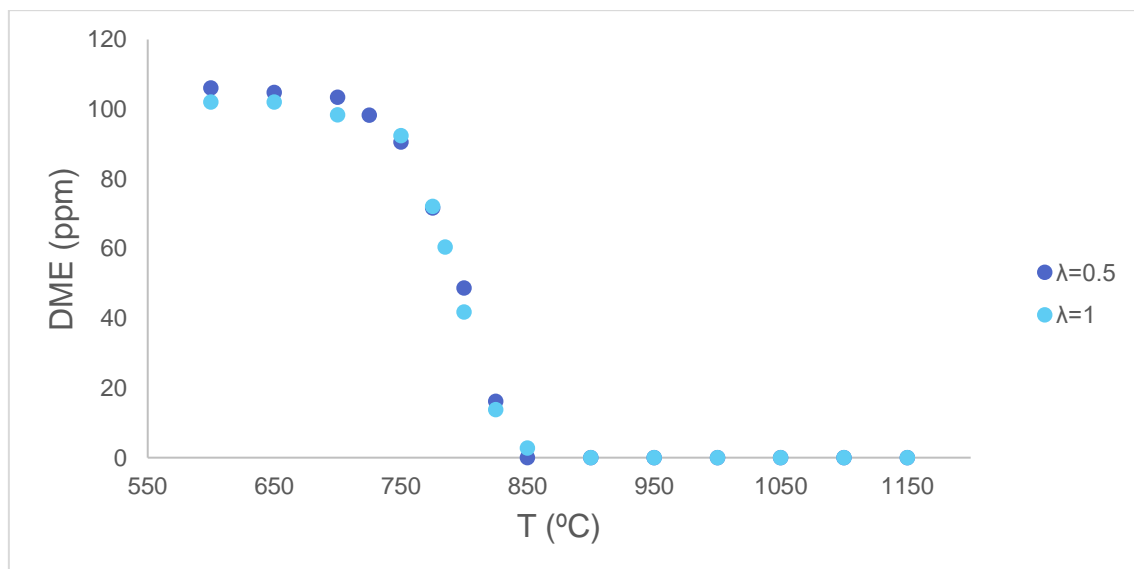


Figura 29. Evolución del DME en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

Para el caso del amoniaco (Figura 30), se parte de una concentración de 1000 ppm de NH_3 para ambos experimentos; se puede ver una predisposición similar, en la que la concentración de reactivo va disminuyendo progresivamente; para el caso en el que $\lambda=1$ se aprecia una mayor bajada de concentración, debido al oxígeno estequiométrico que contiene.

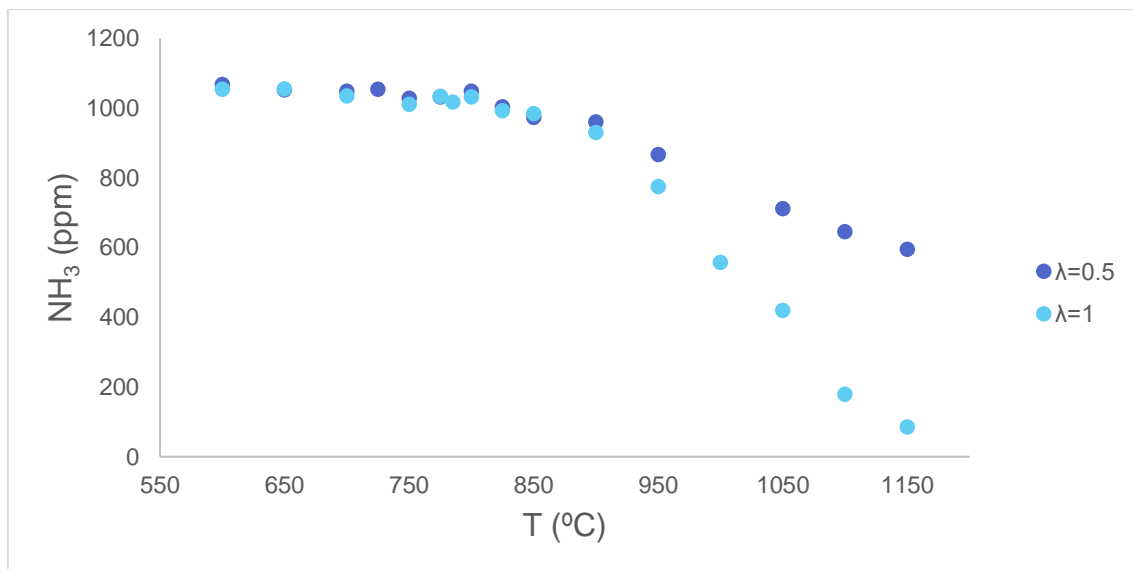


Figura 30. Evolución del NH_3 en función de la temperatura para diferentes λ s, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

La representación del O_2 frente a la temperatura se tiene en la Figura 31, el camino seguido en ambos experimentos es el mismo, salvo por que el caso de $\lambda=0.5$ está desplazado hacia abajo, fruto de que es un experimento con defecto de oxígeno, por lo que la concentración de partida es menor para este caso.

El oxígeno se consume para ambos casos cuando se llega al final del experimento, a una temperatura de 1150 °C.

Para ambos casos, se observa que, a pesar de que se agotase el amoniaco, seguía quedando oxígeno.

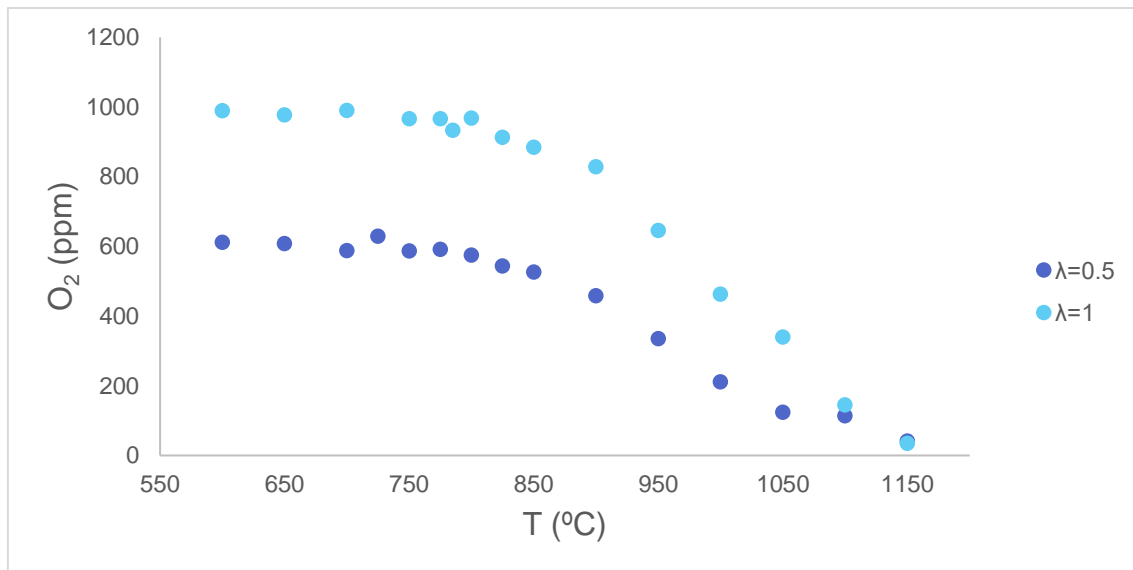


Figura 31. Evolución del O₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

El caso del N₂ se tiene representado en la Figura 32, se puede observar que el nitrógeno permanece aproximadamente constante hasta los 850 °C para ambos casos, y es entonces cuando comienza a aumentar; momento en el cual el amoníaco empieza a consumirse, para los dos experimentos.

El nitrógeno, como se ha comentado anteriormente en los análisis anteriores y en, Ecuación 1 es uno de los principales productos de la combustión del amoníaco, por lo tanto, alcanza su máximo cuando se ha consumido el reactivo.

Se observa también, que la cantidad de N₂ es mayor en el caso en el que tenemos oxígeno estequiométrico, ya que la proporción es 3:2 (según los coeficientes estequiométricos de la citada ecuación anteriormente).

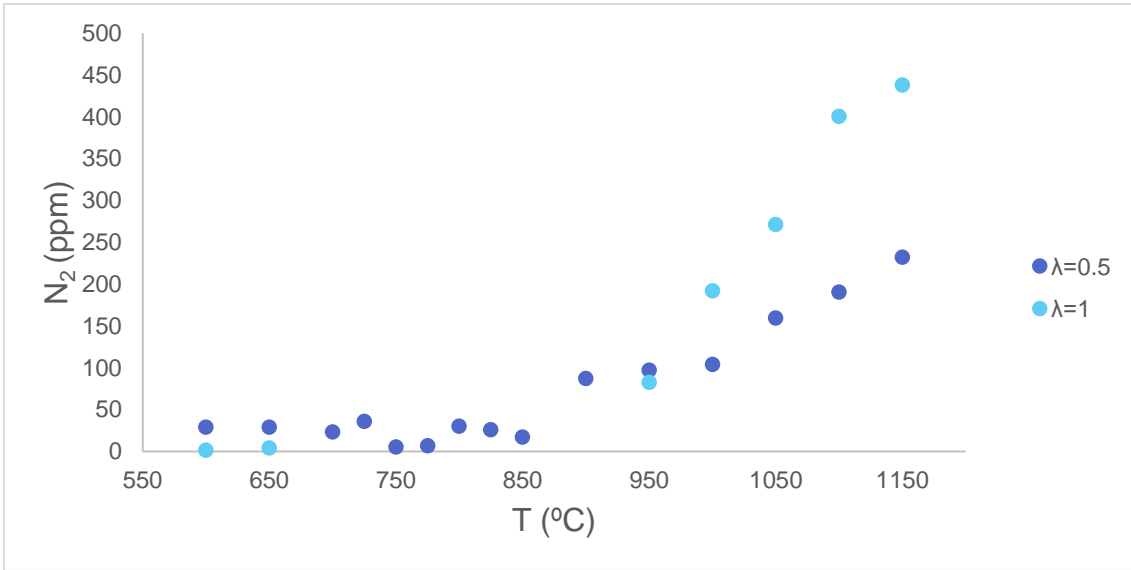


Figura 32. Evolución del N₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

Para el caso del hidrógeno (Figura 33), se observa que a la temperatura de 750 °C es cuando comienza a aumentar la concentración, llegando a un máximo relativo para el caso en el que $\lambda=0.5$. Para el caso de $\lambda=1$, la concentración de hidrogeno disminuye pasados los 850 °C, mientras que, para el caso del experimento con defecto de oxígeno, continúa aumentando.

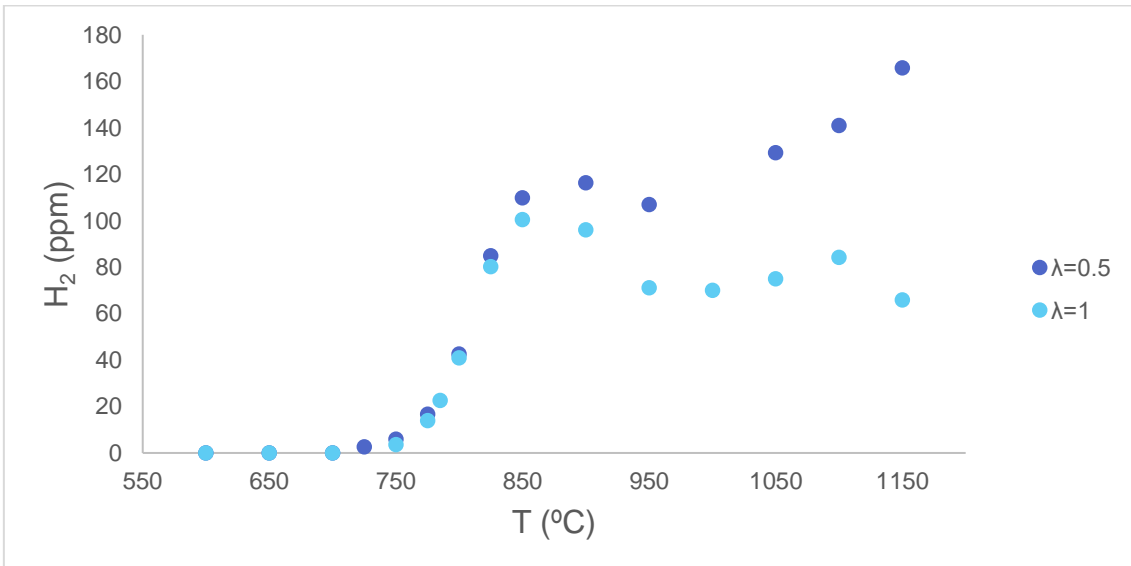


Figura 33. Evolución del H₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

Comentando ahora el CO (Figura 34), se observa un aumento de cantidad a partir de los 800 °C para ambos tipos de experimentos; la tendencia es la misma, se alcanza un pico entorno a los 900-950 °C, que es cuando el oxígeno comienza a disminuir porque está dando lugar a la formación de CO y más tarde disminuye.

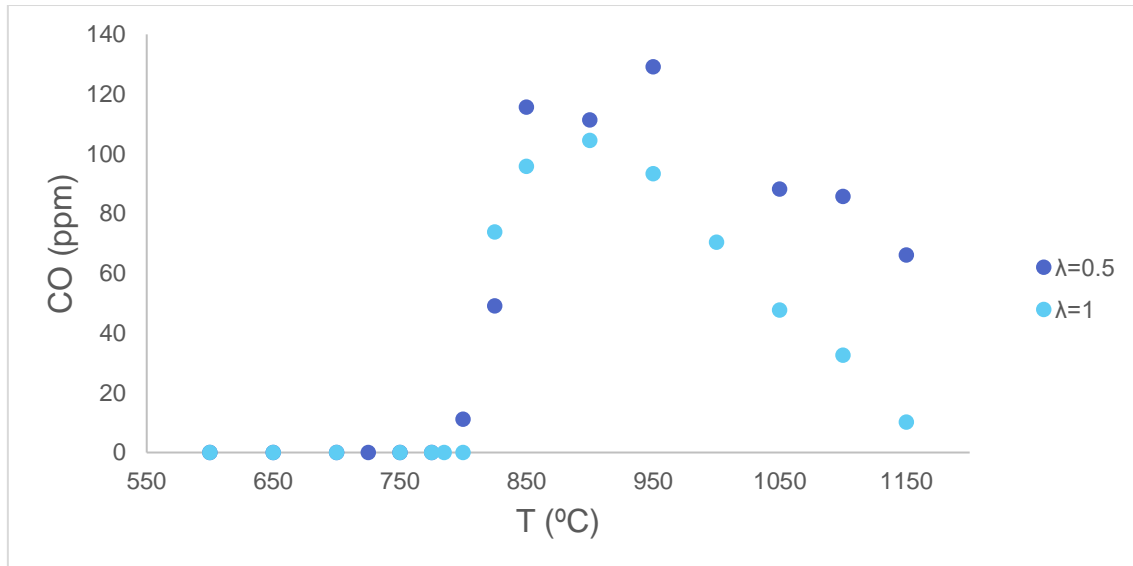


Figura 34. Evolución del CO en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Para el CO_2 , se tiene la Figura 35, el CO_2 se comienza a formar cuando se comienza a consumir el CO, a partir de los 950 °C. Por lo tanto, la secuencia de formación en este caso sería, primero, un consumo del oxígeno (entorno a los 950 °C), para dar lugar al CO y una vez que éste disminuye la cantidad, un aumento de CO_2 .

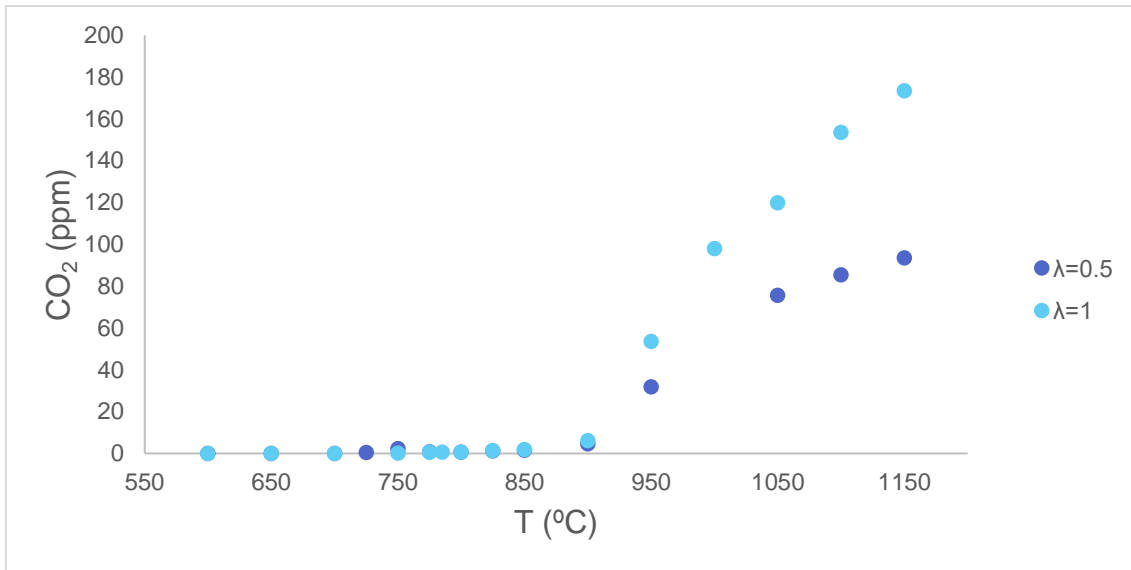


Figura 35. Evolución del CO₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

Finalmente se comenta la gráfica del NO (Figura 36), uno de los gases contaminantes de este estudio. Afortunadamente, las cantidades de este gas no son demasiadas, hay que recordar que, en la publicación comentada anteriormente [17], la cantidad generada del NO eran 80 ppm aproximadamente, y aquí solo se están generando, como máximo 14 ppm. Lógicamente, se genera más NO en el ensayo donde más oxígeno hay ($\lambda=1$), a una temperatura de 750 °C que es cuando comienza a disminuir el NH₃ y comienza a aumentar el N₂.

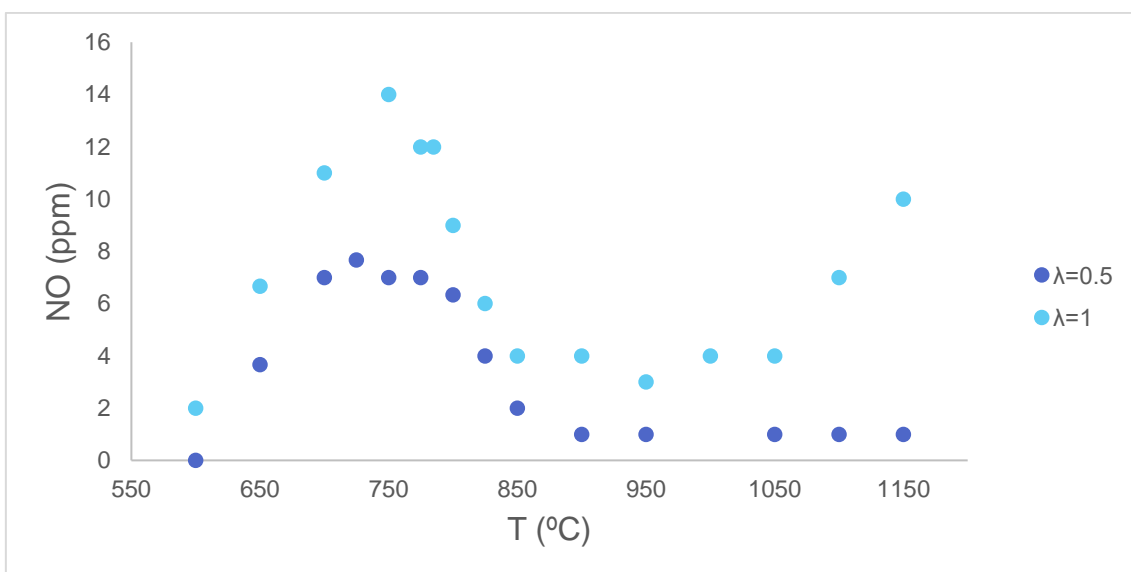


Figura 36. Evolución del NO en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME.

6 Simulación con ANSYS-CHEMKIN

Los cálculos del modelo se han realizado tomando como base el mecanismo cinético de Glarborg et al. [24], con actualizaciones menores para NH_3 . Además, las reacciones para el DME se han tomado del trabajo de Marrodán et al. [25]. Los parámetros termodinámicos utilizados son los de los trabajos indicados anteriormente. Las simulaciones se han realizado utilizando el software Chemkin-Pro 2023, con el módulo Plug Flow Reactor (PFR).

El objetivo es simular los mismos experimentos que se han estado realizando en el laboratorio para poder hacer una comparación de los resultados experimentales reales con los simulados mediante este programa.

Esta comparación permite evaluar la fidelidad de los experimentos realizados en el laboratorio de forma que se pueda estudiar de manera válida la oxidación de mezclas NH_3/DME .

Se procederá a explicar la comparación de los experimentos con una misma relación de amoníaco dimetiléter y una proporción diferente de oxígeno.

6.1 Simulación de los experimentos con la misma relación NH_3/DME con $\lambda=0.5$

Se procede a analizar la Figura 37 donde quedan plasmados los datos de experimentos con $\lambda=0.5$. Se observa que el comportamiento del DME se encuentra recogido de forma muy fidedigna a lo determinado experimentalmente. Sin embargo, respecto al NH_3 , se captura la caída inicial de la oxidación del amoníaco, mientras que en la zona de alta temperatura, el modelo subestima la concentración de NH_3 medida experimentalmente.

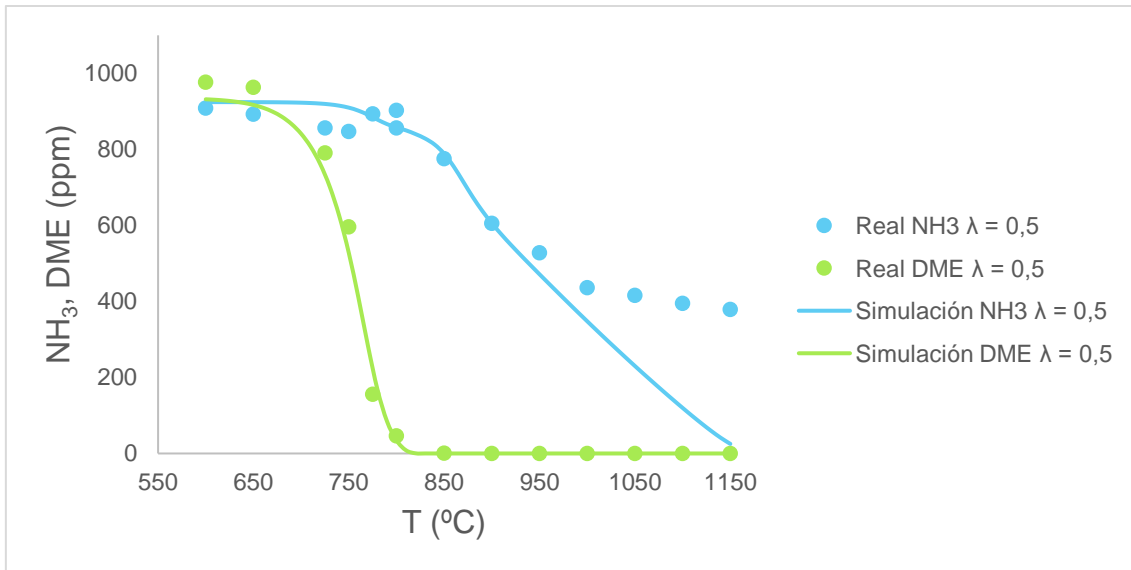


Figura 37. Evolución del NH₃ y DME en función de la temperatura, para $\lambda=0.5$ y la misma relación NH₃/DME.

6.2 Simulación de los experimentos con la misma relación NH₃/DME con $\lambda=1$

Analizando ahora los experimentos con una misma relación de amoníaco y dimetiléter (Figura 38), se observa que la gráfica del DME queda perfectamente representada por el modelo cinético, mientras que la del amoníaco, queda un poco desplazada, dándose la caída de concentración a una temperatura menor de la real, a pesar de esto, la forma de la curva es la misma.

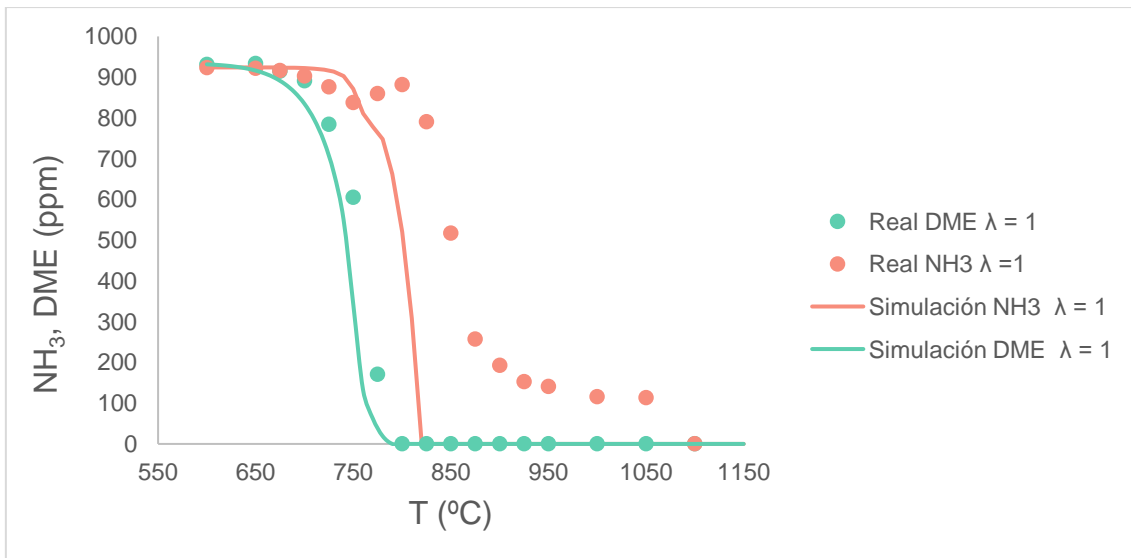


Figura 38. Evolución del NH₃ y DME en función de la temperatura, para $\lambda=1$ y la misma relación NH₃/DME.

6.3 Simulación de los experimentos con la misma relación NH_3/DME con $\lambda=2$

En la Figura 39 se puede ver el caso de los experimentos con una relación de oxígeno de $\lambda=2$.

Se puede observar que, de nuevo, el modelo ha captado muy fielmente el comportamiento del DME, siendo un poco menos exacto en el caso del amoníaco.

En este caso, a partir de una temperatura de 800 °C, es cuando el modelo se queda atrás con respecto a la curva real, haciendo parecer que se agota en el momento que llega a esa temperatura, cuando realmente no es así.

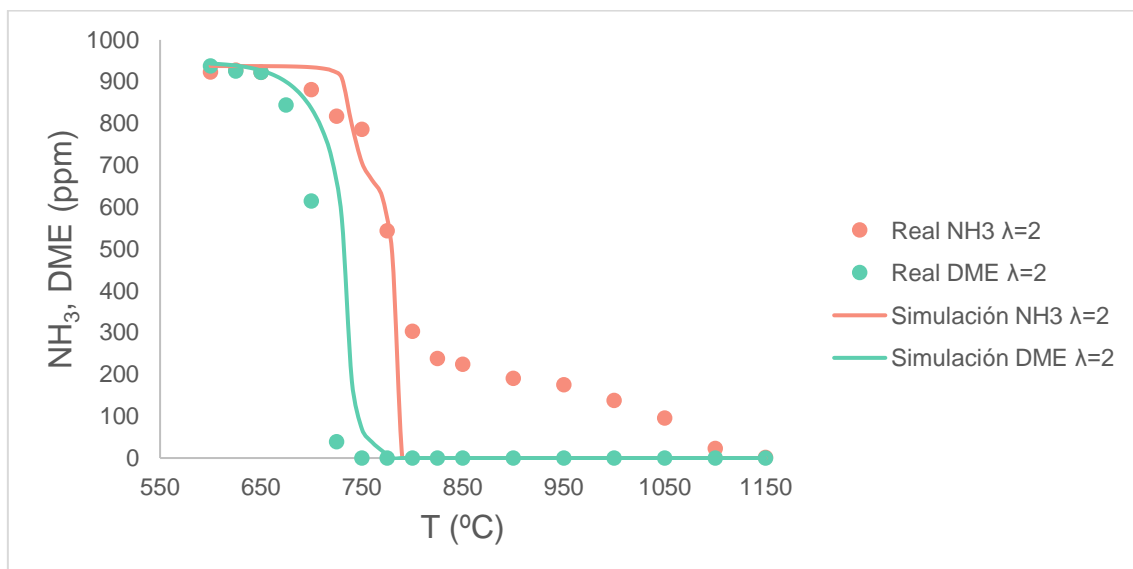


Figura 39. Evolución de NH_3 y DME en función de la temperatura, para $\lambda=2$ y misma relación NH_3/DME .

7 Conclusiones

La realización de los estudios experimentales tiene como objetivo ampliar conocimiento acerca de las mezclas NH_3 -DME y evaluar la predicción del modelo cinético con las simulaciones realizadas.

Con los resultados obtenidos, se ha podido llegar a las siguientes conclusiones:

- Si se quiere usar el amoniaco como potencial combustible alternativo, hay que hacerlo en las condiciones adecuadas para que este reaccione, y se obtenga la mayor conversión posible, es decir,
 - No llevar a cabo la reacción en condiciones pirolíticas porque las conversiones de amoniaco son muy pobres, no siendo el caso del DME, el cual, se descompone térmicamente en ausencia de oxígeno.
 - Una proporción de DME superior a la de NH_3 en la mezcla siempre presentará un mejor resultado en la combustión, algo obvio debido a las mejores propiedades de ignición que presenta el DME. En cambio, las mezclas con menor cantidad de DME, generan menos emisiones de CO y CO_2 .
 - Se convierte en su totalidad en los experimentos donde se alimentan los dos reactivos en condiciones estequiométricas o en los que hay más DME que amoniaco.
- En los experimentos donde se comparan diferentes proporciones de oxígeno, se ve que el amoniaco reacciona y se agota antes en los casos en los que λ es mayor que 1, por que el amoniaco y el DME se queman antes, consiguiéndose conversiones de amoniaco y DME mayores a menores temperaturas.
- Se puede usar la combustión del amoniaco como método para la obtención de hidrogeno, el cual, si se prolonga su combustión, puede ser una aportación energética extra al sistema. Además, este puede almacenarse y usarse como vector energético [26], sustituyéndose por el gas natural que se alimenta a muchas industrias, o para movilidad, entre otros. Para esto cabria seleccionar los experimentos donde más H_2 se ha obtenido.
- La producción de N_2O se produce en un rango de temperaturas determinado por lo que se puede optimizar el sistema para producir el mínimo posible, debido a ser un contaminante con un impacto mayor al de CO_2 o CO .

- La producción de NO no se da en todos los tipos de experimentos, por lo que conviene tenerlo en cuenta ya que finalmente el uso de amoníaco como combustible renovable también se debe a una relación de compromiso entre el uso que se le quiere dar a ese combustible y los productos potencialmente peligrosos o contaminantes que se pueden dar a cabo.
- Por bibliografía [27], se ve que, a pesar de que el metano también puede ser usado como combustible alternativo la concentración que se obtiene en estos experimentos es tan baja que no podríamos considerarlo para utilizarlo en otro tipo de reactor.

8 Referencias

- [1] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. D. K. A. Somarathne, and E. C. Okafor, "Science and technology of ammonia combustion," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, no. 1, pp. 109–133, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.09.029.
- [2] X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, and K. Cen, "Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames," *Combust Flame*, vol. 206, pp. 214–226, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.05.003.
- [3] P. Á. M. Cartea, "Is there a hole in the ozone layer of your climate change? From scientific culture to popular culture," *Metode*, no. 6, pp. 57–62, 2016, doi: 10.7203/metode.85.4219.
- [4] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, JM. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, and T. Stocker. "High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present," *Nature*, vol. 453, no. 7193, pp. 379–382, May 2008, doi: 10.1038/nature06949.
- [5] O. Española and C. Climático, "Mitigación del Cambio Climático 2022 (III)." [Online]. Available: <http://publicacionesoficiales.boe.es/>
- [6] C. W. Gross and S. C. Kong, "Performance characteristics of a compression-ignition engine using direct-injection ammonia-DME mixtures," in *Fuel*, Jan. 2013, pp. 1069–1079. doi: 10.1016/j.fuel.2012.08.026.
- [7] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, and P. J. Bowen, "Ammonia for power," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 63–102, Nov. 01, 2018. doi: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.
- [8] "Industrial demonstrations of ammonia fuel in Japan – Ammonia Industry." [Online]. Available: <https://ammoniaindustry.com/industrial-demonstrations-of-ammonia-fuel-in-japan/>

- [9] Z. Wang, X. Han, Y. He, R. Zhu, Y. Zhu, Z. Zhou, and K. Cen “Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames,” *Combust Flame*, vol. 229, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.02.038.
- [10] K. Zheng, X. Ning, X. Huo, M. Chen, X. Wang, and J. Wang, “Explosion Characteristics of NH₃/CH₃OH/Air Mixtures,” *Energy and Fuels*, vol. 36, no. 20, pp. 12737–12749, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c02772.
- [11] X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, and K. Cen, “Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames,” *Combust Flame*, vol. 206, pp. 214–226, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.05.003.
- [12] X. Han, Z. Wang, Y. He, Y. Zhu, and K. Cen, “Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/syngas/air premixed flames,” *Combust Flame*, vol. 213, pp. 1–13, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.11.032.
- [13] A. J. Reiter and S. C. Kong, “Combustion and emissions characteristics of compression-ignition engine using dual ammonia-diesel fuel,” *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 87–97, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.055.
- [14] E. C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, and H. Kobayashi “Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames,” *Combust Flame*, vol. 187, pp. 185–198, 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.09.002.
- [15] P. García-Ruiz, M. Uruén, M. Abián, and M. U. Alzueta, “*Experimental and simulated study of ammonia combustion at high pressures*”, Zaragoza, 2022.
- [16] H. Li and H. Xiao, “Experimental study on the explosion characteristics of NH₃/DME/air mixtures,” *Fuel*, vol. 352, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129069.

- [17] M. Abián, M. Benés, A. de Goñi, B. Muñoz, and M. U. Alzueta, "Study of the oxidation of ammonia in a flow reactor. Experiments and kinetic modeling simulation," *Fuel*, vol. 300, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120979.
- [18] M. Abián and M. U. Alzueta, "Minimization of NO_x and soot emissions in combustion systems" *Bol. Grupo Español Carbón*, no 34, Dec. 2014.
- [19] "Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030 - Conoce la Agenda." [Online]. Available: https://www.mdsocialesa2030.gob.es/agenda2030/conoce_la_agenda.htm
- [20] "Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030 - Agenda 2030." [Online]. Available: <https://www.mdsocialesa2030.gob.es/agenda2030/index.htm>
- [21] H. Kobayashi, "*Ammonia Combustion for Energy System.*", presented at: *Japan-Norway Hydrogen Seminar*, Norwegian Embassy, February, 2017.
- [22] M. D. Ramos, "Proceso de Haber-Bosch. Síntesis de amoníaco," *Moleqta*, no 17, Mar. 2015.
- [23] E. C. Okafor, K. D Kunkuma, A. Hayakawa, T. Kudo, O. Kurata, N. Iki, and H. Kobayashi "Towards the development of an efficient low-NO_x ammonia combustor for a micro gas turbine," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, no 4, 2019, pp. 4597-4606, doi: 10.1016/j.proci.2018.07.083.
- [24] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, "Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion," 2018. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 67, Jul. 2018, pp. 31-68, doi: 10.1016/j.pecs.2018.01.002.
- [25] L. Marrodán, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "An experimental and modeling study of acetylene-dimethyl ether mixtures oxidation at high-pressure," *Fuel*, vol. 327, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125143.
- [26] G. Cipriani, V. Di Dio, F. Genduso, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, G.R Galluzzo, "Perspective on hydrogen energy carrier and its

- automotive applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 16. Elsevier Ltd, pp. 8482–8494, May 27, 2014. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.174.
- [27] M. Malenshek and D. B. Olsen, “Methane number testing of alternative gaseous fuels,” *Fuel*, vol. 88, no. 4, pp. 650–656, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.08.020.
- [28] “Las concentraciones de gases de efecto invernadero volvieron a batir todos los récords en 2020,” *RETEMA - Revista técnica de medioambiente*, Oct. 27, 2021.
- [29] J. Flückiger, A. Dällenbach, T. Blunier, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, and J.M Barnola, “Variations in atmospheric N₂O concentration during abrupt climatic changes,” *Science*, vol 285, pp. 227-229, Jul 1999.

ANEXOS

ANEXO A: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevan a cabo en una instalación experimental como la que se ha mostrado anteriormente en Figura 2.

A1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación se compone de las botellas de gas presurizado, tuberías tanto de acero como flexibles y los controladores de flujo másico.

Las partes de una botella de gas, como puede verse en Figura 40 son: caperuza, válvula/grifo y el cuerpo.



Figura 40. Botellas de gas presurizado.

Se hace uso de un manorreductor para reducir la presión a la que sale el gas de la botella.

Las tuberías, como se ha indicado anteriormente, pueden ser de acero o flexibles. Las que se usan para la entrada de los controladores de flujo son de plástico, y las que van por las líneas de la pared, de acero.

Para alimentar al reactor correctamente, se tiene que asegurar una cantidad de gas constante, para ello, se usan controladores de flujo másico, como se ve en Figura 41. Estos controladores se pueden manipular de forma que el porcentaje de la válvula tenga la apertura necesaria, para que adicionen al sistema el caudal preciso. Se usan 5 controladores, 4 en el caso de que estemos en experimentos con ausencia de oxígeno (pirólisis).

Cada controlador tiene una capacidad determinada, y, son seleccionados en función del caudal que se requiera en el experimento. Posteriormente se ajusta el porcentaje de apertura de válvula en función de cuanto de la capacidad del controlador y de cuanto flujo sea necesario.



Figura 41. Controladores de flujo másico

Para medir el flujo correctamente, se usa un medidor de flujo como el que se observa en la Figura 42.

Con este instrumento de medición se miden los caudales a la salida del sistema, para así cerciorar de que el porcentaje de apertura de la válvula de nuestro controlador es el adecuado.



Figura 42. Medidor de flujo de la marca Agilent.

A.2 Sistema de reacción

El sistema de reacción se compone de reactor, horno y controladores de temperatura.

El reactor, es un reactor tubular de cuarzo con cuatro corrientes separadas, las partes de este reactor son las que se observan en Figura 3. En cuanto a las dimensiones del reactor, la longitud total del reactor son 77 cm, aunque, la zona de reacción son 20 cm y el diámetro de esta zona 0.87 cm.

El reactor no está abierto a la atmósfera, en la Figura 43 se ve que lo recubre una carcasa de acero inoxidable, siendo su objetivo aislarlo para

que la temperatura del reactor se mantenga constante, puesto que disponemos de tres zonas calefactadas. Cada zona se mantiene en el set point de interés para que el perfil de temperaturas siempre se encuentre en ± 5 K. También se puede observar que la zona de arriba está aislada por lana de vidrio, para mantener constante la temperatura.



Figura 43. Carcasa que recubre el reactor tubular de cuarzo.

Las temperaturas de este horno son manejadas a través del controlador de temperatura que se puede ver en la Figura 44 , el cual, dispone de 3 interruptores, temperatura de alta, media y baja, que se encuentra referido a las tres zonas calefactadas comentadas anteriormente.



Figura 44. Controlador de temperatura para el horno.

A.3 Sistema de análisis

El sistema de análisis está compuesto por el micro cromatógrafo de gases y el analizador de NO en continuo.

El microGC utilizado es el modelo Agilent 490 (Figura 45). Este aparato junto con el software SOPRANE II, nos aporta la información necesaria tanto de los reactivos como de los productos de reacción.

Este programa, reportándose la cantidad de gases que se quedan en el sistema y que se generan.



Figura 45. Micro cromatógrafo de gases modelo Agilent 490.

El analizador de NO en continuo es un medidor de la marca ABB, modelo AO2020 (Figura 46). Su funcionamiento es muy simple, se le hace cero al inicio de cada experimento. El valor de NO que aparece en la pantalla va referido en partes por millón (ppm), el cual, va cambiando conforme se genera NO.

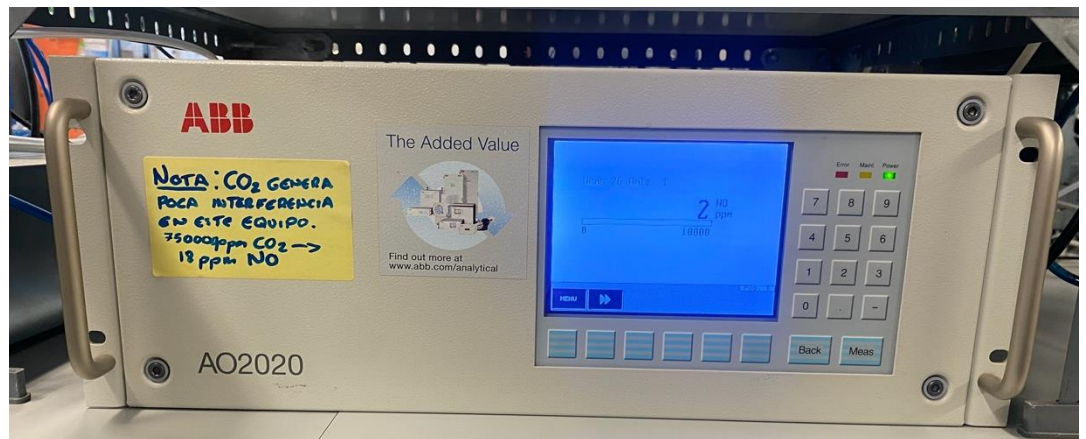


Figura 46. Analizador de NO en continuo, modelo ABB AO2020

ANEXO B: RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, se mostrarán los datos obtenidos de los experimentos anteriormente descritos; en este caso, tratándose gases como el N_2O , H_2O y HCN y también hidrocarburos como: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 .

B.1 Análisis de la influencia de diferentes proporciones de DME/ NH_3 en experimentos de pirólisis.

En este apartado se tratarán las gráficas de los gases secundarios explicados anteriormente en los experimentos en los que $\lambda = 0$.

En la Figura 47 puede ver la tendencia que sigue el N_2O , aumentando de concentración conforme aumenta la temperatura, empieza a formarse entorno a los $800\text{ }^\circ\text{C}$ que es cuando ya se ha convertido todo el DME.

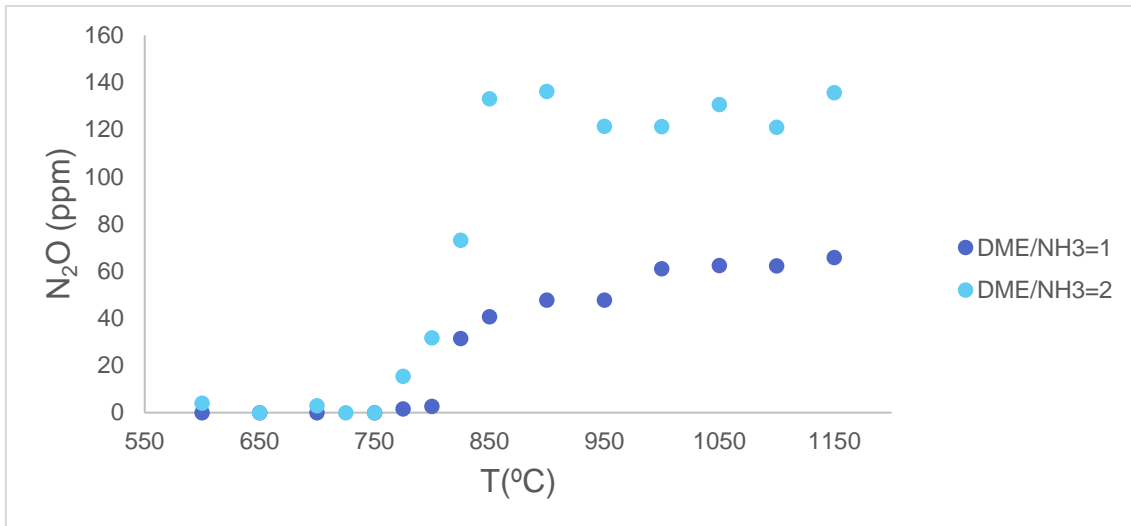


Figura 47. Evolución de N₂O en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

Comenzando por los hidrocarburos, está el etano (C₂H₆), las curvas que siguen ambos experimentos, independientemente de la proporción de DME/NH₃ que se tenga, es la misma, comienzan en cero hasta que tienen sus máximos, respectivamente, entorno a los 800 °C, para más tarde volver a disminuir.

Hasta los 750 °C no se empieza a producir CO₂ de manera significativa, por lo que tiene sentido que sea a esta temperatura a la que se empiecen a generar los demás hidrocarburos.

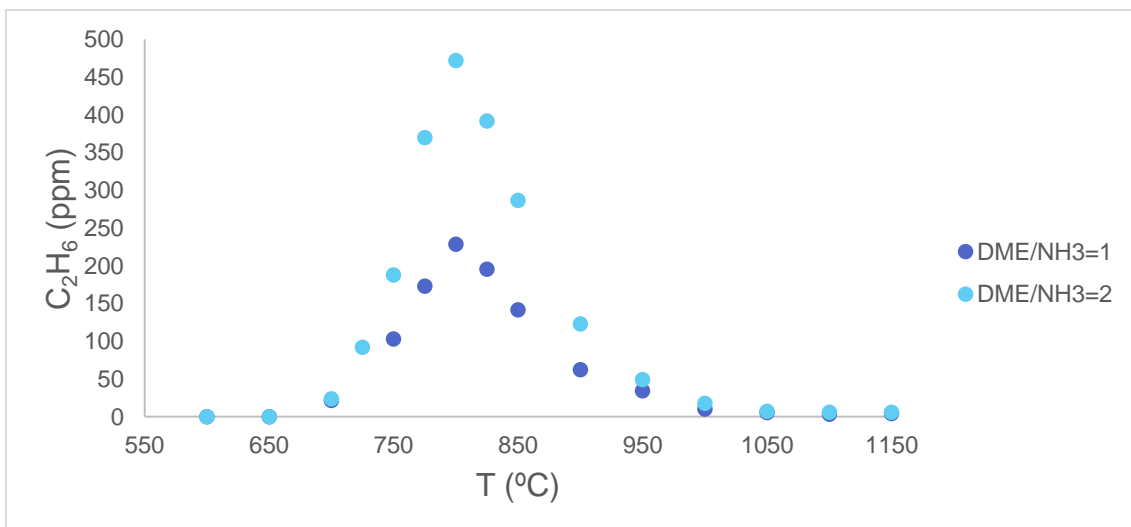


Figura 48. Evolución de C₂H₆ en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

El segundo hidrocarburo que se tiene es el eteno (C_2H_4), se puede decir que conforme se agota el etano, se empieza a formar eteno, y así lo demuestra la Figura 49, ya que cuando el C_2H_6 disminuye su concentración a 900 °C, esta temperatura es la de máxima concentración para este otro gas.

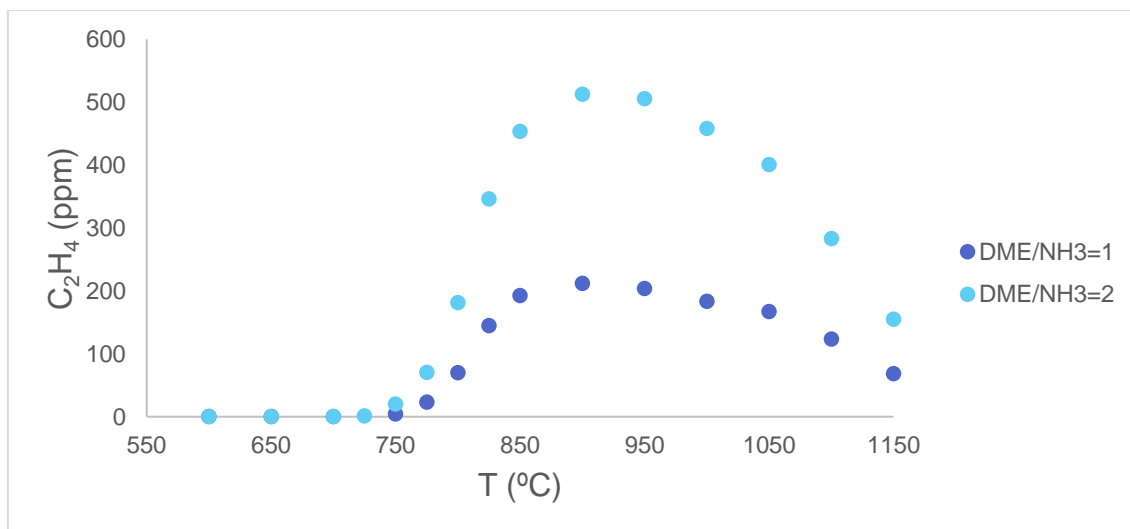
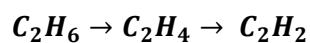


Figura 49. Evolución de C_2H_4 en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

En cuanto al acetileno (C_2H_2), se empieza a incrementar su concentración entorno a los 950 °C (como se ve en la Figura 50), temperatura a la cual comienza a descender la concentración de eteno; siendo entonces, la secuencia de reacción la de la Ecuación 4.

Ecuación 4. Secuencia de reacción de los hidrocarburos.



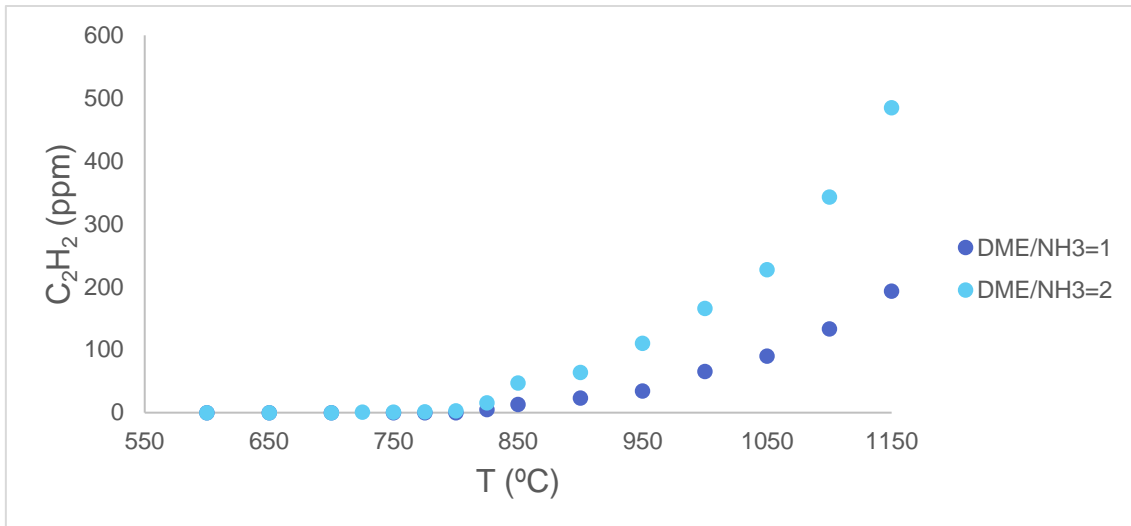


Figura 50. Evolución de C₂H₂ en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

Finalmente, el último hidrocarburo que hay es el CH₄, el gas metano. Como se ve en la Figura 51 las tendencias que siguen ambas curvas no son similares, sí que se puede ver que hay una subida de concentración sobre los 700 °C, pero es mucho más notoria en el caso en el que DME/NH₃=2, caso en el cual, la concentración de este gas no deja de aumentar hasta el final del experimento.

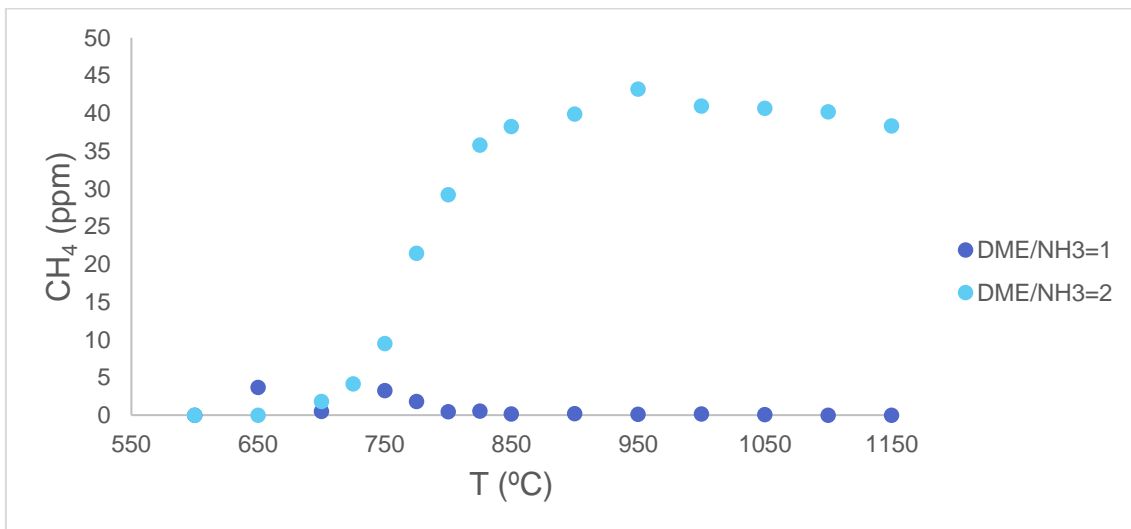


Figura 51. Evolución de CH₄ en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

Por último, en cuanto a los experimentos de pirólisis, comentar el HCN. Se puede ver la evolución de este gas en Figura 52; las concentraciones que se alcanzan

son pequeñas en comparación con otros gases, en ambos experimentos hay oscilaciones en cuanto a la concentración. Es en el caso en el que $\text{DME}/\text{NH}_3=1$ en el que se alcanzan concentraciones superiores a 0.

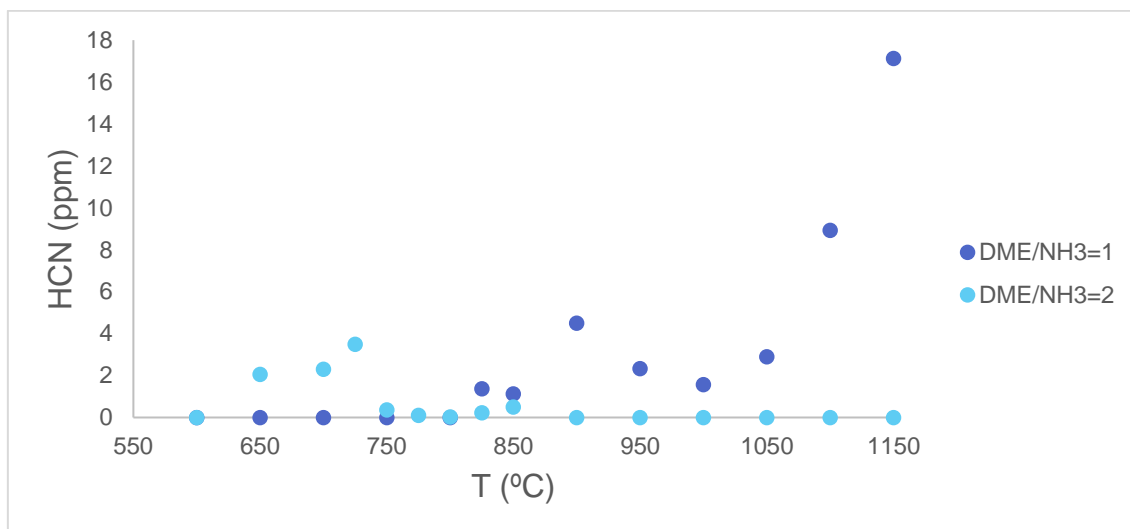


Figura 52. Evolución de HCN en función de la temperatura según las diferentes cantidades de reactivos empleadas durante la oxidación de la mezcla.

B.2 Análisis de la influencia de oxígeno para la misma cantidad DME/NH_3

En cuanto al N_2O , se ve en Figura 53, que la tendencia que siguen las cuatro curvas es similar, teniendo más cantidad de N_2O en el experimento de $\lambda = 0,87$, esto se debe a que es también en el experimento en el que más NH_3 hay.

Teniendo en cuenta que el N_2O es un gas de efecto invernadero y una sustancia química que agota la capa de ozono, hay que tener sumo cuidado en los tratamientos que se les da a estos datos. En 2020, el promedio mundial de este gas fue de 333 ppb, lo que supone un aumento de 1.2 ppb respecto a 2019. [28].

Hay estudios que demuestran, que desde el año 1000 al 2000 las concentraciones de N_2O oscilaban desde los 250 ppb hasta las 320 ppb de manera aproximada [29].

La cantidad de N_2O que se obtienen en los experimentos se puede tomar como no alarmante si lo comparamos con el resto de los compuestos, pero, no si la

comparamos con los datos mencionados anteriormente; aun asi, el N_2O se produce en un rango de temperaturas determinado, por lo que este problema podría solventarse modificando la temperatura.

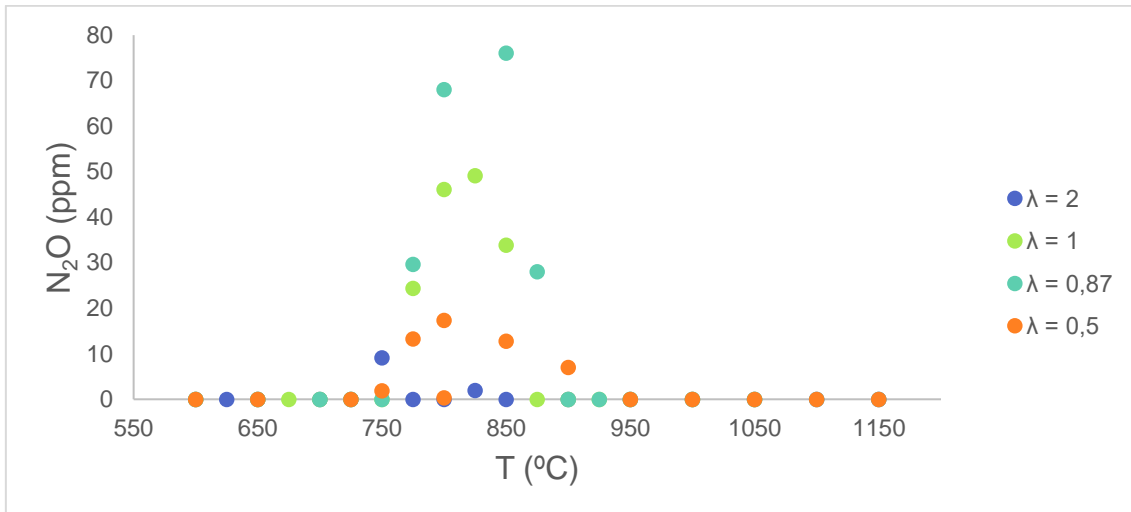


Figura 53. Evolución de N_2O en función de la temperatura con diferente λ .

Con respecto a la formación de hidrocarburos, se estudia en Figura 54 el etano, alcanzando su máximo a una temperatura de aproximadamente 800 °C.

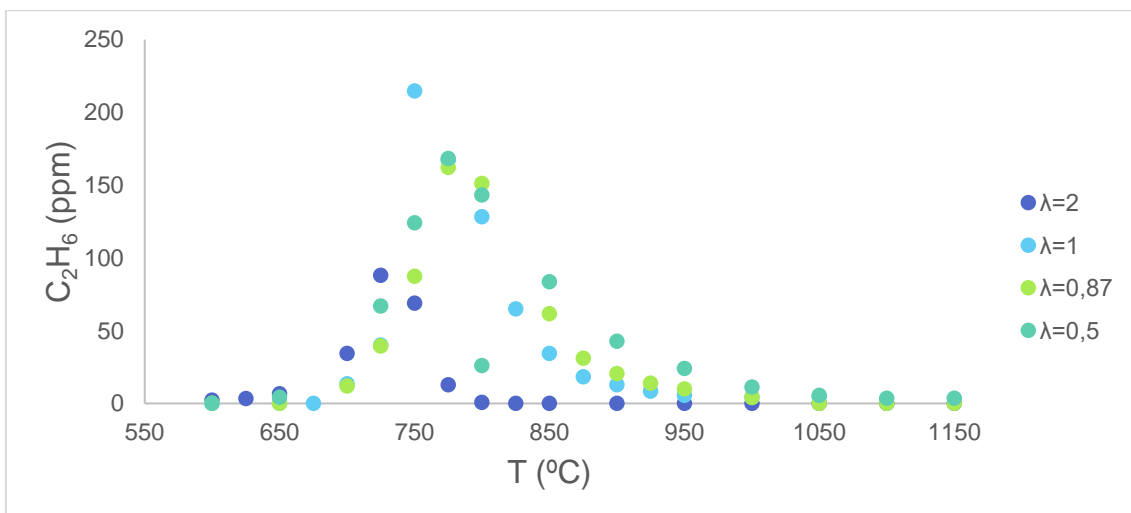


Figura 54. Evolución de C_2H_6 en función de la temperatura con diferente λ .

El etileno empieza a alcanzar su punto máximo para cada curva (Figura 55), una vez que el etano está descendiendo. Se ve que para cada λ la tendencia es la misma, aumentar de concentración en torno a 800 °C e ir disminuyendo hasta

llegar prácticamente al cero. La disminución de este compuesto se debe a la formación en paralelo de acetileno (C_2H_2), como se verá en Figura 56.

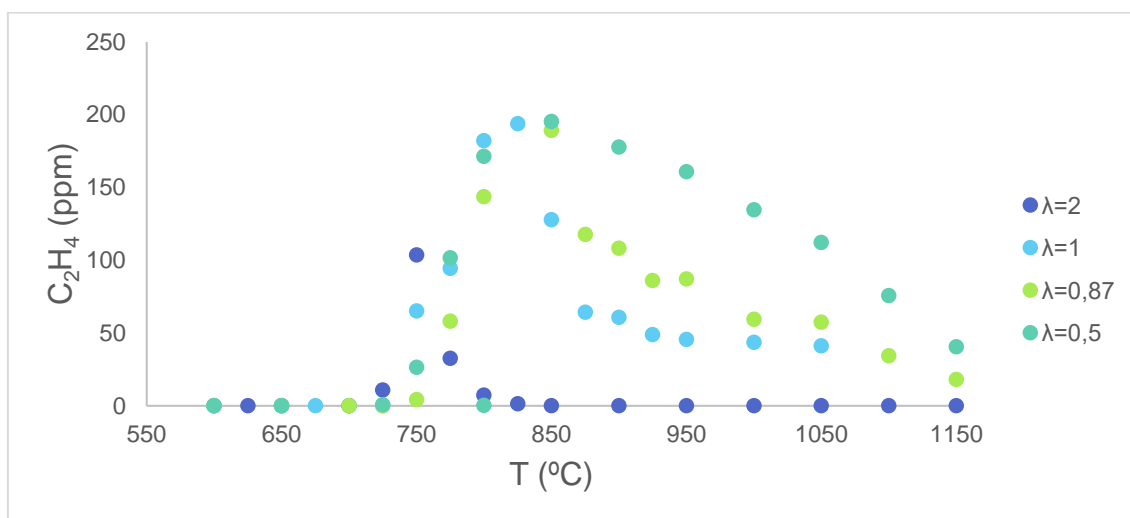


Figura 55. Evolución de C_2H_4 en función de la temperatura con diferente λ .

Con respecto al acetileno (Figura 56), la tendencia es aumentar con brusquedad de concentración una vez que el C_2H_4 se va agotando; con la única diferencia de que, en el caso de $\lambda = 2$, este compuesto ni siquiera llega a producirse, puede ser debido a que, como hemos visto para el C_2H_6 y para el C_2H_4 , estos compuestos tan apenas se originaban.

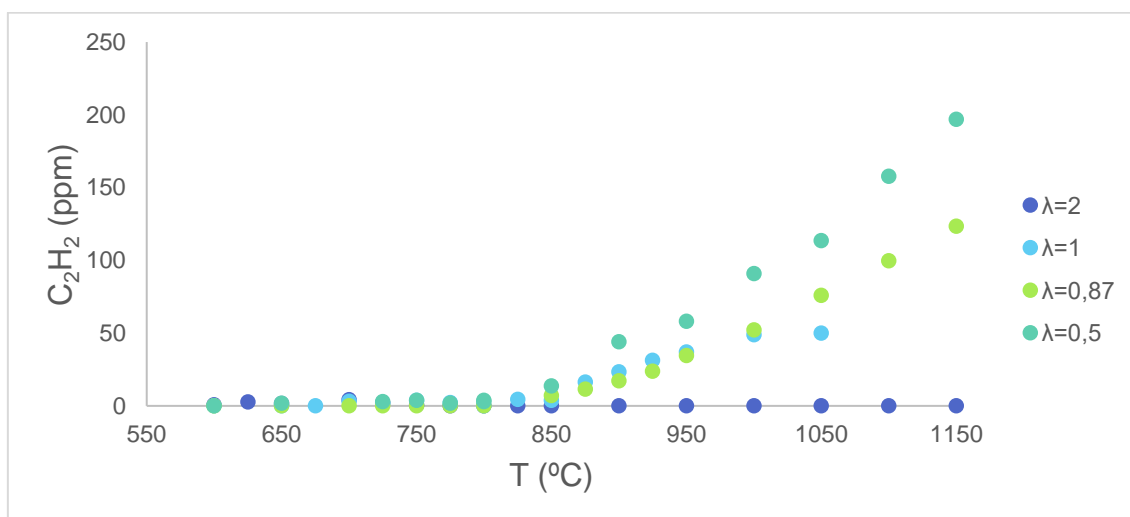


Figura 56. Evolución de C_2H_2 en función de la temperatura con diferente λ .

En Figura 57, se tiene el último hidrocarburo que se estudia, es el metano, se observa que las concentraciones que se alcanzan para todos los λ son mucho más pequeñas que en los hidrocarburos anteriores, generándose más de CH_4 en el caso en el que $\lambda=0,5$.

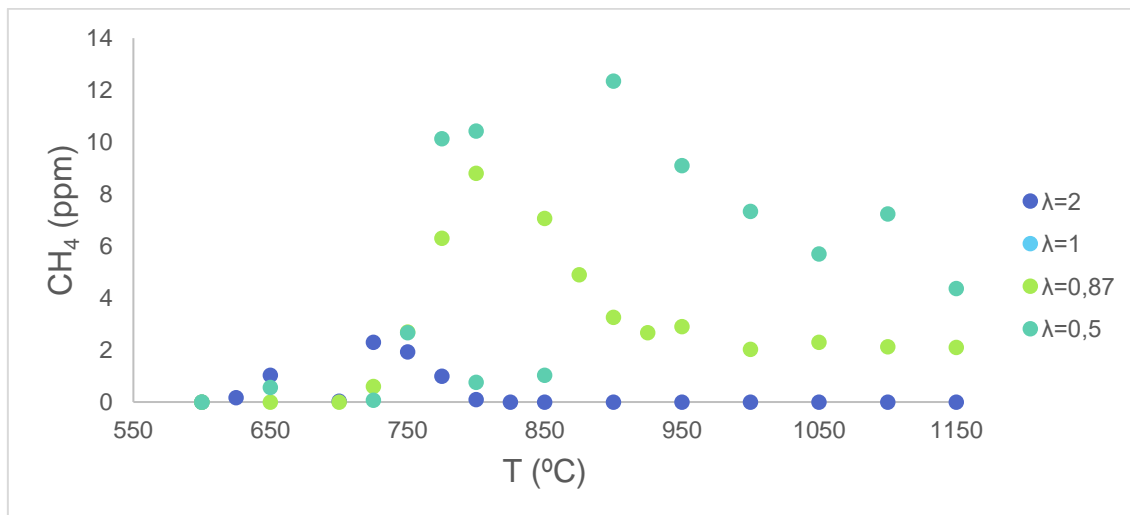


Figura 57. Evolución de CH_4 en función de la temperatura con diferente λ .

Por último, en Figura 58, se tienen datos de concentración frente a temperatura para el HCN, puede que el dato más significativo sea para el caso de $\lambda = 1$, ya que es donde se alcanza un máximo de 100 ppm aproximadamente; para las demás curvas, a pesar de seguir tendencias similares y hacer un aumento de la concentración en torno a 850 °C, no hay una concentración de este gas muy significativa.

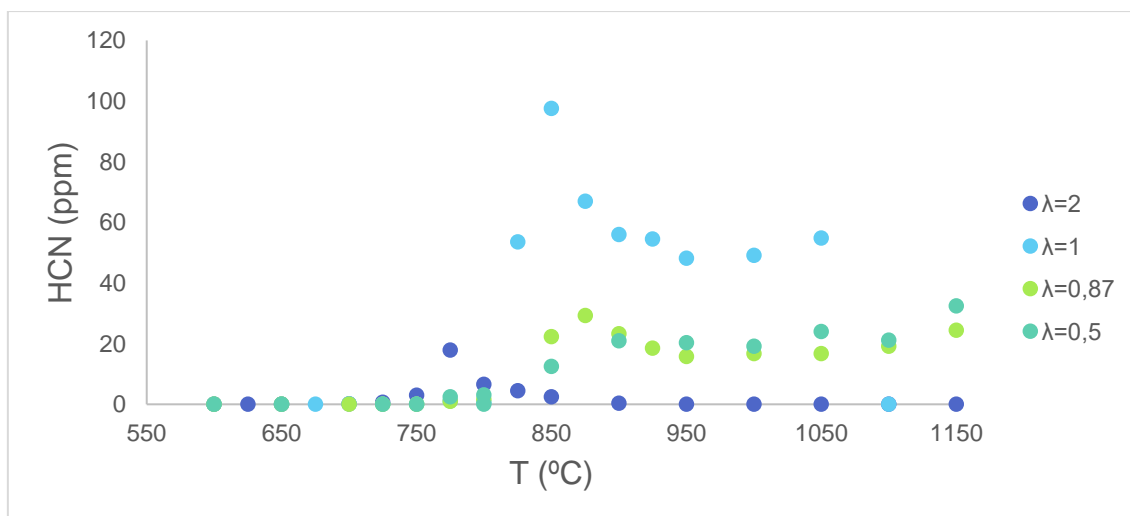


Figura 58. Evolución de HCN en función de la temperatura con diferente λ .

B.3 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de DME superior a la de NH₃

Se procede ahora a explicar el N₂O en Figura 59, las concentraciones máximas de este gas se alcanzan en el experimento en el que $\lambda = 0.5$. Las cantidades máximas se alcanzan a las temperaturas en las que el amoníaco y el oxígeno están comenzando a disminuir, para los tres experimentos.

Se puede concluir que el ensayo en el que menos N₂O se genera, con diferencia, es en el que $\lambda = 1$.

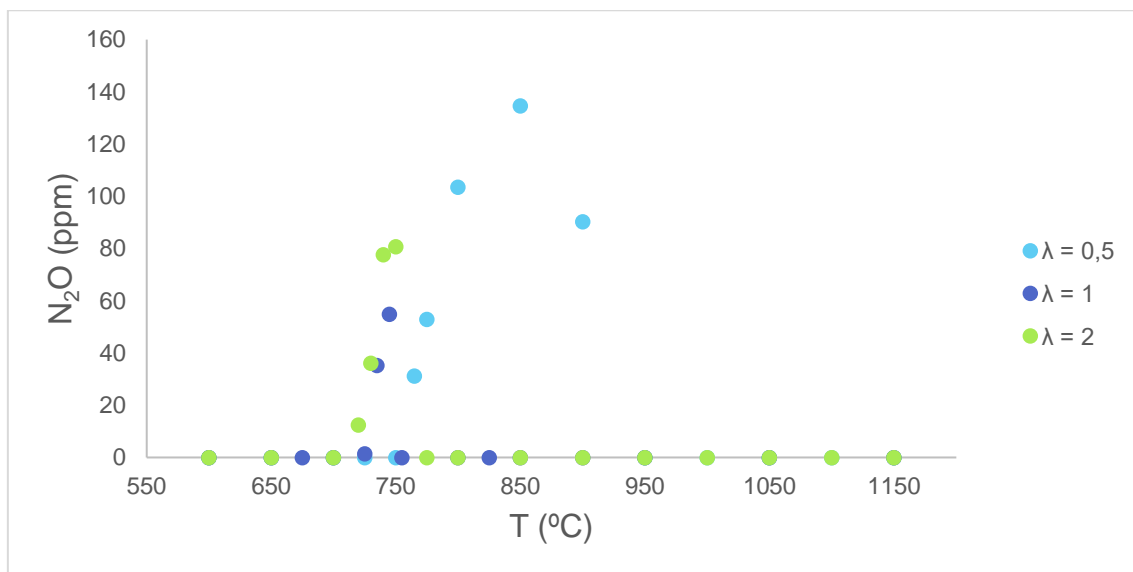


Figura 59. Evolución de N₂O en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

Para el etano, se tiene la Figura 60, se ve que alcanzan sus máximos en torno a 750-800 °C, para luego disminuir hasta consumirse por completo, momento el que se comenzará a producir C₂H₄, como se explicó en Ecuación 4.

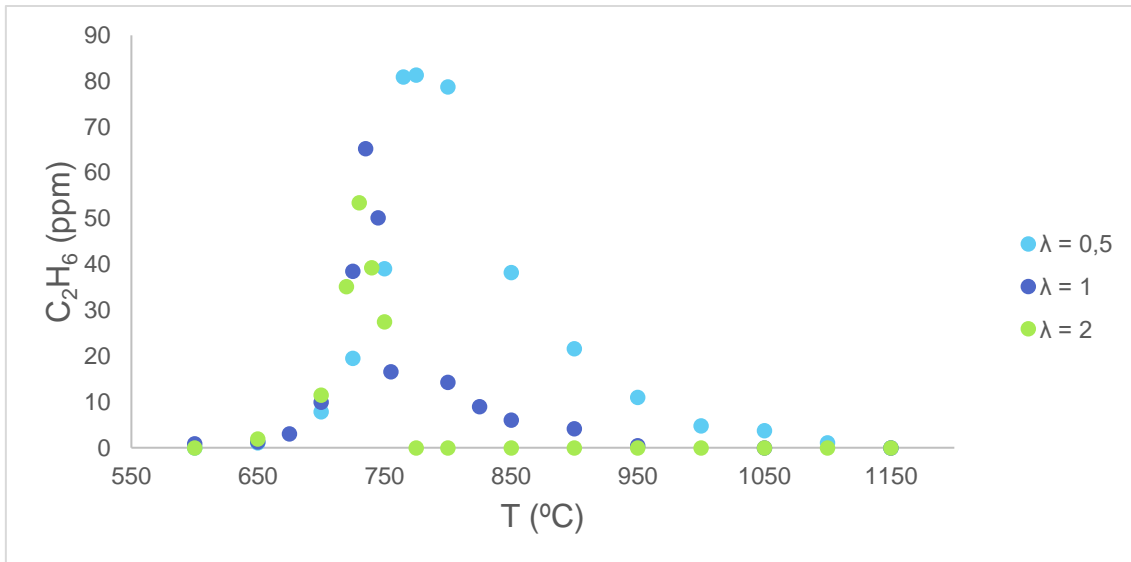


Figura 60. Evolución de C_2H_6 en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH_3 .

Como se ha vaticinado antes, efectivamente, a la temperatura en la que va desapareciendo el C_2H_6 , se está generando C_2H_4 , por ejemplo, para el caso en que $\lambda = 0.5$, el eteno alcanza su máximo y es cuando comienza a disminuir la cantidad de C_2H_6 . Esto se ve en Figura 61.

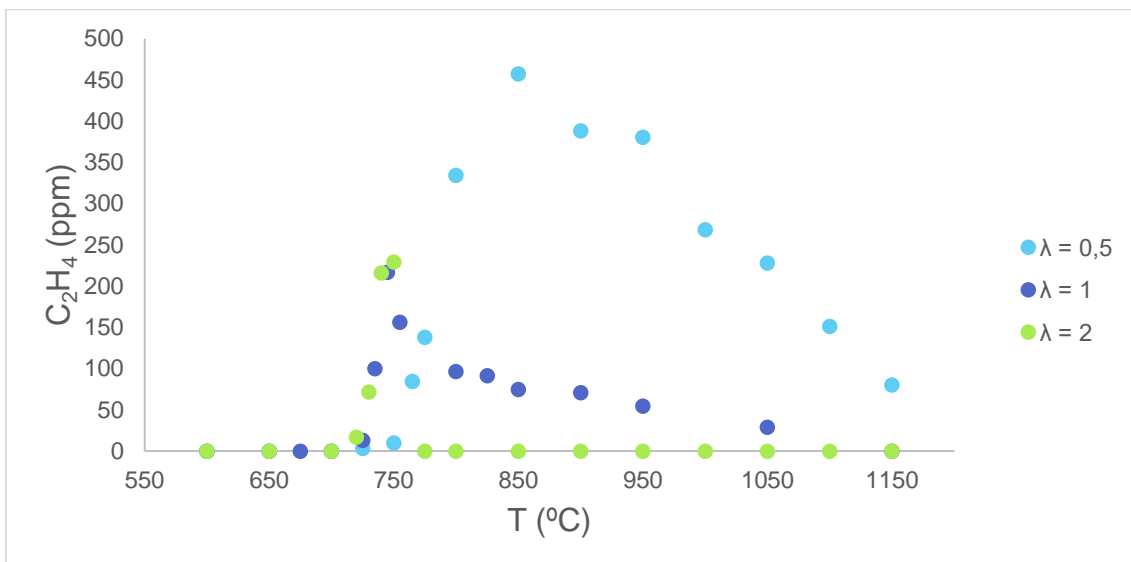


Figura 61. Evolución de C_2H_4 en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH_3 .

Para el caso del etileno, se ve que comienza a aumentar de concentración en el momento en el que el eteno empieza a consumirse, a los 850 °C. la cantidad de

etileno generada más notoria es la del caso en que $\lambda = 0.5$ ya que es para este ensayo, para el que más cantidad hay de etano y eteno.

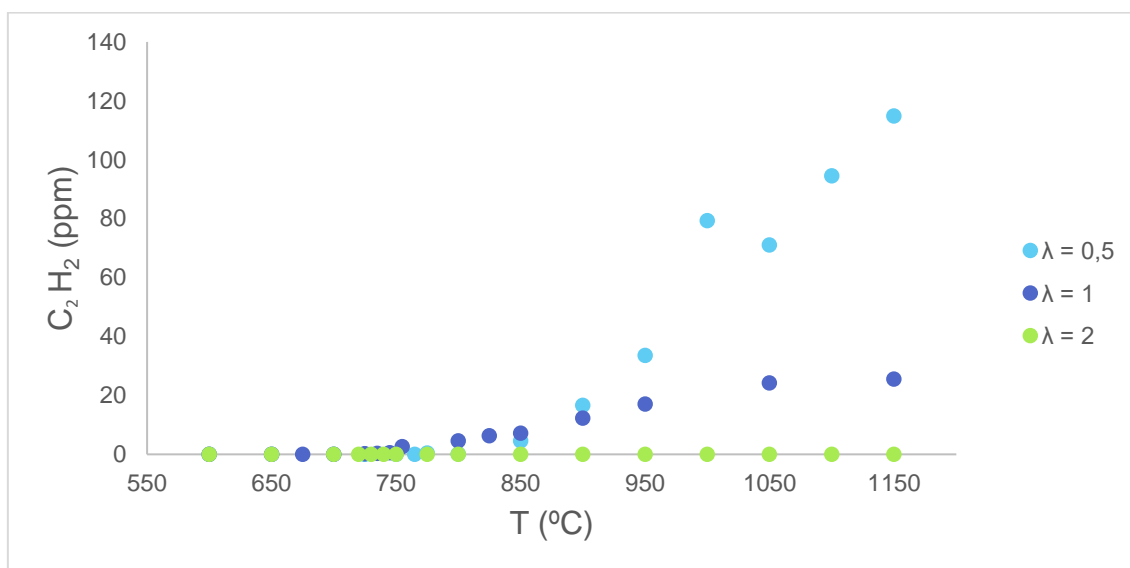


Figura 62. Evolución de C₂H₂ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

Para el caso del metano (Figura 63), las cantidades de este gas alcanzadas no son demasiado grandes si se comparan con el resto de los hidrocarburos analizados. El caso en el que más cantidad hay, es el de $\lambda = 0.5$, ya que es el experimento donde más cantidad de hidrocarburos hay.

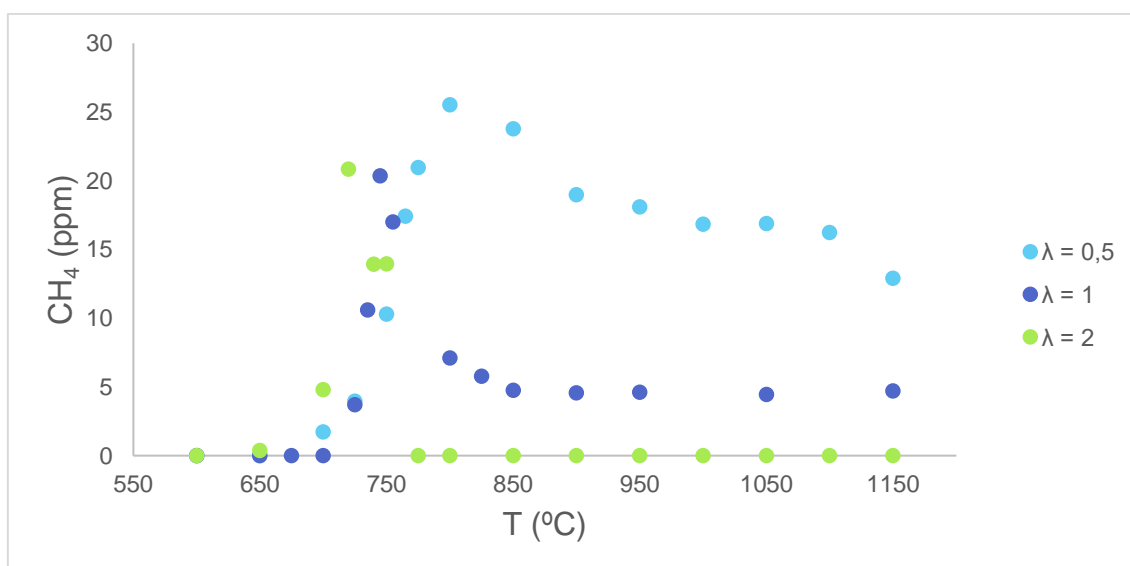


Figura 63. Evolución de CH₄ en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

Se estudia por último para este caso, el HCN, un gas que es extremadamente tóxico, por lo que interesa que las concentraciones obtenidas sean bajas. Se alcanza el máximo de concentración en el caso en el que $\lambda = 0.5$, ya que es para este caso donde más amoniaco queda sin reaccionar. La concentración de HCN comienza a aumentar para este caso, a una temperatura de 850 °C, temperatura a la cual el amoniaco está comenzando a disminuir.

Como contrastará más adelante, la concentración más baja de HCN obtenida, es la de los experimentos de pirólisis ($\lambda = 0$).

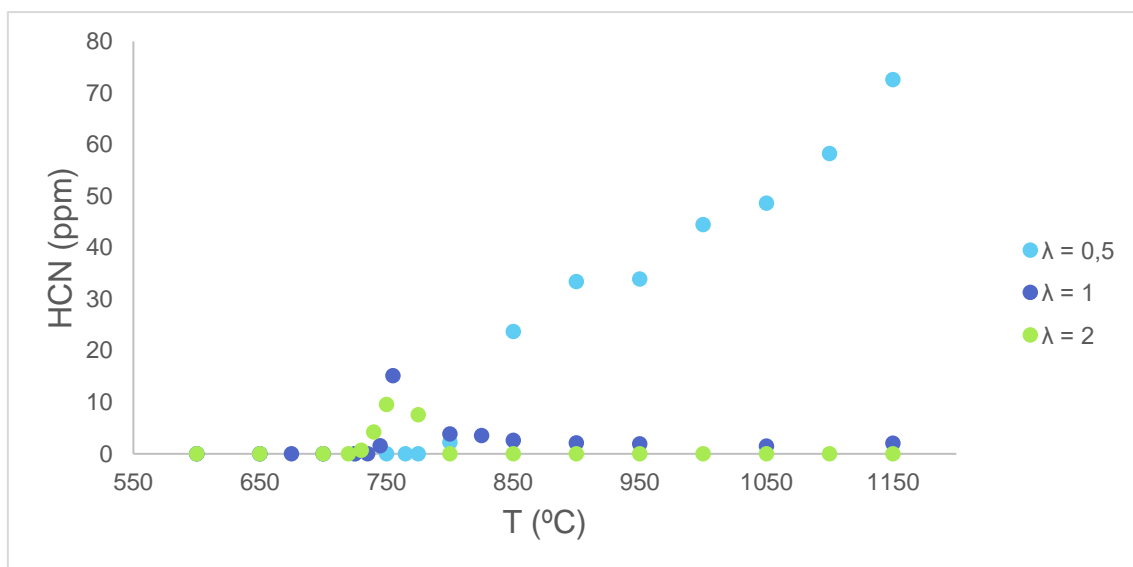


Figura 64. Evolución de HCN en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de DME superior a la de NH₃.

B.4 Análisis de la influencia de lambda, con una cantidad de NH₃ superior a la de DME

Se tratarán ahora los resultados de los gases secundarios para el caso en el que tenemos una cantidad de NH₃ superior a la de DME; el último caso del estudio.

Para el caso del N₂O, se tiene en este caso que las concentraciones obtenidas son las mayores de los cuatro tipos de experimentos que se han probado; siendo la mayor de todas, la del caso en el que $\lambda = 0.5$.

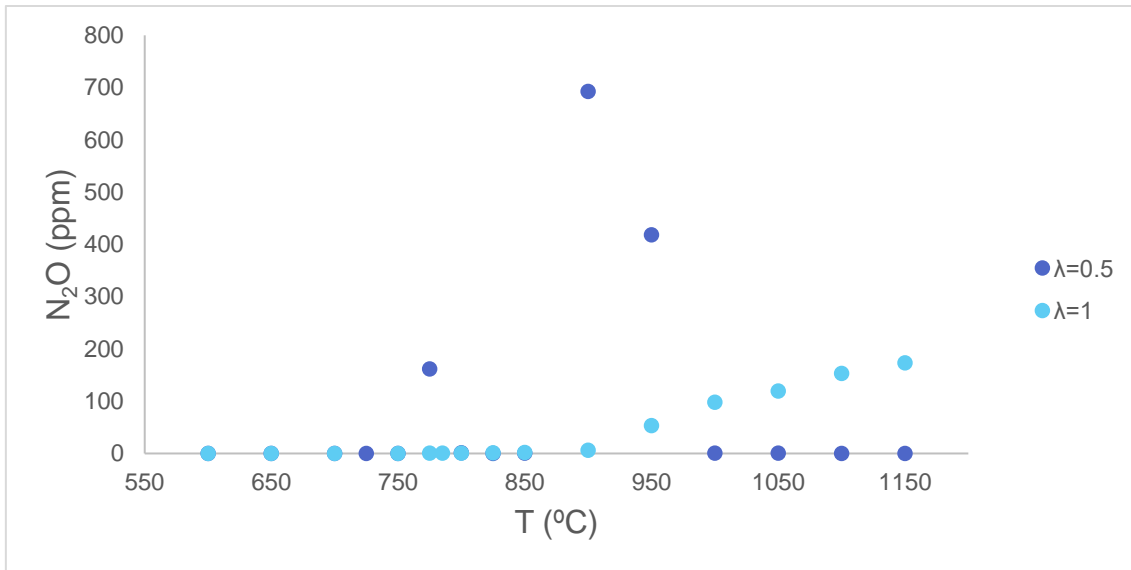


Figura 65. Evolución de N_2O en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Es el turno ahora de los hidrocarburos. Comenzando por el etano, se ve que el camino que siguen los dos experimentos es el mismo, habiendo más etano en el caso de $\lambda = 0.5$. Solo se obtiene este gas en el intervalo de temperaturas 700-900 °C.

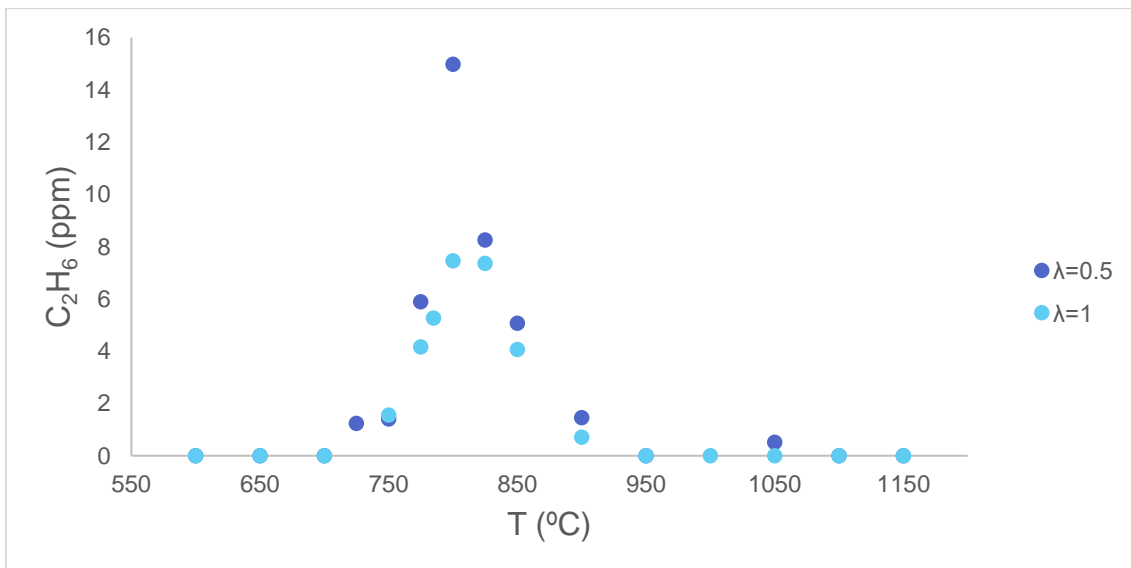


Figura 66. Evolución de C_2H_6 en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Cuando el etano comienza a decaer, se forma el eteno, se ve que la gráfica de este gas es similar a la de su predecesor, el C_2H_6 , solo que desplazada hacia la derecha; alcanzando su máximo en $850\text{ }^\circ\text{C}$ que es cuando el gas anterior, disminuye de concentración.

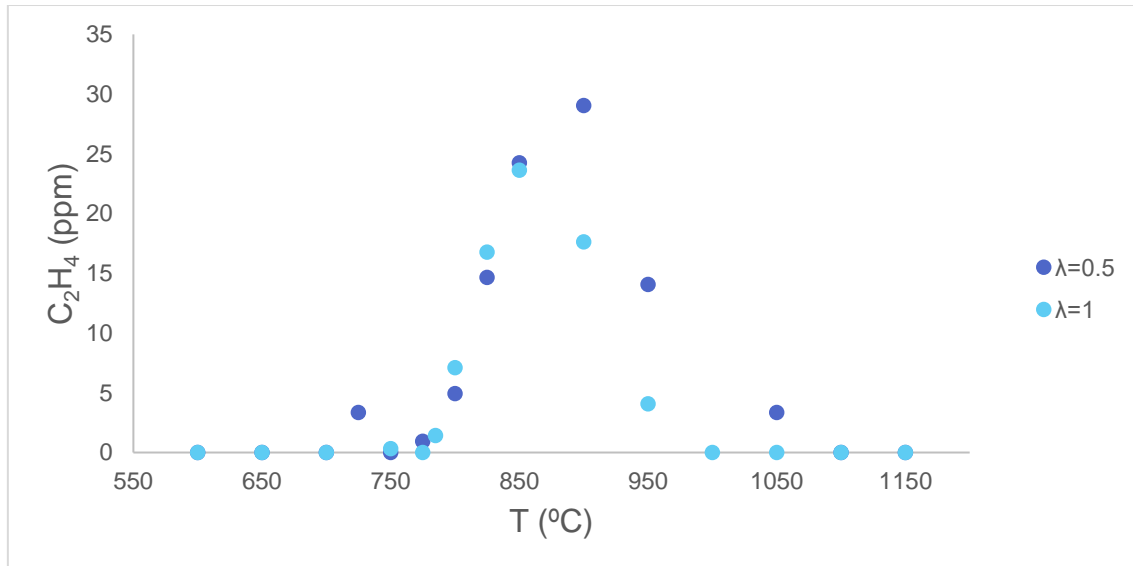


Figura 67. Evolución de C_2H_4 en función de la temperatura para diferentes λ s, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Comentando el último gas de esta secuencia de hidrocarburos, el etileno, se ve que para el caso en el que $\lambda = 1$, la aparición de este gas es inexistente, manteniéndose a cero en todo el rango de temperaturas.

Para el caso de $\lambda = 0.5$, se comienza a formar cuando el eteno ha alcanzado su punto máximo.

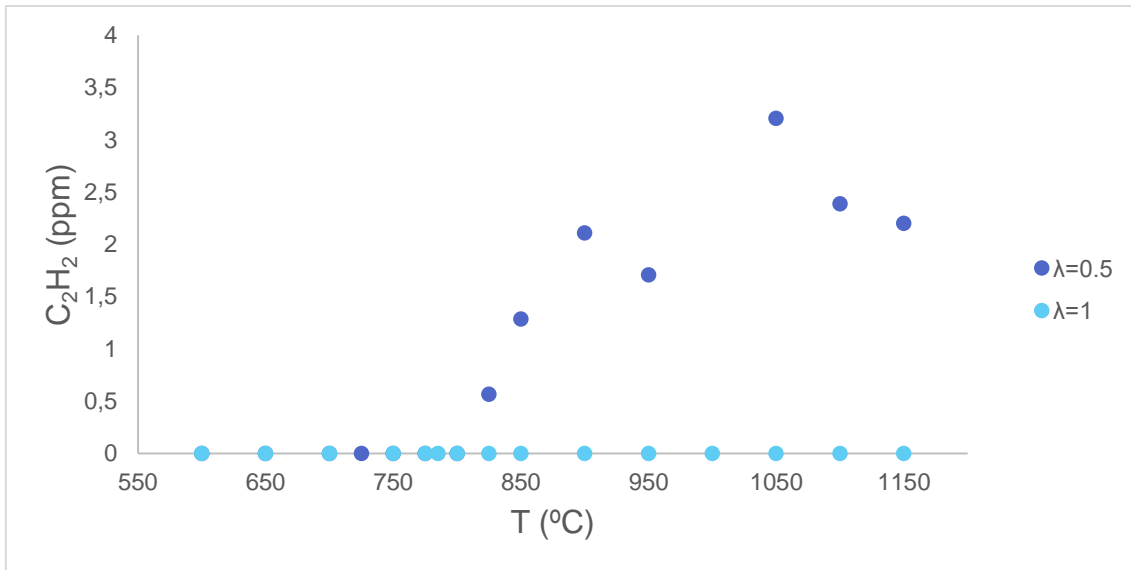


Figura 68. Evolución de C_2H_2 en función de la temperatura para diferentes λ s, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Con respecto al metano, se puede ver claramente que la formación de este gas es prácticamente nula, manteniéndose todo el experimento en 0 ppm; salvo a alguna temperatura donde la formación asciende de manera muy poco significativa.

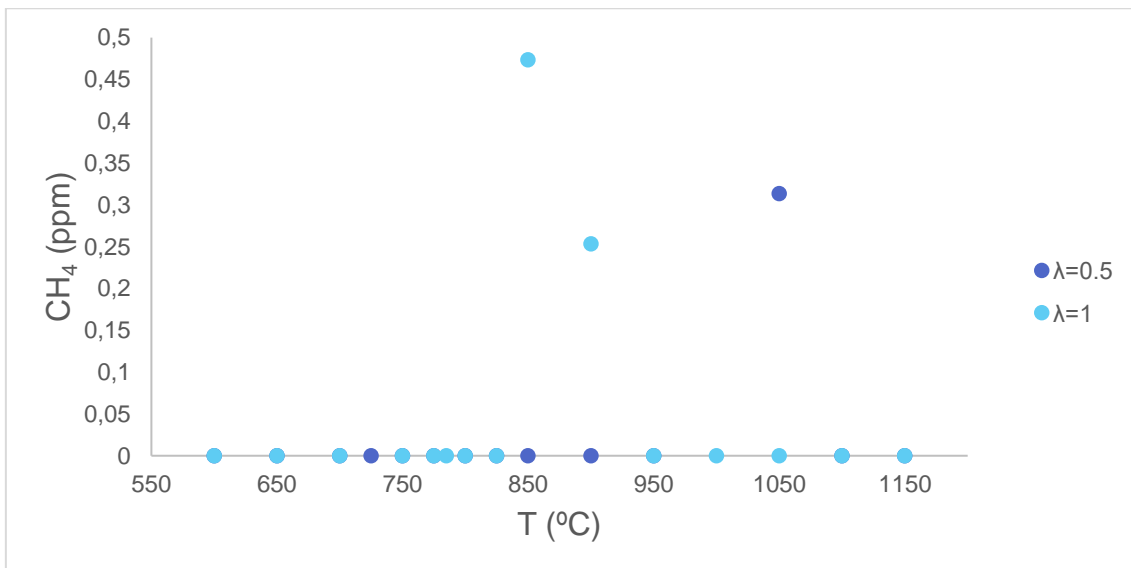


Figura 69. Evolución de CH_4 en función de la temperatura para diferentes λ s, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

Se llega al último de todos los gases generados, el HCN. Lo más notable de la gráfica es ver que la tendencia al principio de los experimentos es la misma, pero no al final de éste. Para el caso en el que $\lambda = 1$, la cantidad de HCN crece y luego decrece quedándose prácticamente a cero; mientras que para el caso de $\lambda = 0.5$, la cantidad de HCN comienza a crecer y no cesa en la última temperatura. Esto puede ser, por que, para el amoniaco, en el caso de $\lambda = 0.5$, al final del experimento, a la temperatura de 1150 °C, sigue quedando reactivo, mientras que para el caso de $\lambda = 1$, al final del experimento, la concentración es prácticamente cero.

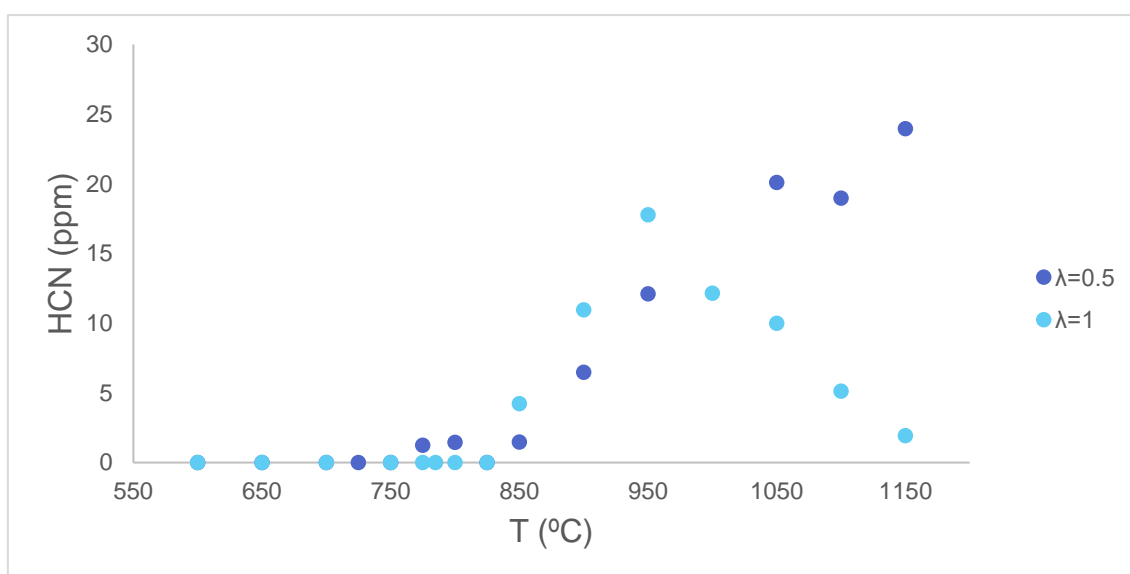


Figura 70. Evolución de HCN en función de la temperatura para diferentes lambdas, con una cantidad de NH_3 superior a la de DME.

ANEXO C: SIMULACIONES

C.1 Simulaciones: análisis misma relación NH_3/DME con $\lambda=0,5$

En el caso de los óxidos de carbono, se recoge de manera más fiel el caso del CO_2 que el del CO , esto puede verse en Figura 71.

El CO queda desplazado cuando llega a la temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, la simulación no tiene en cuenta que reacciona tanta cantidad como realmente lo hace y la curva queda por encima.

El caso del CO_2 es más fiel, ya que la forma que hace la curva es más similar a pesar de que también quedan desplazadas.

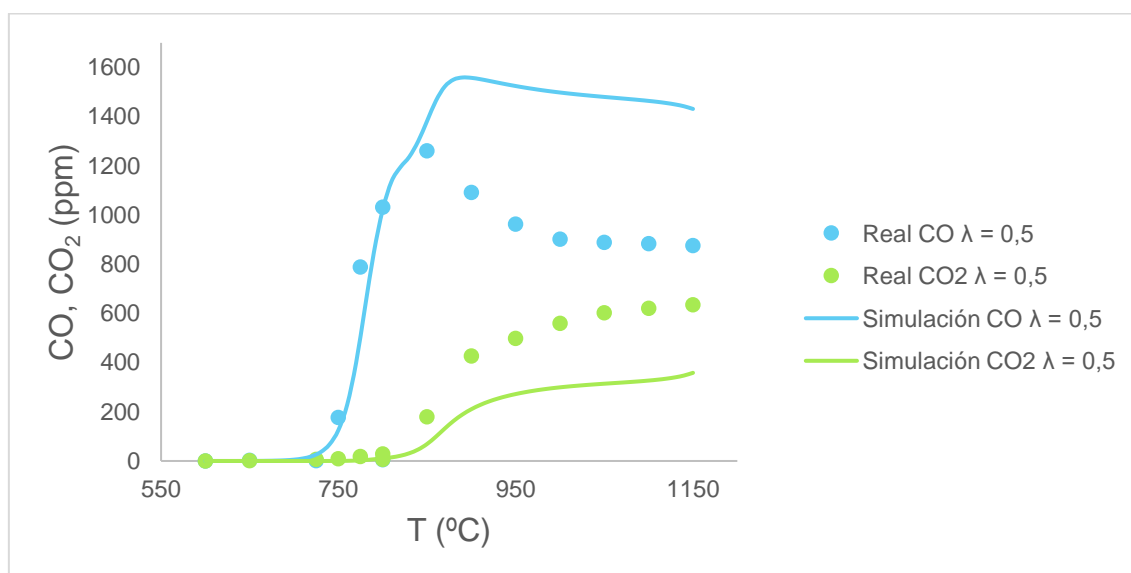


Figura 71. Evolución de CO y CO_2 en función de la temperatura, para $\lambda = 0.5$ y misma relación NH_3/DME .

El turno ahora es de los compuestos nitrogenados, N_2 y NO (Figura 72). Sobre la similitud entre la curva real y la simulada del NO hay poco que decir pues el mecanismo lo predice prácticamente a la perfección, dejando constancia que la concentración de NO es muy poca, ya que además estamos en condiciones de defecto de oxígeno. Sin embargo, en el caso del N_2 , las curvas difieren bastante, pues la simulación predice que hasta los $800\text{ }^\circ\text{C}$ el nitrógeno no va a comenzar a reaccionar.

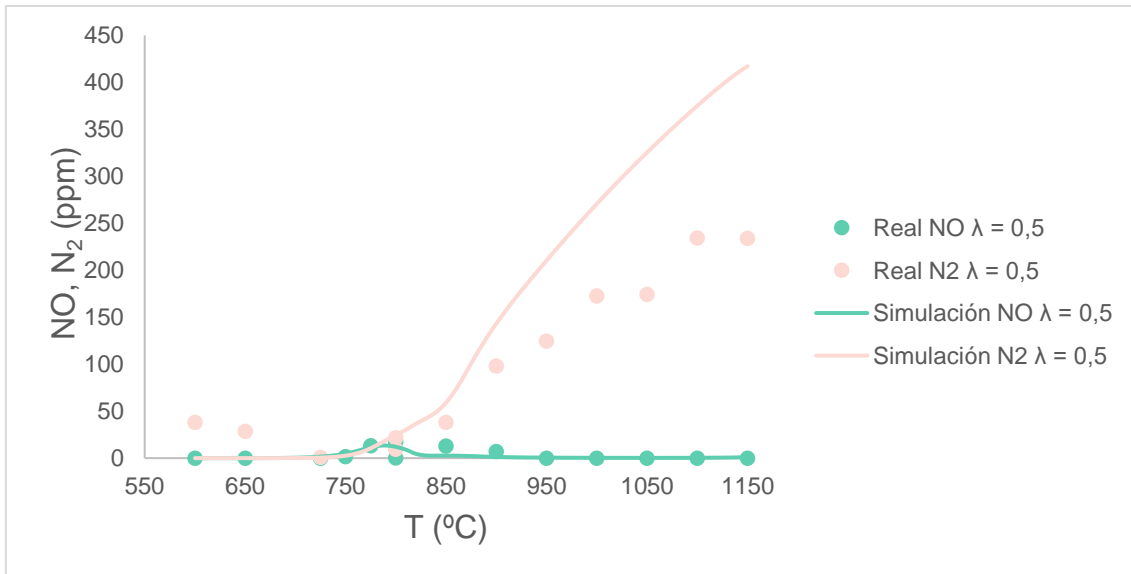


Figura 72. Evolución de NO y N₂ en función de la temperatura, para λ = 0.5 y misma relación NH₃/DME.

C.2 Simulaciones: análisis misma relación NH₃/DME con λ=1.

En el caso de la Figura 73, vemos que a pesar de que las curvas sean similares, el mecanismo se adelanta en cuanto a temperatura, haciendo que, en el caso del CO prediga que la concentración cae a cero en 800 °C (cuando realmente disminuye, pero no se agota) y para el caso del CO₂ comienza a formarse producto antes de lo que lo hace en los experimentos reales, manteniéndose constante en unas 1800 ppm aproximadamente.

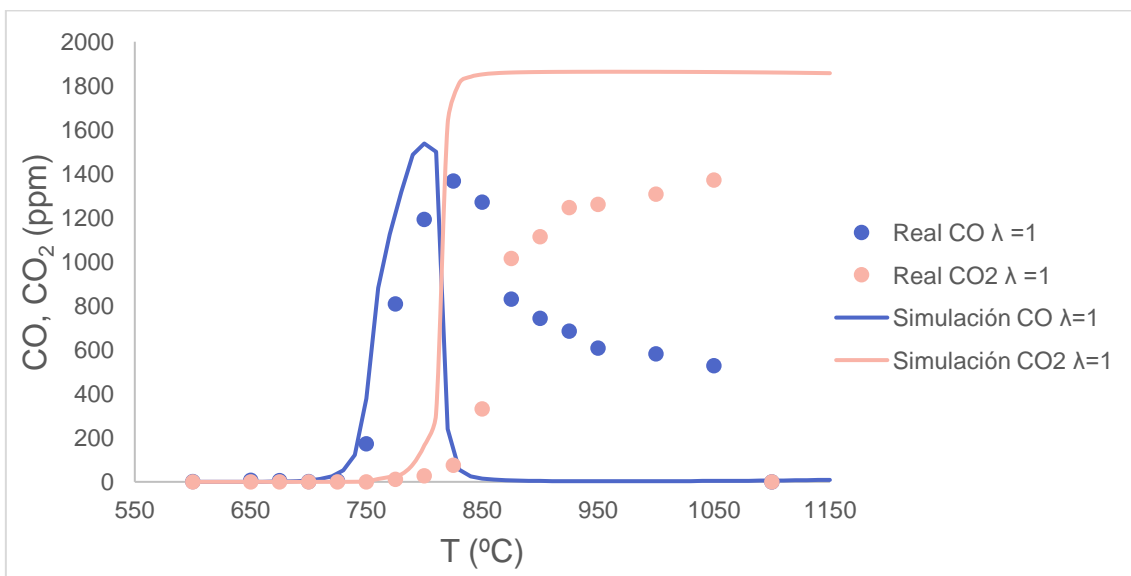


Figura 73. Evolución de CO y CO₂ en función de la temperatura, para λ = 1 y misma relación NH₃/DME.

La Figura 74 trata las comparaciones del NO y N₂. En este caso también se ve que difieren las curvas de la simulación a la del experimento real. El programa predice que debería de haberse formado más NO (siendo que además estamos en condiciones estequiométricas de oxígeno), mientras que para el N₂ el programa predice que, al llegar al punto más alto, la concentración debería de disminuir, no siendo así porque se mantiene en alza la concentración, ya que se produce la combustión total del amoniaco y el N₂ es uno de los principales productos de la reacción.

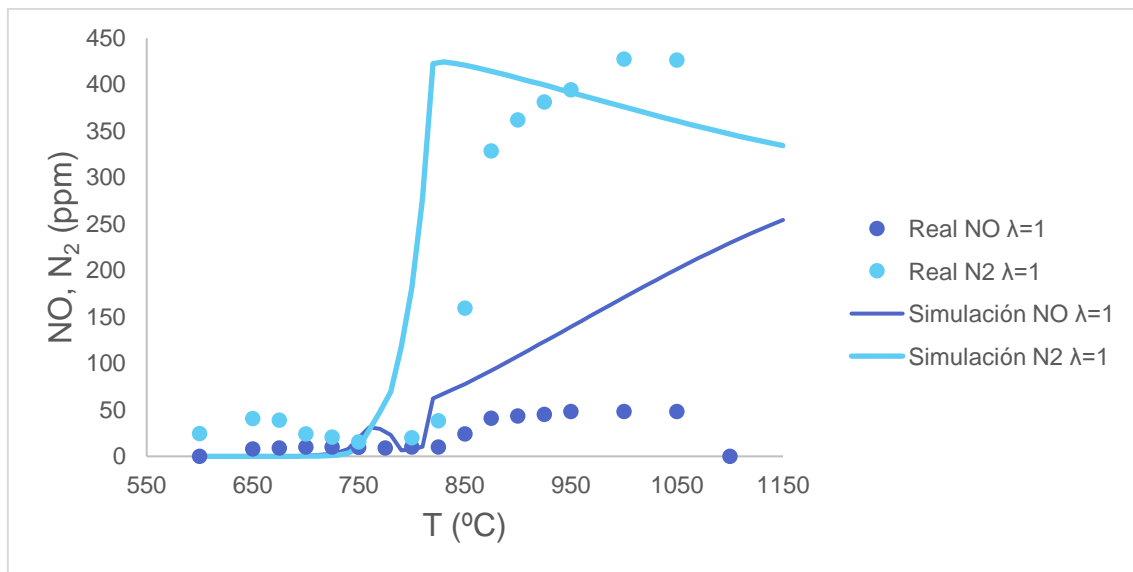


Figura 74. Evolución de NO y N₂ en función de la temperatura, para $\lambda = 1$ y misma relación NH₃/DME.

C.3 Simulaciones: análisis misma relación NH₃/DME con $\lambda=2$.

En este caso las simulaciones son más acertadas ya que, la tendencia es la misma y sigue los puntos reales de forma fiel a la realidad. Al estar en exceso de oxígeno, se ve que se obtiene más cantidad de óxidos de carbono, cosa que el modelo predice a la perfección.

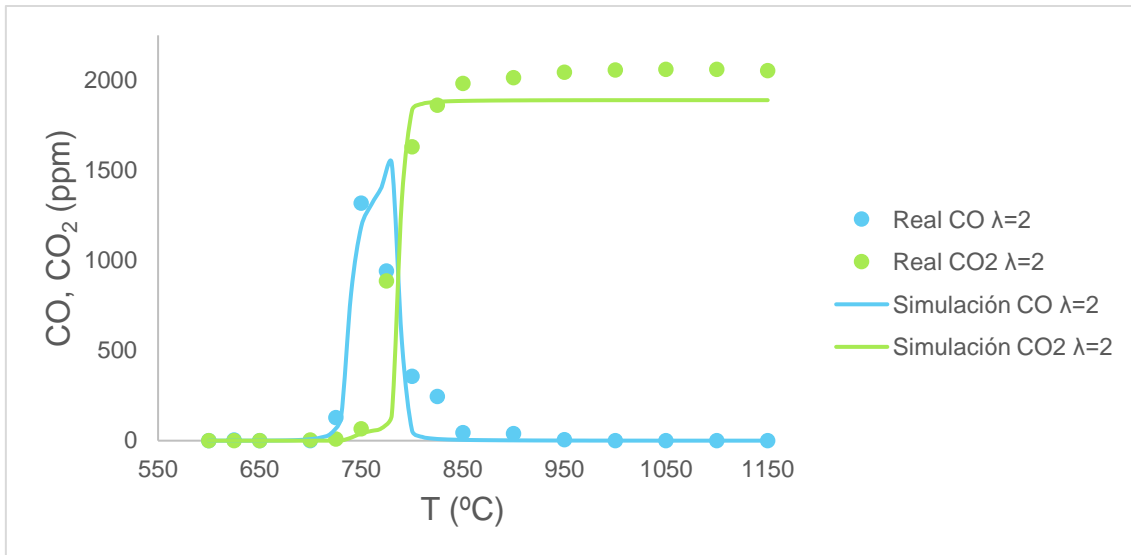


Figura 75. Evolución de CO y CO₂ en función de la temperatura, para $\lambda = 2$ y misma relación NH₃/DME.

La última de las simulaciones trata del NO y N₂, que puede verse en Figura 76. En este caso las curvas para cada compuesto difieren bastante. Para el caso del NO, que apenas se produce de forma real, el modelo predice que debería de haber una subida considerable a partir de los 800 °C aproximadamente. En el caso del N₂, se ve que tampoco ha acertado la simulación pues el nitrógeno desde que aparece no deja de aumentar su concentración en ningún momento y la simulación predice que hay un pico bastante pronunciado en torno a los 750 °C y luego cae.

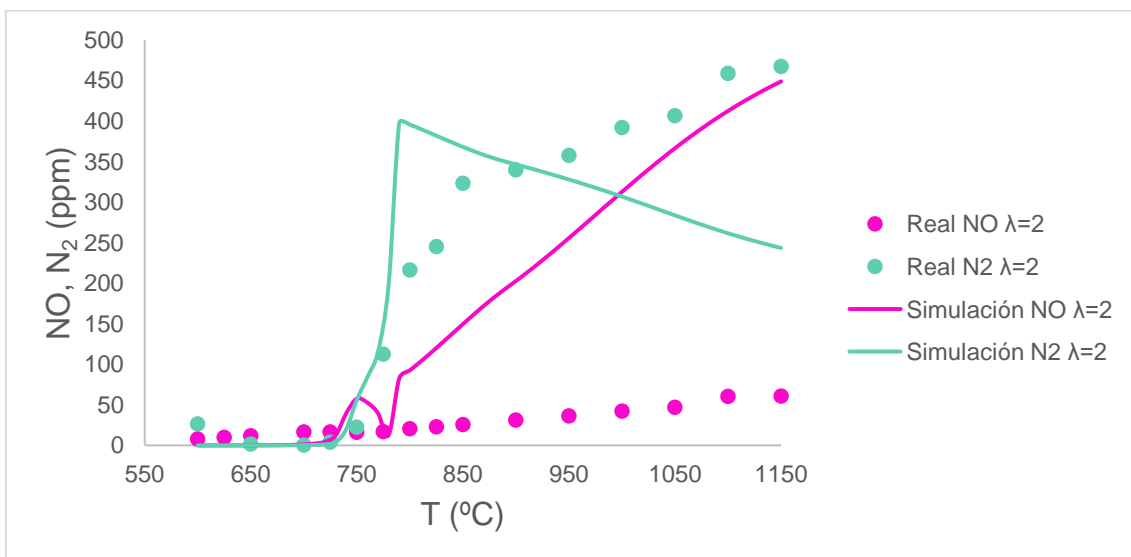


Figura 76. Evolución de NO y N₂ en función de la temperatura, para $\lambda = 2$ y misma relación NH₃/DME.