

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de la combustión de mezclas amoniaco-  
metanol

Study of the combustion of ammonia-methanol  
mixtures

Autor

Irene de Diego Escribano

Director

María Ujué Alzueta Anía

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Curso 2023/2024

## **AGRADECIMIENTOS**

*Primero de todo, quisiera agradecer a Adrián Ruiz por su paciencia y sus consejos a lo largo de este trabajo. Su disposición para ayudarme en todo momento ha sido fundamental.*

*A Uxue Alzueta, tutora de este trabajo, por su disponibilidad para resolver mis dudas y orientarme, permitiendo que este proyecto prosperase.*

*A mi familia por ser un apoyo constante y animarme siempre a seguir adelante.*

*A mis amigas, por sacarme una sonrisa cuando más lo necesitaba, y sobre todo a Ari, cuya motivación y apoyo han sido un pilar fundamental para mí.*

*Por último, quisiera agradecer al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) por proporcionar los medios e instalaciones necesarios, así como por la financiación parcial de este proyecto a través de su Programa de Becas y Ayudas.*

## RESUMEN

El cambio climático es un desafío global estrechamente vinculado a la generación y consumo de energía. A lo largo de los años, se han desarrollado energías más limpias que reducen las emisiones contaminantes producidas por estos procesos, pero la protección ambiental actual exige explorar nuevas fuentes renovables. En este contexto, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se destaca como un combustible sostenible, libre de carbono. Al ser uno de los productos químicos más sintetizados a nivel global, su infraestructura, almacenamiento y transporte están muy desarrollados, lo que facilita su establecimiento como combustible en motores de combustión o turbinas de gas. A pesar de ello, y de su alta densidad energética, presenta desafíos como la formación de  $\text{NO}_x$  y una alta resistencia a la ignición. Problemas que podrían solucionarse mediante la mezcla con otros combustibles, como el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

En este trabajo se llevará a cabo un extenso estudio experimental de la conversión de la mezcla  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  como combustible. Se evaluará su comportamiento de oxidación y su capacidad para reducir emisiones contaminantes en diferentes escenarios. Para ello, se realizarán experimentos en el laboratorio, en los que se introducirán en un reactor diferentes mezclas formadas por  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{O}_2$ , con Argón como diluyente, y se analizarán las concentraciones de diferentes gases a la salida del reactor.

Se considerará la influencia de diferentes variables de operación: el parámetro  $\lambda$ , que representa la relación entre el oxígeno real introducido y el oxígeno estequiométrico; la relación entre la mezcla  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ; y la temperatura a la que se realiza el experimento, que tomará valores entre 600-1150°C. Además, se realizará un estudio de repetibilidad con el fin de demostrar la validez de los resultados experimentales.

Además, se mejorará un mecanismo detallado de reacción tomado de la bibliografía y se implementará mediante el uso del software (ANSYS-CHEMKIN) para la simulación de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, con objeto de evaluar si puede ser validado también junto a los datos del presente trabajo.

Los resultados obtenidos en este estudio concluyen que, al introducir mayor cantidad de  $\text{O}_2$  al sistema (mayor  $\lambda$ ), la conversión de los reactivos ocurre a temperaturas más bajas. Para  $\lambda=1$ , se reducen a la mitad las emisiones contaminantes respecto a  $\lambda=2$ . Además, establecer una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$  va a ser la mejor opción para lograr una combustión completa del  $\text{NH}_3$  más temprana, reduciendo su temperatura de ignición.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	5
2. OBJETIVOS .....	8
3. ANTECEDENTES .....	9
4. EXPERIMENTOS .....	11
4.1. Instalación experimental.....	11
4.2. Procedimiento experimental .....	12
4.2.1. Cálculos previos .....	12
4.2.2. Experimento.....	17
5. BALANCES.....	18
Balance al Carbono (C):.....	18
Balance al Nitrógeno (N):.....	20
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	23
6.1. Análisis de la influencia de la estequiometría del oxígeno .....	23
6.1.1. $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .....	23
6.1.2. $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ .....	29
6.1.3. $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ .....	34
6.2. Análisis de la influencia de la variación de la relación $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ .....	39
6.2.1. $\lambda=0$ .....	39
6.2.2. $\lambda=0.5$ .....	41
6.2.3. $\lambda=1$ .....	46
6.2.4. $\lambda=2$ .....	51
6.3. Análisis de la repetibilidad de los experimentos .....	56
7. SIMULACIONES .....	57
7.1. Mejora del modelo cinético inicial .....	57
7.2. Comparativa de resultados para $\lambda=2$ .....	61
8. CONCLUSIONES .....	66
9. REFERENCIAS.....	69
10. ANEXOS .....	72

ANEXO I: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL .....	72
I.I.    Sistema de alimentación:.....	72
I.II.   Sistema de reacción .....	76
I.III.  Sistema de análisis y medición.....	78
ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES: .....	81
II.I. $\lambda=0$ .....	81
II.II. $\lambda=0.5$ .....	83
II.III. $\lambda=1$ .....	86
II.IV. $\lambda=2$ .....	89
ANEXO III. GRÁFICAS RESTANTES.....	92
$[\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}] = 1$ .....	92
$[\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}] = 0.667$ .....	93
$[\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}] = 10$ .....	94
$\lambda=0$ .....	94
$\lambda=0.5$ .....	96
$\lambda=1$ .....	97
$\lambda=2$ .....	98
ANEXO IV. RESULTADOS ANÁLISIS DE REPETIBILIDAD .....	100
ANEXO V. RESULTADOS DE SIMULACIÓN.....	104
Gráficas de $\lambda = 0$ .....	104
Gráficas de $\lambda=0.5$ .....	106
Gráficas de $\lambda=1$ .....	109

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la principal preocupación y el mayor reto presente a nivel mundial es el cambio climático, estrechamente ligado con las estrategias para la generación y consumo de energía, al mismo tiempo que se debe tener en cuenta el costo de producir esta energía y los riesgos asociados a la misma. Ya no solo se debe contribuir a una economía libre, sino también a un compromiso por reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. A lo largo de los años, se han ido desarrollando energías cada vez más limpias, pero en las últimas décadas, con los nuevos cambios de mentalidad y la búsqueda de una mayor protección del medio ambiente, se ha requerido explorar nuevas fuentes de energías renovables.

De esta manera, los sistemas energéticos futuros requerirán métodos efectivos y asequibles para el almacenamiento de esta energía. Hasta ahora, el único mecanismo suficientemente flexible que permite almacenar grandes cantidades de energía durante largos períodos de tiempo y en cualquier ubicación es el almacenamiento de energía química [1]. Mediante la estrategia “power-to-fuel” se aprovecha el exceso de energía renovable para convertirla en compuestos químicos que pueden usarse como combustible. Este almacenamiento químico de energía puede realizarse a través de hidrógeno o derivados neutros en carbono. Pese a que el  $H_2$  es actualmente la alternativa más viable y extensible a la producción energética global, presenta una serie de inconvenientes que son una barrera para su implementación como combustible, asociados con el almacenamiento y distribución, debido a su dificultad y a que sus costes son muy elevados [2].

Por lo tanto, se están estudiando otros medios de almacenamiento indirectos como el amoniaco, encontrándose en auge su interés como combustible sostenible [3]. Los estudios actuales y un creciente número trabajos en esta dirección, posicionan al amoniaco como una solución viable a un futuro más limpio en el sector energético [4]. El amoniaco ( $NH_3$ ) es un compuesto químico que posee un 150% más de densidad energética por unidad de volumen ( $\rho_v$ ) que el hidrógeno líquido ( $\rho_v(NH_3) = 12.7 \text{ MJ/L}$ ,  $\rho_v(CH_3OH) = 8.5 \text{ MJ/L}$ ). Tiene un gran desarrollo práctico e infraestructura en el almacenamiento, transporte y distribución, resultado del próspero desarrollo de la industria de fertilizantes. Además, posee unos límites de explosividad en el aire inferiores a los del hidrógeno puro, por lo que el riesgo de explosión es relativamente menor. Esto, sumado a su facilidad para ser licuado, simplifica su manipulación. Por consiguiente, el amoniaco está bien posicionado para el almacenamiento de hidrógeno ya que es uno de los productos químicos más sintetizados a nivel global.

El amoniaco se puede obtener a partir de biomasa; y a gran escala través del proceso de Haber Bosch mediante  $H_2$  y  $N_2$  [5] o utilizando energías renovables y libres de carbono, tales como la energía solar o eólica. Junto a los aspectos positivos, también existen varias preocupaciones con respecto a la utilización del  $NH_3$  como combustible:

- Aunque idealmente puede quemarse para producir agua y nitrógeno, en la práctica es posible la formación de óxidos de nitrógeno en determinadas condiciones. Los óxidos de nitrógeno, destacando el  $N_2O$ , contribuyen a la contaminación atmosférica y al efecto invernadero. Estrategias como la combustión escalonada han demostrado su eficacia para alcanzar reducidas emisiones de  $NO_x$  en turbinas de gas [6].
- Posee bajo poder calorífico, es decir, tiene baja intensidad de combustión comparado con otros combustibles fósiles. Por lo que hará falta más cantidad de amoníaco para producir la misma energía.
- Aunque lo ideal para ser totalmente libre de carbono sería usar fuentes de energía renovables, actualmente, la mayoría de los procesos para la fabricación del  $NH_3$  emplean combustibles fósiles no renovables.
- Posee una baja reactividad, es decir, relativamente alta resistencia a la ignición, comparado con la mayoría de los combustibles utilizados en la actualidad. Para este problema, existe la posibilidad de mezclar  $NH_3$  con aditivos que potencien las propiedades de combustión.

Las propiedades y características de la combustión con aire mencionadas acerca del amoníaco y otros compuestos combustibles se muestran reflejadas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de combustibles y características de su combustión con aire.

COMBUSTIBLE	$NH_3$	$CH_4$	$C_3H_8$	$H_2$
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN A 0.1 MPa (°C)</b>	-33.3	-161.6	-42.1	-252.9
<b>PCI (MJ/Kg)</b>	18.6	50.2	46.6	120.4
<b>LÍMITE DE INFLAMABILIDAD (%v/v) *</b>	0.63-1.40	0.50-1.69	0.51-2.51	0.10-7.17
<b>VELOCIDAD MÁXIMA DE COMBUSTIÓN (m/s)</b>	1.09	0.37	0.43	2.91
<b>TEMPERATURA DE IGNICIÓN (°C)</b>	651	537	432	500
<b>TEMPERATURA MÁXIMA ADIABÁTICA DE LLAMA (°C)</b>	1750	1970	2020	2120

\*Límite inferior de inflamabilidad: concentración mínima de combustible en el aire por debajo de la cual, la mezcla no es inflamable.

\*Límite superior de inflamabilidad: concentración máxima de combustible en el aire por encima de la cual, la mezcla no es inflamable.

Para mejorar las características del  $NH_3$  como combustible, la técnica más recurrente es la adición de otro combustible a la mezcla con mejores propiedades que el mismo, llamándose a esta metodología “co-firing”. Entre los posibles combustibles, se han realizado estudios con

mezclas  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{-CO}$  y  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  [7]. Además, se han investigado sistemas de mezcla a alta presión para mezclas  $\text{NH}_3\text{-DME}$ , estudiando sus emisiones [8]. También hay estudios teóricos y experimentales con mezclas de amoníaco con gas de síntesis [9], hidrocarburos oxigenados como el dietiléter (DEE) [10], dimetoximetano (DMM) [11], etanol y metanol [12], [13]. Sin embargo, son pocos los estudios realizados acerca de este último compuesto mencionado.

El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), el cual es el alcohol más simple, podría ser producido a partir de recursos biológicos, lo que le confiere la ventaja de ser neutro en carbono [14]. Es comparativamente un combustible limpio, porque, el alto contenido en oxígeno en su composición y la falta de enlaces C-C en su estructura, limita la probabilidad de una combustión incompleta. Esto posibilita su uso como combustible alternativo en motores de combustión interna [15], pilas de combustible y en mezcla con gasolina (debido a su alto octanaje). Por lo tanto, resulta de interés observar qué sucede si se mezcla el  $\text{NH}_3$  libre de carbono con alcoholes neutros en carbono, como el metanol. Esto podría ser beneficioso para el desarrollo de un sistema energético neutro en carbono.

En este contexto, el presente TFG aborda el estudio de mezclas de metanol y amoníaco, pretendiéndose adquirir conocimientos sobre el comportamiento de oxidación de la mezcla mencionada, tanto desde el punto de vista de la conversión de reactantes como de la formación de productos, y en concreto de emisiones contaminantes ( $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}$ ). Se evaluará la capacidad de reducción de óxido nítrico por parte de la mezcla estudiada [16], ya que se pueden producir interacciones positivas que lleven a la minimización de este contaminante a través de dos mecanismos que se pueden producir de forma conjunta: reburning por acción de radicales hidrocarburos [17] y reducción selectiva no catalítica de  $\text{NO}$  por acción del amoníaco presente en las mezclas. Una buena optimización de las condiciones de operación que favorezca estas sinergias podría llevar a una máxima reducción del  $\text{NO}$  emitido.



## 2. OBJETIVOS

En este trabajo se llevará a cabo un extenso estudio experimental de la conversión de la mezcla  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  como combustible. Se realizarán experimentos en el laboratorio considerando la influencia de diferentes variables de operación, como son la temperatura y la ratio de exceso de  $\text{O}_2$  ( $\lambda$ ), analizándose la composición de los gases de combustión a la salida del sistema de reacción. Así mismo, se determinará el impacto de la presencia de NO sobre el régimen de oxidación de la mezcla, y se determinarán las condiciones óptimas que permitan alcanzar una mínima emisión de óxidos de nitrógeno.

La fase experimental se realizará en un reactor homogéneo de cuatro entradas de gas en las que se introducirá metanol, amoníaco, oxígeno y argón. Para determinar la composición de los principales gases de combustión, utilizándose un micro cromatógrafo (MGC) Agilent 990 para la medición de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , HCN y  $\text{N}_2\text{O}$ . Sin embargo, para determinar la composición del CO y NO se emplearán analizadores en continuo ABB-Advance Optima y ABB-AO2020, respectivamente.

También se mejorará un mecanismo detallado de reacción tomado de la bibliografía y se implementará mediante el uso del software (ANSYS-CHEMKIN) para la simulación de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, con objeto de evaluar si puede ser validado también junto a los datos del presente trabajo.

En cuanto a los experimentos, se realizarán un total de 12 experimentos en los cuales se variarán los siguientes parámetros:

- **Temperatura:** durante cada experimento se tomarán medidas entre el rango de 600-1150°C, empleando intervalos de temperatura de 50°C. Puede existir alguna ocasión, en la que se tengan que recurrir a intervalos de menor temperatura, con el fin de captar correctamente el comportamiento de los reactivos.
- **Estequiometría de entrada ( $\lambda$ ):** se cambiará la relación entre el oxígeno real y estequiométrico introducido, para ver el comportamiento de la combustión en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ), en condiciones reductoras ( $\lambda=0.5$ ), así como en condiciones oxidantes ( $\lambda=2$ ) y en reacciones de pirólisis ( $\lambda=0$ ).
- **La relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ :** esta tomará los valores entre 0.667 y 10 para los valores de  $\lambda$  de 0.5 a 10. Para  $\lambda=0$ , la relación tomará los valores de 0.5 y 1.

Además, se llevarán a cabo dos experimentos con las mismas condiciones para analizar la repetibilidad de estos.

### 3. ANTECEDENTES

Los primeros intentos de utilizar el amoniaco como combustible se remontan a principios del siglo XIX. En 1820, Michael Faraday experimentó con la combustión del amoniaco en una mezcla con aire para generar energía.

La introducción del proceso Haber-Bosch a principios del siglo XX marcó un hito significativo en el uso y la producción de amoniaco. Diseñado por los científicos alemanes Fritz Haber y Carl Bosch, este proceso permitió la producción de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno en condiciones de alta temperatura y presión. Esto, posibilitó la producción económica y a gran escala de amoniaco, impulsándose la fabricación de fertilizantes, explosivos y otros productos nitrogenados. Consecuentemente, se consiguió una globalización de la industria química y agrícola.

Poco después, en la década de 1940, por falta de gasóleo durante la Segunda Guerra Mundial, se puso en marcha el primer autobús para transporte de pasajeros en Bélgica, utilizando amoniaco líquido como combustible [18]. En los años 60, la NASA emprendió el desarrollo de un avión hipersónico (X-15) que utilizaba una combinación de amoniaco y oxígeno líquido como propulsores [19]. Durante ese periodo, el ejército estadounidense estudió la creación de una turbina de gas que utilizase amoniaco como combustible pero la baja eficiencia de combustión hizo que este proyecto nunca alcanzara el éxito deseado.

En los años 70 hubo numerosos estudios, donde se encontró que el amoniaco puro no podía ser utilizado sin modificaciones como combustible por su alta energía de ignición y limitada estabilidad de llama. Sin embargo, se determinó que, mediante su disociación parcial o la adición de aditivos, se mejoraba su combustión, permitiendo su uso en turbinas de gas [20]. Aunque, la mayoría de los estudios investigaban los mecanismos de formación y reducción de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Fue en esta época, durante la crisis del petróleo, cuando el metanol también recibió atención como combustible de automoción por su disponibilidad, bajo coste y beneficios medioambientales.

En los 90 se retomó el interés en el amoniaco como fuente de energía iniciando investigaciones sobre su uso en motores y turbinas de gas y estudiando posibles mejoras en la eficiencia y rendimiento, buscando maximizar su potencial como recurso energético. A mediados de los 90, se vendieron en Estados Unidos más de 20 000 vehículos de combustible flexible capaces de funcionar con metanol o gasolinas, aunque a finales de esta época, el aumento del precio del metanol y la caída de precios de la gasolina hizo que se perdiese el interés de este compuesto como combustible. En 1994 se realizó un estudio que comparaba el amoniaco y metanol aplicados indirectamente en una celda de combustible de  $\text{H}_2$ /aire, en el que se determinó que el amoniaco era un combustible más interesante que el metanol [21], pero no fue hasta varios años después que se investigó la mezcla de ambos compuestos.

Más recientemente, en 2015, se logró la generación de energía mediante la combustión de  $\text{NH}_3$ -aire en un sistema de microturbina de gas de 50 kW en Japón, reviviendo un concepto abandonado en los años 60 [22]. El notable avance en este campo está potenciando una creciente cantidad de investigaciones sobre el uso del amoníaco en la generación de energía y como combustible para turbinas de gas.

En los últimos años, han incrementado el número de investigaciones acerca del uso del amoníaco como combustible para motores de combustión interna. Desde 2019, ha llamado más la atención el uso de disolventes orgánicos en mezclas con amoníaco [23]. El interés sobre las mezclas de  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  ha aumentado en los últimos tres años. En 2021, se determinó la velocidad de llama laminar (LBV) de la mezcla combustible entre 298-448K, para diferentes estequiometrías de entrada ( $\lambda$ ) y a 1 atm de presión, obteniendo que la adición de metanol aumentaba la tasa de combustión [12].

En 2022 se demostró que con tan solo añadir un 1% de metanol, disminuía la temperatura de ignición unos 100°C a 40 bares en comparación con amoníaco puro [24]. En 2023, se estudió el impacto de la adición de metanol en la autoignición del amoníaco de las mezclas  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  bajo presiones de 0.14 a 1.0 MPa y temperaturas de 1250–2150 K en un reactor de onda de choque y se encontró que al agregar un 5% de metanol, el tiempo de retardo de ignición de la mezcla podía acortarse en más de la mitad [25].

En este último año, se han realizado más estudios tanto numéricos como experimentales de la mezcla  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ , la proporción óptima de  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  para aumentar la eficiencia de combustión y reducir las emisiones en los gases de escape en un motor de combustión, obteniendo una proporción de amoníaco/metanol de 8/2. [26].

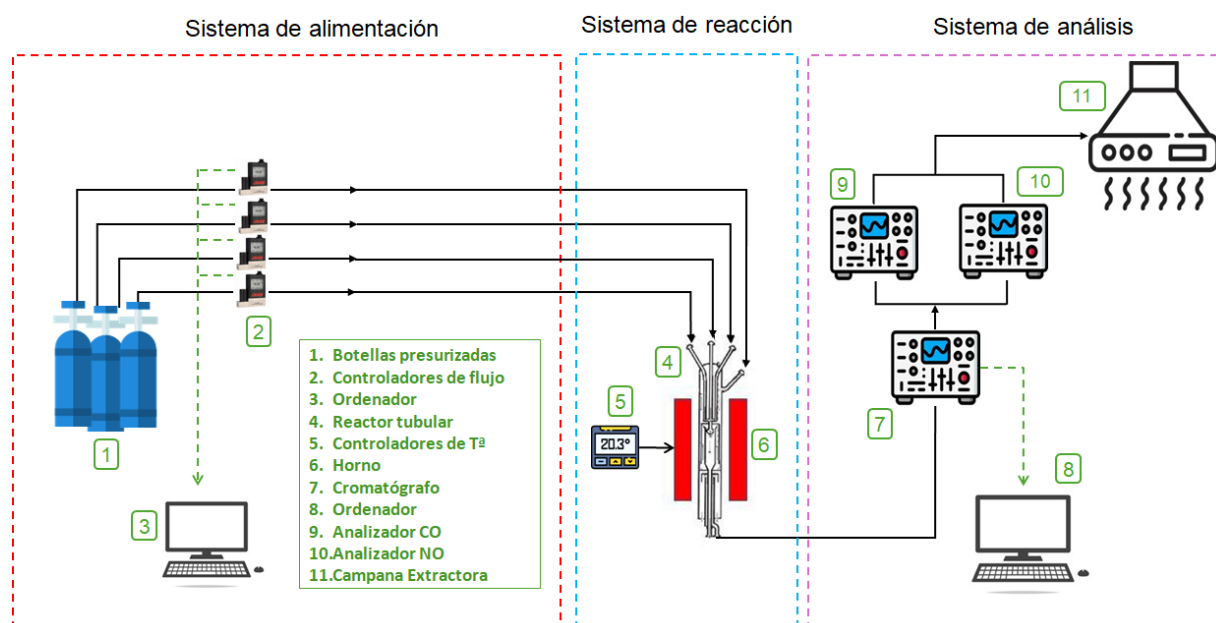
En este contexto, el presente trabajo pretende contribuir al conocimiento de la conversión de mezclas amoníaco/metanol en condiciones bien controladas, extendiendo las condiciones de operación con respecto a los estudios disponibles en bibliografía, y evaluando la contribución de las mezclas a la emisión de emisiones contaminantes.

## 4. EXPERIMENTOS

Se va a llevar a cabo una detallada explicación de la metodología empleada a la hora de realizar los experimentos. Se va a explicar tanto la instalación como el procedimiento experimental:

### 4.1. Instalación experimental

Los experimentos llevados a cabo se han desarrollado en las instalaciones del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), perteneciente a la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza. Específicamente, en el bloque 4 de la primera planta, en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT). En la Figura 1 se representa el esquema de la instalación utilizada para la ejecución de los experimentos:



*Figura 1. Esquema de la instalación experimental.*

Se puede dividir la instalación empleada durante la fase experimental en tres áreas diferenciadas: una zona de alimentación, una zona de reacción y una zona de medición y análisis de los resultados obtenidos:

- 1) **Sistema de alimentación:** compuesto por las botellas de gases a presión y por los controladores de flujo másico, controlados mediante un ordenador al cual se introduce la consigna de flujo que se quiere introducir de cada gas.
- 2) **Sistema de reacción:** compuesto por un reactor tubular de gases homogéneo y el horno eléctrico, encargado de proporcionar el calor que necesita la reacción, regulándose mediante los controladores de temperatura.

- 3) **Sistema de medición y análisis:** lo constituyen los aparatos para medir y analizar la composición de los gases de salida del reactor. Se emplea un cromatógrafo y dos analizadores en continuo para el CO y NO.

En el ANEXO I se realiza una descripción más detallada de la instalación experimental y de cada uno de los equipos empleados.

#### 4.2. Procedimiento experimental

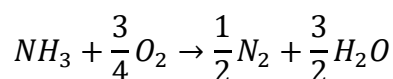
Antes del inicio de cada set experimental, se lleva a cabo una fase inicial de cálculo. En esta fase, se determina el caudal de cada gas a introducir en el reactor, a partir de las concentraciones de los gases y las condiciones de temperatura y presión del laboratorio. El caudal requerido varía según el experimento que se va a realizar, teniendo en cuenta la relación entre los reactivos y la estequiometría del oxígeno. Una vez completados estos cálculos, se comienza con la realización del experimento en sí mismo.

En esta fase experimental se introdujeron los gases al reactor y se realizó un análisis de la composición de los gases a la salida, primero a temperatura ambiente y posteriormente, a 600°C y en intervalos de 50°C hasta 1150°C. En ocasiones, para obtener una representación más fiable, se redujo el intervalo a 15-25°C. Aparte de los combustibles (NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>OH), también se midió la concentración de los principales contaminantes producidos: CO<sub>2</sub>, CO y NO; así como diferentes productos gaseosos como: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, DME, CH<sub>4</sub> y HCN. La mayoría se midieron utilizando un micro cromatógrafo de gases (MGC), sin embargo, para medir el NO y CO se utilizaron analizadores en continuo. Se ha asumido que todos los sistemas de análisis tienen una incertidumbre del 10%.

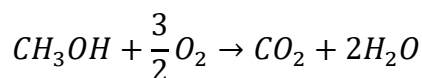
Además de estos gases, para facilitar y cerrar los balances de materia, se introdujo argón (inerte), de manera que, al reactor siempre se le estuvo introduciendo un caudal de 1L/min de mezcla en continuo, medido en condiciones normales.

##### 4.2.1. Cálculos previos

Se está realizando una combustión en la que el NH<sub>3</sub> y el CH<sub>3</sub>OH reaccionan con oxígeno idealmente según las siguientes reacciones, expresadas en las Ecuaciones 1 y 2:



*Ecuación 1. Oxidación del NH<sub>3</sub>.*



*Ecuación 2. Oxidación del CH<sub>3</sub>OH.*

Para comenzar, se debe determinar la concentración teórica que se debe introducir de cada gas:

- Las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  no son necesarias calcularlas, ya que vienen dadas dependiendo del experimento que se vaya a llevar a cabo.
- La concentración de oxígeno se tiene que calcular de la siguiente manera:

Dependiendo del experimento, se utiliza una relación entre el oxígeno real y el estequiométrico u otra. La notación que se va a utilizar para hacer referencia a esta relación es la letra griega lambda ( $\lambda$ ), tal y como se puede ver en la Ecuación 3. A través de  $\lambda$  se obtiene la concentración de oxígeno real en partes por millón a introducir al reactor.

$$\lambda = \frac{[\text{O}_2]_{\text{real}}}{[\text{O}_2]_{\text{estequiométrico}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{real}}}{\frac{3}{4}\text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{CH}_3\text{OH}}$$

*Ecuación 3. Cálculo de  $\lambda$ .*

Dónde:

- $[\text{O}_2]_{\text{real}}$ : concentración de oxígeno introducida al sistema de reacción, en ppm.
- $[\text{NH}_3]$ : concentración de amoníaco introducida al sistema de reacción, en ppm.
- $[\text{CH}_3\text{OH}]$ : concentración de hidrógeno introducida al sistema de reacción, en ppm.

Según la Ecuación 3, se puede obtener la concentración de oxígeno estequiométrica sumando la cantidad de oxígeno estequiométrica que es necesaria en las ecuaciones 1 y 2. Además, se puede despejar la concentración real de oxígeno multiplicando la concentración de oxígeno estequiométrica calculada, multiplicada por el factor  $\lambda$ .

En la tabla 2, se puede observar la concentración teórica los compuestos introducidos (A excepción del Argón, que se calcula por diferencia), además de la relación lambda y el oxígeno estequiométrico, para cada experimento realizado:

**Tabla 2.** Concentración inicial teórica de los gases introducidos al reactor en cada experimento.

EXPERIMENTO	$[\text{NH}_3]$ (ppm)	$[\text{CH}_3\text{OH}]$ (ppm)	$[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$	$\lambda$	$[\text{O}_2]_{\text{ESTEQUIOMÉTRICO}}$ (ppm)	$[\text{O}_2]_{\text{REAL}}$ (ppm)
1	500	500	1	0	1125	0
2	250	500	0.5	0	937.5	0
3	1000	100	10	0.5	900	450

<b>4</b>	500	500	1	0.5	1125	562.5
<b>5</b>	200	300	0.667	0.5	600	300
<b>6</b>	500	500	1	1	1125	1125
<b>6R</b>	500	500	1	1	1125	1125
<b>7</b>	1000	100	10	1	900	900
<b>8</b>	200	300	0.667	1	600	600
<b>9</b>	1000	100	10	2	900	1800
<b>10</b>	500	500	1	2	1125	2250
<b>11</b>	200	300	0.667	2	600	1200

En cuanto al Argón, su concentración teórica se calcula por diferencia. En total, la concentración en partes por millón que se quiere introducir al reactor es de  $10^6$  ppm, por lo tanto, la concentración de Argón necesaria queda expresada mediante la Ecuación 4:

$$[Ar] = 1000000 - ([NH_3] + [O_2] + [CH_3OH])$$

*Ecuación 4. Cálculo de la concentración de argón.*

Conocidas las concentraciones teóricas, se calcula el caudal real de cada gas a introducir en el reactor. Para obtener estos caudales, es importante considerar que las botellas utilizadas contienen una concentración pequeña del gas respectivo en una matriz de argón. Estas concentraciones se encuentran detalladas tanto en porcentaje como en ppm en la Tabla 3:

**Tabla 3.** Concentración de las botellas presurizadas utilizadas para los experimentos.

<b>BOTELLA</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
<b>CONCENTRACIÓN (%)</b>	*0.3037	0.992	1.5
<b>CONCENTRACIÓN (PPM)</b>	*3037	9920	15000

\*Para los últimos experimentos realizados, se empleó otra botella de metanol de diferente concentración, por problemas de stock. Esta nueva botella, contiene una concentración de 1863 ppm, considerablemente inferior a la empleada con anterioridad.

Antes de calcular el valor de los caudales reales ( $Q_{real}$ ) de los gases en condiciones del laboratorio, se tiene que calcular el caudal teórico ( $Q_{teórico}$ ) de los gases en mL/min en condiciones normales (0°C (273.15 K) y 1 atm (760 mmHg)). Se ha de tener en cuenta que el caudal total que ha de entrar al reactor en condiciones normales es de 1000 mL/min, el cálculo de ambos caudales se expresa en las Ecuaciones 5 y 6:

$$Q_{teórico} \left( \frac{mL}{min} \right) = X * \frac{1000}{C_{botella}}$$

**Ecuación 5.** Cálculo del caudal teórico en condiciones normales de cada gas.

$$Q_{real} \left( \frac{mL}{min} \right) = Q_{normal} \left( \frac{mL}{min} \right) * \frac{T_{real} * 760 (mmHg)}{273'15(K) * P_{real}}$$

**Ecuación 6.** Cálculo del caudal real de cada gas.

Dónde,

- X= concentración del gas del cual se desea calcular su caudal, en ppm.
- C<sub>botella</sub>= concentración de la botella de cada gas en ppm, indicada en la tabla 3.
- T<sub>real</sub>= temperatura del laboratorio cuando se realizó el experimento, en K.
- P<sub>real</sub>= presión del laboratorio cuando se realizó el experimento, en mmHg.

Como se ha comentado anteriormente, todos los gases introducidos se encuentran diluidos en Argón. Por lo tanto, el caudal de Argón que hay que introducir al reactor se calcula como la diferencia entre los 1000 mL/min totales teóricos menos el resto de los caudales de cada gas calculados.

En la Tabla 4 se recogen los caudales reales de los gases utilizados para cada uno de los experimentos. La suma de ellos será el caudal total real introducido en el sistema de reacción:

**Tabla 4.** Caudales reales de cada gas y caudal total introducidos en cada experimento.

EXPERIMENTO	Q <sub>REAL</sub> NH <sub>3</sub> (mL/min)	Q <sub>REAL</sub> CH <sub>3</sub> OH (mL/min)	Q <sub>REAL</sub> O <sub>2</sub> (mL/min)	Q <sub>REAL</sub> AR (mL/min)	Q <sub>REAL</sub> TOTAL (mL/min)
1	53.2	173.7	0	828.3	1055
2	26.8	175.4	0	863	1065
3	105.6	34.5	31.4	876.3	1048
4	53.3	174.1	39.6	790.2	1057
5	21.4	171.3	21.3	849.8	1064
6	52.9	172.8	78.7	745.1	1050
6R*	54.1	176.6	80.4	761.4	1072
7	108.8	35.5	64.7	870	1079
8	21.4	34.6	126	783.5	1050



<b>9</b>	105.8	171	42.5	826.9	1062
<b>10</b>	53.3	174.1	158.6	671.3	1057
<b>11</b>	21.5	171.6	85.3	787.5	1066

\*Para el experimento 6 se realizó un estudio de repetibilidad, llevando a cabo otro experimento en las mismas condiciones. Los resultados de este estudio se presentan en el ANEXO III.

Finalmente, se calcula el tiempo de residencia de la mezcla reaccionante en el reactor. El cálculo se realiza a partir del caudal real total introducido en el sistema de reacción y del volumen de la zona de reacción, tal y como se muestra en la Ecuación 7:

$$\tau(s) = \frac{V_{\text{Zona de reacción}}(mL)}{Q_{\text{real}}\left(\frac{mL}{s}\right)}$$

**Ecuación 7.** Cálculo del tiempo de residencia en el reactor.

Para calcular el tiempo de residencia, se necesita conocer el volumen de la zona de reacción, el cual se puede calcular según la Ecuación 8, mediante sus dimensiones: 0.87 cm de diámetro y 20 cm de longitud:

$$V_{\text{Zona de reacción}} = \pi * r^2 * L = \pi * \left(\frac{0.87}{2}\right)^2 * 20 = 11.89 \text{ cm}^3$$

**Ecuación 8.** Cálculo del volumen de la zona de reacción.

Conocido el volumen del reactor se calcula el tiempo de residencia. Para ello, se ha de tener en cuenta que la temperatura a la que se han medido los caudales no ha permanecido constante. Inicialmente la temperatura será la  $T_{\text{inicial}}$  medida al comienzo de cada experimento y  $T(K)$  se referirá a las diferentes temperaturas a las que el gas será analizado durante el experimento, variando entre 600-1150°C. Por otro lado, la presión se mantendrá constante.

Para obtener el tiempo de residencia en segundos, se deberá realizar un cambio de unidades en el caudal y el volumen, tal y como se muestra en la Ecuación 9:

$$\tau(s) = \frac{11.89 \text{ (cm}^3\text{)} * \left(\frac{1mL}{1cm^3}\right)}{Q_{\text{real}}\left(\frac{mL}{min}\right) * \left(\frac{1min}{60s}\right)} * \frac{T_{\text{inicial}}(K)}{T(K)} = \frac{713.4}{Q_{\text{real}}\left(\frac{mL}{min}\right)} * \frac{T_{\text{inicial}}(K)}{T(K)}$$

**Ecuación 9.** Cálculo del tiempo de residencia en función del caudal real y la variación de temperatura.

Mediante la Ecuación 9 se puede determinar el rango de tiempos de residencia de la mezcla en el reactor. Para una temperatura de 600°C se obtiene un valor máximo aproximado de 230

milisegundos y para 1150°C el valor mínimo aproximado será de 125 milisegundos.

#### **4.2.2. Experimento**

Conocidos los caudales a introducir de cada uno de los gases, se inicia el experimento. Para comenzar, con la ayuda de un burbujímetro, se ajusta el caudal (mL/min) de cada gas a introducir a cada controlador. El burbujímetro va indicando el caudal introducido y con el controlador se va ajustando el caudal de forma que coincida con el calculado en el apartado anterior, el cual, aparece en la tabla 4. Cuando todos los caudales quedan bien ajustados, se comprueba que la suma de todos ellos coincide con 1L/min en condiciones de laboratorio, con el fin de descartar la existencia de fugas en la instalación.

Después, mediante el software disponible, se van realizando mediciones a diferentes temperaturas. Inicialmente, se mide el Argón puro para limpiar el cromatógrafo de otros posibles compuestos no deseados, y, una vez terminado, se inicia con los análisis a temperatura ambiente. Se irán introduciendo 6 mediciones a cada temperatura. Primeramente, se realizan mediciones a temperatura ambiente con el fin de comprobar que las concentraciones iniciales de los reactivos son las correctas. Y, a continuación, se comienza a tomar mediciones entre 600-1150°C, con intervalos de 50° entre cada temperatura. Hay ocasiones en las que se necesitan medir a temperaturas intermedias para obtener las curvas de reacción con mayor exactitud.

El cromatógrafo mide la composición de los gases de salida del reactor y con ello, se obtienen los valores del área bajo la curva de cada compuesto. Mediante las rectas de calibrado, introduciendo el área en Excel, se puede obtener directamente la concentración en ppm de cada uno de los compuestos, excepto el CO y el NO. Estos dos últimos compuestos se miden con dos analizadores por infrarrojos colocados tras el cromatógrafo de forma continua. Tras recorrer la instalación completa, los gases se evacúan mediante una campana extractora. En el ANEXO II, se indican mediante tablas los resultados de cada experimento.

## 5. BALANCES

Para garantizar la precisión y adecuación de los experimentos, así como para identificar la posible formación de compuestos inesperados que no han sido medidos, se realizan balances de materia tanto al carbono (C) como al nitrógeno (N) con el fin de analizar su composición conforme se incrementa la temperatura.

Para poder explicar de manera adecuada la realización de estos balances, se va a tomar el experimento 9 como punto de referencia, poniendo énfasis en las temperaturas indicadas en la Tabla 5 (los cálculos para otras temperaturas siguen el mismo procedimiento) y en los compuestos que contienen carbono y nitrógeno.

Los datos obtenidos en el experimento 9 se muestran en el ANEXO II y para las temperaturas a estudiar en este apartado, se muestran los valores en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Concentración de los compuestos empleados para los balances a diferentes temperaturas.

T (°C)	[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	[CH <sub>3</sub> OH] (ppm)	[CO] (ppm)	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	[NO] (ppm)	[N <sub>2</sub> ] (ppm)	Balance C (%error)	Balance N (%error)
650	948	97	0	0	0	0	0.5	0.3
850	937	29	62	0	6	0	5.7	0.8
1000	214	0	41	65	14	337	9.6	5.1
1150	46	0	0	98	100	393	1.5	2

Además, se va a calcular el % de error (Ecuación 10) y se va a realizar una gráfica de la evolución de los compuestos a lo largo del rango de temperaturas.

$$\% \text{ Error} = \frac{|C_{entra} - C_{sale}|}{C_{entra}} * 100$$

**Ecuación 10.** Cálculo del porcentaje de error en los balances de materia.

Siendo,

- C<sub>entra</sub>: concentración total de entrada del compuesto a estudiar (C o N) sin reacción
- C<sub>sale</sub>: concentración total de salida del compuesto a estudiar (C o N)
- **Balance al Carbono (C):**

En el experimento, el único compuesto que entra al sistema de reacción y que contiene carbono, es el metanol, por lo tanto, el balance (Ecuación 11) es igual a:

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{entra}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{sale}} + [\text{CO}]_{\text{sale}} + [\text{CO}_2]_{\text{sale}}$$

*Ecuación 11. Balance de materia al carbono.*

Además, para  $\lambda=0$  también se forma  $\text{CH}_4$  a la salida. Conocido el balance, se puede determinar el porcentaje de error para cada una de las temperaturas elegidas:

- **T= 650°C**

Carbono que entra:  $C_{\text{entra}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{entra}} = 96.5 \text{ ppm}$

Carbono que sale:  $C_{\text{sale}} = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 97 + 0 + 0 = 97 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|96.5-97|}{96.5} * 100 = 0.5 \%$

- **T= 850°C**

Carbono que entra:  $C_{\text{entra}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{entra}} = 96.5 \text{ ppm}$

Carbono que sale:  $C_{\text{sale}} = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 29 + 62 + 0 = 91 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|96.5-91|}{96.5} * 100 = 5.7\%$

- **T= 1000°C**

Carbono que entra:  $C_{\text{entra}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{entra}} = 96.5 \text{ ppm}$

Carbono que sale:  $C_{\text{sale}} = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 0 + 41 + 65 = 106 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|96.5-106|}{96.5} * 100 = 9.6\%$

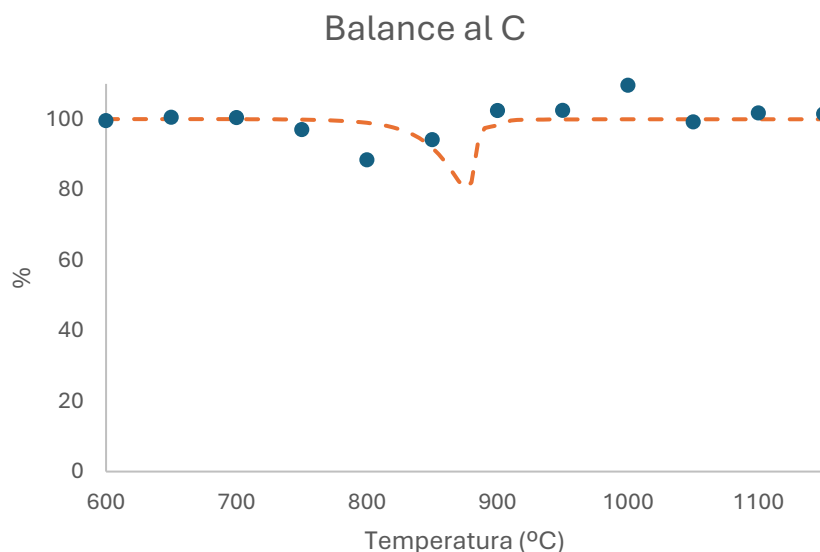
- **T= 1150°C**

Carbono que entra:  $C_{\text{entra}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{entra}} = 97 \text{ ppm}$

Carbono que sale:  $C_{\text{sale}} = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 0 + 0 + 98 = 98 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|96.5-98|}{96.5} * 100 = 1.5\%$

Este desarrollo se puede realizar de la misma manera con los resultados de la simulación. Conociendo todos los errores, se puede graficar (Gráfica 1) el balance al carbono en todo el transcurso del experimento:



**Gráfica 1.** Evolución del balance al Carbono en el experimento 9.

En la gráfica 1 se puede observar que en las primeras temperaturas medidas el balance al carbono se cumple 100%. Sin embargo, cuando empieza a reaccionar el metanol (700°C) se comienzan a formar especies intermedias que tienen carbono en su composición y que el cromatógrafo no es capaz de detectar, llegando a alcanzar este error un valor en torno al 10% a los 800°C. El comportamiento en la simulación es el mismo (se encuentra desplazado a 50°C más, ya que el modelo predice que la consumición de metanol estará desplazada a una mayor temperatura), por lo que el propio modelo indica que no se están teniendo en cuenta todos los compuestos producidos para que sume 100%. Se ha detectado la formación de hasta 18 ppm de  $\text{CH}_2\text{O}$ , un compuesto que no se está analizando experimentalmente y sería el necesario para que el balance se cumpliese por completo. En el intervalo de 800-950°C se forman  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ , por lo que se pueden ver ligeros aumentos en el error del balance, algo que no ocurre con el balance de la simulación. Conforme aumenta la temperatura, estas especies intermedias reaccionan formando los productos finales de la reacción ( $\text{CO}_2$ ), estabilizándose así el balance de nuevo muy cerca del 100%.

También se debe añadir que el cromatógrafo posee su propio error y que la cantidad de metanol introducida a lo largo del experimento puede variar por el error que pueden cometer los controladores de caudal, siendo la incertidumbre instrumental del 10%.

- **Balance al Nitrógeno (N):**

De la misma forma que con el carbono, se requiere llevar a cabo el balance de materia para el nitrógeno. El único compuesto que entra al sistema de reacción y que contiene nitrógeno, es el amoníaco, por lo tanto, el balance queda expresado por la Ecuación 12:

$$[\text{NH}_3]_{\text{entra}} = [\text{NH}_3]_{\text{sale}} + [\text{NO}]_{\text{sale}} + 2 * [\text{N}_2]_{\text{sale}}$$

*Ecuación 12. Balance de materia al nitrógeno.*

A este balance no se adiciona el compuesto  $\text{N}_2\text{O}$  puesto que tan solo se han medido unas pocas ppm para el caso de  $\lambda=2$  y  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ . Conocido el balance, se puede determinar el porcentaje de error para cada una de las temperaturas elegidas:

- **T= 650°C**

Nitrógeno que entra:  $N_{\text{entra}} = [\text{NH}_3]_{\text{entra}} = 951 \text{ ppm}$

Nitrógeno que sale:  $N_{\text{sale}} = [\text{NH}_3] + [\text{NO}] + 2 * [\text{N}_2] = 948 + 2 + 0 = 948 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|951-948|}{951} * 100 = 0.3\%$

- **T= 850°C**

Nitrógeno que entra:  $N_{\text{entra}} = [\text{NH}_3]_{\text{entra}} = 951 \text{ ppm}$

Nitrógeno que sale:  $N_{\text{sale}} = [\text{NH}_3] + [\text{NO}] + 2 * [\text{N}_2] = 937 + 6 + 2 * 0 = 943 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|951-1087|}{951} * 100 = 0.8\%$

- **T= 1000°C**

Nitrógeno que entra:  $N_{\text{entra}} = [\text{NH}_3]_{\text{entra}} = 951 \text{ ppm}$

Nitrógeno que sale:  $N_{\text{sale}} = [\text{NH}_3] + [\text{NO}] + 2 * [\text{N}_2] = 214 + 14 + 2 * 337 = 902 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|951-902|}{951} * 100 = 5.1\%$

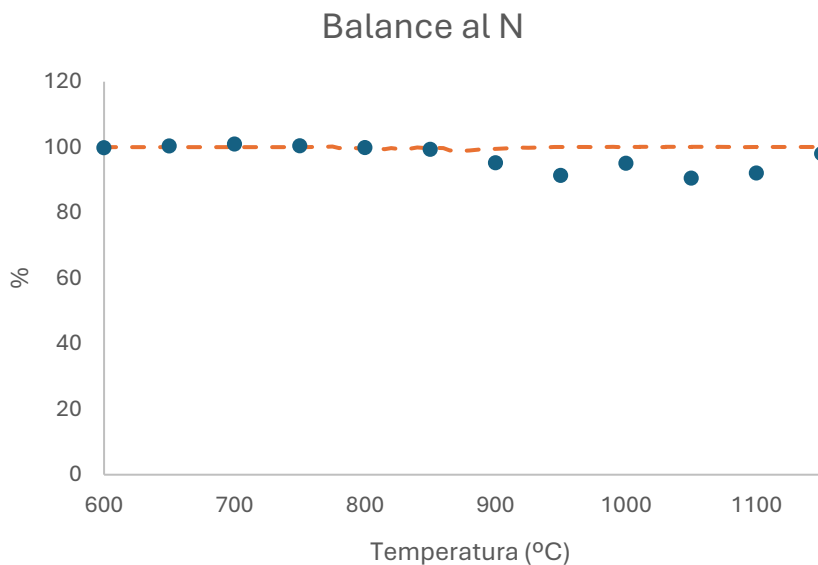
- **T= 1150°C**

Nitrógeno que entra:  $N_{\text{entra}} = [\text{NH}_3]_{\text{entra}} = 951 \text{ ppm}$

Nitrógeno que sale:  $N_{\text{sale}} = [\text{NH}_3] + [\text{NO}] + 2 * [\text{N}_2] = 46 + 100 + 2 * 393 = 932 \text{ ppm}$

Porcentaje de error:  $\% \text{ Error} = \frac{|951-923|}{951} * 100 = 2\%$

De nuevo, este desarrollo se puede realizar de la misma manera con los resultados de la simulación. Sabiendo todos los errores, se puede graficar (Gráfica 2) el balance al carbono en todo el transcurso del experimento:



**Gráfica 2.** Evolución del balance al Nitrógeno en el experimento 9.

En la gráfica 2 se puede observar que en las primeras temperaturas medidas el balance al carbono se cumple 100%. El error en este caso es significativamente menor que el observado en la Gráfica 1, manteniéndose durante todo el experimento constante por debajo del 10%. De nuevo, se puede ver que cuando empieza a reaccionar el  $\text{NH}_3$ , se comienzan a formar especies intermedias que tienen nitrógeno en su composición y que el cromatógrafo no es capaz de detectar. Conforme aumenta la temperatura, estas especies intermedias reaccionan formando los productos finales de la reacción ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ), el error se estabiliza ligeramente por debajo del 100%, esto no ocurre en el balance de la simulación. El mayor error es alcanzado experimentalmente es a los 1150°C de 9.5%.

Nuevamente, se debe añadir que el cromatógrafo posee su propio error y que la cantidad de amoníaco introducida a lo largo del experimento puede variar por el error que pueden cometer los controladores de caudal, siendo la incertidumbre de estos equipos del 10%.

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado, se va a llevar a cabo el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos. Se va a comenzar con un estudio de la influencia de la estequiometría del oxígeno en los experimentos, seguido por un análisis de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ , y, por último, se va a estudiar la repetibilidad de los experimentos. En todos los casos estudiados, el intervalo de temperaturas en los que se realizan los experimentos se va a mantener entre 600°C y 1150°C.

### 6.1. Análisis de la influencia de la estequiometría del oxígeno

En el estudio de una reacción de combustión en la que se produce una oxidación, es muy importante considerar la influencia del oxígeno sobre los diferentes compuestos estudiados. Por ello, se va a analizar la variación de la cantidad de oxígeno introducido en el sistema, modificando la variable  $\lambda$ .

Tal y como indica la Ecuación 3, este parámetro expresa la relación entre el oxígeno real empleado y el estequiométrico, de manera que cuando  $\lambda > 1$ , hay condiciones oxidantes y cuando  $\lambda < 1$ , hay condiciones reductoras. Se va a analizar el comportamiento de diferentes compuestos fijando la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ , y dejando como parámetro variable el valor  $\lambda$ , que va a tomar 4 valores diferentes: condiciones de pirólisis ( $\lambda=0$ ), defecto de oxígeno ( $\lambda=0.5$ ), condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) y exceso de oxígeno ( $\lambda=2$ ).

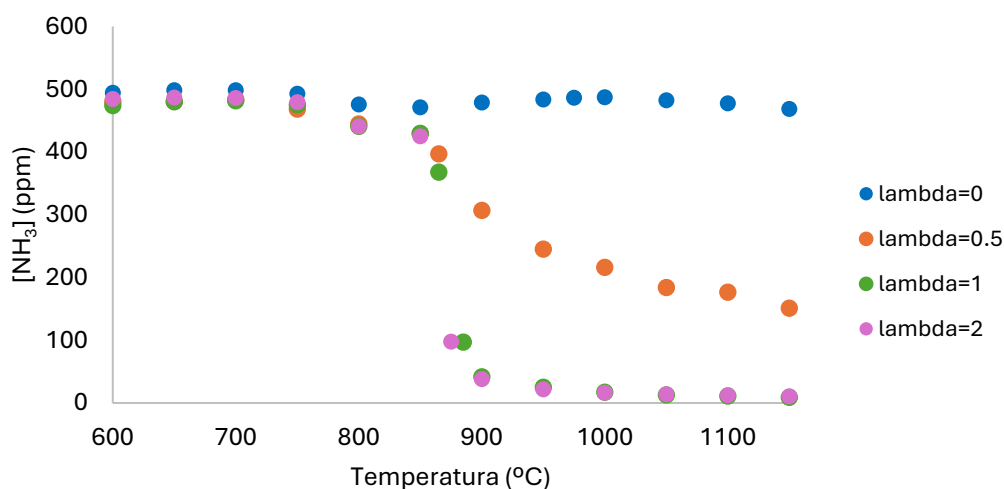
#### 6.1.1. $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ ;

Para este primer análisis se va a fijar la relación entre la concentración de amoníaco y metanol, introduciendo para ambos una concentración de 500 ppm y se va a variar el parámetro  $\lambda$ . Se van a analizar los experimentos 1,4,6 y 10, cuyos resultados se muestran en las Gráficas 3-7.

Como se puede observar en la Gráfica 3, el comportamiento del  $\text{NH}_3$  va variando en gran medida en función de la cantidad de oxígeno introducida.



-  $\text{NH}_3$ :



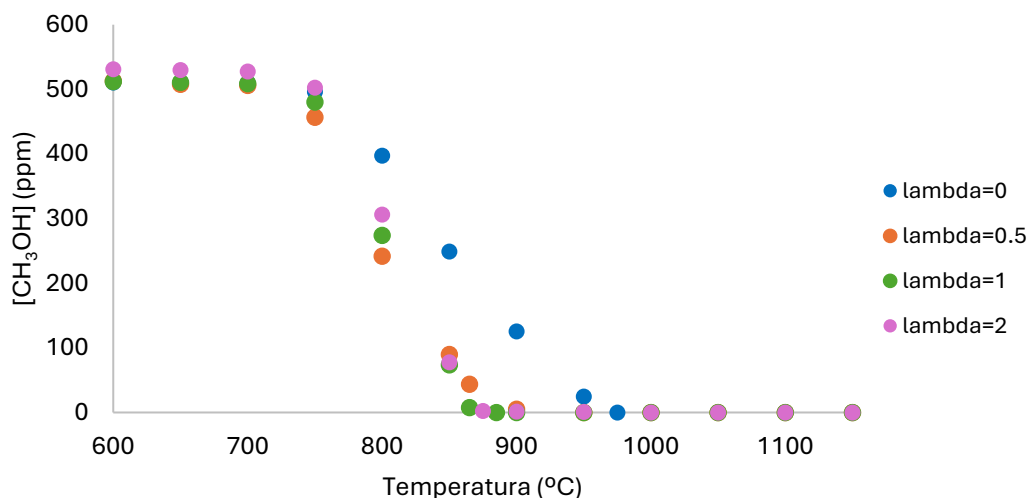
**Gráfica 3.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{NH}_3$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .

En condiciones de pirólisis se puede observar que el  $\text{NH}_3$  se mantiene constante con la temperatura, este compuesto no se descompone ya que su cinética no está favorecida en ausencia de oxígeno debido a su estabilidad térmica (fuertes enlaces covalentes N-H). Cuánto mayor es la cantidad de oxígeno introducida, la conversión del  $\text{NH}_3$  se desplazará a menores temperaturas, es decir, las condiciones oxidantes favorecen una conversión más temprana. Para  $\lambda=0.5, 1$  y  $2$ , el consumo de  $\text{NH}_3$  se producirá sobre los  $850^\circ\text{C}$ , cuando ya se ha consumido por completo el metanol.

Con defecto de oxígeno, la reacción no es completa, ya que a partir de los  $950^\circ\text{C}$  el descenso en la concentración es muy limitado. En condiciones estequiométricas y con exceso de oxígeno, el  $\text{NH}_3$  alcanza una concentración constante a partir de los  $950^\circ\text{C}$ , consumiéndose casi por completo. Es destacable que se observa un comportamiento prácticamente igual para condiciones de  $\lambda=1$  y  $2$ , con una caída de concentración es muy pronunciada en un intervalo muy corto de temperaturas.

En la gráfica 4, se puede observar el comportamiento del metanol con la temperatura.

- **CH<sub>3</sub>OH:**

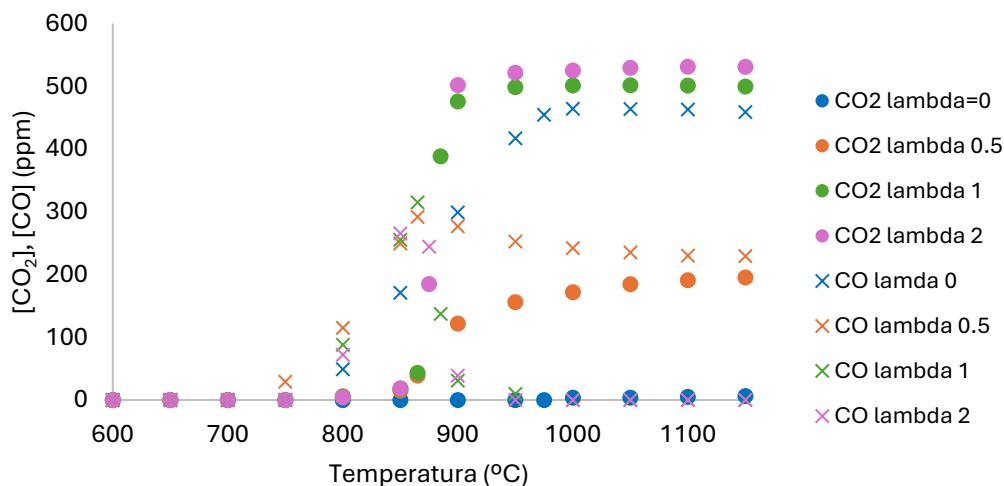


*Gráfica 4. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CH<sub>3</sub>OH para [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH]=1.*

Se puede ver que, en todos los casos, la caída de concentración del CH<sub>3</sub>OH se da antes que la del NH<sub>3</sub>, en torno a los 750°C. En condiciones de pirólisis, la caída es la menos pronunciada y a los 975°C se descompone por completo. Por lo tanto, las condiciones de pirólisis producen un desplazamiento a mayores temperaturas en el consumo completo del CH<sub>3</sub>OH. Para el resto de los casos, la evolución de metanol con la temperatura es muy similar. Con defecto de oxígeno, la caída se produce al principio con más rapidez y a unos 900°, se consume por completo. Para las condiciones de oxígeno estequiométrico y exceso de oxígeno, el consumo completo ocurre en torno a los 860°C. La caída más pronunciada es con  $\lambda=2$ , condición en la cual estaría más favorecido el consumo completo de este reactivo. El oxígeno por lo tanto casi no influencia la reacción del CH<sub>3</sub>OH, tan solo la desplaza ligeramente a mayores temperaturas cuando hay falta de oxígeno.

En la gráfica 5, se puede observar la evolución del CO y el CO<sub>2</sub>. Es interesante estudiar conjuntamente estos compuestos, ya que la producción de ambos está muy relacionada

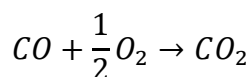
- **CO<sub>2</sub>, CO:**



**Gráfica 5.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CO<sub>2</sub> y CO para  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ .

Se puede observar que el O<sub>2</sub> introducido en la reacción afecta en gran medida a la producción de CO y CO<sub>2</sub>. En todos los casos, la formación de CO comienza a ocurrir en torno a 800°C. En condiciones de pirólisis, al no llegarse a producir la combustión completa, no se produce CO<sub>2</sub> y la mayoría del CH<sub>3</sub>OH que reacciona, se transforma en CO. La concentración de CO se estabiliza por debajo de las 500 ppm, ya que además de CO, el CH<sub>3</sub>OH también se descompondrá en CH<sub>4</sub>, tal y como se observa en la gráfica 43 del ANEXO III.

En las demás condiciones, la reacción de CO para dar CO<sub>2</sub> (Ecuación 13) se produce a unos 850°C, coincidiendo con el máximo de concentración de CO, que será en los tres casos cercano a 300 ppm. Esta reacción se da cuando el CH<sub>3</sub>OH se ha consumido por completo y hay O<sub>2</sub> disponible en el medio para oxidar este CO en CO<sub>2</sub>. Con defecto de oxígeno, el CO producido no se llega a consumir por completo, manteniéndose en unas 250 ppm y alcanzando un máximo de 300 ppm. El CO<sub>2</sub> producido alcanza un valor cercano a las 200 ppm.

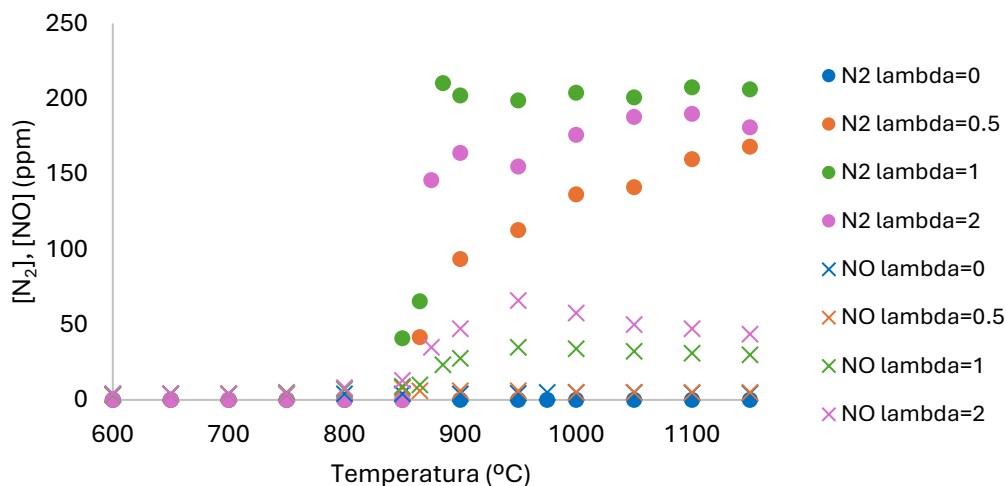


**Ecuación 13.** Combustión completa del CO para dar CO<sub>2</sub>.

En condiciones estequiométricas y de exceso de oxígeno, el CO se consumirá por completo a 950°C. El CO<sub>2</sub> formado se estabilizará en 900°C y tomará un valor de 500 ppm para  $\lambda=1$  y un valor de 525 ppm para  $\lambda=2$ . En estos dos últimos casos, todo el CH<sub>3</sub>OH introducido se acabará convirtiendo en CO<sub>2</sub> al final del experimento. Por lo tanto, las condiciones de pirólisis serán las más favorables para que no se produzca CO<sub>2</sub>. Cuanto mayor es el carácter oxidante de la reacción, mayor es la producción de este gas.

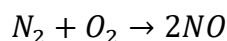
En la gráfica 6 se puede observar la evolución de la concentración de  $N_2$  y  $NO$ .

-  $N_2$ ,  $NO$ :

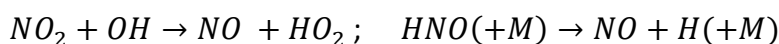


**Gráfica 6.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $N_2$  y  $NO$  para  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ .

Nuevamente, la cantidad de oxígeno introducida influye en los compuestos producidos. En condiciones de pirólisis, como se ha mencionado antes, la cinética del  $NH_3$  no está favorecida, por lo que no reacciona y no se produce  $N_2$ , y, por lo tanto, tampoco  $NO$ . En ambientes más oxidantes, el  $NH_3$  sí que se descompone. Para condiciones reductoras, la producción de  $N_2$  comienza con la oxidación del  $NH_3$  a  $850^\circ C$ , siendo constante y en un rango muy amplio de temperaturas. La cantidad de oxígeno presente no será suficiente para la producción de  $NO$ . Este compuesto se puede producir a través de la oxidación de  $N_2$  (Ecuación 14). Sin embargo, la principal fuente de  $NO$  es la reacción descrita en la ecuación 15:



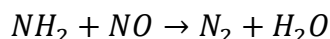
**Ecuación 14.** Oxidación de  $N_2$  para dar  $NO$ .



**Ecuación 15.1 y 15.2** Producción de  $NO$  a partir de  $NO_2$  y  $HNO$

Para  $\lambda=1$  y  $\lambda=2$ , el comportamiento es muy similar. En ambos casos, la formación de  $N_2$  y  $NO$  sucede en  $850^\circ C$ . La subida de  $N_2$  es muy pronunciada, con un primer máximo para ir a un mínimo y nuevamente volver a ascender. Los mínimos de  $N_2$  se corresponden con la máxima producción de  $NO$  (Ecuación 14), a  $950^\circ C$ . Tras este máximo, las reacciones de reducción cobran más importancia. El  $NO$  se transforma de nuevo en  $N_2$  mediante el proceso SNCR (reducción selectiva no catalítica), proceso en el que a partir de  $NH_3$  se forman radicales

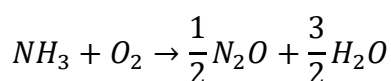
reactivos ( $\text{NH}_2$ ), que reducen el NO mediante la Ecuación 16:



*Ecuación 16. Reacción de NO con radicales  $\text{NH}_2$  para dar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .*

Este comportamiento se puede observar mejor para condiciones oxidantes, en las que la formación de NO está más favorecida inicialmente, pero luego se reduce en mayor medida para dar  $\text{N}_2$  por este proceso SNCR.

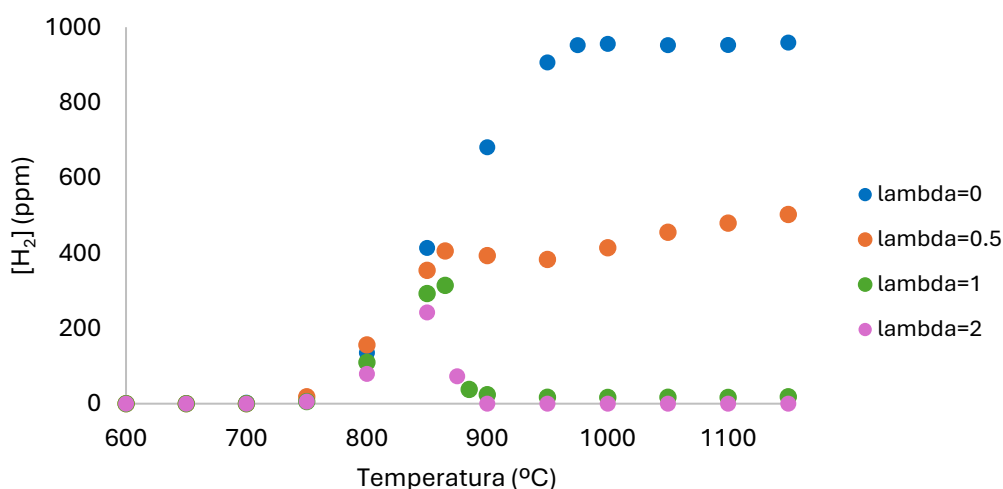
Para  $\lambda=2$ , se producen un máximo de 8 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $900^\circ\text{C}$ . El exceso de oxígeno hace que parte del  $\text{NH}_3$  se oxide parcialmente a  $\text{N}_2\text{O}$ , tal y como se muestra en la Ecuación 17:



*Ecuación 17. Oxidación parcial del amoníaco.*

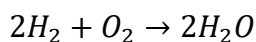
En la Gráfica 7, se puede ver la evolución de la concentración de  $\text{H}_2$  con la temperatura.

-  $\text{H}_2$ :



**Gráfica 7.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{H}_2$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .

En todos los casos la producción de  $\text{H}_2$  comienza a  $800^\circ\text{C}$ , cuando se empieza a descomponer el metanol. Se puede observar que el comportamiento para  $\lambda=1$  y  $\lambda=2$  es muy similar, en  $850^\circ\text{C}$  tienen un máximo cercano a 250 ppm y a  $900^\circ\text{C}$  se ha consumido completamente, ya que hay oxígeno suficiente para su combustión hasta  $\text{H}_2\text{O}$  (Ecuación 18).

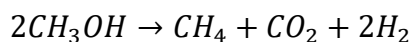


***Ecuación 18.** Reacción de NO con radicales  $NH_2$  para dar  $N_2$  y  $H_2O$ .*

En condiciones reductoras, el primer máximo es a 850°C, con un valor de 400 ppm, después baja a un valor mínimo (consumo completo del oxígeno), para volver a subir hasta un valor de 500 ppm ya que aún queda  $NH_3$  que termina de reaccionar. En condiciones de pirólisis, el  $H_2$  se produce de manera creciente hasta los 1000°C, donde se estabiliza en 1000 ppm. En este caso no se consume ya que no hay oxígeno disponible para ello.

El resultado de la evolución de la concentración de  $O_2$  con la temperatura se puede observar en la Gráfica 42 del ANEXO III. Inicialmente, la cantidad de oxígeno es constante, hasta que comienzan a oxidar los reactivos (salvo en condiciones pirolíticas en las que no hay presencia de oxígeno). En condiciones reductoras, el consumo de oxígeno comienza en 750°C y en 900°C se consume por completo. En condiciones estequiométricas, en 850°C, se produce una caída muy pronunciada en la que se consume todo el oxígeno. Por último, en condiciones oxidantes, el consumo de oxígeno se da en 850°C, con una caída hasta los 900°C, momento en el cual, la concentración se estabiliza en 1000 ppm. Es decir, la conversión es del 50%, ya que se han consumido por completo los dos reactivos (se introducen 500 ppm de cada uno).

En la Gráfica 43 del ANEXO III, se puede ver la evolución de la concentración de  $CH_4$ . El comportamiento para  $\lambda=0.5$ , 1 y 2 es idéntico, ya que en ninguno de ellos se produce  $CH_4$ . Para  $\lambda=0$  sí que se produce metano debido a la descomposición térmica del metanol, la cual se podría producir a través de la Ecuación 19:



***Ecuación 19.** Descomposición térmica del metanol para dar metano.*

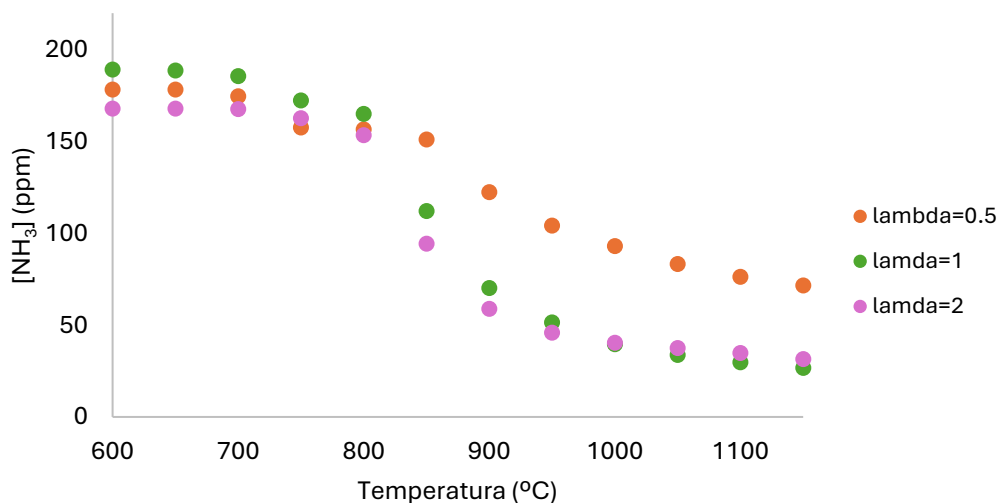
La producción de metano comienza a los 850°C, alcanzando un máximo de unas 70 ppm en 975°C para luego descomponerse térmicamente hasta alcanzar una concentración constante de unas 60 ppm en 1050°C.

**6.1.2.  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ ;**

Para este análisis se va a mantener constante la relación entre la concentración de amoníaco y metanol, mientras se varía el parámetro  $\lambda$ , el cual va a tomar los valores de 0.5, 1 y 2. Se va a introducir una concentración de 200 ppm de amoníaco y 300 ppm de metanol para los experimentos 5, 8, 11. Los resultados se presentan en las Gráficas 8-11.

Como se observa en la Gráfica 8, la concentración de  $NH_3$  presenta una ligera variación con la estequiometría del oxígeno.

-  $\text{NH}_3$ :

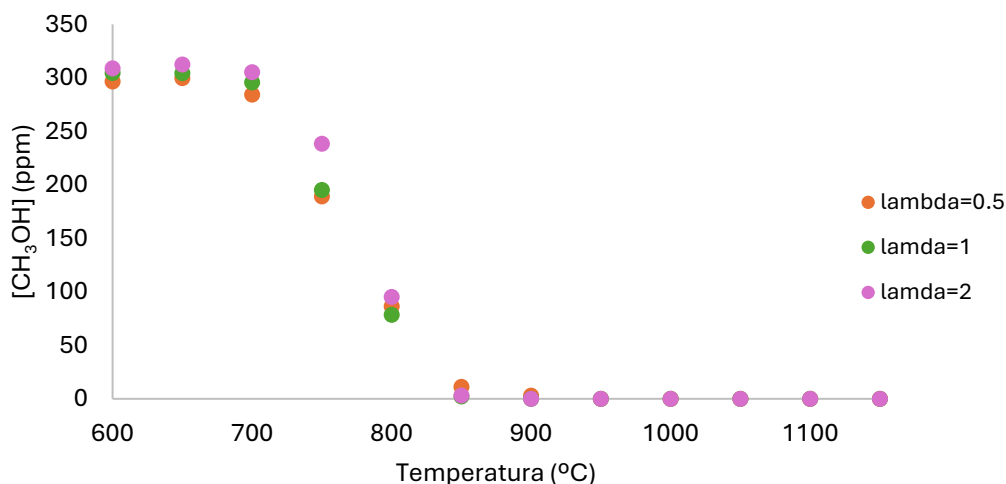


**Gráfica 8.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{NH}_3$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ .

En todos los casos, el descenso en la concentración de  $\text{NH}_3$  se da sobre  $850^\circ\text{C}$ , cuando ya se ha consumido el  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Previamente se produce un descenso muy leve sobre  $750^\circ\text{C}$ . El comportamiento en condiciones reductoras presenta un desplazamiento a mayores temperaturas en el consumo de  $\text{NH}_3$ . Destaca que el comportamiento para  $\lambda=1$  y  $\lambda=2$  es muy similar; sobre  $900^\circ\text{C}$  se estabilizan las caídas de concentración, ya que, todo el oxígeno se ha consumido. En los tres casos, el consumo de  $\text{NH}_3$  es menor que en condiciones estequiométricas, ya que, al haber mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , estará más favorecido el consumo de ese compuesto y no quedará  $\text{O}_2$  disponible para consumir por completo el  $\text{NH}_3$ .

La Gráfica 9 ilustra la evolución de la concentración de metanol con la temperatura.

- **CH<sub>3</sub>OH:**

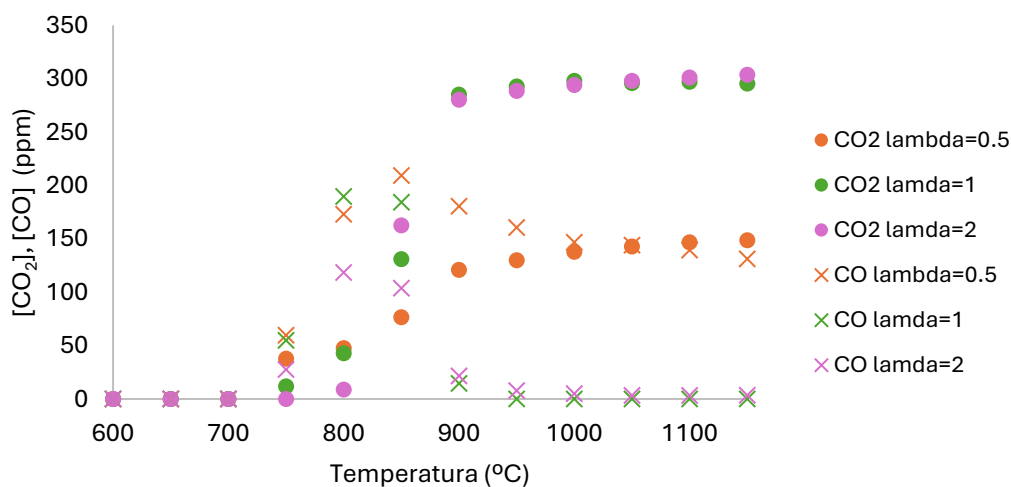


**Gráfica 9.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CH<sub>3</sub>OH para  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ .

El comportamiento de metanol no varía con la estequiometría del oxígeno y su evolución con la temperatura no se ve afectada. En los tres casos su concentración comienza a descender sobre los 700°C, y se consume por completo a los 850°C, presentando la misma caída en todos ellos. En todos los casos, el consumo de metanol se produce antes que para  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ , al haber más cantidad de metanol que de NH<sub>3</sub>, será más favorable que el oxígeno reaccione antes con este compuesto.

En la Gráfica 10 se puede apreciar el comportamiento del CO<sub>2</sub> y CO con la temperatura.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**



**Gráfica 10.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CO<sub>2</sub> y CO para  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ .



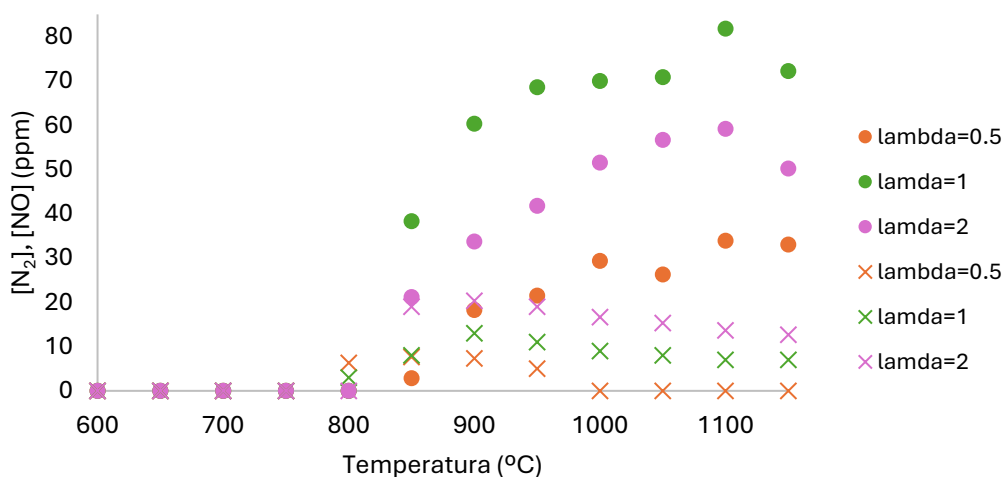
Se puede observar que, de nuevo, el oxígeno introducido en la reacción influye significativamente en la producción de CO y CO<sub>2</sub>. En todos los casos, la formación de CO comienza a ocurrir en torno a 750°C (50°C antes que en el apartado anterior) y la formación de CO<sub>2</sub> comienza a la misma temperatura (100°C antes que en el apartado anterior), esto se debe a que está más favorecida la oxidación de CH<sub>3</sub>OH.

Para  $\lambda=1$  y  $\lambda=2$ , el comportamiento es de nuevo muy similar, a los 800°C se alcanza el máximo de CO, siendo de 100 ppm para  $\lambda=2$  y de 190 ppm para  $\lambda=1$ . A 850°C, comienza a producirse más intensamente la reacción de CO para dar CO<sub>2</sub> (Ecuación 13). En 900°C el CO se consume por completo y el CO<sub>2</sub> alcanza su valor máximo de 300 ppm (valor inicial de CH<sub>3</sub>OH). Con defecto de oxígeno, el CO producido no se llega a consumir por completo, manteniéndose en unas 150 ppm y alcanzando un máximo de 200 ppm en 850°C. El CO<sub>2</sub> producido al final alcanza un valor cercano a las 150 ppm también.

La suma final de concentración de CO y CO<sub>2</sub> es igual a la concentración inicial de CH<sub>3</sub>OH, teniéndose una excelente coherencia en los respectivos balances de materia. Por lo tanto, las condiciones reductoras serán las más favorables para que no se produzca CO<sub>2</sub>. Cuanto mayor es el carácter oxidante de la reacción, mayor es la producción de este gas.

Tal y como se puede ver en la Gráfica 11, la concentración de N<sub>2</sub> y NO varía con la estequiometría del oxígeno.

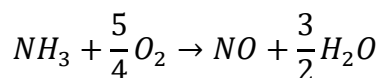
- **N<sub>2</sub>, NO:**



**Gráfica 11.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el N<sub>2</sub> y NO para  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ .

Como se puede ver en la Gráfica 11, la producción de N<sub>2</sub> y NO comienza a mayor temperatura que para  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ , ya que la oxidación del NH<sub>3</sub> está desfavorecida. A 850°C se comienza a producir tanto N<sub>2</sub> como NO. Pese a que, idealmente, se debería producir solo N<sub>2</sub>

(Ecuación 1), en condiciones experimentales también pueden producirse otras reacciones que den como producto indeseado la formación de NO, tal y como se ve en la Ecuación 20:



*Ecuación 20. Oxidación del  $NH_3$  para formar NO y  $H_2O$ .*

El máximo en la concentración de NO se produce a 900°C, siendo mayor la concentración producida para  $\lambda=2$  y la menor, para  $\lambda=0.5$ , dónde apenas se producen 8 ppm. A partir de esa temperatura, comienzan a descender las concentraciones, para  $\lambda=0.5$  se consume por completo, pero para los otros dos casos, se mantiene la concentración en un valor casi constante.

La producción de  $N_2$  alcanza un máximo en 1100°C en todos los casos y finalmente desciende ligeramente, debido a la estabilización de la reacción. La concentración de  $N_2$  es mayor en condiciones estequiométricas, ya que no hay tanto oxígeno disponible como para oxidarse a NO (Ecuación 14). Sin embargo, la producción de  $N_2$  en condiciones oxidantes es ligeramente menor, ya que una mayor fracción de este compuesto se ha oxidado a NO.

En la gráfica 44 del ANEXO III se puede observar la evolución del  $H_2$  con la temperatura. En todos los casos la producción de  $H_2$  comienza a 750°C, cuando se empieza a oxidar el  $CH_3OH$ . Para  $\lambda=1$ , en 800°C hay un máximo de 140 ppm, y a 900°C se estabiliza su composición en 50 ppm ya que se ha consumido todo el oxígeno. El hidrógeno reacciona con oxígeno para formar agua ( $H_2O$ ). Para  $\lambda=2$ , en 800°C también hay un máximo, pero de 100 ppm, y a 900°C se consume por completo, ya que hay oxígeno suficiente para ello. En condiciones reductoras, el primer máximo es a 850°C, con un valor de 300 ppm, después baja a un valor mínimo (consumo completo del oxígeno), para volver a subir hasta un valor de 330 ppm, cuando se termina de oxidar el  $NH_3$ .

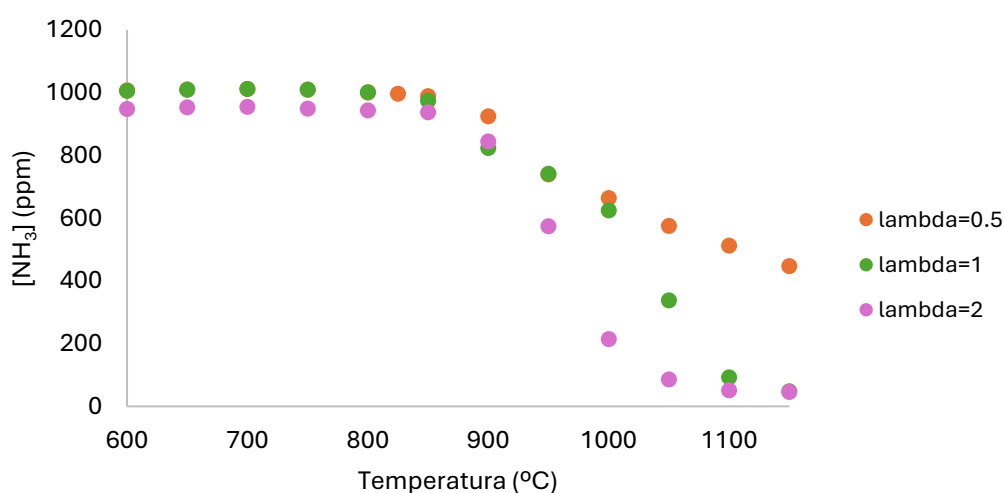
El resultado de la evolución del oxígeno con la temperatura se muestra en la Gráfica 45 del ANEXO III. Inicialmente la concentración de oxígeno se mantiene constante, hasta que comienza a oxidar los reactivos. El descenso comienza ligeramente a los 700°C y sobre 800°C se produce una bajada más brusca, ya que también oxida al  $H_2$  y CO. Con defecto de oxígeno y condiciones estequiométricas, se termina de consumir sobre los 900°C. Sin embargo, en condiciones oxidantes, se produce una caída hasta los 900°C, momento en el cual, la concentración se estabiliza en torno a las 475 ppm. Es decir, la conversión es del 50%, ya que se han consumido por completo los dos reactivos (se introducen 500 ppm en total) y con  $\lambda=2$ .

### 6.1.3. $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ ;

Para este análisis se va a fijar la relación entre la concentración de amoníaco y metanol, introduciendo una concentración de 1000 ppm de amoníaco y 100 ppm de metanol, y se va a variar el parámetro  $\lambda$ , el cual toma los valores de 0.5, 1 y 2. Se van a analizar los experimentos 3,7,9, cuyos resultados se muestran en las Gráficas 12-16.

Como se puede ver en la Gráfica 12, el comportamiento del  $\text{NH}_3$  varía con la estequiometría del oxígeno.

-  $\text{NH}_3$ :



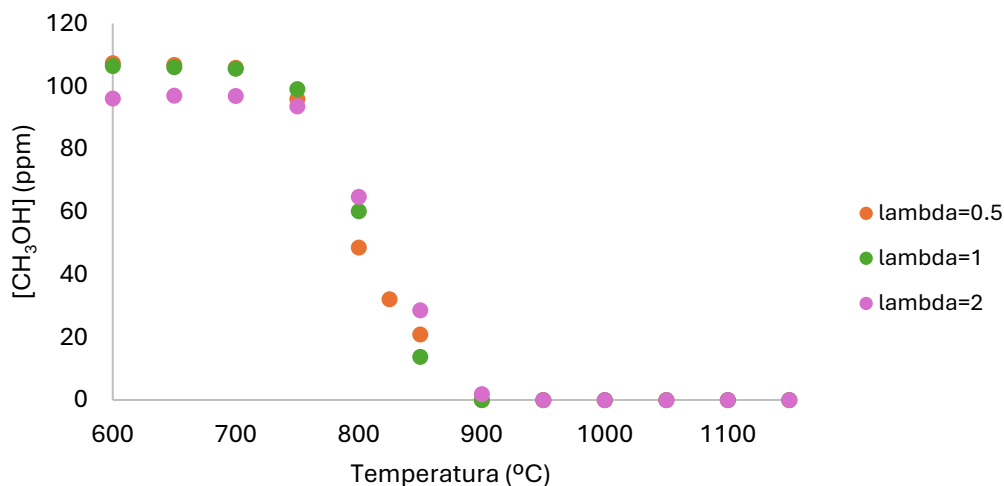
**Gráfica 12.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{NH}_3$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ .

En este caso, la conversión del  $\text{NH}_3$  se encuentra desplazada a una mayor temperatura respecto a los dos apartados anteriores. La oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  está más favorecida térmica y cinéticamente que la de  $\text{NH}_3$ , sin embargo, en este estudio, hay un exceso de  $\text{NH}_3$ . Como se puede ver en la Gráfica 13, el  $\text{CH}_3\text{OH}$  tarda más en reaccionar que cuando se encuentra en mayor cantidad respecto al  $\text{NH}_3$ . Esto provoca que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  no se consuma por completo hasta los 900°C. En ese momento, el oxígeno queda disponible para oxidar al  $\text{NH}_3$ .

Para condiciones reductoras, al no haber suficiente oxígeno, el  $\text{NH}_3$  no se consume por completo, y alcanza al final del experimento una concentración de 450 ppm. En condiciones estequiométricas y exceso de oxígeno, el  $\text{NH}_3$  se consume casi por completo a los 1100°C. Sin embargo, la caída de concentración para  $\lambda=2$  está más adelantada y con una caída más pronunciada, puesto que hay presente más oxígeno.

La Gráfica 13 muestra la evolución de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  con la temperatura.

- **CH<sub>3</sub>OH:**

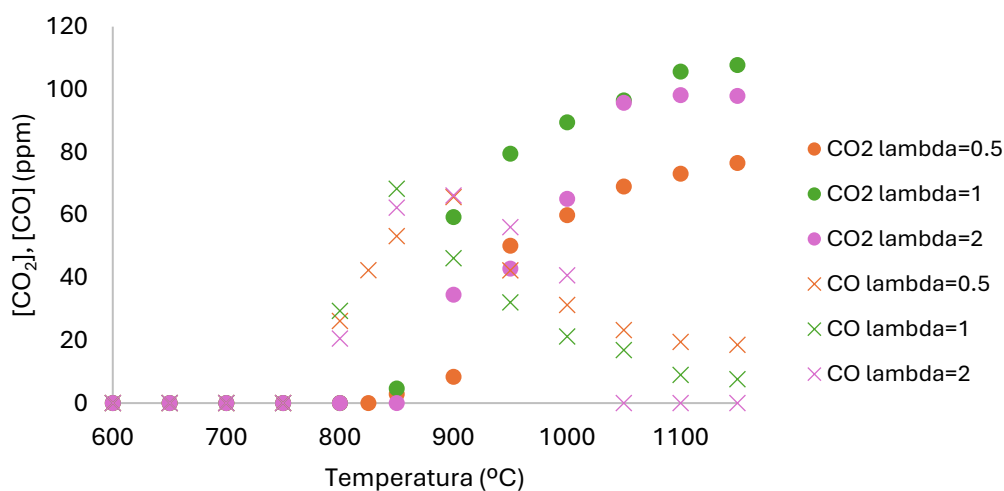


**Gráfica 13.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CH<sub>3</sub>OH para  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ .

De la misma forma que ocurría con  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ , el comportamiento de CH<sub>3</sub>OH no varía con la estequiometría del oxígeno. En los tres casos estudiados el descenso de la concentración se produce a 750°C, y se consume por completo en 900°C, presentando la misma caída en todos ellos. Este experimento presenta una caída igual de pronunciada que en el caso de  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$  pero con un desfase de 50°C, ya que, al haber menos cantidad de CH<sub>3</sub>OH, la oxidación se ve desplazada a mayores temperaturas.

En la gráfica 14 se puede ver la evolución de la concentración de CO y CO<sub>2</sub> con la temperatura.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**



**Gráfica 14.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el CO<sub>2</sub> y CO para  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ .

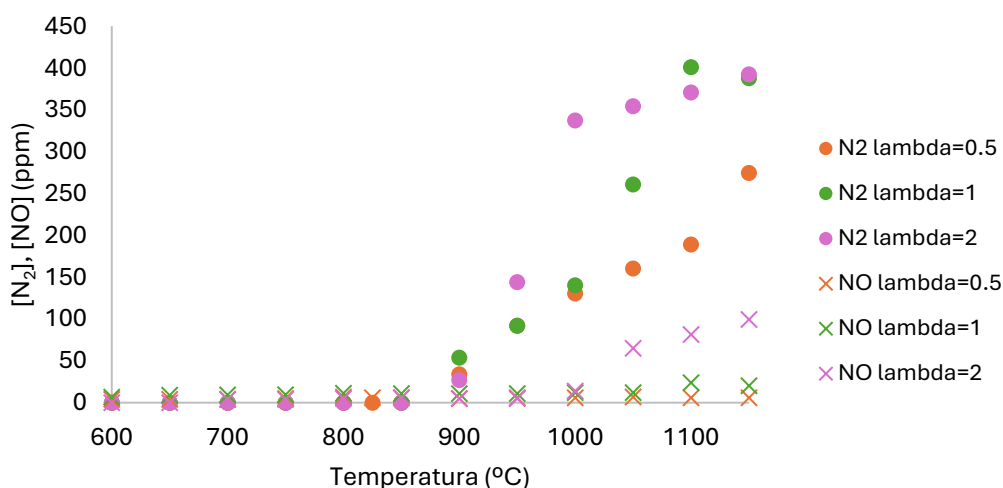
La evolución del CO y CO<sub>2</sub> se ve ligeramente afectada con la estequiometría del oxígeno. En todos los casos, la formación de CO comienza a ocurrir en torno a 800°C con la caída de concentración del CH<sub>3</sub>OH. Para  $\lambda=0.5$  y 2 se alcanza un valor máximo en 900°C y para  $\lambda=1$  en 850°C, siendo en los tres casos cercano a 70 ppm. Tras este máximo, comienza a descender la concentración de CO y se empieza a formar CO<sub>2</sub> (Ecuación 13). La formación de CO<sub>2</sub> sucede en 900°C, siendo esto a 100°C más que en el apartado anterior, ya que el CH<sub>3</sub>OH se termina de oxidar a mayores temperaturas debido a la ausencia de oxígeno disponible para que la oxidación del CO ocurra.

La subida de concentración de CO<sub>2</sub> para  $\lambda=1$  es muy pronunciada y alcanza un valor final de unas 100 ppm. En este caso, la oxidación de CO fue casi completa, quedando al final del experimento apenas 8 ppm sin reaccionar. La subida para  $\lambda=2$  se ve desplazada a mayores temperaturas que para  $\lambda=1$  ya que el oxígeno presente en el reactor tuvo más afinidad por oxidar el NH<sub>3</sub>, produciéndose más cantidad de N<sub>2</sub> a esa temperatura (950°C), tal y como se puede ver en la Gráfica 15. A pesar de ello, hubo oxígeno disponible para que alcanzase también una concentración de 100 ppm de CO<sub>2</sub> al final del experimento y para que el CO se consumiese por completo en 1050°C.

Por último, en condiciones reductoras no hubo suficiente oxígeno para que el CO se oxidase por completo, alcanzando un valor de 20 ppm al final del experimento. Por eso, la concentración de CO<sub>2</sub> alcanzó un valor de 80 ppm, por debajo de los otros dos casos. Por lo tanto, las condiciones reductoras serán las más favorables para que no se produzca CO<sub>2</sub>.

La Gráfica 15 muestra la evolución de la concentración de N<sub>2</sub> y NO con la temperatura.

- N<sub>2</sub>, NO:



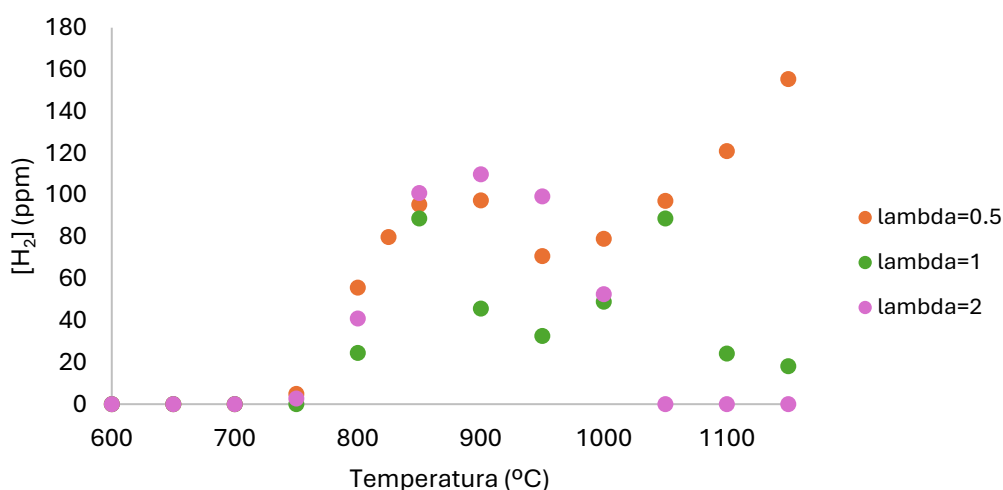
**Gráfica 15.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el N<sub>2</sub> y NO para  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ .

En este caso, la producción de  $N_2$  y  $NO$  comienza a una mayor temperatura que en el resto de los casos estudiados, a  $900^\circ C$ . Esto se debe a que la oxidación del  $NH_3$  comienza a una mayor temperatura. En condiciones oxidantes, la subida en la concentración de  $NH_3$  es la más pronunciada, alcanzando unas 350 ppm en  $1000^\circ C$ . Posteriormente, este valor se estabiliza en  $1000^\circ C$  puesto que parte del  $N_2$  producido se oxida a  $NO$  (Ecuación 14) y el  $N_2$  alcanza un valor máximo cercano a 400 ppm. El  $NO$  producido alcanza 100 ppm al final del experimento.

La subida de  $N_2$  para condiciones estequiométricas es menos pronunciada ya que el  $O_2$  tiene más afinidad por oxidar al  $CO$  en ese rango de temperaturas (Gráfica 14). En  $1100^\circ C$  alcanza un máximo de unas 400 ppm para después oxidarse de nuevo a  $NO$  y descender unas 20 ppm, valor máximo de  $NO$  producido. En el caso de condiciones reductoras, la subida de  $N_2$  es la menos pronunciada y alcanza un valor máximo al final del experimento de 275 ppm. En este caso, no hay oxígeno disponible para que se pueda producir  $NO$  (Ecuación 14 y 15).

Según la Gráfica 16, la cantidad de oxígeno afecta a la evolución de  $H_2$  con la temperatura.

-  $H_2$ :



**Gráfica 16.** Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $H_2$  para  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ .

En todos los casos la producción de  $H_2$  comienza en  $800^\circ C$ , cuando se empieza a descomponer el metanol. Para  $\lambda=1$ , hay un máximo de 90 ppm en  $800^\circ C$ , después descende su concentración, ya que la oxidación del  $H_2$  está favorecida a esas temperaturas. A  $950^\circ C$  se produce un mínimo de 30 ppm. Tras ese mínimo, la oxidación de  $NH_3$  vuelve a producir más  $H_2$  hasta que alcanza en  $1050^\circ C$  un máximo de 90 ppm. Al final del experimento la concentración descende hasta 20 ppm ya que de nuevo se vuelve a oxidar el  $H_2$ .

Para  $\lambda=2$ , en  $900^\circ C$  también hay un máximo de  $H_2$ , pero de 110 ppm, después la concentración descende hasta oxidarse por completo en  $1050^\circ C$ . En este caso, al haber exceso de  $O_2$ , todo

el  $H_2$  que se produce en la combustión del  $NH_3$  se oxida (Ecuación 18), por eso no se produce otro máximo. Para  $\lambda=0.5$ , el primer máximo de  $H_2$  es también a  $900^\circ C$ , con un valor de 100 ppm y después baja a un mínimo de 70 ppm en  $950^\circ C$ , ya que se oxida a agua. Tras ello, vuelve a aumentar su concentración hasta un valor máximo de 150 ppm al final del experimento. En este caso, el oxígeno no es suficiente para oxidar al  $H_2$ , pero sí para oxidar el  $NH_3$ , que continuará produciendo  $H_2$  hasta el final del experimento, como se ha visto en la Gráfica 12.

En la Gráfica 46 del ANEXO III, se puede ver la evolución de la concentración de  $O_2$  con la temperatura. Inicialmente la concentración de  $O_2$  se mantiene constante, hasta que comienza a oxidar los reactivos. Para  $\lambda=0.5$ , el descenso comienza ligeramente a los  $750^\circ C$  y sobre  $850^\circ C$  se produce una bajada más brusca, ya que también oxida al CO. Para  $\lambda=1$ , se produce una bajada notable a  $850^\circ C$  con la oxidación del CO. Para estas dos condiciones, el  $O_2$  se termina de consumir sobre los  $1100^\circ C$ . Sin embargo, en condiciones oxidantes, aunque el descenso principal también se produzca a los  $850^\circ C$ , la caída se estabiliza en  $1000^\circ C$  en torno a las 770 ppm, ya que el oxígeno ya ha oxidado a todos los compuestos presentes en el reactor.

Para resumir el estudio de la variación de la estequiometría en el caudal introducido al reactor, se pueden destacar los siguientes puntos:

- En todos los casos, la reacción del  $NH_3$  se da a menor temperatura cuanto mayores son las condiciones oxidantes. La diferencia para  $\lambda=1$  y  $\lambda=2$  es más notable en condiciones de  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ . Sin embargo, la combustión del metanol no se ve afectada por este parámetro, y tan solo se ve desplazada a mayores temperaturas en condiciones pirolíticas para  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ .
- En el caso de CO, cuanto mayor es el carácter oxidante de la reacción, mayor es la oxidación de CO a  $CO_2$ . Para  $\lambda=1$  y 2, es completa en todos los casos y para  $\lambda=0.5$ , el CO deja de oxidarse a altas temperaturas por falta de oxígeno.
- La formación de  $N_2$  es más elevada para  $\lambda=1$ , ya que, para condiciones más oxidantes, parte de este  $N_2$  se oxida a NO. Cuanto mayores son las condiciones oxidantes, más NO se forma, siendo la concentración máxima producida de 58 ppm, un valor alto comparado con la combustión de  $NH_3$  puro de una concentración de 1000 ppm [28].
- La formación de  $H_2$  crece cuanto mayores son las condiciones reductoras, ya que cuanto más oxígeno hay presente, mayor será la oxidación de  $H_2$ . Es decir, será más importante su oxidación que su formación mediante la combustión de los reactivos.
- En cuanto al  $O_2$ , su consumo será completo a la misma temperatura para condiciones de defecto de oxígeno y estequiométricas. Para condiciones oxidantes, al haber exceso de oxígeno, se quedará en todos los casos una parte sin reaccionar.

## 6.2. Análisis de la influencia de la variación de la relación $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ :

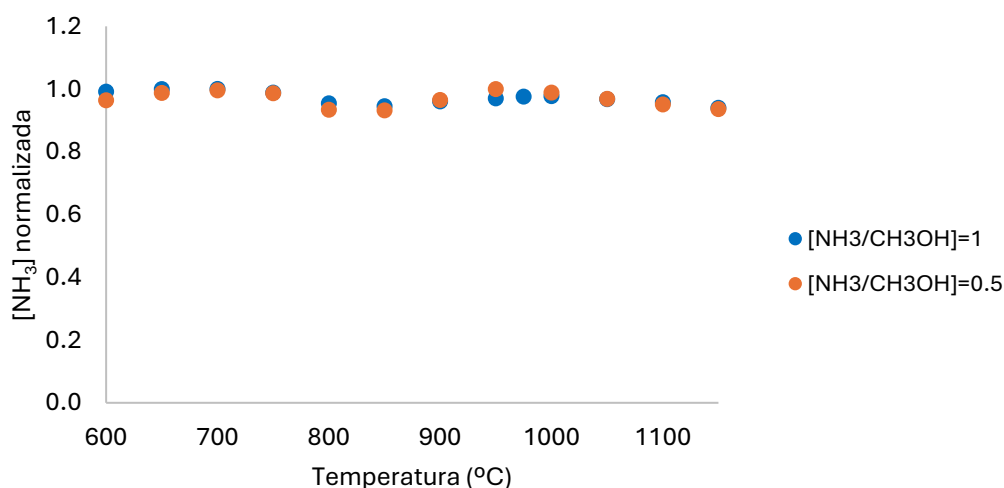
En este apartado se va a analizar el comportamiento de la reacción, variando la relación entre la concentración de amoníaco y la concentración de metanol. Estos experimentos se llevaron a cabo manteniendo constante el valor  $\lambda$  y analizando las diferentes relaciones  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ , que toman los valores de 0.5 y 1 en condiciones de pirólisis, y los valores de 0.667, 1 y 10 en el resto de las condiciones.

### 6.2.1. $\lambda=0$

En este primer estudio, se van a analizar los resultados obtenidos en los experimentos 1 y 2, en los cuales se mantiene constante el parámetro  $\lambda$ , tomando un valor igual a cero y se va a modificar la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ . Por lo tanto, se va a estudiar la condición de pirólisis en la reacción. Se analiza una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$  introduciendo 500 ppm de cada compuesto, y una relación de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.5$  en la que la concentración de metanol se mantiene en 500 ppm, pero la concentración de  $\text{NH}_3$  se reduce a 250 ppm. En estos experimentos, la concentración de oxígeno a lo largo de todo el experimento será nula debido a estas condiciones de pirólisis. Se van a normalizar los resultados obtenidos para facilitar la comprensión de la evolución de cada compuesto, de tal forma que se toma como 1 el valor máximo presente de cada compuesto en el experimento. Los resultados de este experimento se muestran en las gráficas 17 y 18.

En la Gráfica 17 se aprecia la evolución de la concentración de  $\text{NH}_3$  con la temperatura.

-  $\text{NH}_3$ :



**Gráfica 17.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{NH}_3$  para  $\lambda=0$ .

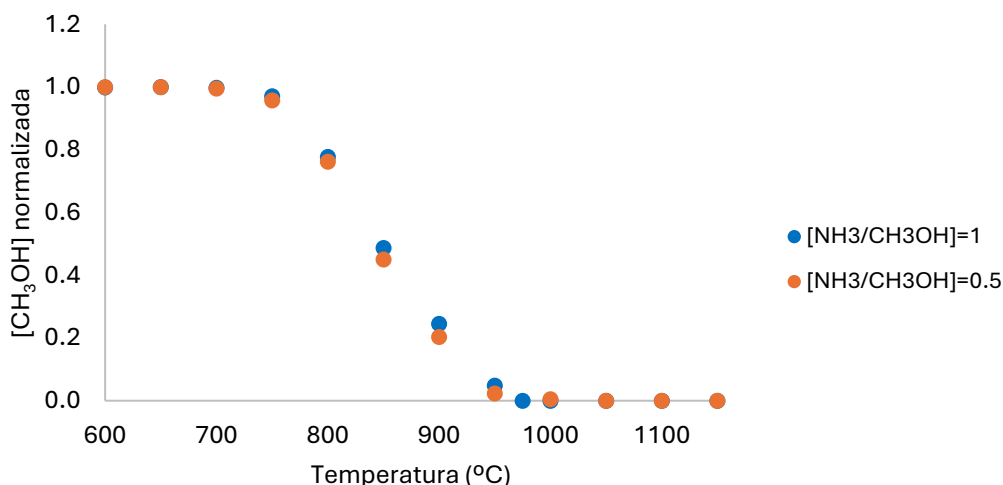
El comportamiento del  $\text{NH}_3$  no varía al variar la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ . En los dos casos



estudiados la concentración del  $\text{NH}_3$  se mantiene constante a lo largo de todo el experimento, ya que en condiciones de pirólisis no está favorecida su descomposición, como se ha mencionado anteriormente. Al no consumirse este reactivo no se producirá nada de  $\text{N}_2$  ni  $\text{NO}$ .

El resultado de la evolución del  $\text{CH}_3\text{OH}$  con la temperatura se puede ver en la Gráfica 18.

-  **$\text{CH}_3\text{OH}$ :**



**Gráfica 18.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{CH}_3\text{OH}$  para  $\lambda = 0$ .

El comportamiento del  $\text{CH}_3\text{OH}$  no varía al variar la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ . En los dos casos estudiados la concentración de metanol comienza a descender a los  $750^{\circ}\text{C}$  y se consume por completo a los  $950^{\circ}\text{C}$ . Ambas tienen un comportamiento idéntico al caso estudiado anteriormente de  $\lambda=0$  y  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ , es decir, hacer más pequeña esta relación no genera ningún cambio significativo en el consumo de este compuesto.

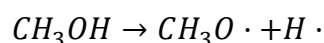
El resto de las Gráficas estudiadas en este apartado se presentan en el ANEXO III.

En la Gráfica 47 se puede observar la evolución de  $\text{CO}$  con la temperatura, en los dos casos se comienza a producir en  $750^{\circ}\text{C}$  cuando se empieza a descomponer térmicamente el metanol y su composición se estabiliza en  $1000^{\circ}\text{C}$  con unas 460 ppm. En la Gráfica 48 se presenta la evolución con la temperatura de  $\text{CO}_2$ , en ambos casos se comienza a producir en  $1000^{\circ}\text{C}$  y alcanzan un máximo de menos de 10 ppm. Se produce poco  $\text{CO}_2$ , ya que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  tan solo contiene un oxígeno capaz de oxidar al  $\text{CO}$ .

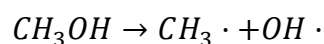
En cuanto al  $\text{H}_2$ , en la Gráfica 49 se puede ver que su evolución con la temperatura es exactamente igual. Se comienza a formar este compuesto en  $750^{\circ}\text{C}$  coincidiendo con la descomposición térmica del metanol. En  $950^{\circ}\text{C}$  se estabiliza la concentración de este compuesto en unas 950 ppm, cuando el metanol se degrada por completo.

En la Gráfica 50 se aprecia la evolución del  $\text{CH}_4$ , en ambos casos se comienza a formar el compuesto a  $800^\circ\text{C}$  por la descomposición térmica del metanol. Alcanza un máximo en  $950^\circ\text{C}$  de 135 ppm para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$  y de 155 ppm para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.5$ , siendo superior en este segundo caso al haber más metanol en la mezcla combustible. Posteriormente, ambas concentraciones descienden ligeramente hasta estabilizarse en 120 ppm.

Por último, para el caso de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.5$  se producen 5 ppm de dimetiléter, DME ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), a  $850^\circ\text{C}$ . En la ecuación 21 y 22 se pueden observar dos posibles caminos de reacción en la descomposición del  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

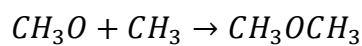


*Ecuación 21. Descomposición térmica del metanol en radical metoxilo.*



*Ecuación 22. Descomposición térmica del metanol en radical metilo.*

Posteriormente el radical metoxilo puede reaccionar con el radical metilo para formar el DME, según la Ecuación 23:



*Ecuación 23. Combinación de radicales para la formación de DME.*

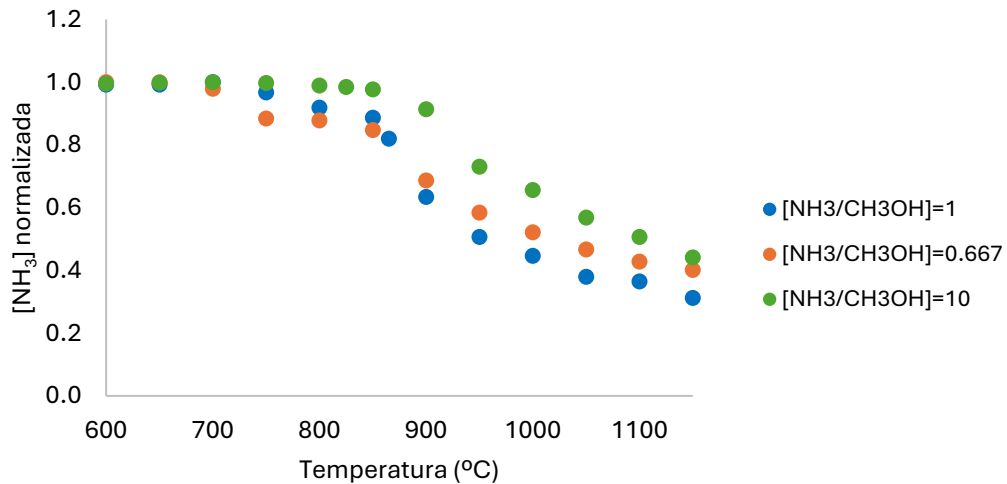
La formación de este compuesto es muy baja debido al rápido consumo de los radicales y a la baja probabilidad de que se encuentren y reaccionen antes de participar en otras reacciones. Sin embargo, la elevada concentración de metanol ( $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.5$ ) y las condiciones de pirólisis facilitan que esto suceda. En ningún otro experimento realizado se forma DME ya que no se cumplen estas dos condiciones.

### 6.2.2. $\lambda=0.5$

Para este estudio, se van a analizar los resultados obtenidos en los experimentos 3,4 y 5, donde se mantiene constante el parámetro  $\lambda$ , con un valor igual a 0.5. Por lo tanto, se va a estudiar la condición de defecto de oxígeno en la reacción, es decir, en condiciones reductoras de oxígeno. Se va a analizar una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ , en la que se introducen 500 ppm de cada compuesto. Después, se va a analizar una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$  en la que la concentración de metanol se reduce a 100 ppm y la de amoníaco se aumenta a 1000 ppm. Por último, la concentración inicial de metanol se sitúa en 300 ppm y la de amoníaco en 200 ppm, por lo que la relación analizada es  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ . Los resultados obtenidos se muestran en las Gráficas 19-23, se muestran normalizados de nuevo.

En la Gráfica 19 se puede observar la evolución de  $\text{NH}_3$  con la temperatura.

-  $\text{NH}_3$ :

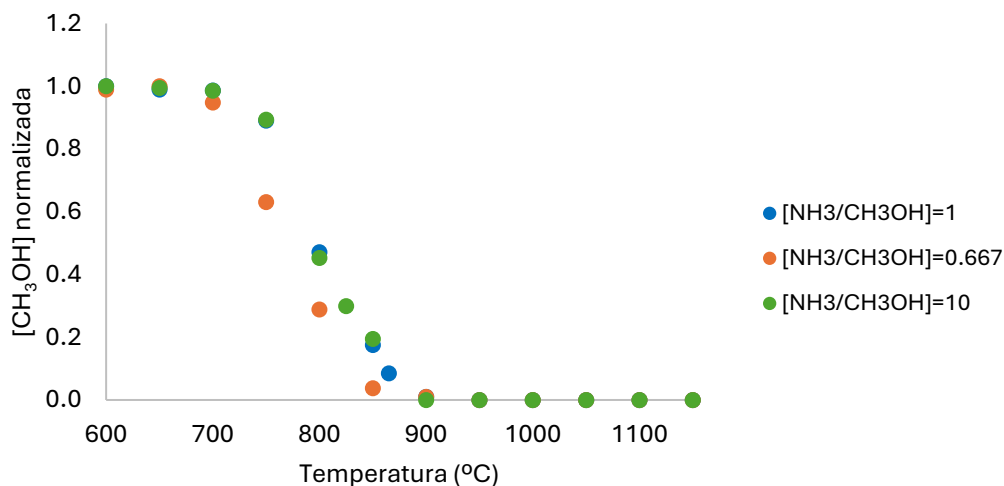


**Gráfica 19.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{NH}_3$  para  $\lambda = 0.5$ .

En este caso, la combustión del  $\text{NH}_3$  se ve más favorecida inicialmente para la relación de 0.667, pero para temperaturas más elevadas se consume en mayor medida para una relación de 1. La razón de ello es que, al haber mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en el caso de 0.667, este reaccionará antes, como se puede ver en la Gráfica 20. La oxidación del  $\text{CH}_3\text{OH}$  está más favorecida que la del  $\text{NH}_3$ , por ello, hasta que el  $\text{CH}_3\text{OH}$  no reacciona completamente, no se comenzará a oxidar el  $\text{NH}_3$ . Para una relación de 1, tras ese descenso inicial, la cantidad de  $\text{NH}_3$  será mayor y reaccionará con más probabilidad con el oxígeno. Por eso, finalmente, el consumo de  $\text{NH}_3$  es mayor para esta relación. Para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ , el consumo de  $\text{NH}_3$  está desplazado a mayores temperaturas. Esto se debe a que, al estar el  $\text{CH}_3\text{OH}$  en menor cantidad, este se oxidará por completo a una mayor temperatura y, por lo tanto, será necesaria más temperatura para la oxidación del  $\text{NH}_3$ . En ninguno de los tres casos se consume por completo el  $\text{NH}_3$ , ya que hay defecto de oxígeno.

Como se puede ver en la Gráfica 20, la concentración de metanol apenas varía en función de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  introducida.

- **CH<sub>3</sub>OH:**

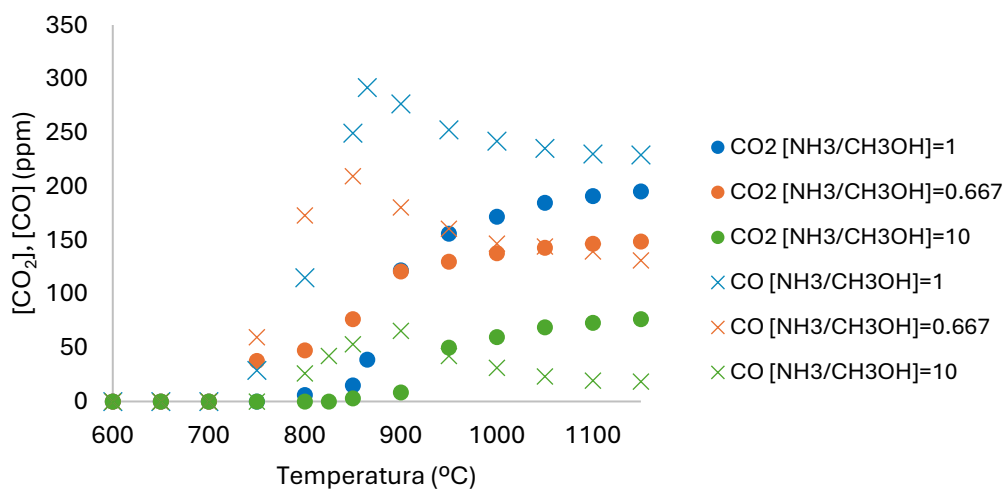


**Gráfica 20.** Análisis de la influencia de la variación de la relación [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] sobre el CH<sub>3</sub>OH para  $\lambda = 0.5$ .

Tal y como se acaba de explicar, la concentración de metanol descenderá antes (700°C) en el caso de [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH]=0.667, ya que este reactivo se encuentra en mayor cantidad. El comportamiento para la relación de 1 y 10 es muy similar, ambas descienden a 750°C. El consumo final para el caso de [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH]=10 se da a 900°C y para una relación de 1 se da ligeramente antes.

Se puede ver en la Gráfica 21 la evolución de la concentración de CO y CO<sub>2</sub> con la temperatura. Estos compuestos se representarán sin normalizar puesto que así se facilita su comprensión.

- **CO, CO<sub>2</sub>:**



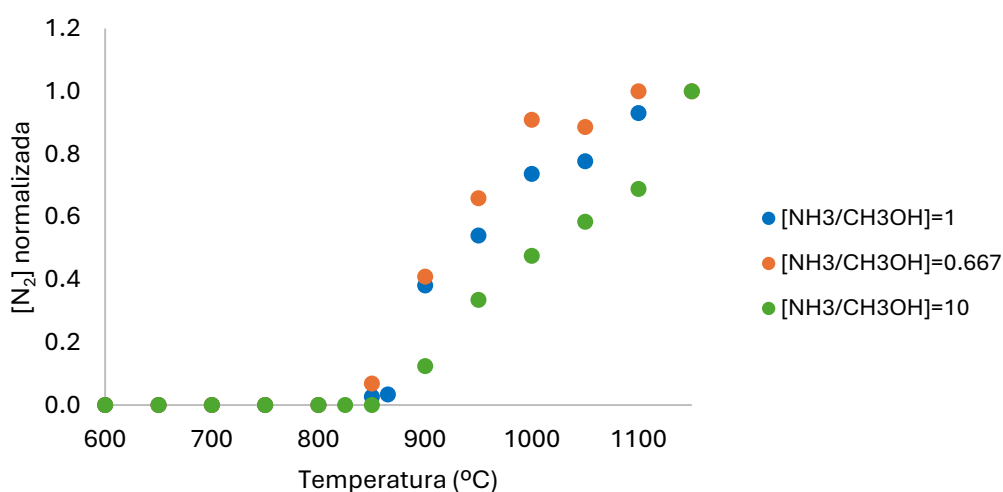
**Gráfica 21.** Análisis de la influencia de la variación de la relación [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] sobre el CO<sub>2</sub> y CO para  $\lambda = 0.5$ .

La formación del CO comienza en todos los casos con el inicio de la reacción del metanol. El máximo de producción de CO se da a unos 850°C para una relación de 0.667, a 865°C para una relación de 1, mientras que para una relación de 10 se da en 900°C, no habiendo en ninguno de los casos un consumo completo del CO (Ecuación 13). Tras estos máximos, la concentración de CO descenderá para producir CO<sub>2</sub> en las relaciones de 1 y 10. Sin embargo, para la relación de 0.667, la producción de CO<sub>2</sub> se producirá a 750°C, antes de este máximo, ya que, al estar el amoníaco en defecto, el oxígeno reaccionará antes con el CO para oxidarlo.

El consumo de CO es más notable para la relación de 10, en la cual se va a producir mucho más CO<sub>2</sub> que CO al final del experimento. Esto se debe a que, en estas condiciones, el oxígeno tendrá más afinidad por oxidar el CO antes que el NH<sub>3</sub>. Para la relación de 0.667, la concentración de CO<sub>2</sub> al final del experimento es ligeramente mayor que la de CO. Para la relación de 1, el CO se consume ligeramente, pero luego se estabiliza su concentración, el CO<sub>2</sub> producido en este caso es menor que el CO. Para este caso, la oxidación del NH<sub>3</sub> será más favorable que la oxidación del CO.

La Gráfica 22 muestra evolución de la concentración de N<sub>2</sub> con la temperatura.

- N<sub>2</sub>:

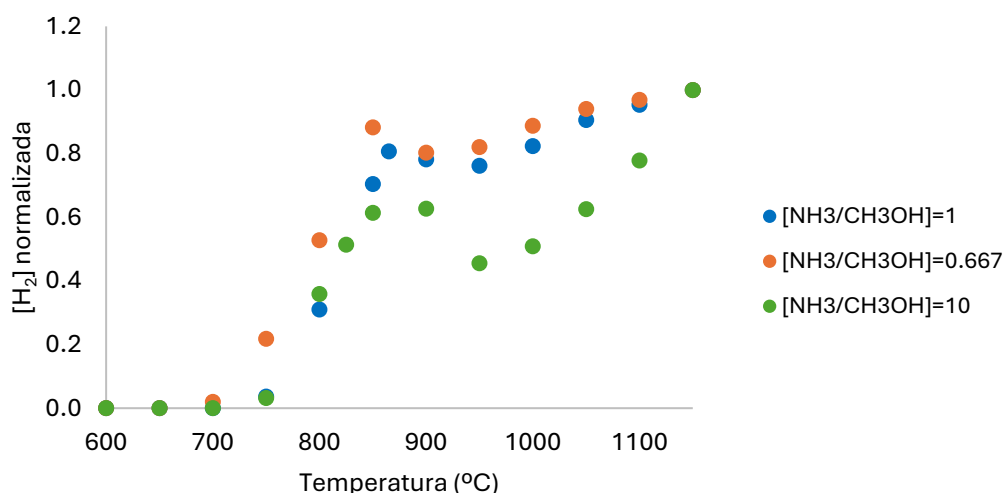


**Gráfica 22.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el N<sub>2</sub> para  $\lambda = 0.5$ .

La formación de N<sub>2</sub> comienza con la combustión del NH<sub>3</sub> a unos 850°C. Por ello, para la relación de 10, esta producción se produce a mayor temperatura, aunque acaba teniendo una pendiente mucho más pronunciada al haber presente más cantidad de NH<sub>3</sub>. Para el caso de la relación de 0.667, esta producción es mayor al principio, pero sobre los 1000°C se estabiliza, ya que el NH<sub>3</sub> se encuentra en menor cantidad. Se producen muy pocas ppm de NO con un máximo de 8 ppm en 850°C para las relaciones de 1 y 0.667.

Según la Gráfica 23, la concentración de  $H_2$  producida en el experimento depende de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  introducida en el reactor.

-  $H_2$ :



**Gráfica 23.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $H_2$  para  $\lambda = 0.5$ .

En los tres casos, la producción de  $H_2$  comienza cuando empieza a reaccionar el metanol (Gráfica 20). Se alcanza un primer máximo de producción en torno a los 850°C, cuando se termina de consumir el metanol, ya que inicialmente será a través de este compuesto cuando se produzca más cantidad de  $H_2$ . Después se produce en los tres casos una bajada de concentración, puesto que el  $H_2$  disponible se comenzará a oxidar en mayor medida de lo que se produce por la oxidación del amoníaco. Tras esta bajada, su producción volverá a subir hasta un valor máximo, ya que en este caso cobrará más importancia la reacción de producción de  $H_2$  por la combustión del amoníaco.

La bajada y posterior subida de  $H_2$  producida para la relación de 10 será la más pronunciada, ya que como se ha comentado antes, tras el máximo de  $H_2$ , el oxígeno se encuentra oxidando al CO en vez de al  $NH_3$  y cobra por lo tanto más importancia la oxidación de  $H_2$  que su producción. Cuando se vuelve a producir la subida (950°C), la oxidación de CO se ha estabilizado y se produce en mayor medida la combustión de  $NH_3$  y, por lo tanto, la producción de  $H_2$ . En el otro extremo, está el caso de la relación 0.667, en la cual el descenso en la producción de  $H_2$  es muy pequeño. En este caso, como se puede ver en la Gráfica 21, la oxidación de CO experimenta en ese rango de temperaturas una bajada ligeramente más pronunciada, por lo que se estará oxidando menos. Después, se volverá a oxidar el  $NH_3$  con mayor importancia y subirá ligeramente la cantidad de  $H_2$  producida. La subida final de concentración de  $H_2$  para la relación de  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$  será mayor que para la relación de 0.667 puesto que habrá más cantidad de amoníaco disponible para oxidarse.

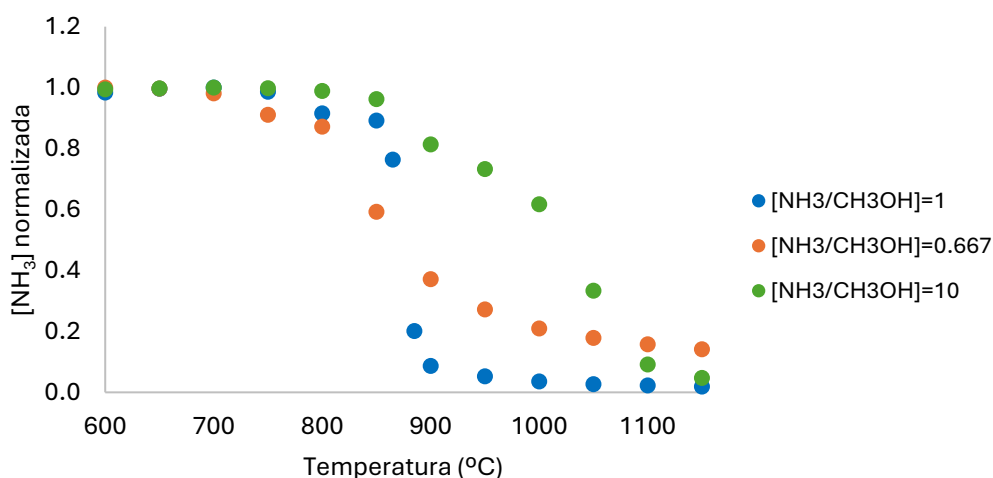
La Gráfica 51 del ANEXO III ilustra la evolución de la concentración de  $O_2$  según la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$ . La reacción de este compuesto se ve favorecida para una relación de 0.667, la cual empieza a 750°C cuando oxida al metanol. La caída es la más pronunciada, consumiéndose por completo en 950°C. El consumo de  $O_2$  para una relación de 1 y de 10 comienza a 800°C. Sin embargo, la caída es mucho más pronunciada para la relación de 1, ya que oxida antes al  $NH_3$  y al CO, terminándose de consumir en torno a los 1000°C. Este caso presenta una bajada más pronunciada con la oxidación del CO en 850-950°C. Para la relación de 10, la oxidación de  $NH_3$  es mucho menor y el  $O_2$  se termina de consumir casi por completo en 1150°C. Además, esta bajada presenta en el rango de 900-950°C una caída mucho más pronunciada debido a la oxidación del CO.

### 6.2.3. $\lambda=1$

En este caso, se van a analizar los resultados obtenidos en los experimentos 6, 7 y 8, en los cuales se mantiene constante el parámetro  $\lambda$ , tomando un valor igual a 1. Por lo tanto, se va a estudiar la condición de oxígeno estequiométrico en la reacción. Se va a analizar una relación  $[NH_3]/[CH_3OH]=1$ , en la que se introducen 500 ppm de cada compuesto. Después, la concentración de metanol se reduce a 100 ppm y la de amoníaco se aumenta a 1000 ppm, analizando una relación  $[NH_3]/[CH_3OH]=10$ . Por último, la concentración inicial de metanol se sitúa en 300 ppm y la de amoníaco en 200 ppm, por lo que la relación analizada será  $[NH_3]/[CH_3OH]=0.667$ . Los resultados de este experimento se muestran normalizados en las gráficas 24-28.

Como se puede observar en la Gráfica 24, la influencia de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $NH_3$  es muy notable.

-  $NH_3$ :



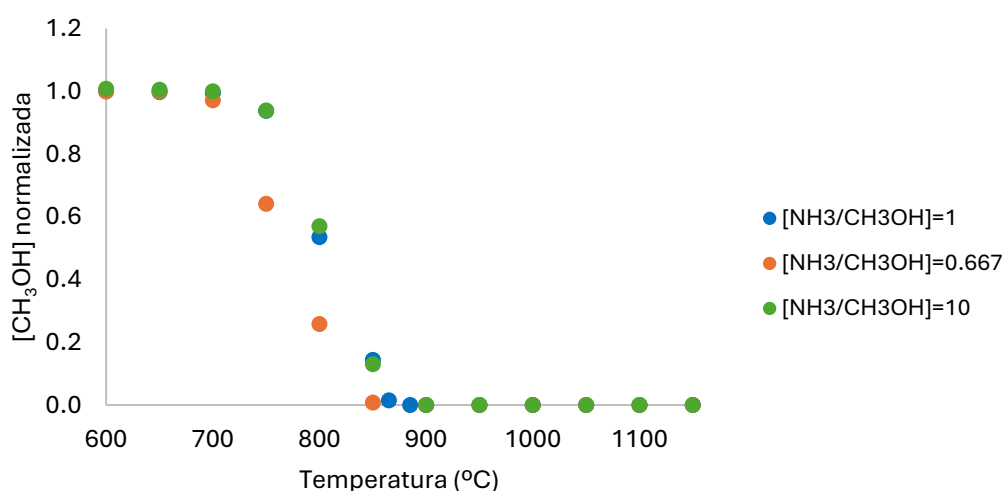
**Gráfica 24.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $NH_3$  para  $\lambda=1$ .

Nuevamente, la combustión del  $\text{NH}_3$  se ve más favorecida inicialmente para la relación de 0.667, pero para temperaturas más elevadas se consume más para una relación de 1. Como se ha explicado en el apartado anterior, al haber mayor cantidad de metanol en el caso de 0.667, reaccionará antes (Gráfica 25). Su oxidación está más favorecida que la del  $\text{NH}_3$ , y hasta que el metanol no reaccione por completo, no se comenzará a oxidar el  $\text{NH}_3$ . El  $\text{NH}_3$  no se consume por completo porque el  $\text{O}_2$  ha sido consumido por una elevada cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y no queda suficiente para oxidar al  $\text{NH}_3$ .

Para una relación de 1, el descenso se producirá a mayor temperatura ( $865^\circ\text{C}$ ), pero con una pendiente más pronunciada ya que la cantidad de  $\text{NH}_3$  será mayor y reaccionará con más probabilidad con el  $\text{O}_2$ . Por eso, finalmente, el consumo de  $\text{NH}_3$  es mayor para esta relación, consumiéndose casi por completo en  $1050^\circ\text{C}$ . Para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ , el consumo del  $\text{NH}_3$  comienza a  $900^\circ\text{C}$  cuando se consume el  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pero con una caída mucho menos pronunciada. Esto se debe a que el  $\text{O}_2$  disponible no es suficiente para oxidar rápidamente a todo el  $\text{NH}_3$  que hay presente, por eso será más gradual y no se consumirá por completo.

En la Gráfica 25 se aprecia la evolución de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  con la temperatura.

-  **$\text{CH}_3\text{OH}$ :**



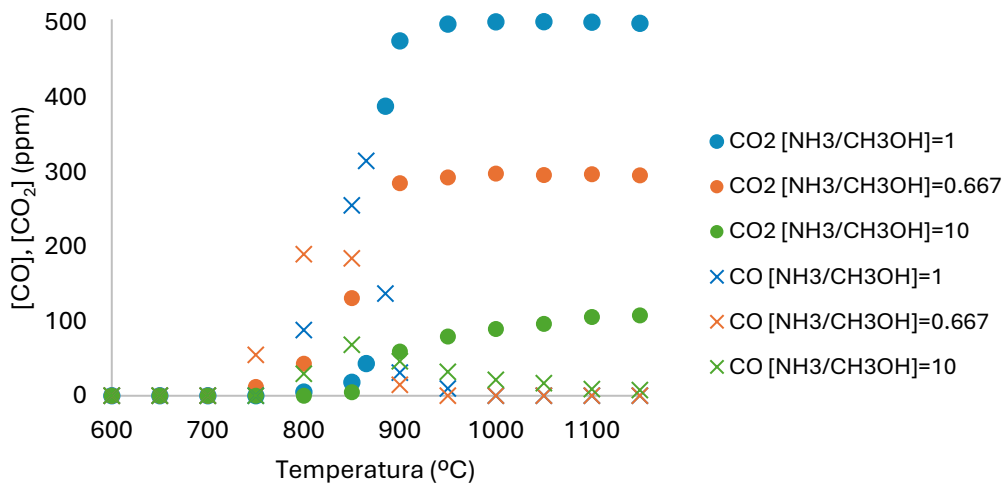
**Gráfica 25.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{CH}_3\text{OH}$  para  $\lambda = 1$ .

La concentración de metanol descenderá antes ( $750^\circ\text{C}$ ) en el caso de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ , ya que este reactivo se encuentra en mayor cantidad, consumiéndose por completo en  $850^\circ\text{C}$ . El comportamiento para la relación de 1 y 10 es muy similar, ambas descienden a  $800^\circ\text{C}$ . El consumo final para el caso de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$  se da a  $900^\circ\text{C}$  y para una relación de 1 se da ligeramente antes, a  $865^\circ\text{C}$ .



Tal y como se puede ver en la Gráfica 26, las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> varía en función de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ . La Gráfica se presentará sin normalizar para una mejor comprensión de los resultados.

- CO, CO<sub>2</sub>:



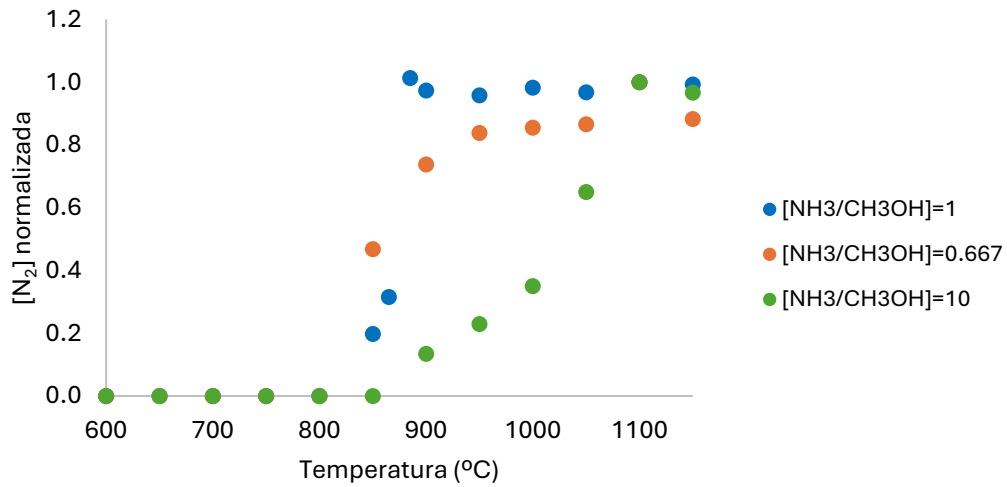
**Gráfica 26.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el CO y CO<sub>2</sub> para  $\lambda = 1$ .

En los tres casos, la producción de CO comienza con la oxidación del metanol. Para la relación de 0.667 tanto el CO como CO<sub>2</sub> se comienzan a formar a 750°C y el máximo de concentración de CO es en 800°C. Tras el máximo, el CO se oxida en CO<sub>2</sub> (Ecuación 13), produciéndose una subida más pronunciada en la concentración de este compuesto que se estabiliza en 900°C cuando se consume por completo el CO.

Para la relación de 1 y de 10, el máximo de CO se produce a unos 865°C. La caída de concentración del CO es mucho más pronunciada para la relación de 1, consumiéndose por completo en 950°C. La concentración de CO<sub>2</sub> se estabiliza en 900°C. Para la relación de 10, la caída es mucho más gradual, ya que el oxígeno se encuentra oxidando a una gran cantidad de amoníaco. El CO no se consume por completo y el CO<sub>2</sub> continúa aumentando de concentración hasta 1100°C cuando se consume todo el oxígeno.

Como se puede apreciar en la Gráfica 27, la influencia de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el N<sub>2</sub> es muy notable.

-  $N_2$ :



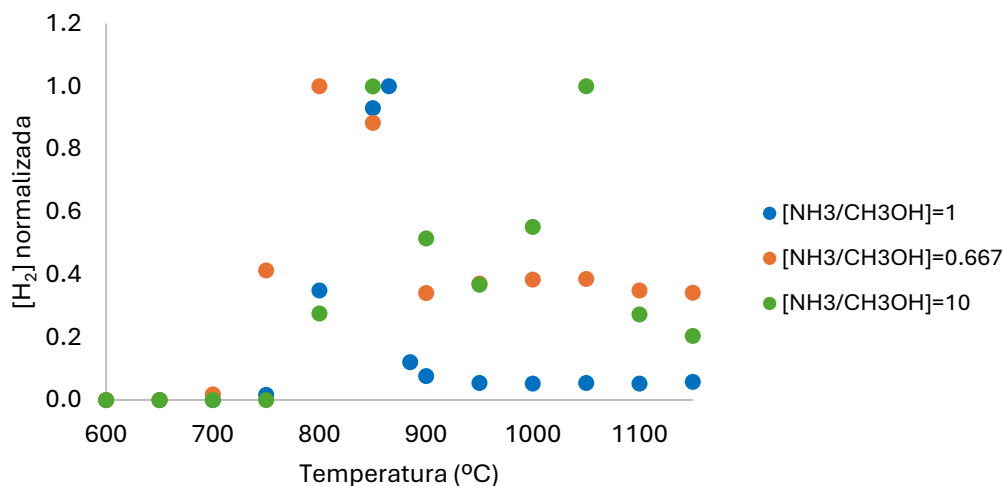
**Gráfica 27.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $N_2$  para  $\lambda = 1$ .

La producción de  $N_2$  comienza con la oxidación del  $NH_3$ . Por eso la producción inicial de  $N_2$  para la relación de 0.667 es mayor, pero a partir de 885°C es mayor la producción para la relación de 1. Para la relación de 10, la subida es mucho más gradual, como el consumo de  $NH_3$ . Observando la gráfica 24, se puede ver que el comportamiento de estos dos compuestos es inverso, es decir, cuando se consume el  $NH_3$ , se produce el  $N_2$ .

La oxidación de  $N_2$  a NO (Ecuación 14) se produce en mayor medida para la relación de 1 como se puede ver en la Gráfica 53 del ANEXO III. En este caso, se produce un máximo en 950°C tras el cual el NO se consumirá para formar  $N_2$  de nuevo (Ecuación 15). Aunque haya más amoníaco para la relación de 10 y se produzca más  $N_2$ , la producción de NO será más baja ya que todo el oxígeno se está empleando para oxidar al  $NH_3$  y no al  $N_2$ . En este caso el máximo de NO será en 1100°C. Para la relación de 0.667 el máximo de NO se producirá antes, a 900°C, tras el cual la concentración descenderá para formar  $N_2$  de nuevo.

El resultado de la evolución de  $H_2$  con la temperatura se puede observar en la Gráfica 28.

-  $H_2$ :



*Gráfica 28. Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $H_2$  para  $\lambda = 1$ .*

De nuevo, la producción de  $H_2$  comienza cuando empieza a reaccionar el  $CH_3OH$  (Gráfica 25). En los tres casos se alcanza un primer máximo a 800°C para la relación de 0.667, a 850°C para la relación de 10 y a 865°C para la relación de 1. El máximo de concentración para la relación de 1 será el más elevado, llegando a unas 315 ppm ya que será más importante la producción que el consumo de  $H_2$ . Después se produce en los tres casos una bajada de concentración, puesto que el  $H_2$  disponible se comenzará a oxidar en mayor medida de lo que se produce por la oxidación del  $NH_3$ .

Para la relación de 0.667, tras alcanzar un valor mínimo en 900°C, su concentración se estabilizará en 50 ppm siendo igual de importantes la reacción de producción de  $H_2$  y su oxidación. Para la relación de 1, también se alcanzará un valor mínimo en 900°C, con una caída mucho más pronunciada, en la que estará cobrando mucha más importancia la oxidación que la producción de  $H_2$ . Tras ello, se estabilizará la concentración en 15 ppm. Para la relación de 10, el mínimo se producirá en 950°C y después, en 1050°C volverá a tener un máximo, para volver a bajar a un mínimo al final del experimento. En este caso, el oxígeno favorecerá en distintos rangos de temperatura la producción u oxidación del compuesto.

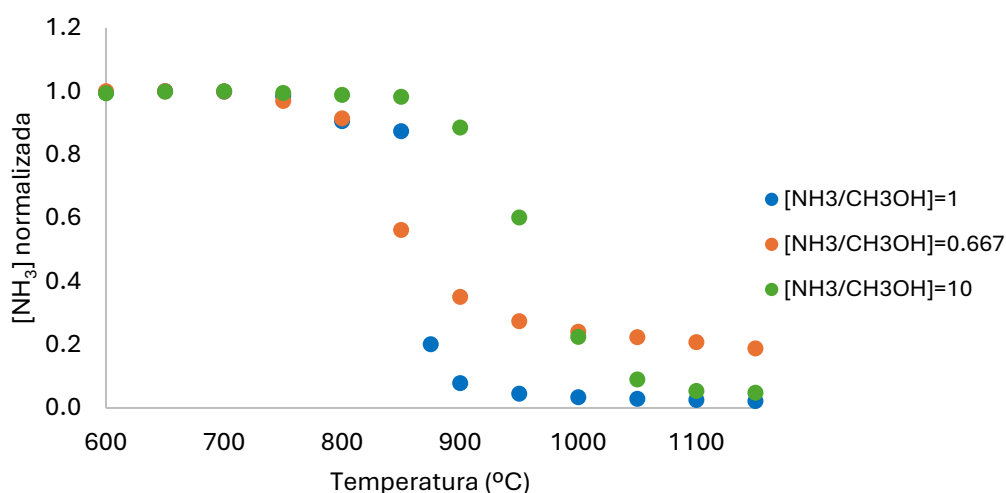
Se puede ver en la Gráfica 52 del ANEXO III que la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  afecta a la evolución de la concentración de  $O_2$  con la temperatura. La reacción del  $O_2$  está favorecida para una relación de 0.667, la cual empieza a 700°C oxidando al metanol, y se consume por completo a 900°C. El consumo de  $O_2$  para una relación de 1 y de 10 comienza a 800°C. Sin embargo, la caída es mucho más pronunciada para la relación de 1, terminándose de consumir en 900°C, ya que oxida casi por completo al  $NH_3$  y al  $CO$ . Para la relación de 10, la oxidación de  $NH_3$  es mucho más gradual y el  $O_2$  se termina de consumir casi por completo en 1100°C.

#### 6.2.4. $\lambda=2$

Para este estudio, se van a analizar los resultados obtenidos en los experimentos 9,10 y 11, en los cuales se mantiene constante el parámetro  $\lambda$ , tomando un valor igual a 2. Se va a estudiar la condición de exceso de oxígeno en la reacción, es decir, en condiciones oxidantes. Se va a analizar una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ , en la que se introducen 500 ppm de cada compuesto. Después, la concentración de metanol se reduce a 100 ppm y la de amoníaco se aumenta a 1000 ppm, analizando una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ . Por último, la concentración inicial de metanol se sitúa en 300 ppm y la de amoníaco en 200 ppm, por lo que la relación analizada será  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ . Los resultados de este experimento se muestran en las Gráficas 29-32 y de nuevo, se muestran normalizados.

La Gráfica 29 muestra la evolución de la concentración de amoníaco con la temperatura en función de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$ .

-  $\text{NH}_3$ :

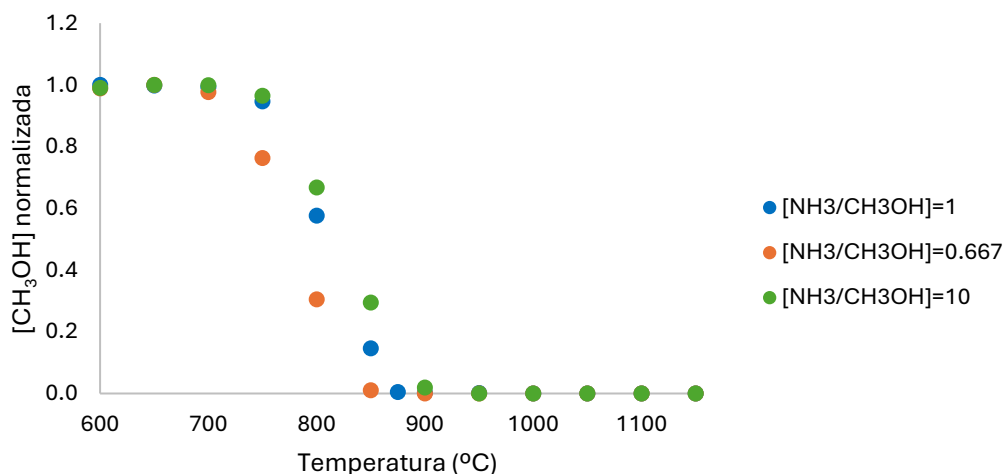


**Gráfica 29.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $\text{NH}_3$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  para  $\lambda=2$ .

La oxidación del amoníaco comienza a 750°C para una relación de 0.667, a 800°C para una relación de 1 y a 900°C para una relación de 10. Para la relación de 0.667, aunque la caída se dé antes, en 900°C se estabiliza la concentración y la oxidación del amoníaco comienza a ser muy leve puesto que el oxígeno comenzará a oxidar al  $\text{N}_2$  (Ecuación 14). De nuevo, aunque la caída para la relación de 1 se dé más tarde, tendrá una pendiente más pronunciada, ya que la cantidad de amoníaco será mayor y reaccionará con más probabilidad con el oxígeno. El consumo de amoníaco es mayor para esta relación, consumiéndose casi por completo en 950°C. Para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ , la caída es menos pronunciada debido a que el oxígeno disponible no es suficiente para oxidar tan rápidamente a todo el amoníaco que hay presente. En 1100°C se habrá terminado de consumir casi por completo.

En la Gráfica 30, se puede ver la evolución de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  con la temperatura.

-  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

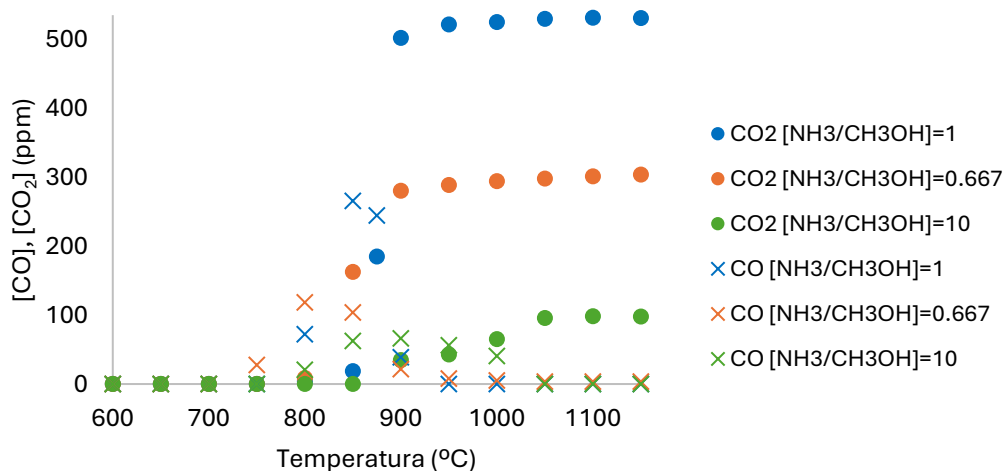


**Gráfica 30.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  para  $\lambda=2$ .

La concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  descenderá antes (750 °C) para la relación de 0.667, ya el  $\text{CH}_3\text{OH}$  se encuentra en mayor cantidad, y se consumirá por completo en 850 °C. El comportamiento para la relación de 1 y 10 es muy similar, ambas descienden a 800 °C y se consumen a 865 °C y a 900 °C, siendo la concentración para la relación de 1 menor en todos los puntos.

En la Gráfica 31 se puede ver la evolución del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  con la temperatura. Se presentarán los resultados sin normalizar para una mejor comprensión de los resultados.

-  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ :



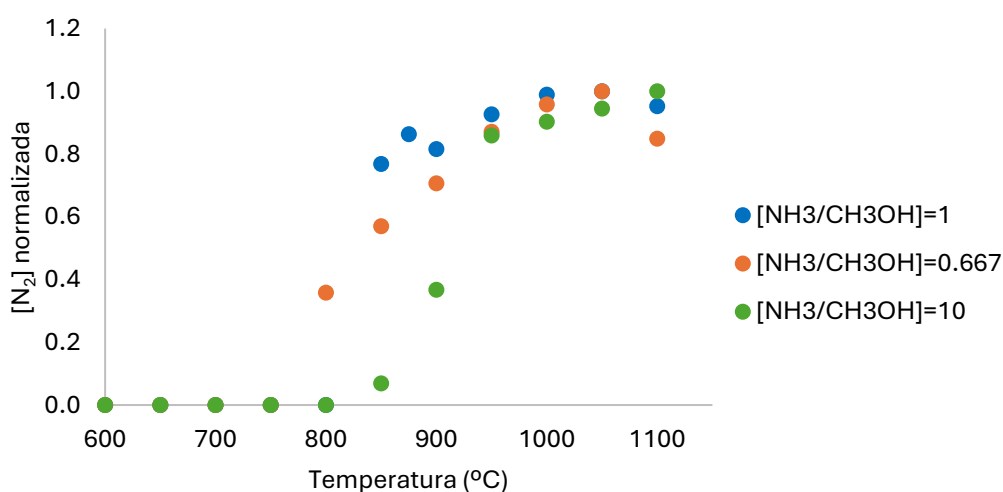
**Gráfica 31.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  para  $\lambda=2$ .

En los tres casos, la producción de CO comienza con la oxidación del  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Para la relación de 0.667 el CO se comienzan a formar a  $750^\circ\text{C}$  y su máximo de concentración es en  $800^\circ\text{C}$ . Tras el máximo, el CO se oxida en  $\text{CO}_2$  (Ecuación 13), produciéndose una subida más pronunciada en la concentración de este compuesto que se estabiliza en  $900^\circ\text{C}$ . El consumo completo de CO se da en  $950^\circ\text{C}$ .

Para la relación de 1 y de 10, el CO se comienza a formar en  $750^\circ\text{C}$ . Para la relación de 1, el máximo de concentración se produce a  $850^\circ\text{C}$ . La caída de concentración del CO es mucho más pronunciada para esta relación, consumiéndose por completo en  $950^\circ\text{C}$ . La concentración de  $\text{CO}_2$  se estabiliza en  $900^\circ\text{C}$ . Para la relación de 10, el máximo de concentración de CO se ocasiona en  $900^\circ\text{C}$ , y su caída es mucho más gradual, ya que el oxígeno se encuentra oxidando a una gran cantidad de amoníaco. El CO se consume por completo en  $1050^\circ\text{C}$ , momento en el que se estabiliza la concentración de  $\text{CO}_2$ . En todos los casos, la concentración final de  $\text{CO}_2$  es igual a la concentración inicial de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Como se observa en la Gráfica 32, la concentración de  $\text{N}_2$  varía en función de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  introducida en el reactor.

-  $\text{N}_2$ :



**Gráfica 32.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $\text{N}_2$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  para  $\lambda=2$ .

La producción de  $\text{N}_2$  comienza con la oxidación del amoníaco. Por eso la producción inicial de  $\text{N}_2$  para la relación de 0.667 es mayor y se da  $50^\circ\text{C}$  antes, pero a partir de  $850^\circ\text{C}$  es mayor la producción para la relación de 1. Para la relación de 10, la subida se da más tarde y a partir de  $1000^\circ\text{C}$  la producción de  $\text{N}_2$  será la más elevada ya que hay más cantidad de  $\text{NH}_3$  y hay oxígeno suficiente para oxidarlo. En todos los casos la concentración de  $\text{N}_2$  se estabiliza en  $950^\circ\text{C}$ .

La oxidación de  $N_2$  a NO (Ecuación 14) se produce en mayor medida para la relación de 10 como se puede ver en la Gráfica 56 del ANEXO III. Esta formación comienza en  $1000^{\circ}C$  y continúa subiendo hasta el final del experimento, dónde alcanza 100 ppm. A esa temperatura el oxígeno tendrá más afinidad por oxidar al  $N_2$  que al CO, como se puede ver en la Gráfica 31. El comportamiento del NO para la relación de 1 y 0.667 es muy similar, teniendo el mismo descenso final (Ecuación 16) tras producirse el máximo de concentración. Para la relación de 0.667 la formación de NO se da en  $850^{\circ}C$  con una subida más pronunciada y alcanzando un máximo de concentración en  $900^{\circ}C$  de unas 20 ppm. Para la relación de 1, la formación de NO comienza en  $800^{\circ}C$  con una subida más gradual, alcanzando el máximo de concentración en  $950^{\circ}C$  de 66 ppm.

Además, para la relación de 1, a  $900^{\circ}C$  se producen 8 ppm de  $N_2O$  por la oxidación parcial del amoníaco (Ecuación 17). Esto no ocurre para condiciones de exceso de amoníaco, ya que se encontrará favorecida la producción de NO y  $N_2$  en vez de  $N_2O$ . Para la relación de 0.667, al haber mayor cantidad de metanol, estará más favorecida su oxidación y la de sus productos intermedios (como CO o  $H_2$ ).

En la Gráfica 54 del ANEXO III se puede ver la evolución de  $H_2$  con la temperatura. La formación de este compuesto se inicia con la combustión del metanol. Para la relación de 0.667, produciéndose a  $750^{\circ}C$  y presenta un máximo de concentración máxima en  $800^{\circ}C$  de unas 100 ppm, cuando se termina de consumir el metanol. Después, empieza a cobrar más importancia la oxidación del  $H_2$  que su formación mediante la combustión del amoníaco (Gráfica 29), y se termina de consumir en  $900^{\circ}C$ . En cuanto a la relación de 1 y de 10, se comienzan a formar en  $800^{\circ}C$ . La relación de 1 presenta un máximo de  $H_2$  en  $850^{\circ}C$  y la relación de 10 en  $900^{\circ}C$ , coincidiendo ambas con la combustión completa del metanol. El máximo de la relación de 1 es mucho más alto, alcanzando 240 ppm, ya que la formación del metanol es mucho más dominante que su oxidación. Para esta relación, el  $H_2$  se termina de consumir en  $900^{\circ}C$ , coincidiendo con la combustión completa del amoníaco. Y para la relación de 10, tanto la subida de concentración como la bajada son mucho más graduales, y se termina de consumir en  $1050^{\circ}C$ , cuando se termina de consumir el  $NH_3$ .

La Gráfica 55 del ANEXO III ilustra la evolución de la concentración de  $O_2$  con la temperatura en función de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$ . La reacción del  $O_2$  está favorecida para una relación de 0.667, la cual empieza a  $750^{\circ}C$  oxidando al  $CH_3OH$ , esta concentración se estabiliza a  $900^{\circ}C$ . El consumo de  $O_2$  para una relación de 1 comienza a  $800^{\circ}C$  y tiene una caída más pronunciada, terminándose de consumir en  $900^{\circ}C$ . Para la relación de 10, la oxidación de  $NH_3$  es mucho más gradual, se produce una ligera bajada en  $800^{\circ}C$  ya que oxida primero muy poca cantidad de  $CH_3OH$ , y la bajada más pronunciada se produce a  $900^{\circ}C$  cuando comienza a oxidar al  $NH_3$ . La concentración de  $O_2$  se estabiliza cuando termina de oxidar al  $NH_3$  en  $1050^{\circ}C$ .

Para resumir el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  en el caudal introducido al reactor, se pueden destacar los siguientes puntos:

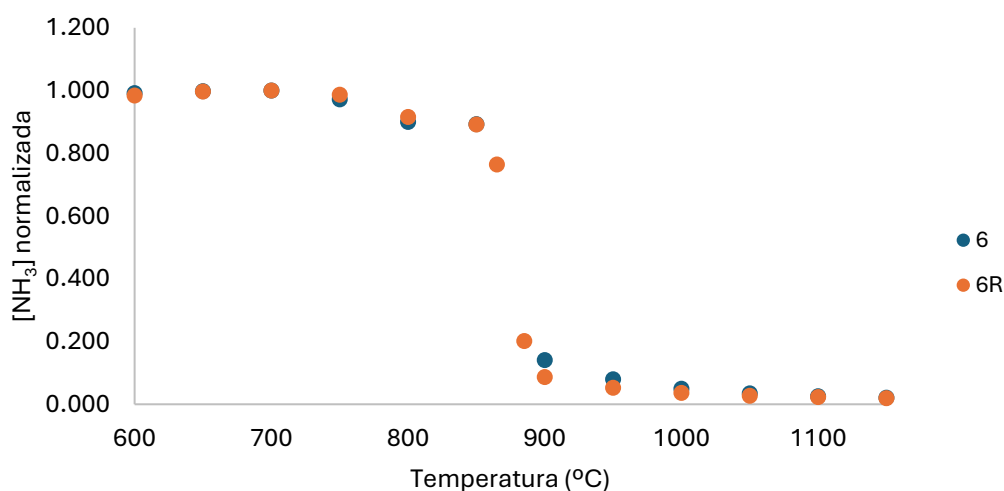
- En condiciones de pirólisis, una mayor presencia de metanol no produce una mejor oxidación del  $\text{NH}_3$ .
- La oxidación del  $\text{CH}_3\text{OH}$  está más favorecida que la del  $\text{NH}_3$ , por eso hasta que no se termina de oxidar todo el  $\text{CH}_3\text{OH}$ , no comenzará a hacerlo el  $\text{NH}_3$ . Cuanto mayor es la cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  presente, la oxidación tiene lugar a menor temperatura. Por lo tanto, el inicio de la reacción del  $\text{NH}_3$  se produce a menores temperaturas cuanto más cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  haya. Sin embargo, la oxidación de  $\text{NH}_3$  para condiciones estequiométricas de reactivos será la más pronunciada al haber presente más  $\text{NH}_3$ . Para el exceso de  $\text{NH}_3$ , la oxidación será más gradual ya que el  $\text{O}_2$  disponible no será suficiente para oxidar rápidamente a todo el  $\text{NH}_3$  presente.
- En el caso de  $\text{CO}$ , se consume por completo para dar  $\text{CO}_2$  en condiciones estequiométricas y de exceso de oxígeno. Para  $\lambda=0.5$ , la menor producción de  $\text{CO}_2$  se dará para las relaciones de 1 y 0.667.
- La formación de  $\text{N}_2$  es más elevada y gradual para una relación de 10, ya que hay más  $\text{NH}_3$ , pero el  $\text{O}_2$  tardará más en oxidarlo. Para una relación de 1 la pendiente será más pronunciada que para 0.667 ya que al haber más  $\text{NH}_3$ , se oxidará más rápido. El  $\text{NO}$  no se produce en condiciones reductoras. Para  $\lambda=1$  se producirá más  $\text{NO}$  en una relación de 1, ya que para la relación de 10 el  $\text{O}_2$  está consumiendo  $\text{NH}_3$  no  $\text{N}_2$ . Para  $\lambda=2$ , se producirá más  $\text{NO}$  en una relación de 10, ya que habrá suficiente  $\text{O}_2$  para oxidar el  $\text{N}_2$ , además del  $\text{NH}_3$ . La producción de  $\text{NO}$  cuando hay poco  $\text{NH}_3$  será muy baja.
- La formación de  $\text{H}_2$  es mayor en todos los casos para una relación de 1, la cual experimenta para  $\lambda=1$  y 2 las subidas y bajadas más pronunciadas, favoreciendo así la combustión del  $\text{NH}_3$ . La relación de 10 experimenta conversiones más bruscas dependiendo de si está más favorecida la formación o consumo del  $\text{H}_2$ . En condiciones oxidantes, el consumo será completo en los tres casos, aunque más gradual para la relación de 10.
- En cuanto al  $\text{O}_2$ , comenzará antes su consumo para la relación de 0.667 con el inicio de la combustión del  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La caída más pronunciada será para la relación de 1, con la oxidación del  $\text{NH}_3$ . Para la relación de 10, la caída será la más tardía y la más gradual, y en condiciones de exceso de oxígeno, será la que más  $\text{O}_2$  consuma.



### 6.3. Análisis de la repetibilidad de los experimentos

El estudio del análisis de la repetibilidad de los experimentos se presenta en el ANEXO IV, este apartado se emplea para demostrar la validez de los resultados experimentales. Se realizó el experimento 6R bajo las mismas condiciones que se realizó el experimento 6 (500 ppm  $\text{NH}_3$ , 500 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\lambda=1$ ) para observar si se obtienen resultados equivalentes. Los resultados obtenidos en la repetición del experimento 6 se presentan en la tabla 18. Los resultados que comparan la evolución de los compuestos con la temperatura en ambos experimentos (6 y 6R) se muestran en las Gráficas 58-64 del ANEXO IV. Y a continuación, en la Gráfica 33 se muestra la evolución de la concentración en ambos experimentos para el  $\text{NH}_3$ .

-  $\text{NH}_3$ :



**Gráfica 33.** Evolución de la temperatura frente a la concentración de  $\text{NH}_3$  para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.

Como se puede observar, se produce en los dos casos un pequeño descenso de la concentración de amoníaco a los 750°C para luego producirse una caída pronunciada de la concentración a los 850°C. La caída de concentración se estabiliza a los 950°C para consumirse casi por completo.

Tras estudiar los resultados de la Gráfica 33 y de las Gráficas 58-64 del ANEXO IV, se ha concluido que las curvas obtenidas para todos los compuestos son prácticamente idénticas, lo que demuestra la validez de los resultados experimentales. Las pequeñas diferencias en algún punto de las gráficas pueden deberse a pequeños errores en las tomas de los datos por la incertidumbre del 10% en los equipos de medida.

## 7. SIMULACIONES

### 7.1. Mejora del modelo cinético inicial

Se planteó la mejora del modelo cinético empleado para la simulación de los resultados experimentales, con el objetivo de aproximar en la mayor medida posible los resultados de la simulación a los resultados obtenidos en el laboratorio. Para ello, se comenzó tomando como base el mecanismo de Glarborg et al. [27]. Se realizaron algunas actualizaciones menores para los subconjuntos de  $\text{NH}_3$  [28],  $\text{CH}_3\text{CN}$  [29] y  $\text{NH}_3\text{-NO}$  [30], como se explicó en Alzueta et al. [31]. A su vez, se han añadido las reacciones del subconjunto de DME, pertenecientes al mecanismo propuesto por Marrodán et al. [32].

A partir de este modelo, se desarrollaron las nuevas actualizaciones. Investigando en estudios recientes de estas mezclas, incluyéndose ecuaciones en el modelo inicial. Antes de incorporarlas, se comprobó su viabilidad al compararlo con los resultados experimentales obtenidos en el experimento 6R ( $\lambda=1$ ,  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ ). Las simulaciones se han llevado a cabo utilizando el software Chemkin-Pro 2023, con el módulo de Reactor de Flujo Pistón (PFR).

Las ecuaciones estudiadas sobre el modelo cinético inicial se presentan en la Tabla 6. En esta tabla se indican los nuevos parámetros añadidos de cada ecuación respecto a los parámetros iniciales. Los parámetros indicados se corresponden con el factor preexponencial (A), el exponente de la temperatura ( $\beta$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ), de acuerdo con la ecuación de Arrhenius modificada (Ecuación 24), para el cálculo de la constante de velocidad de la reacción (k). Además, se indica también el mecanismo (Mec.) que se ha estudiado, el cual se representará en las gráficas 34 y 35.

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

**Ecuación 24.** Ecuación de Arrhenius modificada.

**Tabla 6.** Ecuaciones y parámetros añadidos al modelo cinético inicial. Unidades: cm, mol, s.

Nº	Ecuación	Parámetros nuevos A, $\beta$ , $E_a$	Parámetros iniciales A, $\beta$ , $E_a$	Mec.	Ref.
1	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	1.05E01 3.34 3984 (2022)	Nueva ecuación	1	[24]
2	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	3.57E00 3.48 5136 (2022)	Nueva ecuación	2	[24]
3	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$	1.90E34 -6.34 67678 (2022)	Nueva ecuación	2	[24]

4	$\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.30E06	1.94	1150		Nueva ecuación	2	[24]
5	$\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CH}_3\text{OH}$	5.60E06	1.94	14573		Nueva ecuación	2	[24]
6	$\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCOH}$	3.20E06	1.87	7570		Nueva ecuación	2	[24]
7	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	3.30E06	1.94	-1150		Nueva ecuación	2	[24]
8	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{NO}$	6.80E14	0.11	2332		Nueva ecuación	3	[24]
9	$\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{NH}_2$	1.00E12	0.39	3497		Nueva ecuación	5*	[24]
10	$\text{HNO} + \text{H}_2\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NH}_2\text{OH}$	2.40E06	2.0	-1.19E3		Nueva ecuación	4	[33]
11	$\text{H}_2\text{NO} + \text{N}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{NH}_2\text{OH}$	4.80e06	2.0	-1.19E+3		Nueva ecuación	4	[33]
12	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO}$	0.03	4.44	-3537	3.4E12 0.0 686		4	[33]
13	$\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$	7.4E10	0.811	39559	5.4E11 0.454 3600		5**	[33]
14	$\text{NH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{OH} (+\text{M})$	1.4E20	-1.31	64080	2.4E20 -1.31 64080		6	[33]
15	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{NH}_3$	3.0E12	0.00	1000	1.8E06 1.940 -580		6	[33]
16	$\text{CH}_3 + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCNH} + \text{H}$	1.20E11	0.52	3.672E2		Nueva ecuación	6	[34]
17	$\text{CH}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	2.4E12	0.00	1.57E04	1.5E-01 3.523 3950		6	[34]
18	$\text{CH}_3 + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CH}_4$	1.47E11	0.76	3.48E02		Nueva ecuación	6	[34]
19	$\text{CH}_3 + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$	7.1E12	0.00	0.0E0		Nueva ecuación	7	[34]
20	$\text{CH}_4 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{NH}_3$	1.2E13	0.00	1.515E04		Nueva ecuación	7	[34]
21	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{N}_2$	1.5E13	0.00	6.0E02	1.26E13 0.00 430		7	[34]

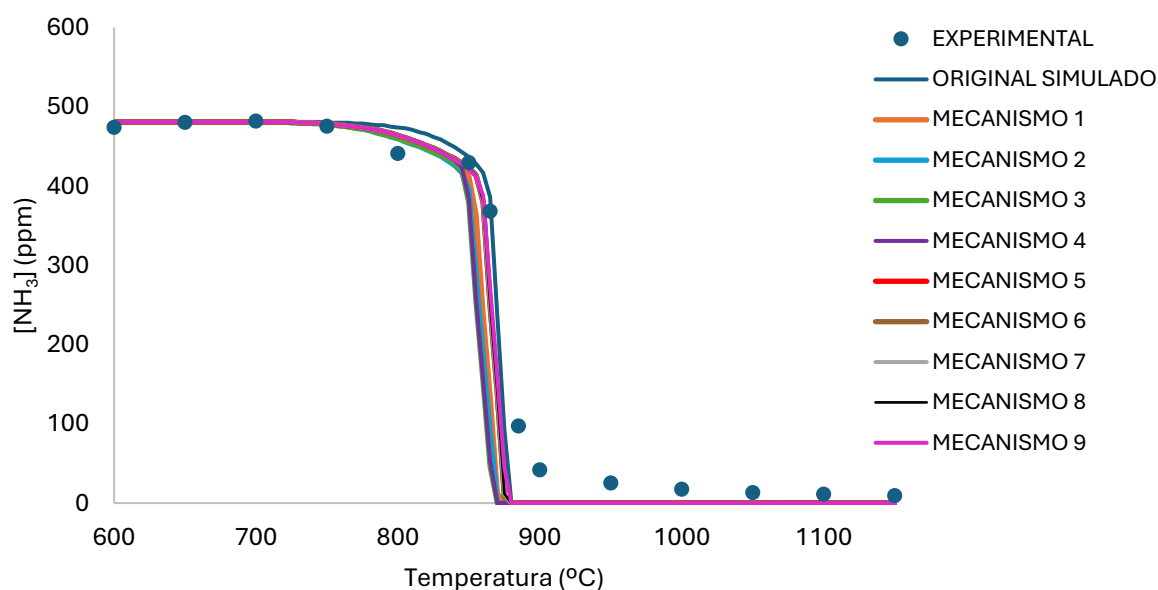
22	$\text{CH}_2+\text{NO} \rightleftharpoons \text{HCNO}+\text{H}$	3.8E13	-0.36 (2022)	5.76E02	1.3E12	0.00	-378	7	[34]
23	$\text{CH}_2+\text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN}+\text{OH}$	1.0E14	0.00 (2022)	0.0E0	2.2E12	0.00 (2000)	-378	8	[34]
24	$\text{H}_2\text{NO}+\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}+\text{NH}_2$	2.0E13	0.00 (2016)	0.0E0	6.8E14	0.11 (2000)	2332	9	[34]
25	$\text{CN}+\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{HCN}+\text{CH}_3$	9.0E04	2.64 (2022)	-3.0E0	6.2E04	2.64 (2016)	-437	9	[34]

\*Se produjo un error al añadir esta ecuación, se solucionó más adelante.

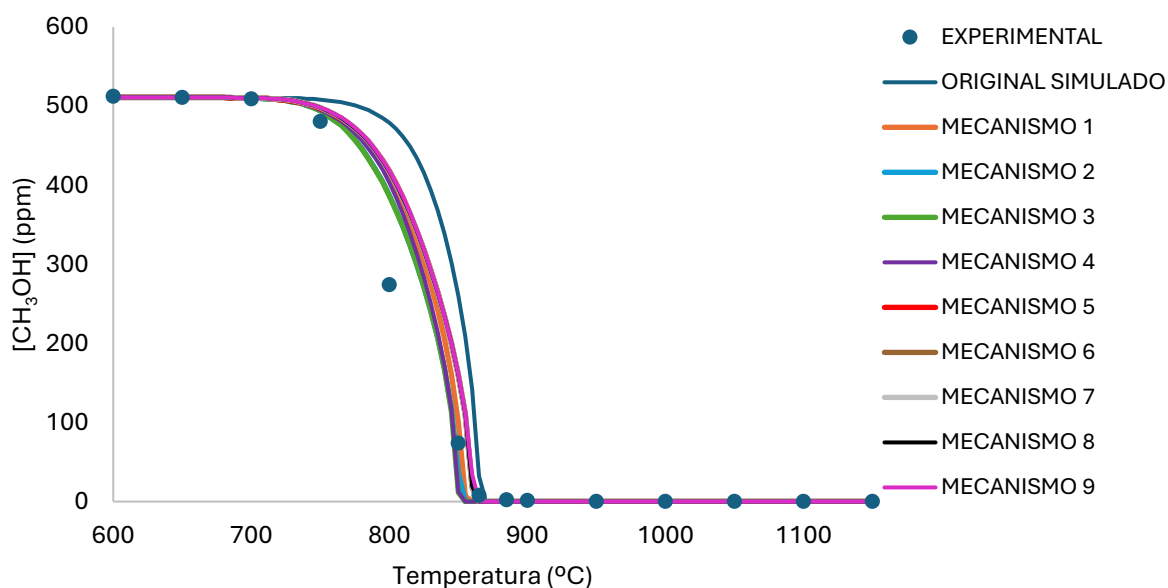
\*\* En este momento, se realizaron cambios en la ecuación 9 estudiada en el apartado anterior. Se encontró la razón por la que se producía el error: La sustancia  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  no estaba añadida en el mecanismo, por lo que se añadió y se comprobó la ecuación de nuevo. No presentó cambios respecto al MECANISMO 5, por lo que se mantuvo añadida.

Se intentó mejorar más el modelo empleando la siguiente bibliografía: [12], [35]. Sin embargo, las curvas obtenidas con los cambios en los parámetros no mejoraron el modelo, y lo alejaron del comportamiento experimental, por lo que no se tuvieron en cuenta, y se mantuvo el MECANISMO 9.

Para cada uno de los casos, se analizó el comportamiento del metanol y del amoníaco de la simulación, y se comparó con el comportamiento experimental. El objetivo es que fuesen lo más similares posibles. De esta forma, mediante el software ANSYS-CHEMKIN se obtuvieron tablas de datos en Excel, que fueron los datos que se fueron comparando. Finalmente, estos fueron los resultados, visibles en las Gráficas 34 y 35:



*Gráfica 34. Mejora del modelo cinético respecto al  $\text{NH}_3$ .*



*Gráfica 35. Mejora del modelo cinético respecto al CH<sub>3</sub>OH.*

Como se puede observar en las gráficas 34 y 35 se produjo una mejora considerable del modelo cinético inicial, aproximando así su predicción de los resultados experimentales. Pese a que hay mecanismos que aproximan más los valores a una gráfica que a otra, se consideró finalmente el mecanismo 9, el cual acercaba los valores de ambas gráficas. Fue este el mecanismo empleado para las posteriores simulaciones.

Se tuvieron que mejorar ambas gráficas a la vez, lo cual a veces no fue posible ya que el NH<sub>3</sub> y el CH<sub>3</sub>OH están muy relacionados: una ecuación puede favorecer la producción de amoníaco, y, al mismo tiempo inhibir la producción metanol, y viceversa. Por lo tanto, se tuvieron que barajar muchas opciones para que mejorasen ambas gráficas, sin empeorar enormemente alguna de ellas.

Si la ecuación estudiada no se encontraba en el modelo cinético inicial, se añadía independientemente de si mejoraba el modelo en gran medida o no. Sin embargo, las ecuaciones que ya se encontraban en el modelo, pero sus parámetros habían sido actualizados en modelos más modernos, se estudiaron y se comprobó la mejora que causaba en estos, decidiendo así si incluirlos o no. Si estos parámetros eran más antiguos que los que ya se tenían, no se estudiaron.

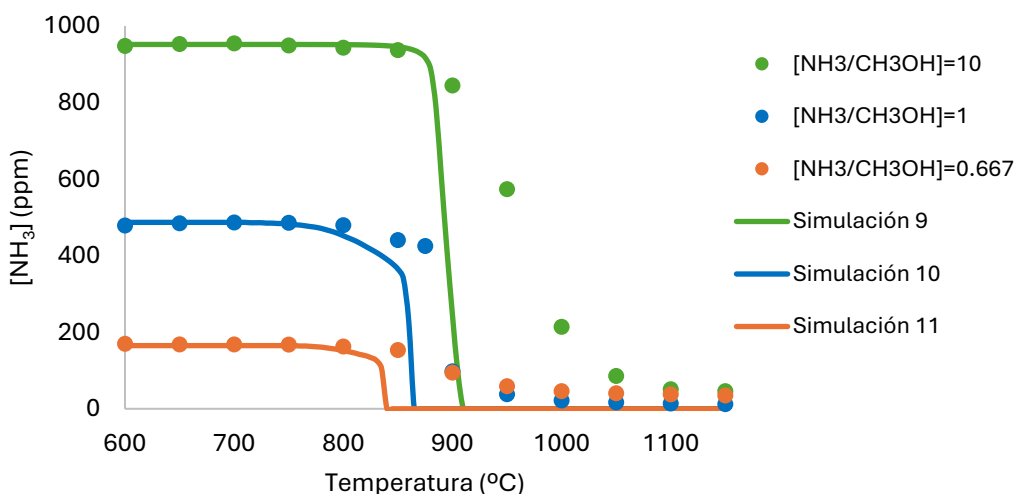
## 7.2. Comparación de resultados experimentales y simulados para $\lambda=2$

En este apartado se va a realizar una comparación de los resultados obtenidos experimentalmente y los resultados de la simulación. Para esta simulación se ha empleado el modelo cinético mejorado en el apartado anterior, mec. 9. El objetivo de comparar estos resultados es confirmar la validez del modelo y su precisión respecto a los datos experimentales. Para ajustar el modelo lo más cercano posible a las condiciones experimentales, se empleó un complemento que utiliza el comportamiento de un reactor de flujo pistón para realizar los cálculos. A este reactor se le dieron las mismas especificaciones que el reactor empleado en la instalación experimental, el cual tiene una longitud de 20 cm y un diámetro interior de 0.87 cm. Para obtener los resultados de cada compuesto se realizó un estudio en el rango de temperaturas de 600-1150°C con un intervalo de 5°C entre cada temperatura medida, para obtener así una curva más precisa de la evolución de los compuestos con la temperatura.

Se comparan los resultados obtenidos para cada compuesto medido con los resultados de la simulación. Para ello, se toman de forma representativa los experimentos 9, 10 y 11 ( $\lambda=2$ ) de la Tabla 2, los cuales se representan en las Gráficas 36-42. Las gráficas comparativas de los experimentos 1,2 ( $\lambda=0$ ), las de los experimentos 3,4,5 ( $\lambda=0.5$ ) y las de los experimentos 6, 7 y 8 ( $\lambda=1$ ) se incluyen en el ANEXO V.

En la Gráfica 36 se puede observar la comparación de los resultados experimentales y las simulaciones para el  $\text{NH}_3$ .

-  $\text{NH}_3$ :

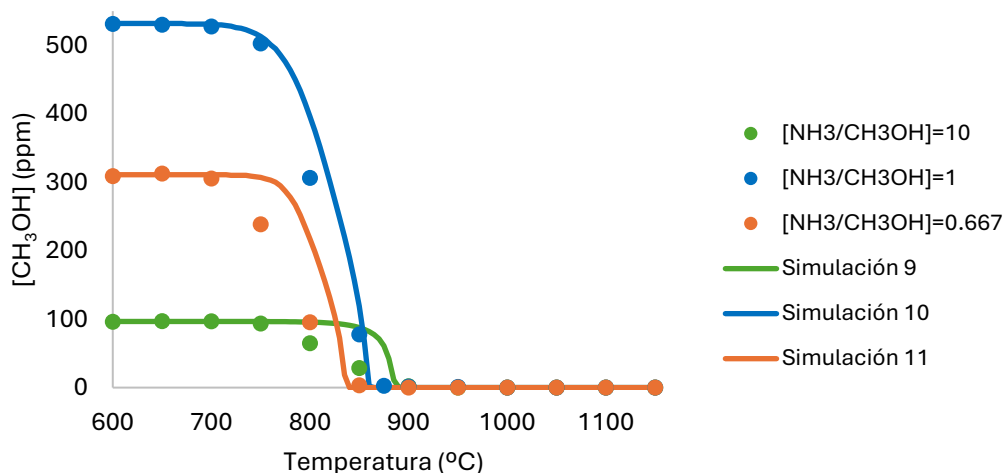


**Gráfica 36.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

La predicción del inicio del consumo de  $\text{NH}_3$  de la simulación 9 es muy precisa, sin embargo, la caída experimental es mucho más gradual. La curva de la simulación 10 está predicha de una manera muy precisa, pero la simulación comienza a  $50^\circ\text{C}$ . En la simulación 11, la caída comienza antes que experimentalmente, y la curva es más gradual de lo predicho.

Como se puede ver en la Gráfica 37, las simulaciones para el  $\text{CH}_3\text{OH}$  se ajustan bastante a los resultados experimentales obtenidos.

-  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

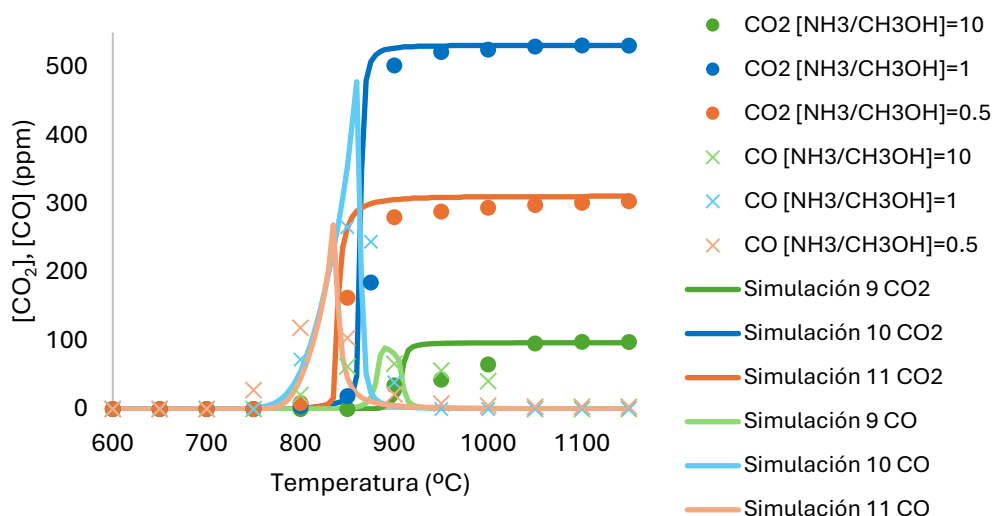


**Gráfica 37.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

La simulación 10 es muy precisa tanto en la forma de la curva como en el inicio de la reacción del metanol. La forma de la curva de la simulación 11 es bastante precisa, pero predice mal el inicio de la reacción del compuesto, sucediendo  $50^\circ\text{C}$  antes en los resultados experimentales. El mayor error se encuentra en la simulación 9, en la cual el inicio de la reacción experimental ocurre bastante antes y con una bajada mucho más gradual.

La comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  se muestra en la gráfica 38.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**

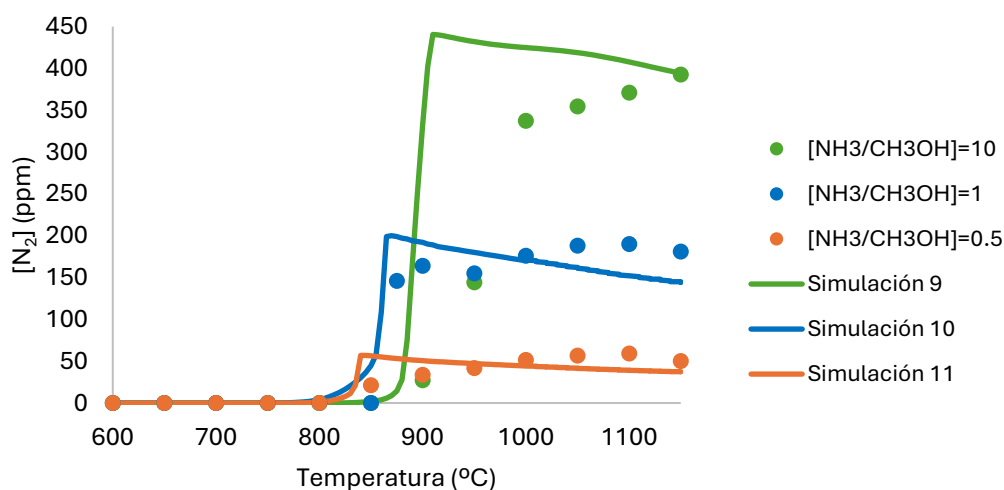


**Gráfica 38.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CO<sub>2</sub> y CO. Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

La predicción del CO<sub>2</sub> es muy acertada para las simulaciones 10 y 11. La simulación 9 predice bien el inicio de la formación y la concentración final, pero, predice que la subida va a ser mucho más pronunciada. En cuanto al CO, las simulaciones 10 y 11 son más precisas. La simulación 9 predice muy bien la temperatura y concentración máxima, pero, su formación y consumo son mucho más graduales de lo que se predice.

En la Gráfica 39, se pueden ver los resultados experimentales y de la simulación del N<sub>2</sub>.

- **N<sub>2</sub>:**



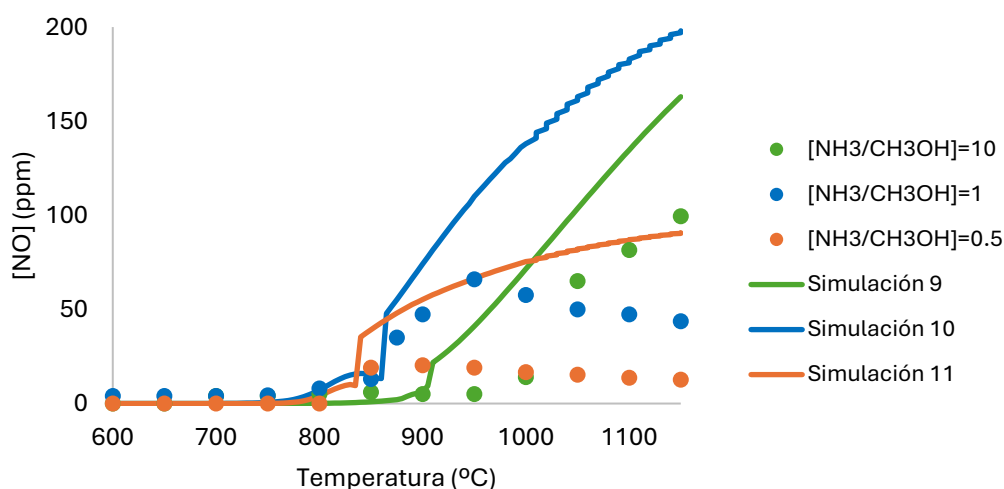
**Gráfica 39.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el N<sub>2</sub>. Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.



La simulación 11 es muy precisa respecto al inicio de la formación de  $N_2$ , al máximo alcanzado y valor final. La simulación 10 predice que la formación del  $N_2$  ocurre antes y, aunque también predice que el valor final será menor, la forma de la curva está muy bien lograda. La simulación menos acertada es la 9. Pese a que acierta en el inicio de la formación, simula que la curva será muy pronunciada y alcanzará un máximo bastante mayor al experimental. La subida real será más gradual, pero la predicción del valor final de la concentración de  $N_2$  es muy exacta.

En la Gráfica 40 se pueden ver los resultados experimentales y simulados para el NO.

- **NO:**

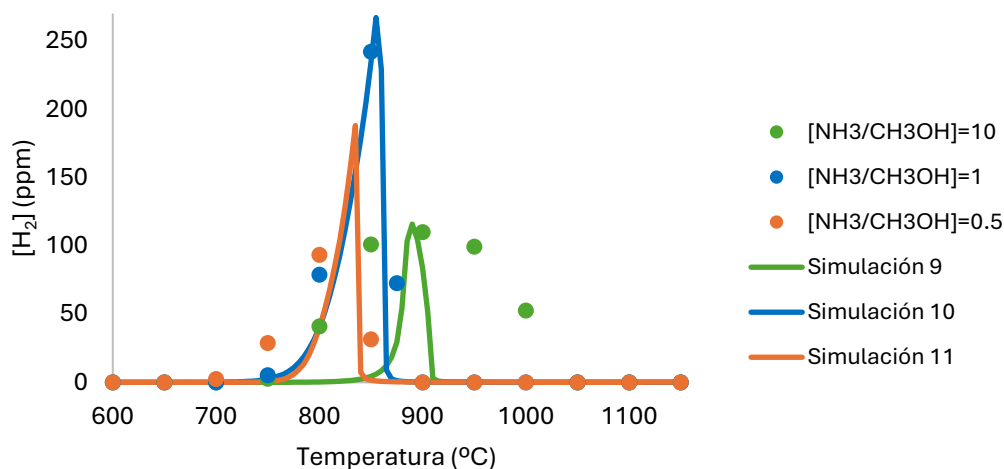


**Gráfica 40.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el NO. Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

En general la simulación de este compuesto es bastante errónea, salvo en la predicción del inicio de la formación del NO. La más precisa es la simulación 9, en la cual la forma de la curva es bastante similar, aunque un poco más alta. La simulación 11 predice que el valor de NO se va a estabilizar, aunque lo hace en un valor bastante mayor al experimental. En cuanto a la simulación 10, no predice que se alcanza un máximo y que después el compuesto se va a consumir ligeramente.

Tal y como se puede ver en la Gráfica 41, los resultados experimentales y los resultados obtenidos en las simulaciones para el  $H_2$  son muy similares.

- **H<sub>2</sub>:**

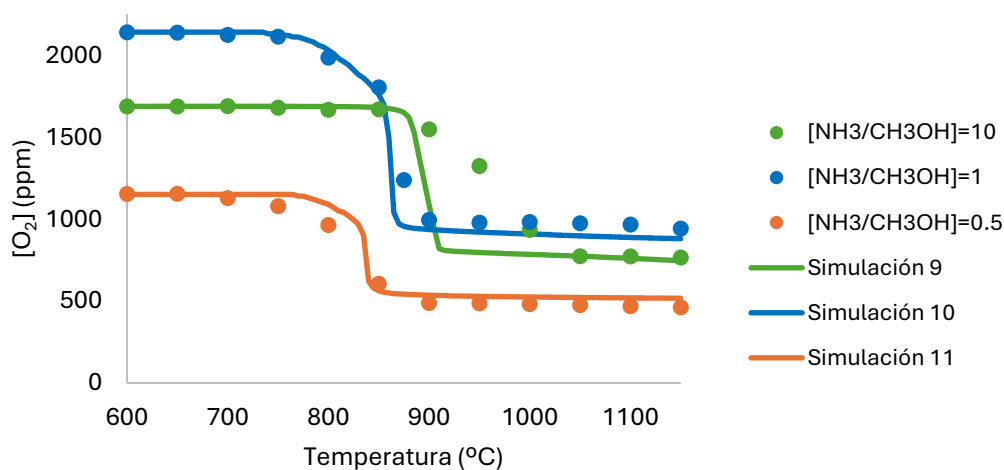


**Gráfica 41.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $H_2$ . Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

La simulación 10 para el  $H_2$  es muy precisa. La simulación 11 es también precisa, pero predice que la formación comienza a mayor temperatura. En la simulación 9, acierta en el máximo de producción de  $H_2$ , pero no en la forma de la curva, ya que es más gradual experimentalmente.

En la Gráfica 42 se pueden ver los resultados de la simulación y experimentales para el  $O_2$ .

- **O<sub>2</sub>:**



**Gráfica 42.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $O_2$ . Experimentos 9, 10 y 11 de la Tabla 2.

Las simulaciones 10 y 11 para el  $O_2$  son muy precisas. La simulación 9 es menos precisa, ya que, aunque acierta en el punto en el que se empieza a consumir el oxígeno y en el valor final alcanzado, no acierta la forma de la curva, que será más gradual experimentalmente.

## 8. CONCLUSIONES

Después de estudiar los resultados experimentales obtenidos en esta investigación y tras compararlos con los resultados obtenidos a través de simulación, se han alcanzado las siguientes conclusiones acerca de la combustión de mezclas amoniaco/metanol y su uso como combustible más sostenible que las alternativas tradicionales:

- Respecto a influencia de la **estequiometría de oxígeno** introducida en el reactor, se ha observado que una mayor cantidad de oxígeno desplaza la formación de amoniaco a temperaturas más bajas cuando se queman mezclas amoniaco/metanol. Esto supone una gran ventaja, ya que el amoniaco tiene una temperatura de ignición muy elevada. Al reducir esta temperatura, sería mucho más sencillo ponerlo en práctica como combustible, ya que las cámaras de combustión de los motores necesitarían un menor tamaño y materiales con menos resistencia térmica.

La combustión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  no se ve afectada por este parámetro y tan solo se ve desplazada a mayores temperaturas en condiciones pirolíticas para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .

La ventaja de emplear este combustible es la reducción de emisiones contaminantes al medio ( $\text{NO}$  y  $\text{CO}_2$ ) respecto a los combustibles fósiles tradicionales, por ello, se deberían tener algunos factores en cuenta para la reducción de estos gases:

- Cuánto mayor es el carácter oxidante de la reacción, mayor será la producción de estos gases contaminantes. Pese a que la oxidación completa de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , elimine la formación de  $\text{CO}$ , un gas tóxico, favorecerá la formación de  $\text{CO}_2$ , un gas de efecto invernadero. La formación de estos gases será mucho menor que con el empleo de combustibles tradicionales, debido a la elevada cantidad de amoniaco presente en la mezcla. Aun así, el metanol puede producirse a partir de recursos biológicos, es decir, tiene la ventaja de ser neutro en carbono.
- Por otro lado, al aumentar el oxígeno presente en la mezcla, también se estará favoreciendo la formación de  $\text{NO}$ , un gas que contribuye a la formación de smog fotoquímico y de lluvia ácida. Una forma de reducir el  $\text{NO}$  es mediante el proceso SNCR, favoreciendo en la propia cámara de combustión condiciones que permitieran la interacción del propio combustible  $\text{NH}_3$  con el  $\text{NO}$  (Ecuación 16). Otra forma sería favoreciendo el proceso de reburning, de forma que los radicales generados de la conversión del  $\text{CH}_3\text{OH}$  interactuasen con el  $\text{NO}$ , lo cual podría ser una sinergia positiva del uso de mezclas  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ . Además, se observa que no está favorecida la reacción de formación de  $\text{N}_2\text{O}$  a partir de  $\text{NH}_3$ , ya que apenas se han detectado 8 ppm a  $900^\circ\text{C}$  para condiciones de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$  y  $\lambda=2$ . Esto presenta una gran ventaja respecto al uso de amoniaco puro, ya que su efecto como gas de efecto invernadero

es 298 veces mayor que el del  $\text{CO}_2$ .

Por lo tanto, unas condiciones más oxidantes favorecen una conversión más temprana del  $\text{NH}_3$ , pero habría que tener cuidado con los gases contaminantes producidos, y buscar la posible existencia de sinergias positivas.

- De la influencia de la variación de la **relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$**  en el caudal introducido al reactor se sacan varias conclusiones. La primera de ellas es que una mayor presencia de metanol no produce una mejor oxidación del amoníaco en condiciones de pirólisis.

Como la combustión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  está más favorecida que la del  $\text{NH}_3$ , introducir una mayor cantidad de metanol en el reactor ( $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=0.667$ ) hará que éste se oxide antes y dará lugar a una conversión más temprana del  $\text{NH}_3$ . Así se solucionaría de nuevo el problema de la alta temperatura de ignición de este compuesto. Sin embargo, el hecho de que haya tan poco  $\text{NH}_3$  supone un problema, y es que su combustión será mucho más gradual y no será completa. Este problema lo resuelve establecer condiciones estequiométricas de los dos reactivos a la entrada del reactor ( $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ ). De esta manera, aunque el comienzo de la reacción esté desplazado ligeramente a una mayor temperatura, la caída de concentración será muy pronunciada y se terminará de consumir en un lapso de  $50^\circ\text{C}$  (salvo para  $\lambda=0.5$ , que no se consumirá por completo).

Establecer mucha mayor cantidad de  $\text{NH}_3$  que de  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ ) no será beneficioso para reducir la temperatura de ignición del  $\text{NH}_3$ . En este caso, la oxidación será mucho más gradual, ya que el  $\text{O}_2$  disponible no será suficiente para oxidar rápidamente todo el  $\text{NH}_3$  presente. Además, la oxidación de  $\text{H}_2$  favorecerá la conversión del  $\text{NH}_3$  sobre todo para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ , en la que se producirán los máximos más pronunciados de este compuesto. El  $\text{H}_2$  empeorará el consumo de  $\text{NH}_3$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ .

En cuanto a las emisiones de los gases contaminantes:

- El  $\text{CO}$  se consume por completo para dar  $\text{CO}_2$  en condiciones estequiométricas de oxígeno y de exceso de oxígeno. Sin embargo, con defecto de oxígeno, la combustión del  $\text{CO}$  no será completa en ningún caso, lo que puede suponer problemas de toxicidad. Además, cuanto mayor sea la cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  introducida, mayor será la producción de  $\text{CO}_2$ , por lo que conviene introducir menos cantidad de este compuesto inicialmente.
- Por el contrario, en condiciones reductoras no se producen elevadas concentraciones de  $\text{NO}$ . Para  $\lambda=2$ , se producirá más  $\text{NO}$  en una relación de 10, ya que habrá suficiente  $\text{O}_2$  disponible, además del  $\text{NH}_3$ . Para  $\lambda=1$  se producirá más  $\text{NO}$  en una relación de 1, ya que para la relación de 10 el  $\text{O}_2$  está consumiendo  $\text{NH}_3$  no  $\text{N}_2$ .

De este estudio se concluye que introducir una relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$  va a ser la mejor opción para una combustión completa del  $\text{NH}_3$  más temprana. Además, establecer una relación estequiométrica con el oxígeno ( $\lambda=1$ ), reducirá a la mitad las emisiones contaminantes producidas con exceso de oxígeno ( $\lambda=2$ ), y la temperatura de ignición y consumo completo del  $\text{NH}_3$  en los dos casos será el mismo. En un estudio de este mismo año [26], se establecía una relación óptima de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=4$ , ya que las condiciones estudiadas fueron un motor de combustión encendido con diésel, pero se confirmó de la misma manera que en este estudio, una reducción de gases contaminantes respecto al uso de  $\text{NH}_3$  puro.

- En el estudio de la **repetibilidad de los experimentos**, los resultados son claros. Las curvas obtenidas para todos los compuestos son semejantes, esto demuestra la validez de los resultados experimentales. La caída de concentración del  $\text{CH}_3\text{OH}$  es ligeramente más alta en el experimento repetido, por eso la producción de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  comienzan a ligeramente mayores temperaturas. A pesar de ello, la forma de las curvas y cantidades producidas son idénticas.

- Respecto a la comparación de los resultados experimentales con los **resultados de la simulación**, se concluye que el modelo cinético-químico de reacción mejorado en este trabajo predice con mucho acierto las curvas de reacción de los compuestos estudiados.

En general, la predicción del modelo para condiciones estequiométricas, de pirólisis y de exceso de oxígeno es muy buena. Se debería revisar el modelo para condiciones reductoras, ya que es donde presenta las mayores discrepancias.

Además, el modelo predice una conversión del  $\text{CH}_3\text{OH}$  a una temperatura ligeramente más elevada, aunque acierta la evolución que tiene el compuesto. Por otro lado, la predicción del inicio la producción de  $\text{NH}_3$  es acertada, aunque predice que la caída de concentración va a ser más pronunciada que lo experimental. La predicción de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  es prácticamente perfecta. La simulación del  $\text{N}_2$  también acierta la tendencia, aunque predice un poco peor para la relación de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$ . El modelo no representa con tanta exactitud la evolución del  $\text{NO}$ , aunque acierta en la temperatura de formación de este. Para el  $\text{H}_2$  y el  $\text{O}_2$  las evoluciones son muy acertadas, siendo de nuevo la relación de  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=10$  la menos precisa, ya que los resultados experimentales son más graduales.

Por lo tanto, se puede concluir que el uso de mezclas amoniaco-metanol como combustible para su aplicación práctica como sustitución a los combustibles fósiles tradicionales está argumentado. Introducir metanol en una relación relativamente alta reduce en gran manera la temperatura de ignición del amoniaco, además de reducir los óxidos de nitrógeno producidos. La producción de  $\text{CO}_2$  en este caso podría ser eliminada mediante procesos de postcombustión.

## 9. REFERENCIAS

- [1] Wilkinson I. Siemens green Ammonia. 1st NH<sub>3</sub> European event. Netherlands: Rotterdam; 2017. Disponible en: <https://nh3fuelassociation.org/wp-content/uploads/2017/11/NH3-Energy-2017-Ian-Wilkinson.pdf> [16/05/2024]
- [2] Risco-Bravo, A., Varela, C., Bartels, J., & Zondervan, E. From green hydrogen to electricity: A review on recent advances, challenges, and opportunities on power-to-hydrogen-to-power systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189, 113930, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113930>
- [3] Valera-Medina, A., Xiao, H., Owen-Jones, M., David, W. I. F., & Bowen, P. J. Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science*, 69, 63–102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
- [4] Herbinet, O., Bartocci, P., & Grinberg Dana, A. On the use of ammonia as a fuel – A perspective. *Fuel Communications*, 11, 100064, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2022.100064>
- [5] Ojelade, O. A., Zaman, S. F., & Ni, B.J. Green ammonia production technologies: A review of practical progress. *Journal of Environmental Management*, 342, 118348, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118348>
- [6] Pashchenko, D. Ammonia fired gas turbines: Recent advances and future perspectives. *Energy*, 290, 130275, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130275>
- [7] Han, X., Wang, Z., Costa, M., Sun, Z., He, Y., & Cen, K. Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH<sub>3</sub>/air, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/air, NH<sub>3</sub>/CO/air and NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/air premixed flames. *Combustion and Flame*, 206, 214–226, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.003>
- [8] Gross, C. W., & Kong, S.-C. Performance characteristics of a compression-ignition engine using direct-injection ammonia–DME mixtures. *Fuel*, 103, 1069–1079, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.026>
- [9] Dean, D. Estudio de la combustión de mezclas amoniaco-gas de síntesis en atmósfera de argón. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2023
- [10] Bello, A. Oxidación de mezclas dietiléter-amoniaco». Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2024.
- [11] Li, N., Sun, W., Liu, S., Qin, X., Zhao, Y., Wei, Y., & Zhang, Y. A comprehensive experimental and kinetic modeling study of dimethoxymethane combustion. *Combustion and Flame*, 233, 111583, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111583>
- [12] Wang, Z., Han, X., He, Y., Zhu, R., Zhu, Y., Zhou, Z., & Cen, K. Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH<sub>3</sub> mixing with CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in premixed flames. *Combustion and Flame*, 229, 111392, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.038>
- [13] Lu, M., Dong, D., Wei, F., Long, W., Wang, Y., Cong, L., Dong, P., Tian, H., & Wang, P. Chemical mechanism of ammonia-methanol combustion and chemical reaction kinetics analysis for different methanol blends. *Fuel*, 341, 127697, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127697>
- [14] Alzueta, M. U., Bilbao, R., & Finestra, M. Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 15(3), 724–729, 2001.

<https://doi.org/10.1021/ef0002602>

- [15] Zhou, F., Yu, J., Wu, C., Fu, J., Liu, J., & Duan, X. The application prospect and challenge of the alternative methanol fuel in the internal combustion engine. *The Science of the Total Environment*, 913, 169708, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169708>
- [16] Okafor, E. C., Somarathne, K. D. K. A., Hayakawa, A., Kudo, T., Kurata, O., Iki, N., & Kobayashi, H. Towards the development of an efficient low-NO<sub>x</sub> ammonia combustor for a micro gas turbine. *Proceedings of the Combustion Institute. International Symposium on Combustion*, 37(4), 4597–4606, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.083>
- [17] Estrada, M., Mendoza, C., & Romero, C. E. Simulación Numérica del Proceso de Requemade de Gases para la Reducción de Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>). *CIT Informacion Tecnologica*, 17(1), 45–52, 2006. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642006000100006>
- [18] Eva. El amoniaco como combustible para coches diésel y gasolina. *Renting Finders*, 2023. Disponible en: <https://rentingfinders.com/blog/movilidad-sostenible/amoniaco-como-combustible-para-coches-diesel-y-gasolina/> [16/05/2024]
- [19] Armstrong Communications. X-15 hypersonic research program. NASA, 2014. Disponible en: <https://www.nasa.gov/centers/armstrong/news/FactSheets/FS-052-DFRC.html> [2016/05/2024]
- [20] Verkamp, F. J., Hardin, M. C., & Williams, J. R. Ammonia combustion properties and performance in gas-turbine burners. *Symposium International on Combustion*, 11(1), 985–992, 1967. [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(67\)80225-x](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(67)80225-x)
- [21] Metkemeijer, R., & Achard, P. Comparison of ammonia and methanol applied indirectly in a hydrogen fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19(6), 535–542, 1994. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90009-4)
- [22] Kurata, O., Iki, N., Matsunuma, T., Inoue, T., Tsujimura, T., Furutani, H., Kobayashi, H., & Hayakawa, A. Performances and emission characteristics of NH<sub>3</sub>-air and NH<sub>3</sub>CH<sub>4</sub>-air combustion gas-turbine power generations. *Proceedings of the Combustion Institute. International Symposium on Combustion*, 36(3), 3351–3359, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.088>
- [23] Rehbein, M. C., Meier, C., Eilts, P., & Scholl, S. Mixtures of ammonia and organic solvents as alternative fuel for internal combustion engines. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 33(10), 10331–10342, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01450>
- [24] Li, M., He, X., Hashemi, H., Glarborg, P., Lowe, V. M., Marshall, P., Fernandes, R., & Shu, B. An experimental and modeling study on auto-ignition kinetics of ammonia/methanol mixtures at intermediate temperature and high pressure. *Combustion and Flame*, 242, 112160, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112160>
- [25] Li, X., Ma, Z., Jin, Y., Wang, X., Xi, Z., Hu, S., & Chu, X. Effect of methanol blending on the high-temperature auto-ignition of ammonia: An experimental and modeling study. *Fuel*, 339, 126911, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126911>
- [26] Wang, B., Wang, H., Yang, C., Hu, D., Duan, B., & Wang, Y. Effect of different ammonia/methanol ratios on engine combustion and emission performance. *Applied Thermal Engineering*, 236, 121519, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121519>
- [27] Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B., & Klippenstein, S. J. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 31–68, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>

- [28] Abián, M., Benés, M., Goñi, A. de, Muñoz, B., & Alzueta, M. U. Study of the oxidation of ammonia in a flow reactor. Experiments and kinetic modeling simulation, 2021. *Fuel*, 300, 120979. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120979>
- [29] Alzueta, M. U., Guerrero, M., Millera, Á., Marshall, P., & Glarborg, P. Experimental and kinetic modeling study of oxidation of acetonitrile. *Proceedings of the Combustion Institute. International Symposium on Combustion*, 38(1), 575–583, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.043>
- [30] Alzueta, M. U., Ara, L., Mercader, V. D., Delogu, M., & Bilbao, R. Interaction of NH<sub>3</sub> and NO under combustion conditions. Experimental flow reactor study and kinetic modeling simulation. *Combustion and Flame*, 235, 111691, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111691>
- [31] Alzueta, M. U., Abián, M., Elvira, I., Mercader, V. D., & Sieso, L. Unraveling the NO reduction mechanisms occurring during the combustion of NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. *Combustion and Flame*, 257, 112531, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112531>
- [32] Marrodán, L., Millera, Á., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. An experimental and modeling study of acetylene-dimethyl ether mixtures oxidation at high-pressure. *Fuel*, 327, 125143, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125143>
- [33] Lu, M., Dong, D., Wei, F., Long, W., Wang, Y., Cong, L., Dong, P., Tian, H., & Wang, P. Chemical mechanism of ammonia-methanol combustion and chemical reaction kinetics analysis for different methanol blends. *Fuel*, 341, 127697, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127697>
- [34] Meng, X., Liu, L., Qin, M., Zhu, W., Long, W., & Bi, M. Modeling and chemical kinetic analysis of methanol and reformed gas (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) blending with ammonia under lean-burn condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 190–199, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.150>
- [35] Liang, J., Jia, W., Sun, Y., & Wang, Q. Skeletal chemical kinetic mechanism generation for methanol combustion and systematic analysis on the ignition characteristics. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 15(3), 2020. <https://doi.org/10.1002/apj.2434>



## 10. ANEXOS

### ANEXO I: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En el presente anexo se va a describir en mayor detalle las tres zonas utilizadas a lo largo del desarrollo experimental: el sistema de alimentación de los gases, el sistema de reacción y el sistema de análisis y medición.

#### **I.I. Sistema de alimentación:**

##### **- Botellas de gas a presión:**

El sistema de alimentación está compuesto por botellas presurizadas (Figura 2), en las que se encuentran almacenados los gases empleados para los experimentos. Las botellas utilizadas, fueron las de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , estos gases están diluidos en argón, ya que se trata de un gas inerte. El argón se alimenta al sistema a través de la pared, mediante unas líneas de transporte conectadas a unas botellas situadas en la planta baja del edificio.



*Figura 2. Botellas presurizadas de los gases alimentados al reactor.*

Cada una de estas botellas dispone de un manorreductor (Figura 3) en la boca de salida de la botella, para controlar la presión que sale de las mismas. Cuando las botellas están llenas, la presión es demasiado alta, mediante el manorreductor se reduce esta presión hasta un valor que pueden manejar el resto de los equipos de la instalación. Esta presión es inferior a 4 bares, ya que tanto los controladores de flujo como el reactor podrían dañarse.



*Figura 3. Manorreductores para establecer la presión de trabajo.*

El manorreductor situado a la derecha en la Figura 3 se utiliza para las botellas de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{O}_2$ . El de la izquierda es un manorreductor de acero inoxidable y se emplea para el  $\text{NH}_3$ , ya que se trata de un gas corrosivo.

**- Líneas de transporte:**

Cuando la presión de los gases se ajusta a la requerida por los equipos, estos son transportados a través de una red de tuberías (Figura 4) hasta llegar a los controladores de caudal. Estas tuberías están formadas por tubos flexibles de teflón. Las líneas empleadas a lo largo de los experimentos han sido las líneas 3,4 en los experimentos 1 y 2, y las líneas 2,4,5 en el resto de los experimentos.



*Figura 4. Líneas de transporte de gases de la alimentación a los controladores de flujo.*

#### - Control del flujo:

Los controladores de flujo, como se muestra en la Figura 5, regulan el caudal de cada gas que se introduce al reactor. El modelo empleado es el MC-Series Mass Flow Controller, fabricado por Alicat Scientific. En total hay 8 controladores. Estos tienen un límite de caudal entre 0.001-1L/min.



*Figura 5. Controladores del caudal de los gases.*

Cada uno de los controladores está conectado a un ordenador (Figura 6), el cual, a través de un programa, permite establecer una consigna de caudal en ml/min a introducir al reactor, asegurando que el flujo deseado se mantiene constante.



*Figura 6. Programa empleado para controlar el flujo.*

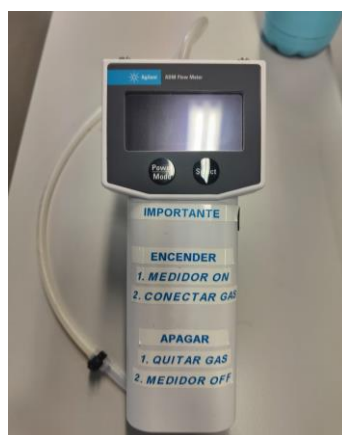
#### - Burbujímetro y medidor de caudal:

Este programa calcula el caudal según el gas seleccionado, en este caso, se eligió Argón ya que todos los gases están diluidos en este gas. Como la cantidad introducida en el programa no coincidía exactamente con la indicada, fue necesario verificar el caudal volumétrico real a la salida de los controladores, mediante un burbujímetro (Figura 7). En función de esa lectura, se realizaron los ajustes necesarios en la consigna del controlador para lograr el caudal deseado.



*Figura 7. Burbujímetro empleado para ajustar el caudal de los controladores.*

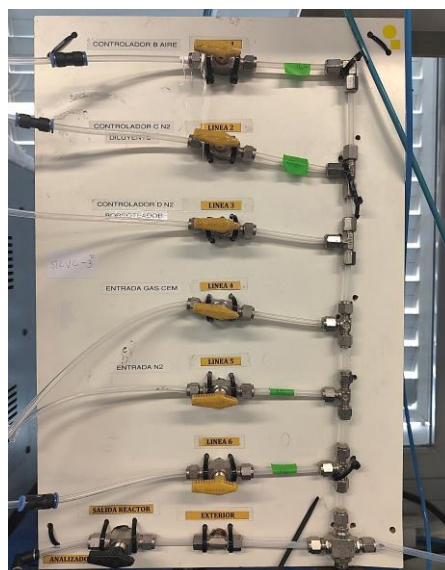
Otra manera de medir el caudal volumétrico real es mediante un medidor de caudal digital (Figura 8). Este instrumento proporciona una medida mucho más rápida que el burbujímetro, aunque tiene un valor máximo de medida de 700 ml/min, por lo que para caudales más grandes se tuvo que emplear el burbujímetro. Con este medidor tampoco se puede medir  $\text{NH}_3$ , ya que es corrosivo, lo cual deterioraría la membrana a partir de la cual el equipo determina los caudales.



*Figura 8. Medidor de caudal automático para ajustar el caudal de los controladores.*

#### - Líneas de entrada al reactor:

Desde los controladores de caudal, los gases se conducen a través de otras tuberías flexibles hasta llegar al cuadro de control (Figura 9). Mediante válvulas manuales se selecciona si los gases entran al reactor o van directamente a la campana extractora. En los experimentos, se han empleado las líneas 1,2 y 3 para introducir  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{O}_2$  en las entradas superiores del reactor. Sin embargo, el Argón se ha transportado a través de la línea 6, conectada con una entrada lateral del reactor. Por otro lado, la válvula “Salida Reactor” se emplea para transportar los gases de salida del reactor hacia los equipos de análisis.



*Figura 9. Cuadro de válvulas manuales para regular la entrada de gases al reactor.*

## **I.II. Sistema de reacción**

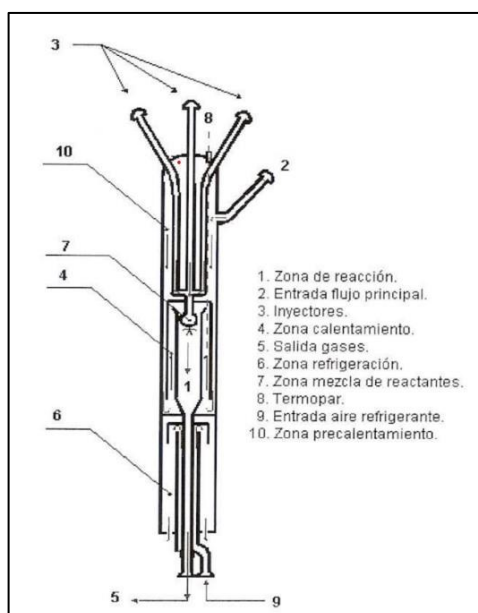
### **- Reactor:**

Una vez se ha verificado que el caudal de los gases es constante, estos se introducen en el reactor. El reactor utilizado es tubular de gases homogéneo y se encuentra posicionado verticalmente en el interior de un horno cerrado. El reactor tiene una longitud de 20 cm y un diámetro de 0.87 cm y está hecho de cuarzo, un material resistente a las altas temperaturas.

Como se puede ver en la Figura 10, los reactivos entran al reactor por la parte superior (3 en el esquema) a través de tres inyectores, tras los cuales se mezclan homogéneamente (7). Sin embargo, el Argón, gas con mayor caudal, se introduce por la entrada lateral (2). Este gas no se mezcla inicialmente con los demás, sino que desciende por las paredes laterales del reactor, realizando un recorrido que le permite precalentarse antes de entrar en contacto con los otros gases (10). Esto asegura que los gases se encuentren una atmósfera de argón caliente cuando ingresen en la zona de reacción, alcanzando así una temperatura adecuada y uniforme, eliminando posibles perfiles radiales de temperatura. La zona de reacción es dónde se llevan a cabo las reacciones realmente (1).

A la salida de la zona de reacción, los gases entran en una zona de refrigeración (6) en la cual se enfrían mediante contacto indirecto con aire a temperatura ambiente, lo que detiene las reacciones antes de que salgan del reactor (5) y evita que alcancen una temperatura que podría dañar las tuberías de plástico.





**Figura 10.** Representación del reactor empleado en los experimentos.

A la salida del reactor, se hacen pasar los gases de salida por un equipo muy sencillo de condensación y filtración de sólidos (Figura 11), el cual hace que el vapor de agua condense antes de entrar a los equipos de análisis, ya que estos se deterioran con la humedad.



**Figura 11.** Condensador del vapor de agua generado en la reacción.

#### - Horno y controladores de temperatura:

El horno, de la marca Hobersal International Furnaces Group (Figura 12), está compuesto por tres resistencias eléctricas colocadas a lo largo de la zona de reacción, las cuales proporcionan el calor necesario para llevar a cabo las reacciones y garantizar las condiciones isotérmicas en la zona de reacción ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) durante el experimento.



*Figura 12. Horno eléctrico empleado para aportar calor al reactor.*

Se puede controlar la consigna de temperatura de cada resistencia a través de una caja de control compuesta por tres controladores (Figura 13). Los valores de las consignas introducidas para alcanzar la temperatura deseada en el horno se han obtenido del perfil de temperaturas del horno, elaborado al inicio de la investigación.



*Figura 13. Controladores de las tres resistencias del horno.*

### **I.III. Sistema de análisis y medición**

Para medir y analizar las concentraciones y caudales de los gases, así como para registrar las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos, se han empleado una serie de equipos dentro de la instalación experimental. Entre ellos, se han explicado anteriormente el burbujímetro y el medidor automático de caudal.

#### **- Estación meteorológica:**

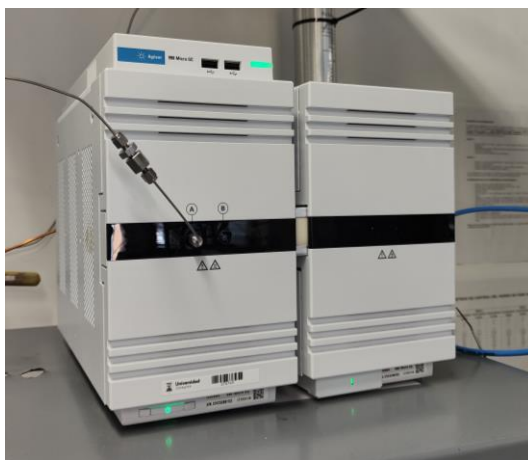
Se ha empleado para determinar las condiciones reales de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) y presión (mmHg) en el laboratorio en el momento que se llevaron a cabo los experimentos (Figura 14).



*Figura 14. Estación meteorológica.*

**- Cromatógrafo de gases:**

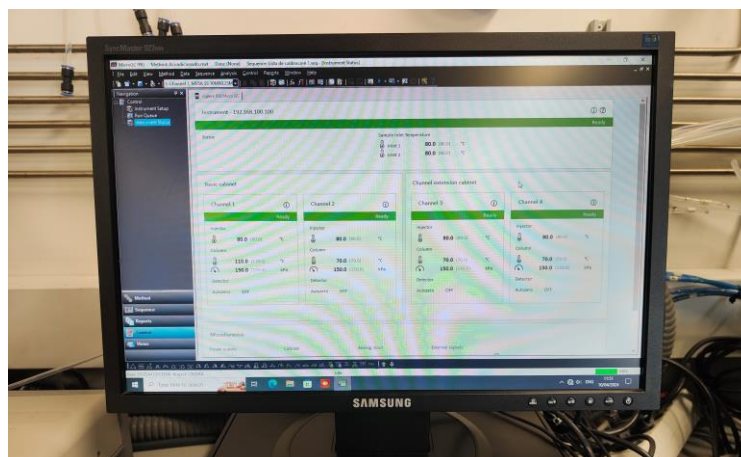
Cuando los gases salen del reactor, se transportan a través de la línea “Salida Reactor”, al cromatógrafo de gases (Figura 15), el cual se encarga de analizar y medir la composición de todos los gases, excepto el NO y CO. Para estos gases se emplearán analizadores en continuo (Figura 17). El cromatógrafo utilizado es el modelo 990 Micro GC de la marca Agilent.



*Figura 15. Cromatógrafo para analizar la composición de los gases de salida del reactor.*

Los datos que analiza el cromatógrafo se llevan a un ordenador para procesarlos y medir la cantidad de cada compuesto presente en los gases de salida del reactor. En la Figura 16 se muestra el software EZChrom, utilizado para controlar el cromatógrafo y obtener estas concentraciones.

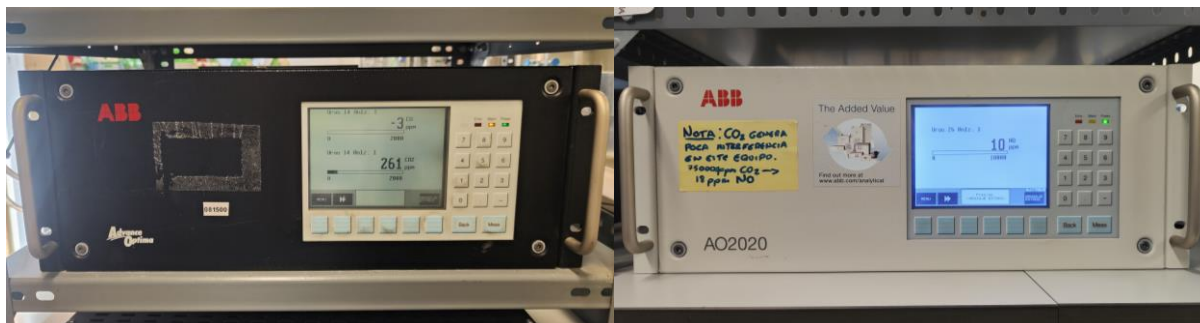




*Figura 16. Programa empleado para analizar los datos procedentes del cromatógrafo.*

**- Analizadores en continuo:**

Para analizar el CO y NO, se emplean equipos externos al cromatógrafo por la dificultad de medición del NO y la falta de precisión para medir CO con el MGC. Para ello se emplearán analizadores en continuo los cuales emplean la radiación infrarroja para determinar la concentración del gas midiendo la cantidad de energía absorbida. En la Figura 17-A) se muestra el analizador utilizado para medir el CO, el modelo ABB-Advance Optima. En la Figura 17-B) se muestra el utilizado para medir el NO, el modelo ABB-AO2020.



*Figura 17. A) Analizador en continuo para el CO; B) Analizador en continuo para el NO.*

## ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES:

En este apartado se presentan las concentraciones de los gases analizados en cada uno de los 12 experimentos, así como el tiempo de residencia en función de la temperatura, calculado a partir de la ecuación 9 y empleando los caudales totales de la Tabla 4. Las concentraciones teóricas introducidas están expresadas en la Tabla 2 y las concentraciones reales introducidas son las medidas a 600°C. Todas las concentraciones están expresadas en ppm y las temperaturas en grados centígrados. En las Tablas 7-17 se muestran los resultados de cada experimento.

### II.I. $\lambda=0$

#### Experimento 1:

- Concentraciones teóricas de entrada: 500 ppm  $\text{NH}_3$  + 500 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Concentraciones reales de entrada: 495 ppm  $\text{NH}_3$  + 511 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.969$
- $\tau(s) = \frac{196.2}{T(K)}$

**Tabla 7.** Resultados experimentales del experimento 1.

T(°C)	$\text{CH}_3\text{OH}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$
20	509	0	0	485	0	0
600	511	0	0	495	0	0
650	511	0	0	499	0	0
700	510	0	0	499	2	0
750	496	0	0	493	10	0
800	397	49	0	476	135	0
850	249	171	0	471	414	20
900	125	299	0	479	681	43
950	25	417	0	484	906	58
975	4	455	0	487	952	67
1000	2	464	4	487	956	64
1050	1	464	4	482	952	59
1100	0	463	5	478	953	58
1150	0	459	6	469	959	59

### Experimento 2:

- Concentraciones teóricas de entrada: 250 ppm NH<sub>3</sub> + 500 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 222 ppm NH<sub>3</sub> + 508 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.437
- $\tau(s) = \frac{195.7}{T(K)}$

**Tabla 8.** Resultados experimentales del experimento 2.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	DME	CO	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
20	507	0	0	0	206	0	0
600	508	0	0	0	222	0	0
650	507	0	0	0	228	0	0
700	505	0	0	0	230	0	0
750	486	0	0	0	228	13	0
800	387	4	62	0	215	145	0
850	229	5	192	0	215	452	30
900	103	3	329	0	223	726	52
950	12	0	442	0	231	933	77
1000	2	0	460	4	228	950	73
1050	0	0	461	6	223	946	69
1100	0	0	457	8	219	945	69
1150	0	0	455	10	216	950	61

## II.II. $\lambda=0.5$

### Experimento 3:

- Concentraciones teóricas de entrada: 1000 ppm  $\text{NH}_3$  + 100 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Concentraciones reales de entrada: 1007 ppm  $\text{NH}_3$  + 107 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 9.41$
- $\tau(s) = \frac{196.2}{T(K)}$

**Tabla 9.** Resultados experimentales del experimento 3.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	106	459	0	0	0	3	992	0
600	107	452	0	0	0	4	1007	0
650	107	445	0	0	0	4	1010	0
700	106	451	0	0	0	4	1012	0
750	96	439	0	0	0	5	1009	5
800	49	414	0	26	0	7	1001	56
825	32	405	0	42	0	6	996	80
850	21	393	0	53	3	6	989	95
900	2	327	34	66	8	5	924	97
950	0	171	92	42	50	6	739	71
1000	0	125	131	31	60	6	664	79
1050	0	61	160	23	69	7	575	97
1100	0	35	189	20	73	6	512	487
1150	0	17	275	19	77	6	447	155

**Experimento 4:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 500 ppm NH<sub>3</sub> + 500 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 481 ppm NH<sub>3</sub> + 513 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.938
- $\tau(s) = \frac{195.2}{T(K)}$

**Tabla 10.** Resultados experimentales del experimento 4.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	511	558	0	0	0	3	472	0
600	513	542	0	0	0	3	481	0
650	508	538	0	0	0	4	481	0
700	506	528	0	0	0	4	484	0
750	457	520	0	29	0	4	468	18
800	242	372	0	115	6	8	445	156
850	90	314	0	250	15	8	439	354
865	44	249	42	292	39	6	409	406
900	5	89	94	277	122	6	310	393
950	1	19	113	253	156	6	245	383
1000	1	10	136	242	172	5	216	414
1050	0	0	141	235	185	5	192	455
1100	0	0	160	230	191	5	177	479
1150	0	0	168	229	195	5	161	503

**Experimento 5:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 200 ppm NH<sub>3</sub> + 300 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 178 ppm NH<sub>3</sub> + 297 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.6
- $\tau(s) = \frac{197.2}{T(K)}$

**Tabla 11.** Resultados experimentales del experimento 5.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
<b>20</b>	293	0	0	0	0	0	170	0
<b>600</b>	297	301	0	0	0	0	178	0
<b>650</b>	300	296	0	0	0	0	178	0
<b>700</b>	284	279	0	0	0	0	175	7
<b>750</b>	189	222	0	60	38	0	158	72
<b>800</b>	86	151	0	173	48	6	157	175
<b>850</b>	11	86	3	209	77	8	151	292
<b>900</b>	3	10	18	180	121	7	123	266
<b>950</b>	0	0	29	161	130	5	104	272
<b>1000</b>	0	0	40	147	138	0	93	294
<b>1050</b>	0	0	39	144	143	0	83	311
<b>1100</b>	0	0	44	140	147	0	76	321
<b>1150</b>	0	0	44	131	149	0	72	331

### II.III. $\lambda=1$

#### Experimento 6:

- Concentraciones teóricas de entrada: 500 ppm  $\text{NH}_3$  + 500 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Concentraciones reales de entrada: 458 ppm  $\text{NH}_3$  + 482 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.95$
- $\tau(s) = \frac{197.1}{T(K)}$

**Tabla 12.** Resultados experimentales del experimento 6.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	504	1120	0	0	0	4	447	0
600	482	1050	0	0	0	4	458	0
650	475	1043	0	0	0	4	461	5
700	470	1045	0	0	0	5	462	8
750	403	1006	0	17	0	5	448	33
800	219	877	34	136	7	6	429	142
850	70	767	51	272	18	11	420	273
900	2	83	207	89	421	25	69	30
950	0	32	214	15	495	35	37	11
1000	0	34	225	0	499	34	23	11
1050	0	30	219	0	498	33	16	11
1100	0	35	224	0	498	31	12	11
1150	0	37	218	0	497	30	10	11

**Experimento 7:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 100 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 1006 ppm NH<sub>3</sub> + 106 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =9.49
- $\tau(s) = \frac{195.1}{T(K)}$

**Tabla 13.** Resultados experimentales del experimento 7.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
<b>20</b>	105	920	0	0	0	0	994	0
<b>600</b>	106	902	0	6	0	7	1006	0
<b>650</b>	106	908	0	11	0	9	1009	0
<b>700</b>	106	918	0	12	0	9	1012	0
<b>750</b>	99	913	0	12	0	10	1010	0
<b>800</b>	60	865	0	29	0	11	1001	24
<b>850</b>	14	834	0	68	5	11	974	89
<b>900</b>	0	643	54	46	59	11	823	46
<b>950</b>	0	589	92	32	79	11	741	33
<b>1000</b>	0	497	140	21	90	12	624	49
<b>1050</b>	0	283	261	17	96	12	338	89
<b>1100</b>	0	0	401	9	106	24	92	24
<b>1150</b>	0	0	388	8	108	20	48	18



**Experimento 8:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 200 ppm NH<sub>3</sub> + 300 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 189 ppm NH<sub>3</sub> + 305 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.62
- $\tau(s) = \frac{198.3}{T(K)}$

**Tabla 14.** Resultados experimentales del experimento 8.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	302	0	0	0	0	0	186	0
600	305	561	0	0	0	0	189	0
650	304	559	0	0	0	0	189	0
700	296	543	0	0	0	0	186	3
750	195	483	0	55	12	0	172	57
800	79	391	0	190	43	3	165	138
850	2	157	38	184	131	8	112	121
900	0	0	60	15	285	13	70	47
950	0	0	69	0	293	11	52	51
1000	0	0	70	0	298	9	40	53
1050	0	0	71	0	296	8	34	53
1100	0	0	82	0	297	7	30	48
1150	0	0	72	0	296	7	27	47

## II.IV. $\lambda=2$

### Experimento 9:

- Concentraciones teóricas de entrada: 1000 ppm  $\text{NH}_3$  + 100 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Concentraciones reales de entrada: 948 ppm  $\text{NH}_3$  + 96 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 9.875$
- $\tau(s) = \frac{197.2}{T(K)}$

**Tabla 15.** Resultados experimentales del experimento 9.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	90	1687	0	0	0	0	951	0
600	96	1687	0	0	0	0	948	0
650	97	1686	0	0	0	0	953	0
700	97	1689	0	0	0	4	954	0
750	94	1679	0	0	0	4	949	3
800	65	1666	0	21	0	5	943	41
850	29	1669	0	62	0	6	937	101
900	2	1546	27	66	35	5	845	110
950	0	1323	144	56	43	5	574	99
1000	0	934	337	41	65	14	214	53
1050	0	773	354	0	96	65	86	0
1100	0	772	371	0	98	82	51	0
1150	0	765	393	0	98	100	46	0

**Experimento 10:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 500 ppm NH<sub>3</sub> + 500 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 485 ppm NH<sub>3</sub> + 531 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.913
- $\tau(s) = \frac{195.2}{T(K)}$

**Tabla 16.** Resultados experimentales del experimento 10.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	529	2155	0	0	0	3	0	478	0
600	531	2139	0	0	0	4	0	485	0
650	530	2137	0	0	0	4	0	487	0
700	528	2123	0	0	0	4	0	486	0
750	503	2112	0	0	0	4	0	479	5
800	306	1984	0	72	4	8	0	441	79
850	78	1802	0	266	19	13	0	425	242
875	3	1237	146	244	185	35	6	98	73
900	1	994	164	39	502	47	8	38	0
950	1	978	155	0	522	66	4	22	0
1000	0	982	176	0	525	58	0	17	0
1050	0	974	188	0	530	50	0	14	0
1100	0	966	190	0	531	47	0	12	0
1150	0	941	181	0	531	44	0	11	0

**Experimento 11:**

- Concentraciones teóricas de entrada: 200 ppm NH<sub>3</sub> + 300 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 170 ppm NH<sub>3</sub> + 309 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/ [CH<sub>3</sub>OH] =0.55
- $\tau(s) = \frac{196.1}{T(K)}$

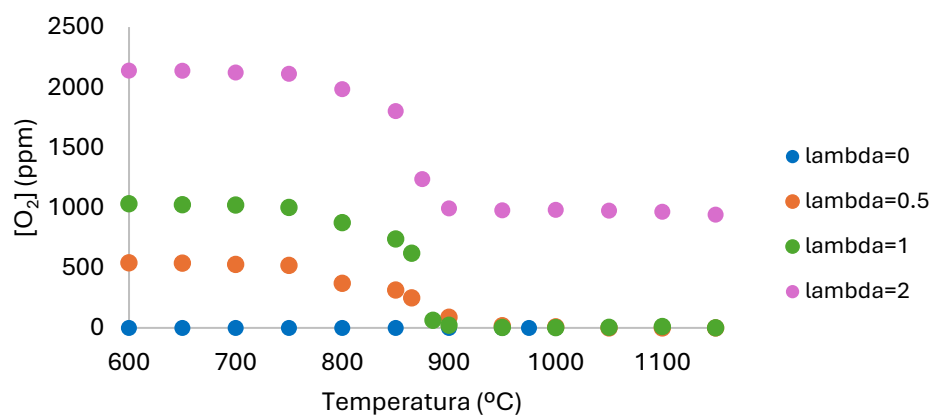
**Tabla 17.** Resultados experimentales del experimento 11.

T(°C)	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
20	290	0	0	0	0	0	170	0
600	309	1153	0	0	0	0	150	0
650	313	1153	0	0	0	0	152	0
700	305	1127	0	0	0	0	168	2
750	238	1078	0	28	0	0	163	29
800	95	963	0	118	9	0	154	93
850	3	604	21	104	163	19	94	32
900	2	488	34	22	280	20	59	0
950	0	486	42	8	289	19	46	0
1000	0	481	52	5	294	17	40	0
1050	0	475	57	3	298	15	38	0
1100	0	468	59	3	301	14	35	0
1150	0	461	50	4	304	13	32	0

### ANEXO III. GRÁFICAS RESTANTES

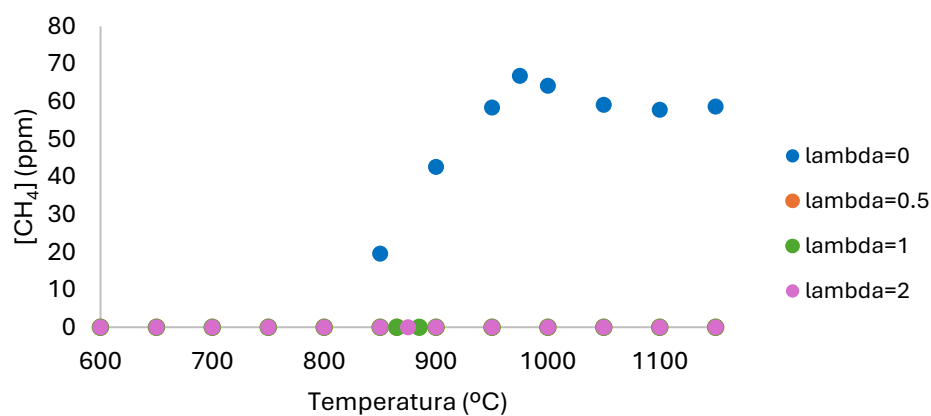
$[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 1$

-  $\text{O}_2$ :



*Gráfica 43. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{O}_2$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .*

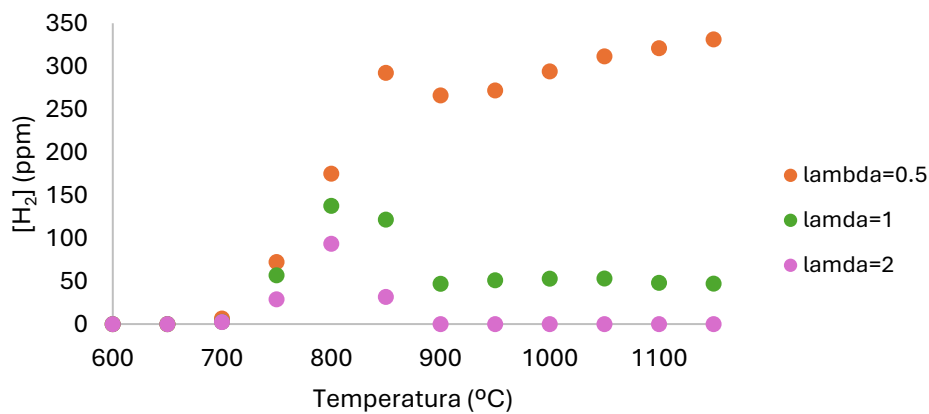
-  $\text{CH}_4$ :



*Gráfica 44. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{CH}_4$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]=1$ .*

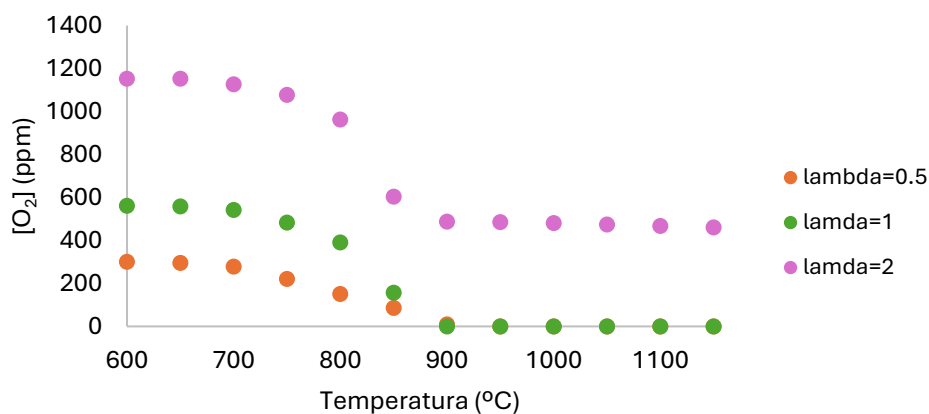
$[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.667$

-  $\text{H}_2$ :



*Gráfica 45. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{H}_2$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.667$ .*

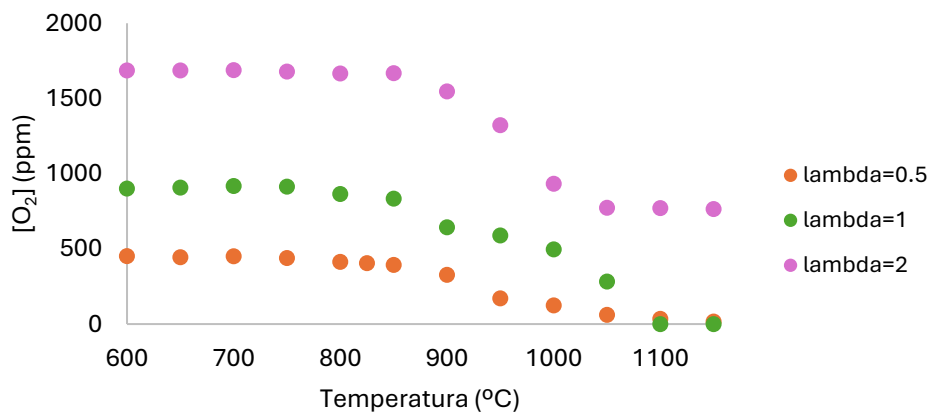
-  $\text{O}_2$ :



*Gráfica 46. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{O}_2$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.667$ .*

$[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 10$

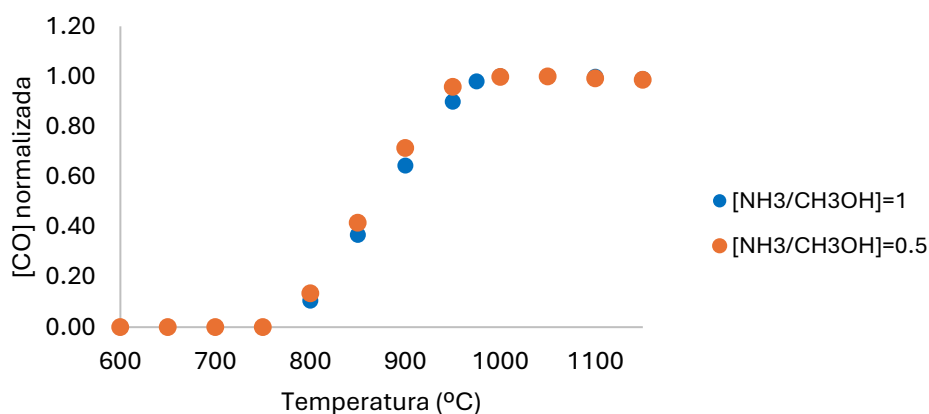
-  $\text{O}_2$ :



*Gráfica 47. Análisis de la influencia de la estequiometría de oxígeno sobre el  $\text{O}_2$  para  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}] = 10$ .*

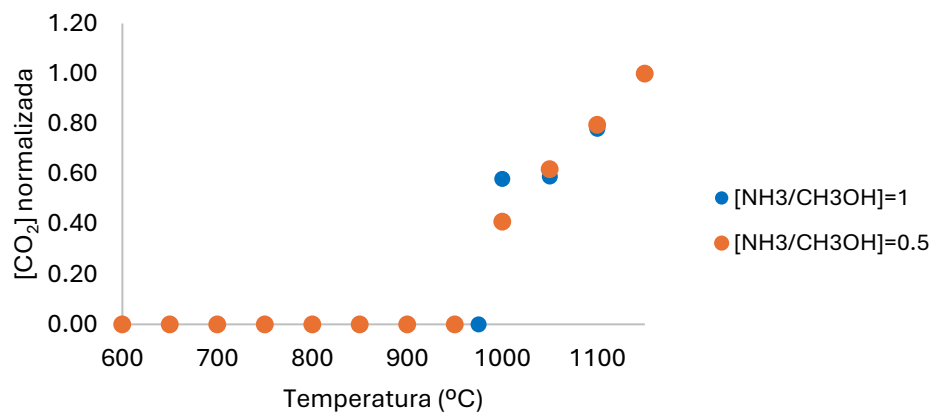
$\lambda = 0$

- CO:



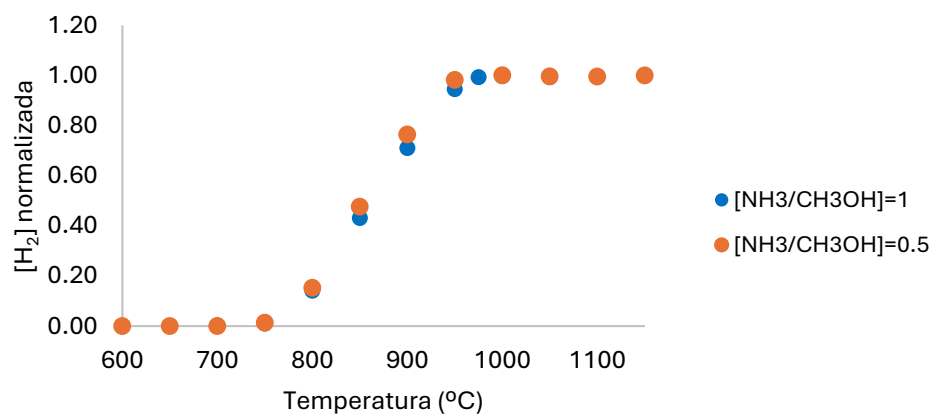
*Gráfica 48. Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el CO para  $\lambda = 0$ .*

- **CO<sub>2</sub>:**



**Gráfica 49.** Análisis de la influencia de la variación de la relación [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] sobre el CO<sub>2</sub> para  $\lambda=0$ .

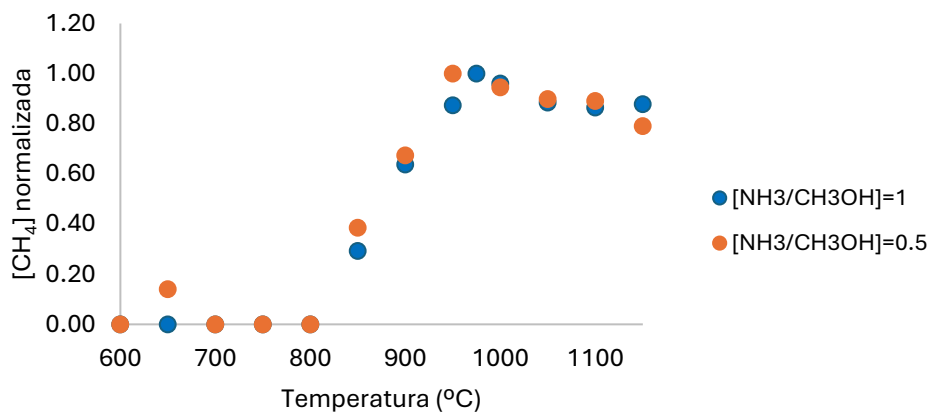
- **H<sub>2</sub>:**



**Gráfica 50.** Análisis de la influencia de la variación de la relación [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] sobre el H<sub>2</sub> para  $\lambda=0$ .



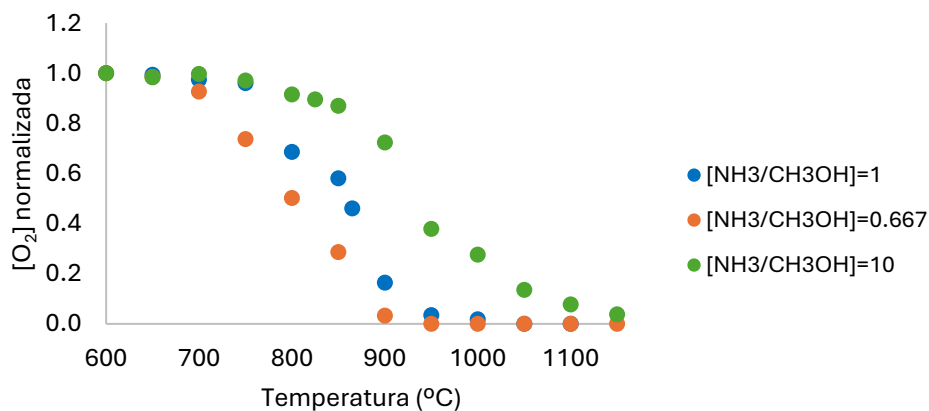
-  $\text{CH}_4$ :



**Gráfica 51.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{CH}_4$  para  $\lambda=0$ .

$\lambda=0.5$

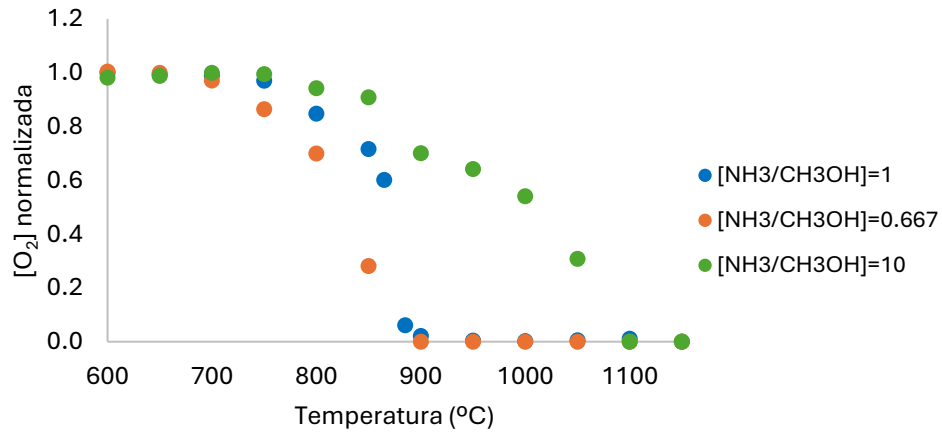
-  $\text{O}_2$ :



**Gráfica 52.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[\text{NH}_3]/[\text{CH}_3\text{OH}]$  sobre el  $\text{O}_2$  para  $\lambda=0.5$ .

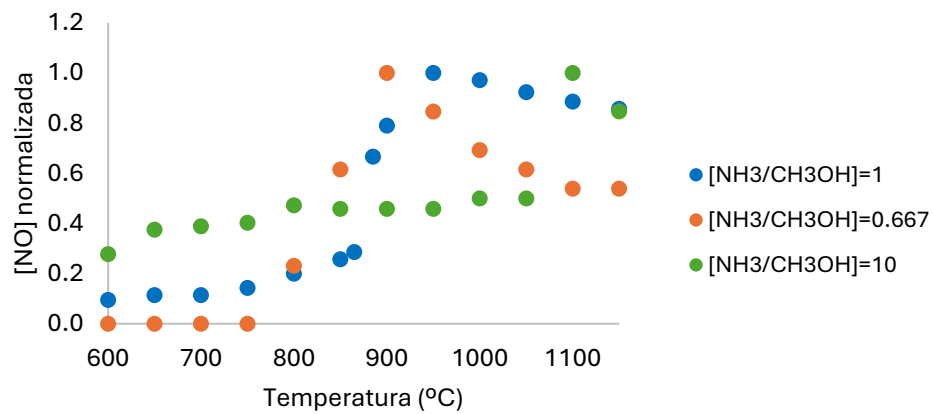
$\lambda=1$

-  $O_2$ :



**Gráfica 53.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $O_2$  para  $\lambda=1$ .

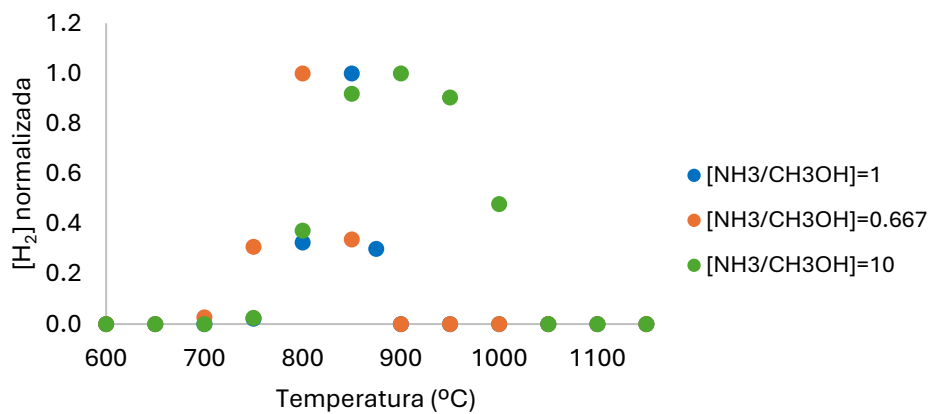
-  $NO$



**Gráfica 54.** Análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  sobre el  $NO$  para  $\lambda=1$ .

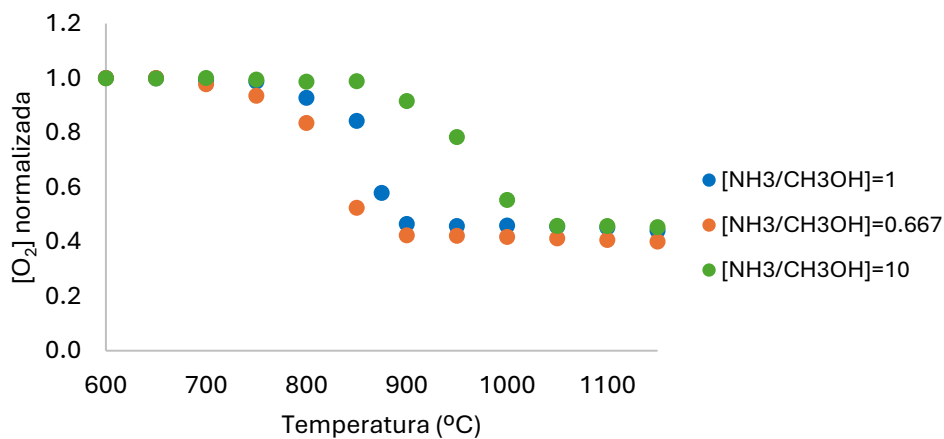
$\lambda=2$

-  $H_2$ :



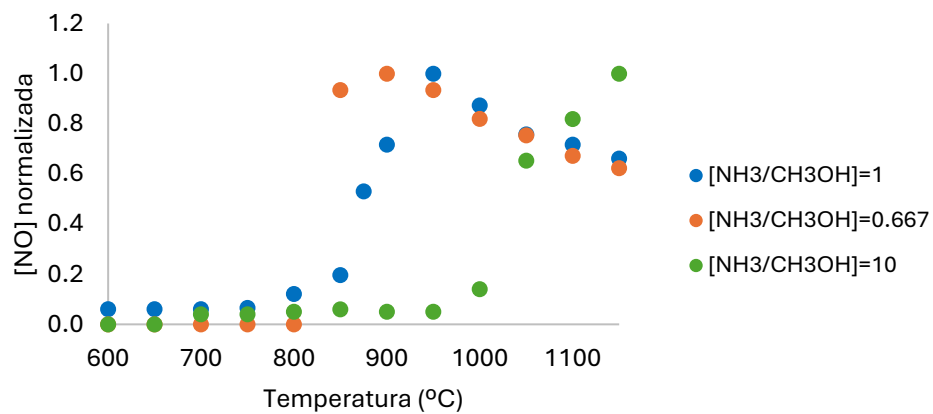
**Gráfica 55.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $H_2$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  para  $\lambda=2$ .

-  $O_2$ :



**Gráfica 56.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de  $O_2$  para el análisis de la influencia de la variación de la relación  $[NH_3]/[CH_3OH]$  para  $\lambda=2$ .

- NO:



**Gráfica 57.** Estudio de la evolución de la temperatura frente a la concentración de NO para el análisis de la influencia de la variación de la relación [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] para λ=2.

#### ANEXO IV. RESULTADOS ANÁLISIS DE REPETIBILIDAD

En este apartado se va a estudiar la repetibilidad de los experimentos, para demostrar la validez de los resultados experimentales. Se realizó el experimento 6R bajo las mismas condiciones que se realizó el experimento 6 (500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm CH<sub>3</sub>OH, λ=1) para observar si se obtienen resultados equivalentes. Se van a normalizar los resultados obtenidos para poder observar de esta manera la evolución de cada compuesto bajo condiciones exactamente iguales, de tal forma que se toma como 1 el valor máximo alcanzado de cada compuesto en el experimento. Los resultados obtenidos en la repetición del experimento 6 se presentan en la Tabla 18:

- Concentraciones teóricas de entrada: 500 ppm NH<sub>3</sub> + 500 ppm CH<sub>3</sub>OH
- Concentraciones reales de entrada: 474 ppm NH<sub>3</sub> + 512 ppm CH<sub>3</sub>OH
- [NH<sub>3</sub>]/[CH<sub>3</sub>OH] = 0.926
- $\tau(s) = \frac{194.3}{T(K)}$

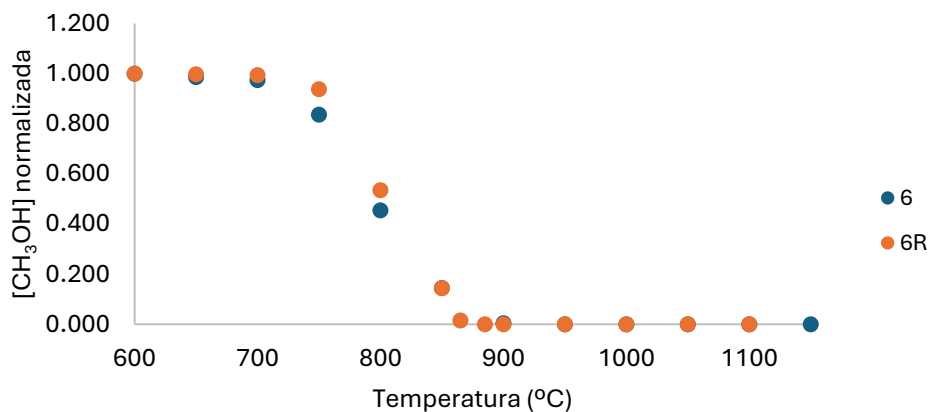
**Tabla 18.** Resultados experimentales del experimento 6R, con las concentraciones expresadas en ppm.

T(°C)	[CH <sub>3</sub> OH]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
<b>600</b>	512	1032	0	0	0	3	474	0
<b>650</b>	511	1024	0	0	0	4	480	0
<b>700</b>	509	1022	0	0	0	4	482	0
<b>750</b>	480	1002	0	0	0	5	475	5
<b>800</b>	274	875	31	88	5	8	441	115
<b>850</b>	74	740	42	255	18	10	430	292
<b>865</b>	8	621	66	315	43	15	368	314
<b>885</b>	2	63	203	137	388	22	97	38
<b>900</b>	1	22	202	31	476	27	42	24
<b>950</b>	0	4	199	10	498	35	25	17
<b>1000</b>	0	3	204	0	501	34	17	16
<b>1050</b>	0	6	201	0	502	32	13	17
<b>1100</b>	0	11	208	0	501	31	11	17
<b>1150</b>	0	1	206	0	500	30	9	18

A continuación, en las gráficas 58-63, se muestran los resultados de los compuestos medidos en el experimento 6 y en su experimento de repetibilidad 6R:

En la gráfica 58, se puede observar la evolución del metanol en ambos experimentos.

- **CH<sub>3</sub>OH:**

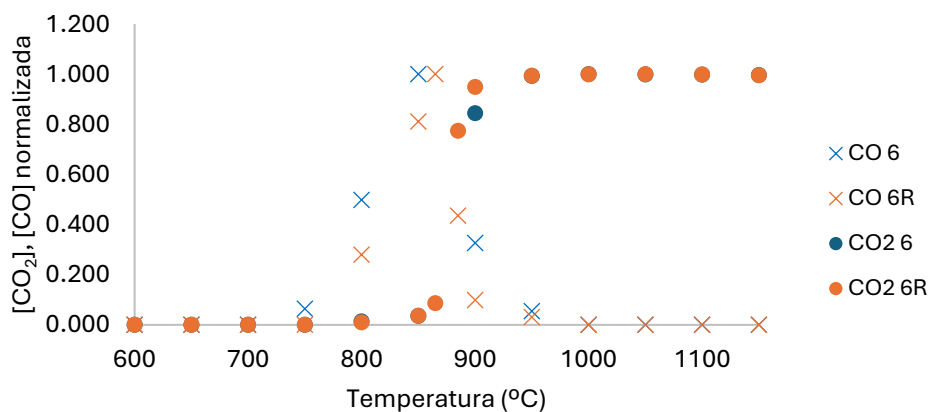


**Gráfica 58.** Evolución de la temperatura frente a la concentración de CH<sub>3</sub>OH para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.

La similitud de los resultados es muy elevada. La caída se produce al mismo tiempo en ambos experimentos, pero la concentración del experimento original es ligeramente inferior al producirse esta caída. Al final de la caída, las concentraciones son exactamente iguales.

En la Gráfica 62 se puede observar la evolución del CO y CO<sub>2</sub> en ambos experimentos.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**



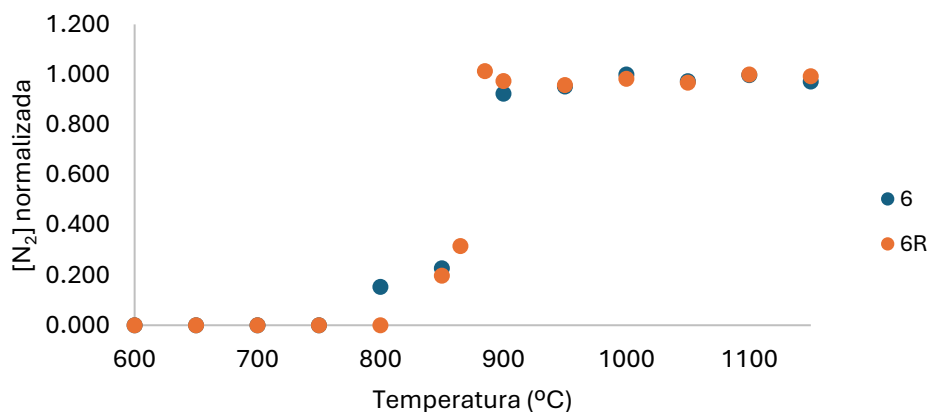
**Gráfica 59.** Evolución de la temperatura frente a la concentración de CO<sub>2</sub> Y CO para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.

En ambos casos, se produce un aumento de CO en 750°C, coincidiendo con el inicio del consumo de metanol. A los 850°C se produce un máximo de CO de 300 ppm, esto ocurre ligeramente antes en el experimento original. Cuando el CO<sub>2</sub> comienza a producirse a 850°C, empieza a descender la concentración de CO. El CO termina de consumirse en 950°C, cuando

se estabiliza el CO<sub>2</sub> en 500 ppm, esto coincide con el consumo total del oxígeno.

La Gráfica 60 muestra la comparación del comportamiento de N<sub>2</sub> en los dos experimentos.

- N<sub>2</sub>:

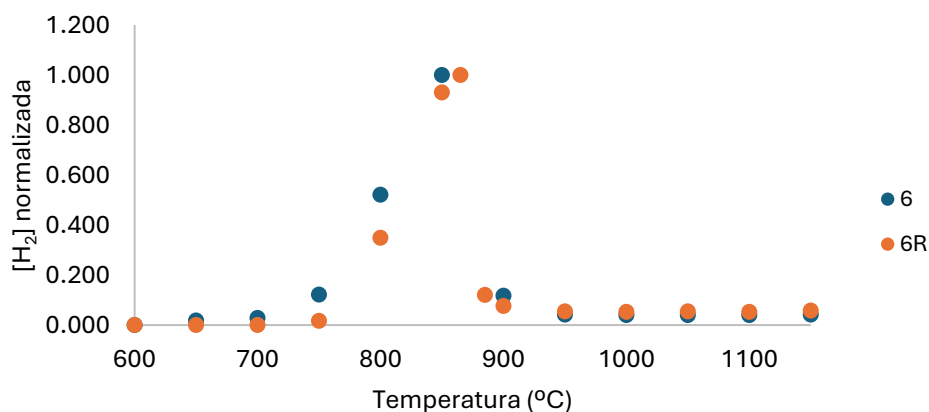


*Gráfica 60. Evolución de la temperatura frente a la concentración de N<sub>2</sub> para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.*

El N<sub>2</sub> comienza a producirse en 750°C y se estabiliza en 900°C con una concentración de 210-220 ppm. En el experimento repetido, la estabilización se produce ligeramente antes.

En la Gráfica 61 se puede observar el resultado de ambos experimentos para el H<sub>2</sub>:

- H<sub>2</sub>:



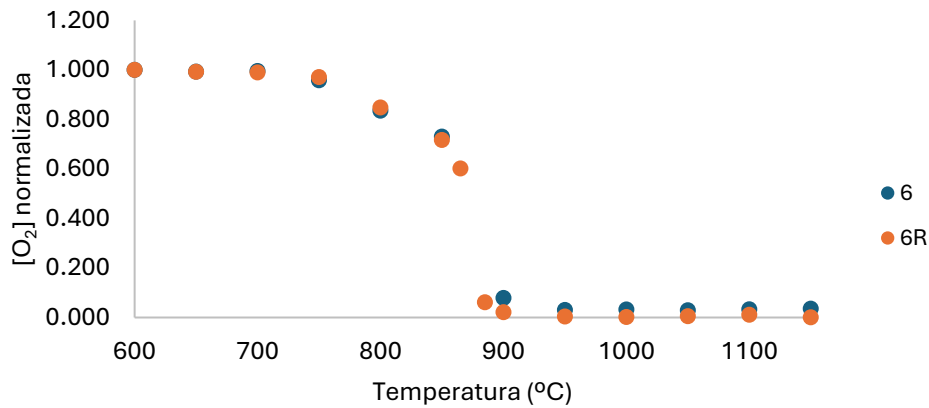
*Gráfica 61. Evolución de la temperatura frente a la concentración de H<sub>2</sub> para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.*

El H<sub>2</sub> comienza a formarse a los 750°C, aunque en el experimento original, la concentración al inicio es más elevada que en el repetido. En los dos casos, el máximo se producido es de 300 ppm, aunque en el experimento original sucede a una temperatura ligeramente inferior.

El descenso en la concentración es idéntico, estabilizándose la concentración en 950°C.

En la Gráfica 62 se puede observar la evolución del  $O_2$  en ambos experimentos.

-  $O_2$ :

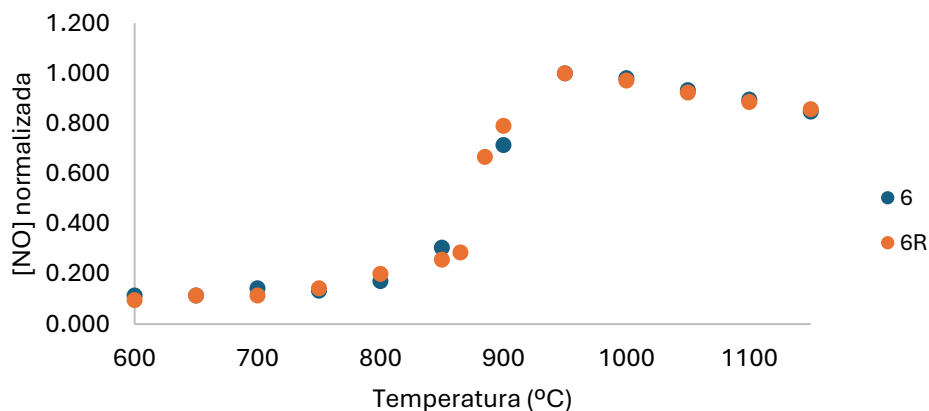


*Gráfica 62. Evolución de la temperatura frente a la concentración de  $O_2$  para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.*

En ambos casos, el descenso de concentración comienza en 750°C, con un lento descenso hasta que se consume por completo en 900°C. En el experimento repetido, el final de la curva de reacción sucede a una temperatura ligeramente inferior que en el experimento original.

En la Gráfica 61 se puede observar el resultado de ambos experimentos para el NO:

- NO:



*Gráfica 63. Evolución de la temperatura frente a la concentración de NO para el estudio de la repetibilidad de los experimentos 6 y 6R.*

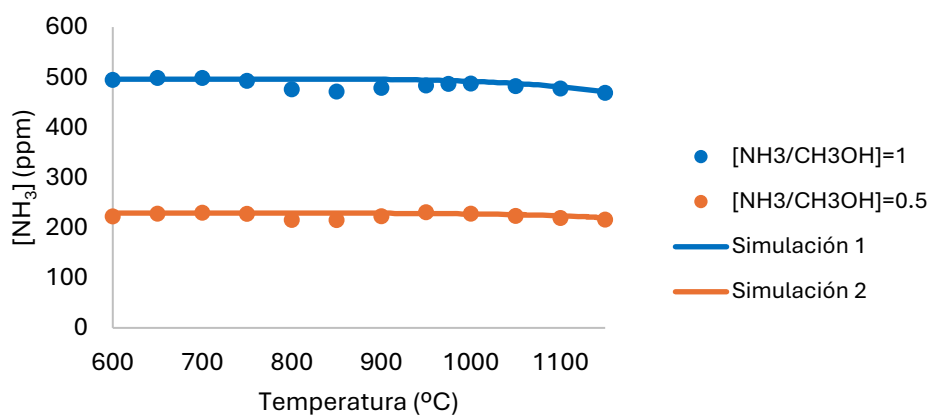
El inicio de formación del compuesto se da sobre 800°C, alcanzando un máximo de 35 ppm a los 950°C. Después, en los dos experimentos el NO desciende lentamente hasta 30 ppm.



## ANEXO V. RESULTADOS DE SIMULACIÓN

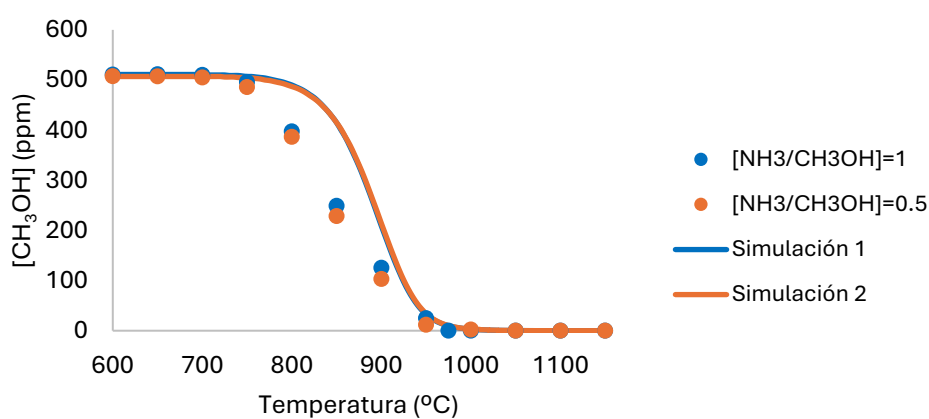
### Gráficas de $\lambda = 0$

#### - $\text{NH}_3$ :



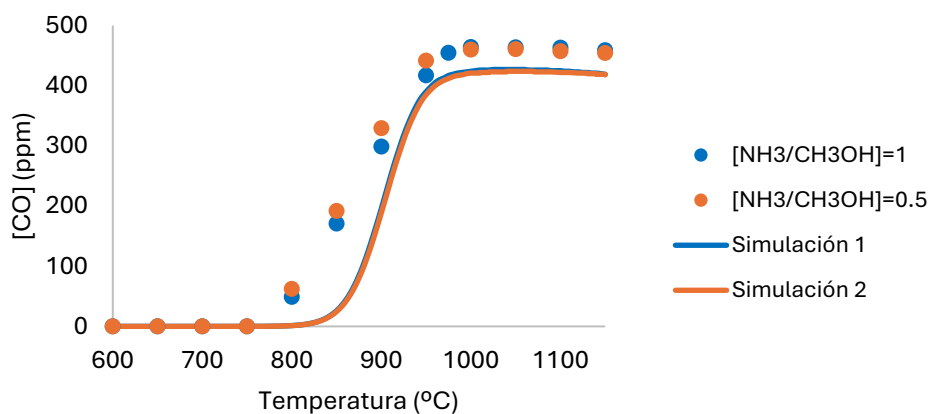
**Gráfica 64.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

#### - $\text{CH}_3\text{OH}$ :



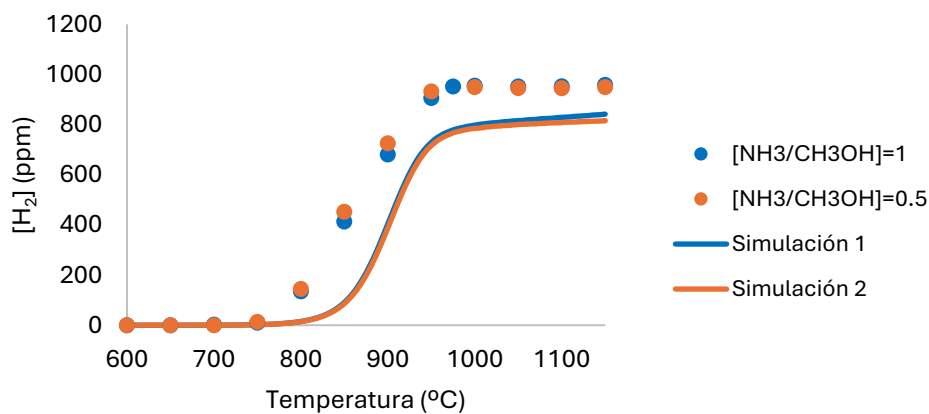
**Gráfica 65.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Experimentos 1 y 2 de la Tabla 2.

#### - $\text{CO}$ :



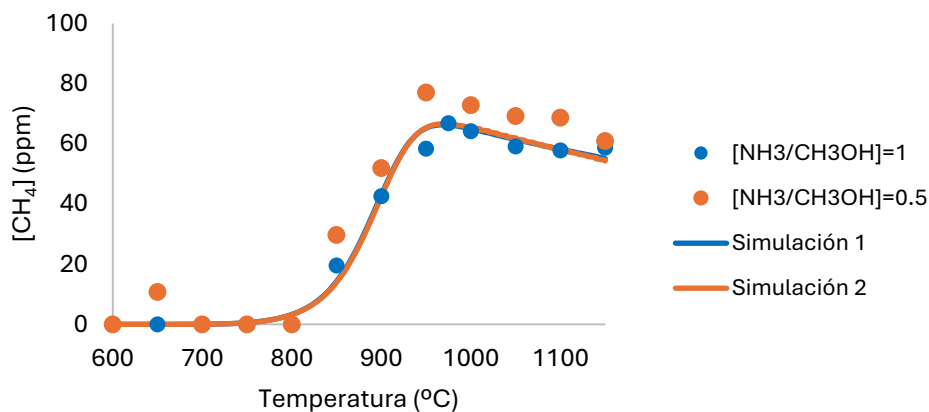
Gráfica 66. Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CO. Experimentos 1 y 2 de la Tabla 2.

- H<sub>2</sub>:



Gráfica 67. Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el H<sub>2</sub>. Experimentos 1 y 2 de la Tabla 2.

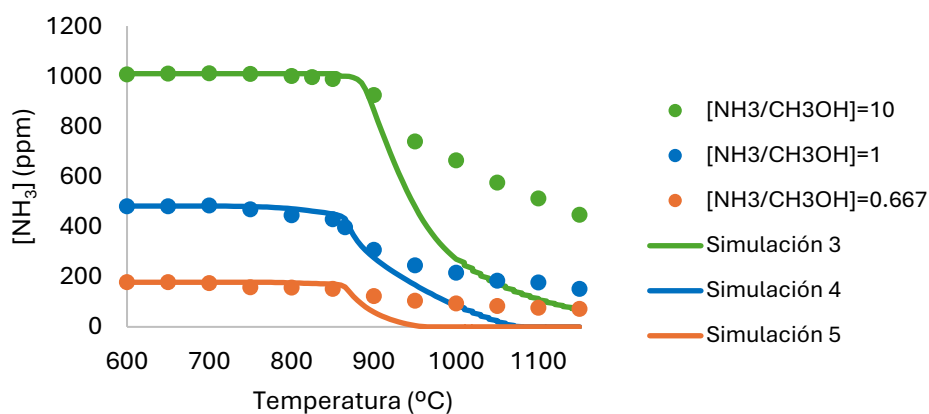
- **CH<sub>4</sub>:**



**Gráfica 68.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{CH}_4$ . Experimentos 1 y 2 de la Tabla 2.

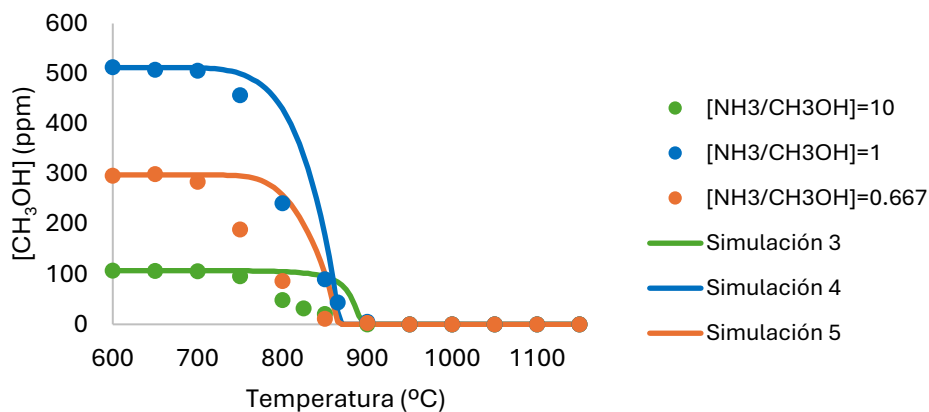
**Gráficas de  $\lambda=0.5$ :**

- **NH<sub>3</sub>:**



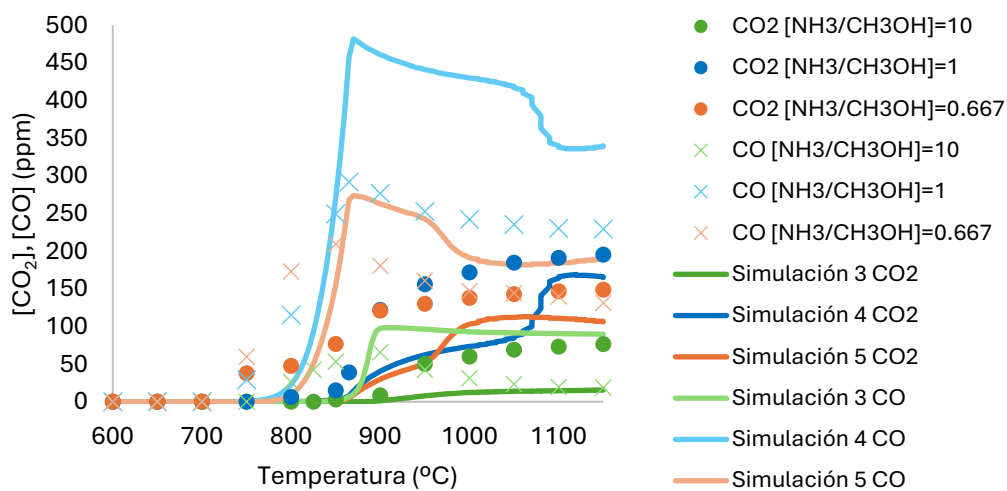
**Gráfica 69.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

- **CH<sub>3</sub>OH:**



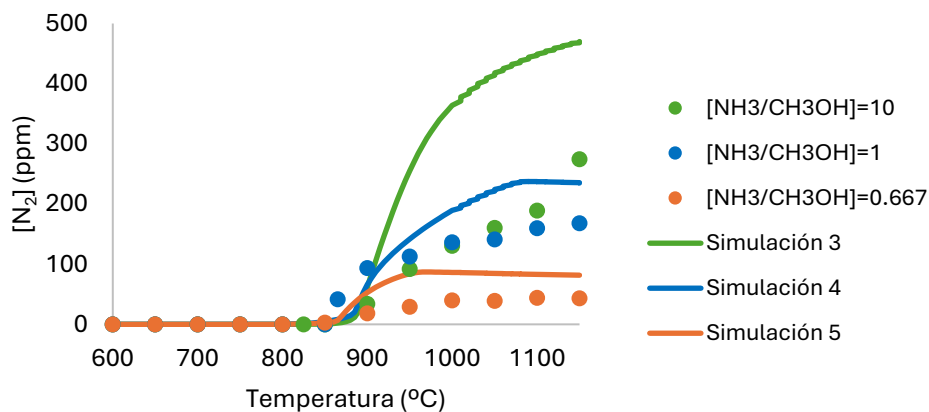
**Gráfica 70.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CH<sub>3</sub>OH. Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**



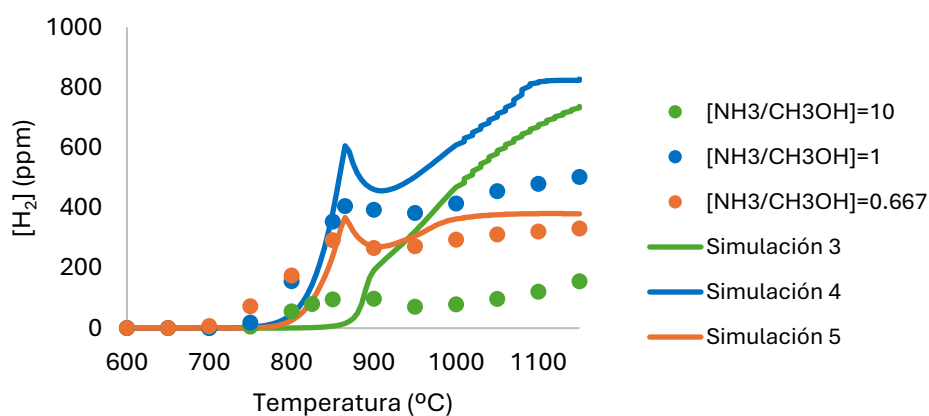
**Gráfica 71.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CO<sub>2</sub> y CO. Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

-  $N_2$ :



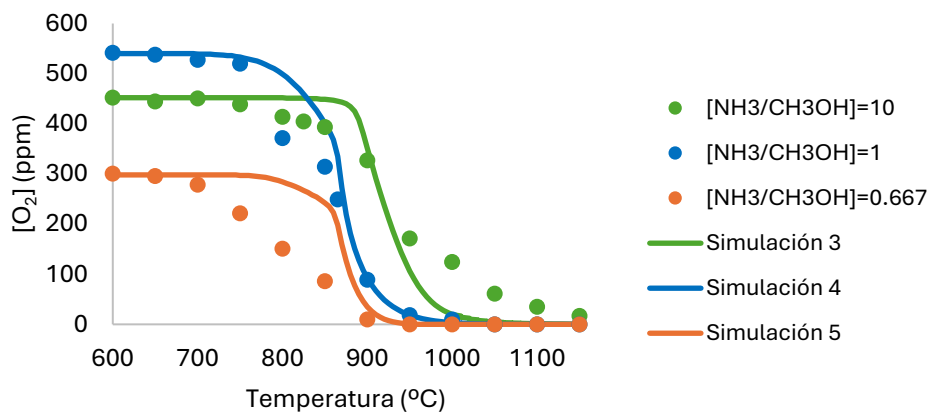
**Gráfica 72.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $N_2$ . Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

-  $H_2$ :



**Gráfica 73.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $H_2$ . Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

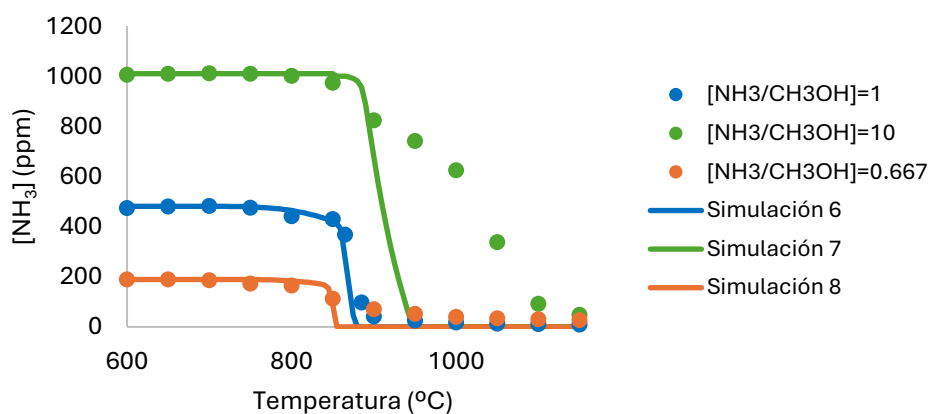
-  $O_2$ :



**Gráfica 74.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $O_2$ . Experimentos 3,4 y 5 de la Tabla 2.

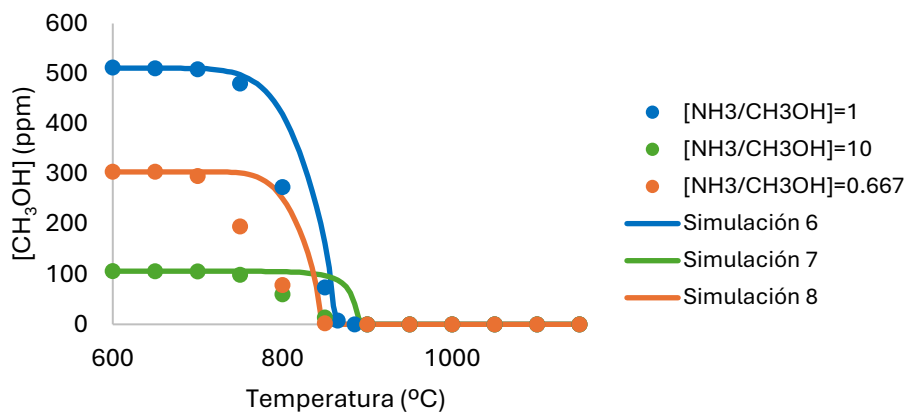
### Gráficas de $\lambda=1$

-  $NH_3$ :



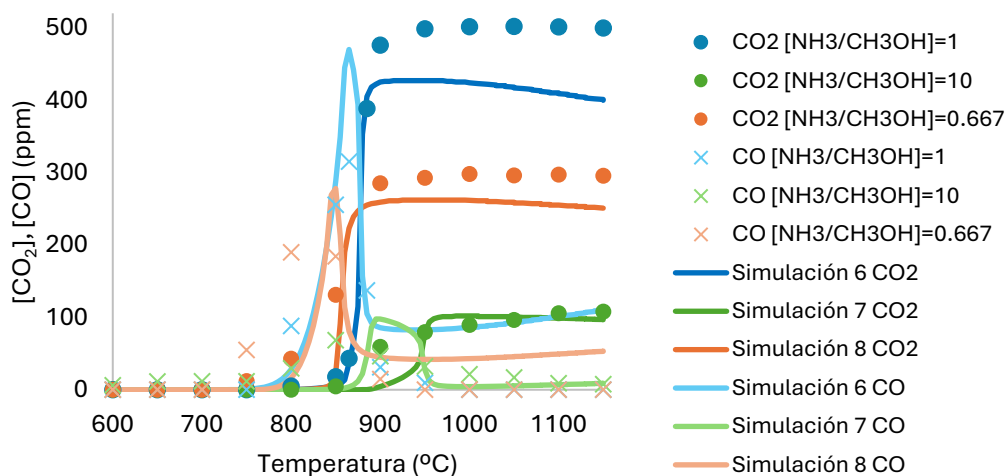
**Gráfica 75.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $NH_3$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

- **CH<sub>3</sub>OH:**



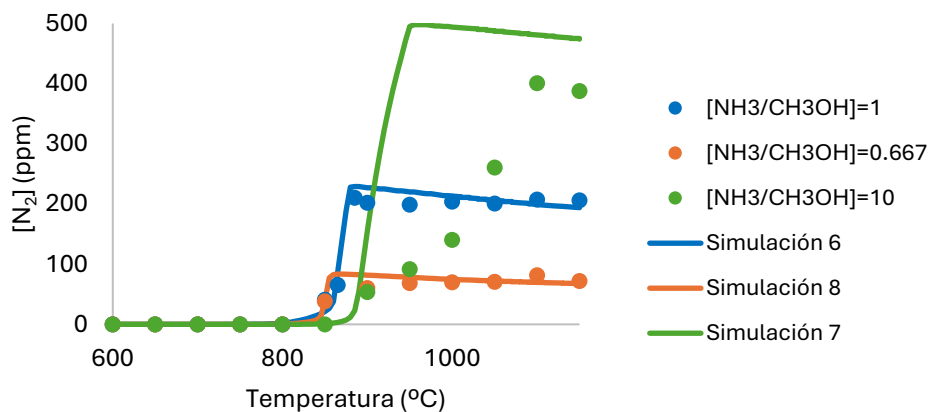
**Gráfica 76.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CH<sub>3</sub>OH. Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

- **CO<sub>2</sub>, CO:**



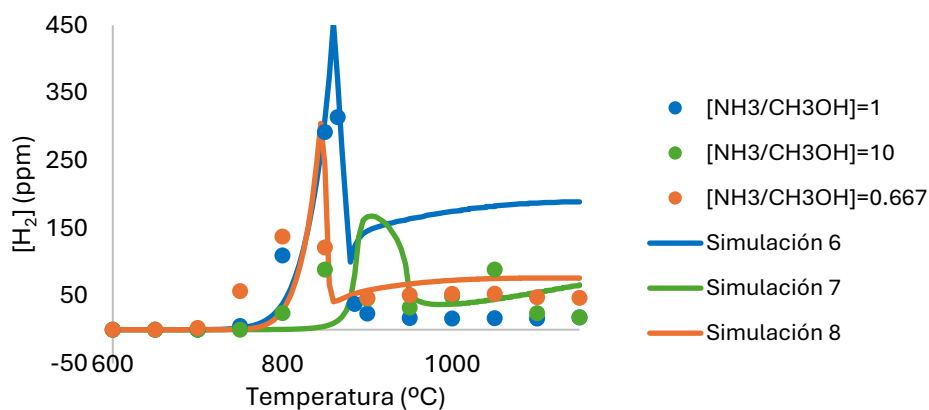
**Gráfica 77.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el CO<sub>2</sub> y CO. Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

-  $N_2$ :



**Gráfica 78.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $N_2$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

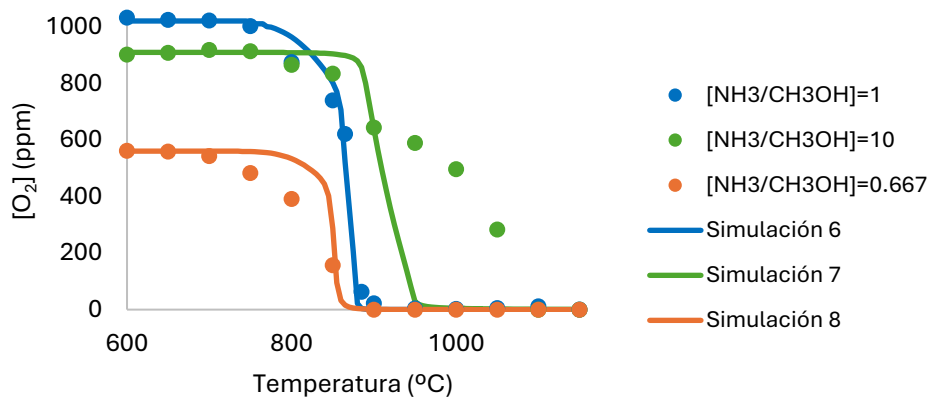
-  $H_2$ :



**Gráfica 79.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $H_2$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

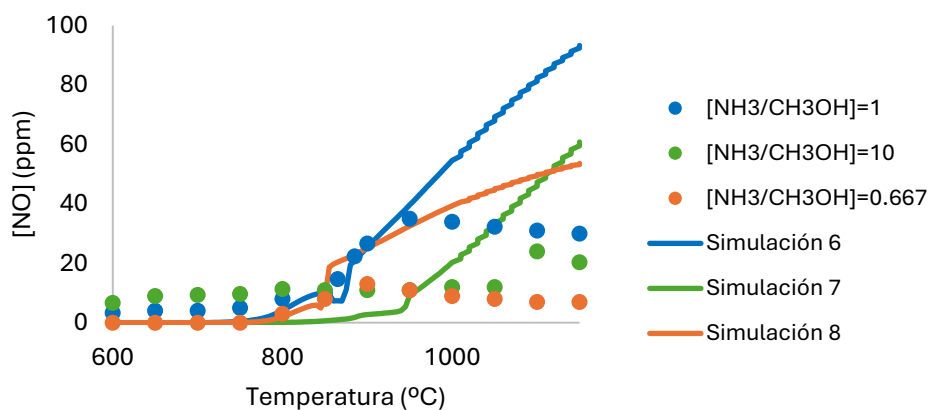


- **O<sub>2</sub>:**



**Gráfica 80.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $O_2$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.

- **NO:**



**Gráfica 81.** Comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación para el  $NO$ . Experimentos 6, 7, 8 de la Tabla 2.