



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de la combustión de mezclas amoníaco-gas  
de síntesis en atmósfera de argón

Study of the combustion of ammonia-synthesis gas  
mixtures in an argon atmosphere

Autor

Daniel Dean Casado

Director

María Ujué Alzueta Anía

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
Curso 2022/2023

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera, en primer lugar, dar las gracias a Uxue Alzueta, tutora de este trabajo, por el seguimiento, consejos y disponibilidad a lo largo de la elaboración del trabajo, así como por la revisión y retroalimentación que ha ayudado a que este salga adelante.

También quiero agradecer de forma especial a Iris Salas su orientación y ayuda desde el primer día, no solo a la hora de realizar los experimentos y de utilizar los distintos softwares para realizar este trabajo, sino también con sus consejos y su interés por ayudarme en todo momento.

Gracias a Adrián Ruíz, sobre todo por la ayuda prestada a la hora de utilizar el software para el análisis de resultados.

Por último, agradecer al Instituto de Investigación en Ingeniería en Aragón (I3A) por hacer posible que este proyecto haya podido realizarse, aportando los medios e instalaciones necesarias para llevar a cabo este trabajo.

Muchas gracias a todos.

Estudio de la combustión de mezclas amoníaco-gas de síntesis en atmósfera de argón

## RESUMEN

La humanidad tiene por delante un gran reto energético, asociado sobre todo a la necesidad de reducir las emisiones contaminantes actualmente generadas en la obtención y producción de energía. Por otro lado, el previsible agotamiento de las fuentes de energía no renovables ha impulsado la búsqueda de otras fuentes de energía y combustibles alternativos. Entre estos figura el amoníaco, vector energético del hidrógeno, libre de carbono en su composición, por lo que su combustión está libre de contaminantes con carbono como el  $\text{CO}_2$ . Su facilidad de producción, transporte y almacenamiento, entre otras ventajas, podrían establecerlo como combustible renovable en motores de combustión, turbinas de gas o pilas de combustible.

En la presente memoria se lleva a cabo un análisis sobre la combustión del amoníaco mezclado con gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) en una atmósfera de argón. Este análisis se divide en dos partes: una parte experimental y otra de simulación.

Por un lado, se realizan experimentos de laboratorio en los que se introducen en un reactor diferentes mezclas de gases formadas por el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{Ar}$  ya mencionados, así como por  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  y se miden las concentraciones a la salida del reactor, tanto de estos gases como del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , y  $\text{N}_2$ . En los experimentos hay tres variables que se cambian para estudiar su influencia en la conversión y evolución del amoníaco y los demás gases introducidos: la relación entre el oxígeno real introducido y el oxígeno estequiométrico (valores 0,5, 1 y 3), la ratio  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]$  (valores de 0,1, 1 y 5) y la ratio  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]$  (valores de 0,1, 1 y 5). La temperatura de la reacción se va incrementando a lo largo de cada experimento desde los 293 K hasta los 1423 K.

Por otro lado, con un modelo cinético químico de reacción se simulan los experimentos y se comparan los resultados de esta simulación con los experimentales para determinar la validez del modelo empleado y su capacidad de predicción.

El análisis de los resultados indica los beneficios de usar altas relaciones entre el oxígeno real y el estequiométrico, así como elevadas relaciones  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]$  y  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]$  para la combustión, ya que tanto el  $\text{H}_2$  como el  $\text{CO}$  solucionan un importante problema para el uso del amoníaco combustible, como es su elevada 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
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	21
6.1 Análisis de la influencia de la estequiometría.....	21
6.1.1 $[H_2]/[NH_3]=1$ ; $[CO]/[NH_3]=0,1$ .....	21
6.1.2 $[H_2]/[NH_3]=0,1$ ; $[CO]/[NH_3]=1$ .....	28
6.1.3 $[H_2]/[NH_3]=5$ ; $[CO]/[NH_3]=1$ .....	31
6.1.4 $[H_2]/[NH_3]=1$ ; $[CO]/[NH_3]=5$ .....	35
6.2 Análisis de la influencia de la variación de la ratio $H_2/NH_3$ .....	39
6.2.1 $\Lambda=1$ (condiciones estequiométricas).....	39
6.2.2 $\Lambda=0,5$ (condiciones reductoras).....	43
6.2.3 $\Lambda=3$ (condiciones oxidantes) .....	47
6.3 Análisis de la influencia de la variación de la ratio $CO/NH_3$ .....	50
6.3.1 $\Lambda=1$ (condiciones estequiométricas).....	50
6.3.2 $\Lambda=0,5$ (condiciones reductoras).....	53
6.3.3 $\Lambda=3$ (condiciones oxidantes) .....	57
7. SIMULACIÓN .....	60
8. CONCLUSIONES.....	69
9. REFERENCIAS .....	72
10. ANEXOS.....	74
ANEXO I: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	74
I.I Sistema de alimentación.....	75
I.II Sistema de reacción .....	77

I.III Sistema de medición y análisis .....	80
ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	83
II.I Lambda=1.....	83
II.II Lambda=0,5.....	87
II.III Lambda=3.....	91
ANEXO III. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD.....	95
ANEXO IV. RESULTADOS SIMULACIÓN .....	99

## 1. INTRODUCCIÓN

El mundo actual se enfrenta a un gran reto energético, no solo respecto a la generación de la energía, sino también en cuanto a su almacenamiento y transporte de forma segura. El inevitable agotamiento de las fuentes de energía no renovables, así como los problemas medioambientales que estos generan han conllevado en los últimos años un cambio de mentalidad en la sociedad: tenemos que cambiar la forma de obtener energía, explorar nuevas posibilidades, investigar en energías cada vez más limpias.

Debido a este gran reto, las energías renovables y limpias han experimentado un crecimiento a nivel global, que solo acaba de empezar. Además, las cada vez más restrictivas leyes sobre emisiones y medioambiente están resultando ser un catalizador excelente para la transición hacia este tipo de energías.

El futuro de la combustión parece pertenecer al hidrógeno. Se trata de un combustible de gran densidad energética y es relativamente fácil de obtener. Sin embargo, este tiene una serie de inconvenientes respecto a su almacenamiento y distribución que han hecho surgir otros posibles futuros combustibles que puedan actuar como vectores de hidrógeno, que sirvan de almacenaje de este, como el amoníaco. De forma similar al hidrógeno sintético, el amoníaco se puede obtener de biomasa y de energías renovables. Además, soluciona en gran medida los problemas del hidrógeno en cuanto al almacenamiento: su almacenamiento por 182 días tiene un coste aproximado de 0,54 \$/kg  $\text{NH}_3$ , comparado con los 14,95 \$/kg  $\text{H}_2$  para el hidrógeno puro. El amoníaco posee también mayor densidad volumétrica de energía, y una infraestructura ya consolidada para su producción, tratamiento y distribución [1].

Esta existencia de la infraestructura necesaria para su procesamiento es una de las grandes ventajas del amoníaco, y su fácil almacenamiento y transporte se deben en gran medida a la facilidad para licuarlo, en comparación con otros gases como el hidrógeno: comprimiéndolo a una presión de 0,8 MPa y a temperatura atmosférica se logra hacerlo líquido [2]. Otra gran ventaja es que el amoníaco no contiene carbono en su composición, por lo que su combustión no genera  $\text{CO}_2$ , gas de efecto invernadero que sí se produce en la combustión de combustibles fósiles. Por otro lado, su pequeño rango de inflamabilidad lo hace relativamente seguro en cuanto a su peligro de explosión.

Pese a sus muchas ventajas, el amoníaco se enfrenta a una serie de retos que debe afrontar antes de poder empezar a usarse como combustible a una mayor escala:

- Para su fabricación en la actualidad se emplean mayoritariamente fuentes de energía no renovables, por lo que para que sea verdaderamente libre de carbono, se debe generar a partir de fuentes renovables.
- Posee un poder calorífico inferior al de otros combustibles como el hidrógeno o los combustibles fósiles, por lo que, para generar la misma energía, hace falta mayor cantidad de amoníaco.
- Idealmente, solo se genera nitrógeno y agua en su combustión, pero la realidad es que en condiciones distintas a las ideales se liberan óxidos de nitrógeno, contaminantes atmosféricos entre los que se encuentra el N<sub>2</sub>O, un gas con un impacto enorme en el efecto invernadero.
- Tiene una temperatura de ignición superior a la de la mayoría de los combustibles que se utilizan actualmente. Para reducir esta temperatura de ignición y por tanto mejorar su reactividad se están realizando estudios en los que se le añaden aditivos, principalmente hidrógeno [3] [4] [5]

Varias de las propiedades que se han mencionado sobre el amoníaco se ven reflejadas en la Tabla 1, en la que se muestran diferentes propiedades de combustibles y características de su combustión con aire [6]

*Tabla 1. Propiedades de combustibles y características de su combustión con aire [6]*

Combustible	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>
<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</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>	0,09	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

Como el amoníaco puro parece no ser buen combustible por sí solo [1], se ha investigado acerca de utilizar mezclas con otros combustibles y aditivos para lograr la reactividad en combustión deseada, así como minimizar los óxidos de nitrógeno que se formarían si se utilizase solo amoníaco puro. Como se ha mencionado anteriormente, hay una considerable cantidad de estudios sobre combustión de mezclas amoníaco-hidrógeno, así como sobre mezclas amoníaco-metano, en los que se estudian los mecanismos de reducción de NO [7] o se estudia su combustión a diferentes presiones [8]. También hay estudios sobre mezclas amoníaco-CO [9]. Sin embargo, en el campo de la combustión de mezclas amoníaco-gas de síntesis apenas hay artículos [10]. Es por esto por lo que este trabajo se va a centrar en este tipo de mezclas.

El gas de síntesis está compuesto principalmente por CO y H<sub>2</sub> y se puede obtener mediante gasificación de materiales orgánicos como madera, carbón biomasa o residuos [11]. La composición exacta del gas que se obtiene depende del material de origen y de las condiciones de operación en que se obtenga y determinará el uso para el que se vaya a destinar. Si la materia prima de partida contiene nitrógeno en su composición, es probable que dicho nitrógeno salga en forma de amoníaco en el gas.

Como combustible se puede utilizar para motores de combustión interna [12], hornos industriales, turbinas de gas y otros procesos de producción de energía. Otra aplicación importante de este gas es como materia prima en la industria petroquímica, en refinerías y en la elaboración de otros productos químicos.

El interés del gas de síntesis no solo radica en sus buenas propiedades como combustible, derivadas sobre todo de su contenido en hidrógeno, sino que además es un combustible de baja emisión de carbono, tanto por la posibilidad de que su producción sea a partir de materia orgánica renovable o residuos, como por sus bajas emisiones de dióxido de carbono en comparación con las emisiones de combustibles fósiles convencionales.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es estudiar la utilización del amoníaco como combustible limpio libre de carbono, realizando experimentos en laboratorio en los que se produce la combustión de amoníaco mezclado con otros gases ( $H_2$  y  $CO$ ), y se analiza la composición de los gases de combustión de las mezclas de gases introducidas en el sistema de reacción.

También se llevará a cabo la simulación de los experimentos realizados en el laboratorio empleando un modelo cinético-químico con ayuda de un software (ANSYS-CHEMKIN) para su resolución y se comparará esta simulación con los resultados experimentales.

En cuanto a los experimentos, en estos se variarán los siguientes parámetros:

- Temperatura: entre 293 K y un máximo de 1423 K.
- Estequiometría de entrada (variable  $\lambda$ ): como se explica en el apartado procedimiento experimental, se cambiará la relación entre el oxígeno real y el estequiométrico introducido, para ver el comportamiento de la combustión en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ), reductoras ( $\lambda=0,5$ ) u oxidantes ( $\lambda=3$ )
- La relación  $[H_2]/[NH_3]$ : esta tomará los valores de 0,1, 1 y 5 para cada valor de  $\lambda$  estudiado.
- La relación  $[CO]/[NH_3]$ : esta tomará los valores de 0,1, 1 y 5 para cada valor de  $\lambda$  estudiado.

### 3. ANTECEDENTES

El punto de inflexión en el uso y producción del amoníaco es la invención e implantación en la industria del proceso Haber-Bosch a principios del siglo XX. Este proceso, diseñado por los alemanes Fritz Haber y Carl Bosch, permitió producir amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno de una forma relativamente barata y en grandes cantidades, con el objetivo de obtener fertilizantes, explosivos y otros productos que contienen nitratos a partir del amoníaco producido.

Poco después, en la década de 1940 comienzan los primeros intentos de la utilización de amoníaco como combustible, cuando aparecen en Bélgica autobuses públicos modificados para poder utilizar amoníaco líquido como combustible. Más tarde, en los años 60, la NASA desarrolla un avión hipersónico (X-15) propulsado por amoníaco y oxígeno líquido, que logra la velocidad de mach 6,7, siendo la primera nave tripulada en alcanzar dicha velocidad y a una gran altitud [13]. En esos años el ejército estadounidense comenzó investigaciones para desarrollar una turbina de gas que emplease amoníaco como combustible, pero no llegó nunca a tener éxito, debido a su baja eficiencia de combustión.

En los años 70 hubo numerosos estudios acerca de la combustión del amoníaco, no con el objetivo de su utilización como combustible, sino para investigar los mecanismos de formación y reducción de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Ya en los 90 se retomó el interés en el amoníaco como fuente de energía y comienza la investigación sobre su utilización para motores y turbinas de gas, experimentando con mezclas amoníaco-hidrógeno y amoníaco-gas natural [6].

Más recientemente, en Japón, el Instituto de Energía Renovable de Fukushima, del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada (FREA-AIST), logró en 2015 por primera vez generar energía a partir de una turbina de gas alimentada con amoníaco y mezclas amoníaco-metano y amoníaco-queroseno [14].

Este gran logro, junto con los numerosos estudios que están surgiendo acerca del empleo del amoníaco en la producción de energía y como combustible para turbinas de gas están impulsando nuevos proyectos y cada vez más estudios e investigación en esta área, que van principalmente dirigidos a tratar de reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>, utilizando diferentes mezclas de amoníaco con otros combustibles y variando distintos parámetros de la combustión.

En cuanto al amoníaco como combustible para motores de combustión interna, en Cardoso et al. [15] se cita que se ha probado la combustión de amoníaco puro en motores, aunque aún no ha demostrado ser un proceso que pueda implantarse, de hecho, hasta ahora no se ha conseguido un motor para desplazamiento terrestre que emplee 100% de amoníaco como combustible, tanto por las emisiones de  $\text{NO}_x$  como por la inestabilidad de la llama en la combustión. Es por ello por lo que la investigación actual en el uso del amoníaco para este tipo de motores se está centrando en emplearlo como en mezclas con otros combustibles

Otro campo de aplicación del amoníaco que ha surgido recientemente es para pilas o celdas de combustible para vehículos tanto marítimos como terrestres, en las que se craquea el amoníaco para dar lugar al hidrógeno que alimenta la pila de combustible para generar electricidad. Esta tecnología es la que ha utilizado la empresa americana Amogy en camiones y tractores, con unos resultados ilusionantes y que demuestran el gran potencial del amoníaco como vector energético del hidrógeno para el transporte [16].

## 4. EXPERIMENTOS

### 4.1 Instalación experimental

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en las instalaciones del edificio I+D de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA), en concreto en la primera planta, bloque 4, en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT). En la figura se muestra un esquema de la instalación utilizada para realizar los experimentos:

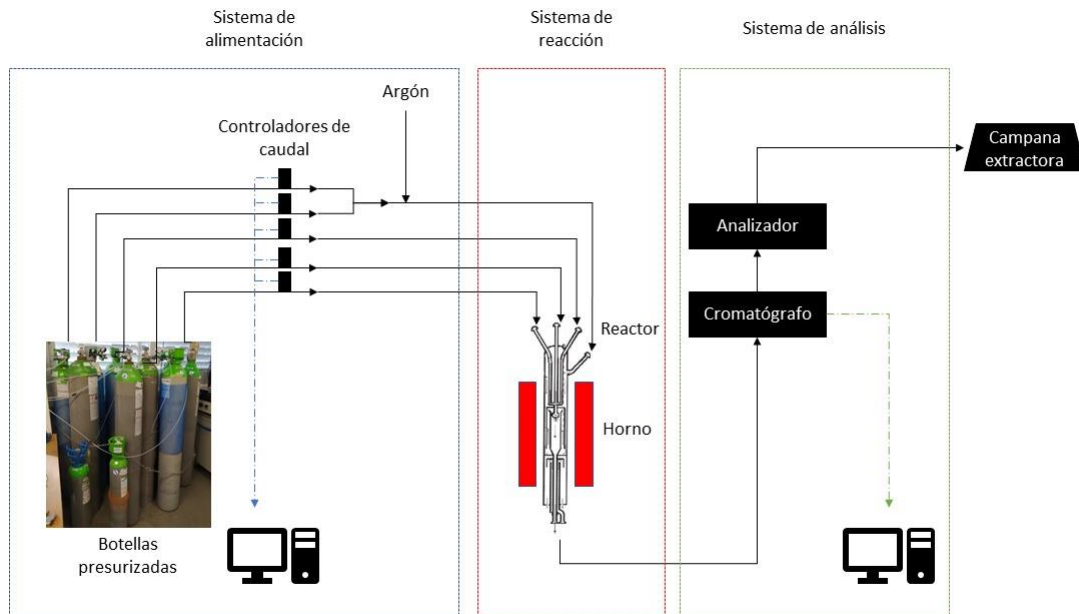


Figura 1. Esquema de la instalación experimental

Podemos dividir la instalación utilizada en los experimentos en tres zonas:

- **Sistema de alimentación:** lo componen las botellas presurizadas de gases y los controladores de caudal
- **Sistema de reacción:** lo compone el reactor y el horno que proporciona el calor necesario para la reacción
- **Sistema de medición y análisis:** lo constituyen los aparatos para medir y analizar la composición de los gases de salida del reactor.

En el ANEXO I se describe con mayor detalle la instalación experimental y los equipos utilizados en la realización de los experimentos.

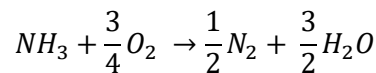
## 4.2 Procedimiento experimental

En los experimentos se ha analizado la composición de los gases de salida procedentes de la combustión de amoníaco mezclado con gas de síntesis y NO, midiéndose a la salida la concentración de estos gases, así como de contaminantes como el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>O. Los gases cuya concentración se va a analizar son los siguientes: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>. El argón se utiliza para cerrar los balances, de forma que esté entrando al reactor en continuo un caudal de 1 L/min de mezcla medido en condiciones normales.

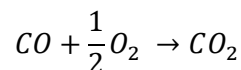
Para realizar cada experimento primero hay una fase previa de cálculo, en la que, a partir de la concentración de cada gas, se determina el caudal que hay que introducir de cada uno de los gases en función del experimento que se vaya a hacer, y una vez hechos los cálculos se puede empezar el experimento propiamente dicho.

### 4.2.1 Cálculos previos

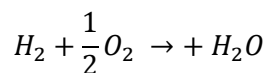
Se está llevando a cabo una combustión, en la que el NH<sub>3</sub>, CO y H<sub>2</sub> reaccionan con el oxígeno idealmente de la siguiente manera:



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



*Ecuación 2. Oxidación del CO*



*Ecuación 3. Oxidación del H<sub>2</sub>*

Primero hay que determinar qué concentración teórica de cada gas vamos a introducir: las concentraciones de NO, CO, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> vienen ya dadas según el experimento a realizar. En cambio, la concentración de oxígeno hay que calcularla.

En función del experimento se utiliza una relación entre el oxígeno real y el estequiométrico u otra. Como notación para expresar esta relación, se utiliza la letra griega lambda ( $\lambda$ ) y a través de ella calcularemos la concentración de oxígeno real en partes por millón que estamos introduciendo en el reactor:

$$\lambda = \frac{[O_2]_{real}}{[O_2]_{estequiométrico}} = \frac{[O_2]_{real}}{\frac{3}{4}[NH_3] + \frac{1}{2}[CO] + \frac{1}{2}[H_2]}$$

*Ecuación 4. Cálculo de  $\lambda$*

donde:

- $[O_2]_{real}$ : concentración de oxígeno introducida al sistema de reacción, en ppm
- $[NH_3]$ : concentración de amoníaco introducida al sistema de reacción, en ppm
- $[CO]$ : concentración de monóxido de carbono introducida al sistema de reacción, en ppm
- $[H_2]$ : concentración de hidrógeno introducida al sistema de reacción, en ppm

Como se puede observar en la Ecuación 4, la concentración de oxígeno real la despejamos multiplicando la relación lambda por la concentración de oxígeno estequiométrica. Esta última se calcula sumando el oxígeno estequiométrico que se necesita en las ecuaciones 1, 2 y 3.

A continuación, en la Tabla 2, se indica la concentración inicial teórica o nominal de cada compuesto introducido y de la lambda utilizada en cada experimento:

*Tabla 2. Concentración inicial teórica o nominal de cada gas introducido al reactor en cada experimento realizado*

Experimento	[NO] (ppm)	[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	[CO] (ppm)	[H <sub>2</sub> ] (ppm)	[O <sub>2</sub> ] <sub>estequiométrico</sub> (ppm)	$\lambda$	[O <sub>2</sub> ] <sub>real</sub> (ppm)
1	1000	1000	100	1000	1300	1	1300
2	1000	1000	1000	100	1300	1	1300
3	1000	1000	1000	5000	3750	1	3750
4	1000	1000	5000	1000	3750	1	3750
5	1000	1000	100	1000	1300	0,5	650
6	1000	1000	1000	100	1300	0,5	650
7	1000	1000	1000	5000	3750	0,5	1875
8	1000	1000	5000	1000	3750	0,5	1875
9	1000	1000	100	1000	1300	3	3900
10	1000	1000	1000	100	1300	3	3900
11	1000	1000	1000	5000	3750	3	11250
12	1000	1000	5000	1000	3750	3	11250

Una vez sabemos la concentración nominal de cada gas, pasamos a calcular el caudal que debemos introducir de cada uno. Para calcularlo, hay que tener en cuenta que las botellas tienen una pequeña concentración del gas correspondiente en una base de argón. Estas concentraciones se representan en la Tabla 3:

Tabla 3. Concentración de cada botella presurizada

Botella	NO	NH <sub>3</sub>	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Concentración (ppm)	9950	9550* <sup>1</sup>	20000	10000	15000* <sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>A partir del experimento 5 se sustituyó por una de 9920 ppm

\*<sup>2</sup>En los experimentos 11 y 12 se utilizó una botella de 80000 ppm debido a la gran concentración de oxígeno requerida en estos experimentos

En realidad, en las botellas se indica el porcentaje en moles de cada gas, pero pasamos a ppm con una sencilla operación (Ecuación 5):

$$ppm = \text{Concentración (\%)} * 10000$$

*Ecuación 5. Pasar de % a ppm*

Ahora sí podemos calcular los caudales teóricos de los gases en ml medidos en condiciones normales por minuto (Ecuación 6), teniendo en cuenta que el caudal total en condiciones normales va a ser de 1000 ml/min:

$$\text{Caudal } \left( \frac{\text{ml N}}{\text{min}} \right) = X \text{ (ppm)} * \frac{1000 \left( \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right)}{\text{Concentración botella (ppm)}}$$

*Ecuación 6. Cálculo del caudal teórico de cada gas en condiciones normales*

donde:

- X es la concentración del gas del que queremos calcular su caudal.
- La concentración de la botella es según cada gas, la indicada en la Tabla 3.

Como estos caudales están calculados para condiciones normales (1 atm y 273,15 K), hay que pasarlos a las condiciones reales de temperatura y presión en las que se realizaron los experimentos. Para ello se emplea la ecuación de estado de los gases ideales para el caudal, sabiendo que el número de moles no cambia (Ecuación 7):

$$\left( \frac{P * Q}{T} \right)_{\text{Condiciones normales}} = \left( \frac{P * Q}{T} \right)_{\text{Condiciones del laboratorio}}$$

*Ecuación 7. Ecuación de estado para el caudal*

donde:

- P es la presión en mmHg
- Q es el caudal del gas en ml/min

- T es la temperatura en K

Despejando el caudal volumétrico del gas en las condiciones del laboratorio obtenemos el caudal que realmente tenemos que introducir para lograr las concentraciones deseadas de la Tabla 2. El caudal de argón se calcula por diferencia del total menos el resto de los caudales.

En la Tabla 4 aparecen calculados los caudales reales de cada gas que se va a introducir en cada experimento, y la suma de todos ellos, que nos da el caudal total real:

Tabla 4. Caudales reales de cada gas y caudales totales introducidos en cada experimento

Experimento	Q <sub>real</sub> NH <sub>3</sub> (ml/min)	Q <sub>real</sub> O <sub>2</sub> (ml/min)	Q <sub>real</sub> CO (ml/min)	Q <sub>real</sub> NO (ml/min)	Q <sub>real</sub> H <sub>2</sub> (ml/min)	Q <sub>real</sub> Ar (ml/min)	Q <sub>real</sub> total (ml/min)
1	110	91,4	5,3	106	105	636	1055
2	109	93,3	53,8	108	11	702	1077
2R*	109	93,3	53,8	108	11	702	1077
3	109	259,8	52,2	105	518	0	1045
4	111	265,6	265,6	107	106	207	1062
5	107	46,2	5,3	107	107	693	1066
6	107	46,2	53,3	107	11	741	1066
7	107	133,2	53,3	107	533	132	1066
8	107	133,2	266,5	107	107	345	1066
9	109	280,9	5,4	109	108	469	1081
10	109	281,9	54,2	109	11	519	1084
11	108	150,2	53,5	107	535	116	1070
12	109	133,6	270,1	109	11	449	1081

\*Para el experimento 2 se hizo un estudio de repetibilidad, realizándose otro experimento en las mismas condiciones, resultando los mismos caudales reales de entrada que para el experimento 2. Los resultados correspondientes al estudio de repetibilidad aparecen en el ANEXO III.

A partir del caudal real total que está entrando en la zona de reacción podemos calcular los tiempos de residencia de la mezcla reaccionante en el reactor (Ecuación 8):

$$\tau (s) = \frac{V_{\text{zona reacción}} (ml)}{Q \left(\frac{ml}{s}\right)}$$

Ecuación 8. Tiempo de residencia

El volumen de la zona de reacción no es el de todo el reactor, y lo podemos obtener fácilmente, ya que conocemos sus dimensiones: 0,87 centímetros de diámetro y 20 centímetros de longitud:

$$V_{\text{zona reacción}} = \pi * r^2 * L = \pi * \left(\frac{0,87}{2}\right)^2 * 20 = 11,89 \text{ cm}^3$$

*Ecuación 9. Cálculo del volumen de la zona de reacción*

Como los caudales los tenemos en otras unidades hacemos la conversión debida para tener el tiempo de reacción en función del caudal:

$$\tau (s) = \frac{11,89 \text{ cm}^3 * \frac{1 \text{ ml}}{1 \text{ cm}^3}}{Q \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right) * \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}} = \frac{713,4}{Q \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)}$$

*Ecuación 10. Obtención del tiempo de residencia en función del caudal total*

Sin embargo, durante el experimento se varía la temperatura, lo que da variaciones en el caudal. Por tanto, resulta interesante obtener una expresión que nos relacione el tiempo de residencia con la temperatura de reacción. Para ello deberemos multiplicar la expresión obtenida en la Ecuación 10 por un factor que exprese esta variación de la temperatura. Por la ecuación de estado vista en la Ecuación 7, en la que supondremos que la temperatura a la que se miden los caudales al principio es 273,15 K, y al no variar la presión durante el experimento:

$$\tau (s) = \frac{713,4}{Q \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right)} * \frac{273,15}{T (K)}$$

*Ecuación 11. Ecuación definitiva para obtener el tiempo de residencia en función de la temperatura*

#### 4.2.2 Experimento

Una vez sabemos el caudal que tenemos que introducir de cada gas, comienza el experimento como tal. Primero se ajustan los caudales mediante los controladores de caudal, introduciendo el porcentaje de apertura de las válvulas que poseen estos, para permitir que entre más o menos caudal. Se van midiendo los caudales con el burbujímetro o el medidor de caudal (explicados en el ANEXO I), y se van ajustando para que coincidan con los que hemos calculado tal y como se ha descrito en el anterior apartado y que aparecen en la Tabla 4

Una vez tenemos bien ajustados los caudales, utilizando el software disponible vamos mandando al cromatógrafo situado tras el reactor que vaya realizando mediciones de la composición de los gases de salida, primero a 293 K, y luego aumentando la temperatura hasta un máximo de 142 K. Del cromatógrafo obtendremos todas las concentraciones, menos la de NO, que la leeremos de un analizador por infrarrojos colocado tras el cromatógrafo. Tras haber hecho todo el recorrido de la instalación, los gases son enviados a la campana extractora.

En el ANEXO II aparecen los resultados de todos los experimentos en forma de tablas.

## 5. BALANCES

Para poder comprobar que los experimentos se realizaron de forma adecuada y lo más precisa posible y se pueda identificar la posible formación de compuestos que no estamos midiendo se van a realizar balances de materia para el carbono y el nitrógeno.

Para explicar la realización de estos balances vamos a tomar el experimento 3 como referencia (ver ANEXO II), centrándonos en las temperaturas que aparecen en la Tabla 5 (para el resto de las temperaturas los cálculos son análogos) y en los compuestos que tienen carbono o nitrógeno:

Tabla 5. Balances de carbono y nitrógeno para las temperaturas del experimento 3 elegidas

T (K)	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]	Balance C (%error)	Balance N (%error)
293	0	902	0	0	975	910	1,1	1,5
87	0	912	0	0	986	927	0	0
1023	745	333	607	7	437	0	3,1	1,5
1423	738	0	984	0	497	0	7,9	3,1

Como concentraciones reales que estamos introduciendo tomaremos las que salen a 873 K, ya que es una temperatura a la que aún no ha reaccionado nada y se ha dado tiempo a que se establezcan los caudales.

### - Balance carbono:

En los experimentos, de los compuestos medidos solo el CO y el CO<sub>2</sub> contienen carbono, como solo introducimos CO al reactor, el carbono presente en el CO que entra debería ser igual al carbono presente en el CO y CO<sub>2</sub> que sale:

$$CO_{entra} = CO_{sale} + CO_{2sale}$$

Ecuación 12. Balance de materia al carbono en el reactor

Sin embargo, en la práctica esta igualdad no se cumple, hay un error que podemos determinar:

T=293 K

$$CO_{entra} = 912 \text{ ppm}; \quad CO_{sale} + CO_{2sale} = 902 + 0 = 902 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|912 - 902|}{912} * 100 = 1,1 \%$$

T=873 K

$$CO_{entra} = 912 \text{ ppm}; \quad CO_{sale} + CO_{2sale} = 912 + 0 = 912 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|912 - 912|}{912} * 100 = 0 \%$$

T=1023 K

$$CO_{entra} = 912 \text{ ppm}; \quad CO_{sale} + CO_{2sale} = 333 + 607 = 940 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|912 - 940|}{912} * 100 = 3,1 \%$$

T=1423 K

$$CO_{entra} = 912 \text{ ppm}; \quad CO_{sale} + CO_{2sale} = 0 + 984 = 984 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|912 - 984|}{912} * 100 = 7,9 \%$$

En este caso el error va aumentando con la temperatura a partir de los 87 K. Hay que tener en cuenta que el cromatógrafo tiene su propio error y la cantidad de CO introducida puede variar ligeramente a lo largo del experimento por el error que puedan cometer los controladores del caudal. También es posible que se estén formando compuestos que contienen carbono en su composición que no estamos midiendo.

- **Balance nitrógeno:**

Respecto a las especies que contienen nitrógeno, se miden el NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, de las cuales solo se introducen el NH<sub>3</sub> y el NO, por lo que llegamos a lo expresado en la Ecuación 13:

$$NH_{3entra} + NO_{entra} = NH_{3sale} + NO_{sale} + 2 * N_{2sale} + 2 * N_2O_{sale}$$

*Ecuación 13. Balance de materia al nitrógeno en el reactor*

T=293 K

$$NH_{3entra} + NO_{entra} = 927 + 986 = 1913 \text{ ppm};$$

$$NH_{3sale} + NO_{sale} + 2 * N_{2sale} + 2 * N_2O_{sale} = 910 + 975 + 2 * 0 + 2 * 0 = 1885 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|1913 - 1885|}{1913} * 100 = 1,5 \%$$

T=873 K

$$NH_{3\text{entra}} + NO_{\text{entra}} = 927 + 986 = 1913 \text{ ppm};$$

$$NH_{3\text{sale}} + NO_{\text{sale}} + 2 * N_{2\text{sale}} + 2 * N_2O_{\text{sale}} = 927 + 986 + 2 * 0 + 2 * 0 = 1913 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|1913 - 1913|}{1913} * 100 = 0 \%$$

T=1023 K

$$NH_{3\text{entra}} + NO_{\text{entra}} = 927 + 986 = 1913 \text{ ppm};$$

$$NH_{3\text{sale}} + NO_{\text{sale}} + 2 * N_{2\text{sale}} + 2 * N_2O_{\text{sale}} = 0 + 437 + 2 * 745 + 2 * 7 = 1941 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|1913 - 1941|}{1913} * 100 = 1,5 \%$$

T=1423 K

$$NH_{3\text{entra}} + NO_{\text{entra}} = 927 + 986 = 1913 \text{ ppm};$$

$$NH_{3\text{sale}} + NO_{\text{sale}} + 2 * N_{2\text{sale}} + 2 * N_2O_{\text{sale}} = 0 + 497 + 2 * 738 + 2 * 0 = 1973 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Error} = \frac{|1913 - 1973|}{1913} * 100 = 3,1 \%$$

El error cometido en los balances puede deberse tanto al error instrumental del cromatógrafo y de los controladores de caudal como a la formación de especies que contienen nitrógeno que no estamos midiendo ya que las hemos considerado despreciables.

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se van a analizar los resultados de los experimentos realizados, estudiando distintas influencias que afectan a la composición de los gases de salida medidos. Como se ha expresado en la Tabla 2, en todos los experimentos se introduce la misma concentración nominal de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}$  (1000 ppm), variando el  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  que se introducen en el sistema de reacción.

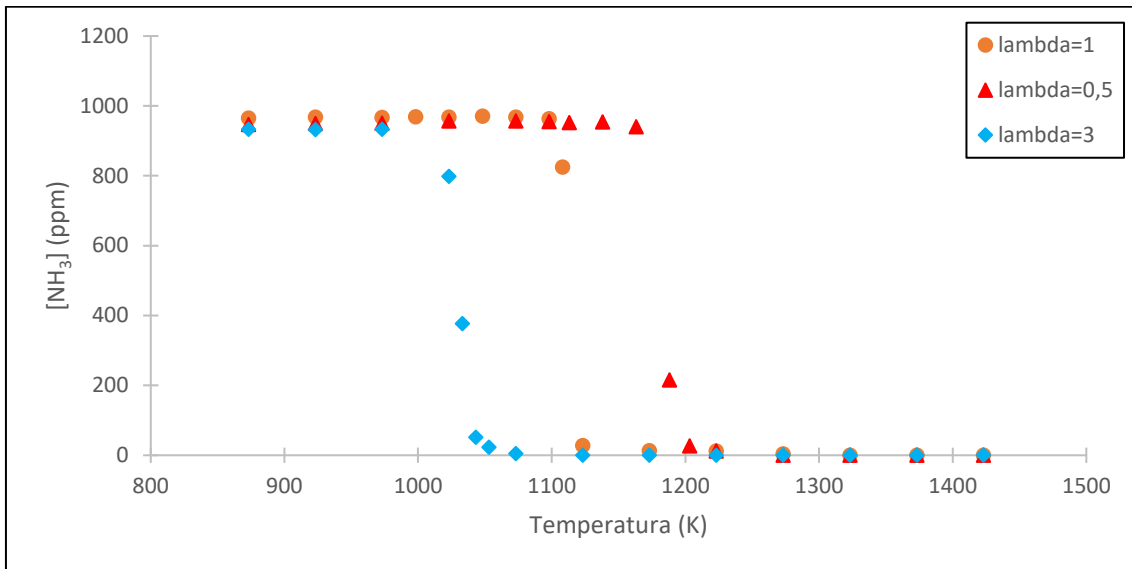
### 6.1 Análisis de la influencia de la estequiometría

Como expresa la Ecuación 4, la variable lambda nos da la relación entre el oxígeno real y el oxígeno estequiométrico, de forma que para una lambda mayor que uno estamos en condiciones oxidantes y para lambda menor que uno condiciones reductoras. Si dejamos como parámetro variable el valor de lambda, podemos analizar los experimentos fijando la relación  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]$  y  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]$ .

#### 6.1.1 $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]=1$ ; $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]=0,1$

Comenzamos el análisis fijando que la relación entre la concentración del hidrógeno y del amoníaco introducido sea 1 (1000 ppm de  $\text{H}_2$ ), y la relación entre el monóxido de carbono y el amoníaco sea 0,1 (100 ppm de  $\text{CO}$ ). Esto se corresponde con los experimentos 1, 5 y 9.

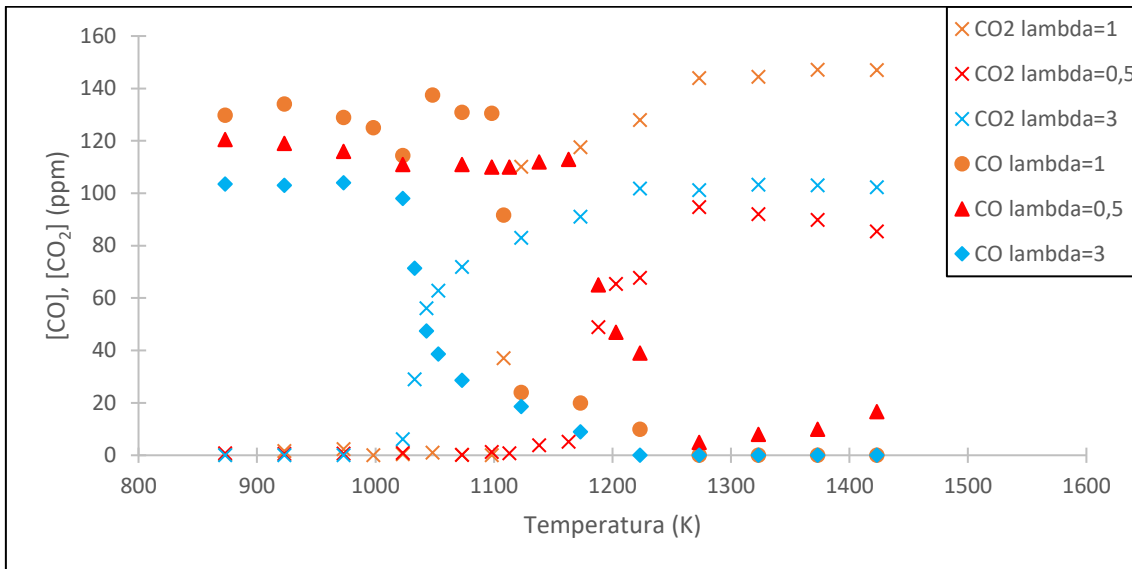
A continuación, en la Gráfica 1 podemos ver la evolución de la concentración de amoníaco a la salida del reactor en cada uno de los tres experimentos:



Gráfica 1. Concentración de salida del NH<sub>3</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=1; [CO]/[NH<sub>3</sub>]=0,1, variando lambda. Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2

Se puede observar cómo la cantidad de oxígeno introducida afecta claramente a la temperatura a la que se produce la conversión del amoníaco. Las condiciones más oxidantes favorecen una conversión más temprana, disminuyendo la temperatura de comienzo y final de la reacción. Además, con las tres lambdas estudiadas el amoníaco se consume por completo.

Ahora, en la Gráfica 2 veremos la influencia de la estequiometría en la variación de la concentración de CO y de CO<sub>2</sub> con la temperatura



Gráfica 2. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=1$ ;  $[CO]/[NH_3]=0,1$ , variando  $\lambda$ . Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2

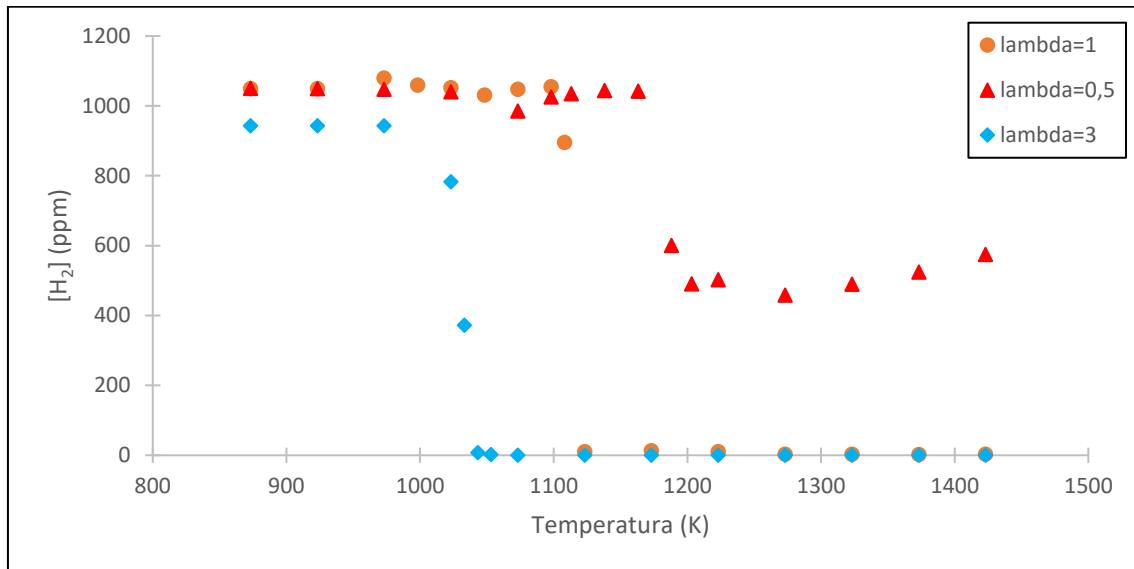
Al igual que para el NH<sub>3</sub>, se ve claramente cómo introduciendo una mayor cantidad de oxígeno a la combustión, la reacción del CO para dar CO<sub>2</sub> se produce a una menor temperatura: para condiciones oxidantes comienza a unos 1000 K, para condiciones estequiométricas a unos 1100 K y para condiciones reductoras a unos 1150 K.

También se observa que, así como para  $\lambda=3$  y  $\lambda=1$ , el CO reacciona por completo, para  $\lambda=0,5$  queda una pequeña concentración sin reaccionar. Es más, para estas condiciones reductoras, a partir de los 1300 K aproximadamente, la concentración de CO vuelve a subir, está empezando a dejar de oxidarse el CO para dar CO<sub>2</sub>.

Las concentraciones de CO<sub>2</sub> van de forma inversa a las de CO, cuando empieza a reaccionar el CO se va formando CO<sub>2</sub>, hasta que se consume todo el CO. Sin embargo, para condiciones reductoras llega un momento en el que empieza a bajar, que coincide con el aumento de CO observado en la Gráfica 2.

En condiciones estequiométricas la cantidad de CO<sub>2</sub> formada es mayor. Esto puede deberse en parte a que la concentración de CO introducida era ligeramente mayor.

Respecto al hidrógeno, sigue la misma tendencia que el amoníaco y el monóxido de carbono, tal y como podemos apreciar en la Gráfica 3:

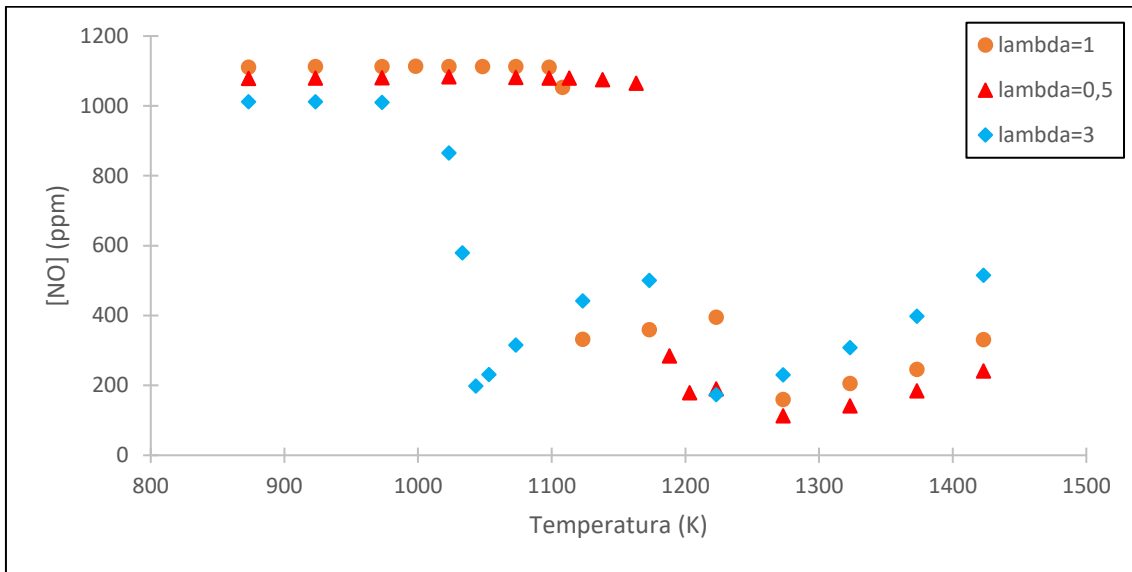


Gráfica 3. Concentración de salida del H<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=1; [CO]/[NH<sub>3</sub>]=0,1, variando lambda. Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2

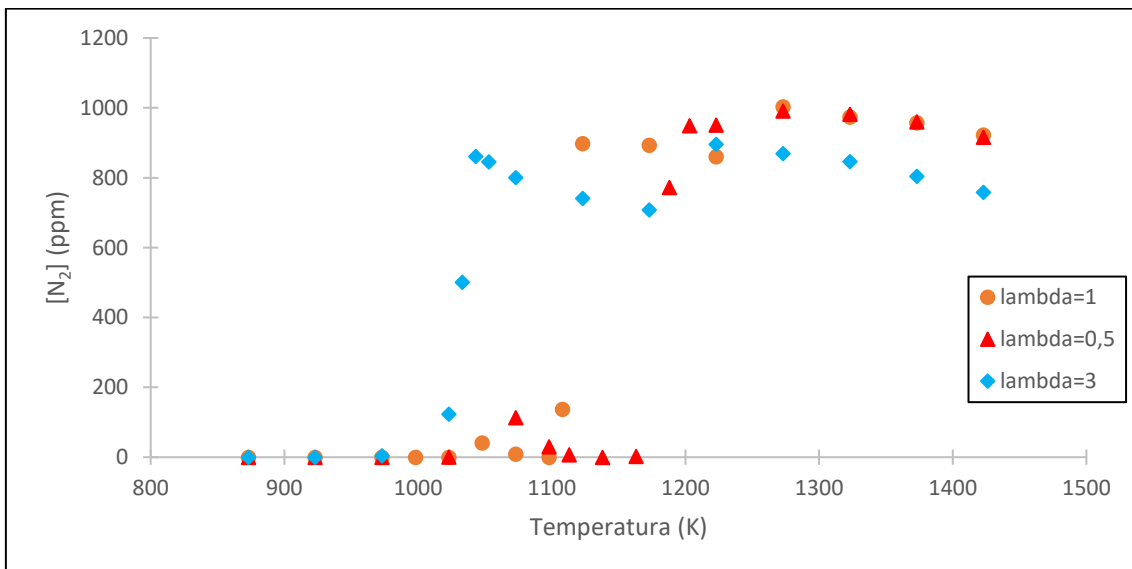
Se puede percibir cómo para las condiciones estequiométricas y oxidantes se sigue una misma tendencia, produciéndose la conversión completa del hidrógeno (reacciona antes para condiciones oxidantes), mientras que para condiciones reductoras no reacciona totalmente. De hecho, se llega a una conversión de en torno a un 50% y luego la concentración de H<sub>2</sub> a la salida empieza a aumentar. Esto seguramente se deba a que a partir de los 1200 K el oxígeno que había disponible para reaccionar con el H<sub>2</sub> reacciona solo con el NH<sub>3</sub> y con el CO.

Es decir, de las reacciones de oxidación expresadas en la Ecuación 1 (oxidación del NH<sub>3</sub>), Ecuación 2 (oxidación del CO) y Ecuación 3 (oxidación del H<sub>2</sub>), cuando hay poco oxígeno a altas temperaturas la tercera reacción se empieza a ver desfavorecida. Así, el H<sub>2</sub> empieza a dejar de reaccionar, lo que explicaría ese aumento de concentración de la Gráfica 3.

Resulta interesante analizar también la concentración del NO comparada con la concentración de N<sub>2</sub>. Ambas concentraciones a la salida del reactor frente a la temperatura se representan en la Gráfica 4 y en la Gráfica 5, respectivamente:



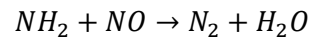
Gráfica 4. Concentración de salida del NO en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=1$ ;  $[CO]/[NH_3]=0,1$ , variando lambda. Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2



Gráfica 5. Concentración de salida del N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=1$ ;  $[CO]/[NH_3]=0,1$ , variando lambda. Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2

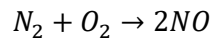
Llegada una temperatura, el NO reacciona y comienza a desaparecer, pero poco después se observa en la Gráfica 4 cómo hay un aumento de NO para luego volver a llegar a otro mínimo. Esta tendencia se percibe mejor para las condiciones oxidantes. En estas condiciones oxidantes, al haber más oxígeno se forma más NO del combustible, coincidiendo con una disminución del N<sub>2</sub> y disminuyendo luego ya que se

vuelve a reducir para formar nitrógeno. Estas transformaciones de NO a N<sub>2</sub> provienen en parte del NH<sub>3</sub>, ya que este contribuye al proceso SNCR (reducción selectiva no catalítica) por la formación a partir de este de radicales NH<sub>2</sub> que luego reaccionan con el NO para dar N<sub>2</sub>, e.g.:



*Ecuación 14. Reacción del NO con radicales NH<sub>2</sub> para dar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O*

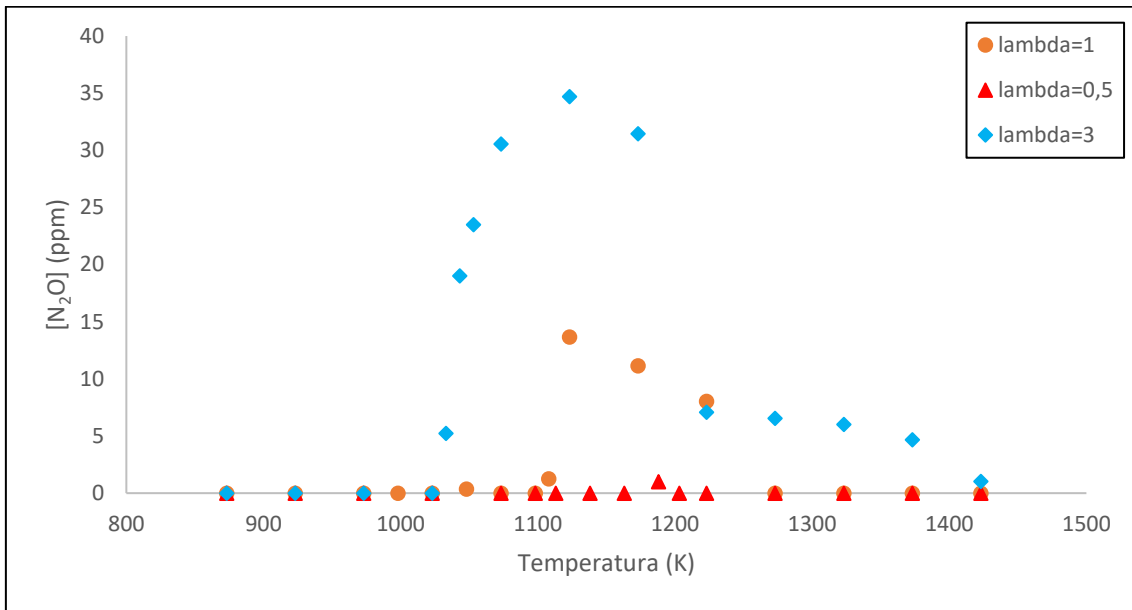
Poco antes de alcanzarse los 1300 K en la combustión se aprecia cómo entran en juego los mecanismos de formación de NO térmico a partir del nitrógeno que se forma y del oxígeno que se está introduciendo, lo que produce un aumento del NO, a través de la reacción expresada en la Ecuación 15:



*Ecuación 15. Oxidación del N<sub>2</sub> para dar NO*

Esta relación entre NO y N<sub>2</sub> es la misma para el resto de las condiciones analizadas en este apartado 6.1

Por último, la concentración de N<sub>2</sub>O para las diferentes lambdas estudiadas se muestra en la Gráfica 6:



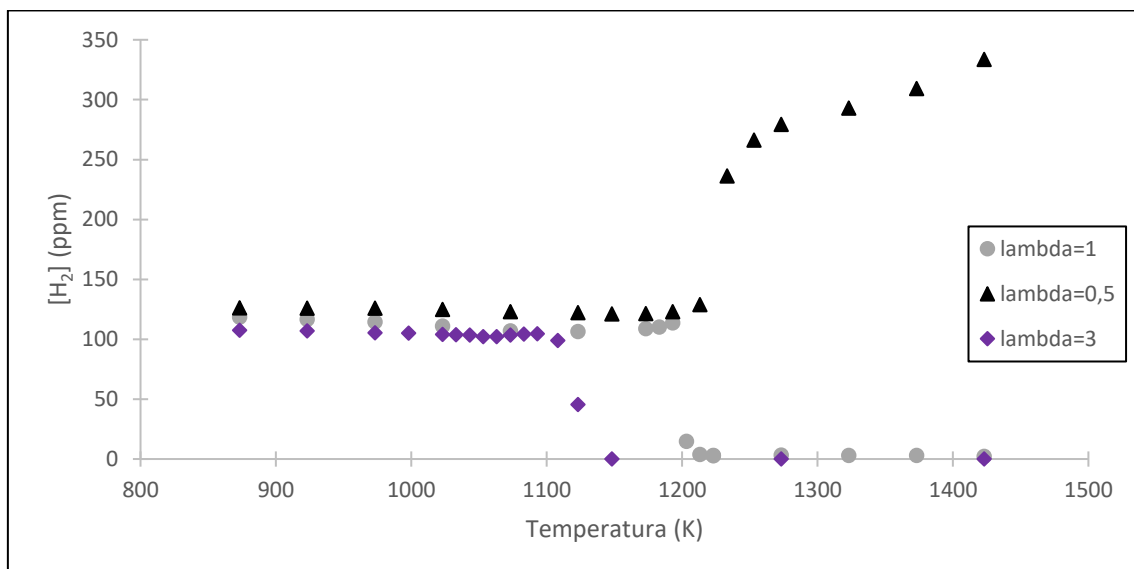
Gráfica 6. Concentración de salida del N<sub>2</sub>O en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=1; [CO]/[NH<sub>3</sub>]=0,1, variando lambda. Experimentos 1, 5 y 9 de la Tabla 2

Analizando la concentración de este gas de efecto invernadero se aprecia cómo la variable lambda afecta de forma muy notable en cuanto a las emisiones generadas de N<sub>2</sub>O: con lambda=0,5 podríamos depreciar estas emisiones. Sin embargo, para lambda=1 y lambda=3 se forma una cantidad máxima de N<sub>2</sub>O que, aunque sea pequeña en comparación con el resto de los compuestos, es considerable si la comparamos con la de lambda=0,5. Sobre todo en condiciones oxidantes, para las que se llega a 35 ppm en el máximo. Ese máximo coincide con el máximo de lambda=1 y se da a una temperatura ligeramente superior a los 1100 K

### 6.1.2 $[H_2]/[NH_3]=0,1$ ; $[CO]/[NH_3]=1$

A continuación, se van a analizar los experimentos 2, 6 y 10 de la Tabla 2, en los que se introdujo una muy pequeña concentración de hidrógeno (100 ppm), y 1000 ppm de CO. La influencia de la estequiometría en estos experimentos es muy similar a la observada en el apartado anterior: un aumento de la variable lambda reduce la temperatura a la que se produce la conversión del  $NH_3$ , CO,  $H_2$  y NO. En este grupo de experimentos se encuentra el experimento 2, del que se ha realizado un estudio de repetibilidad (ver ANEXO III).

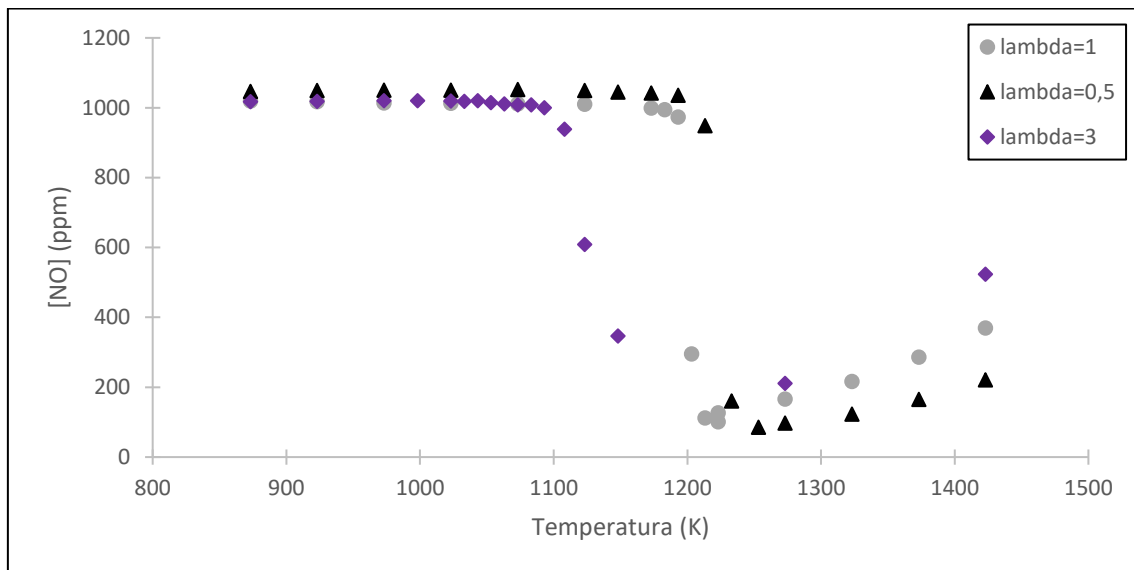
Como ya se ha mencionado, para el  $NH_3$  y CO la influencia de variar lambda es la misma que la observada en las Gráficas 1 y 2. Sin embargo, es interesante representar la concentración de  $H_2$  frente a la temperatura para los tres valores de lambda posibles, tal y como se hace en la Gráfica 7:



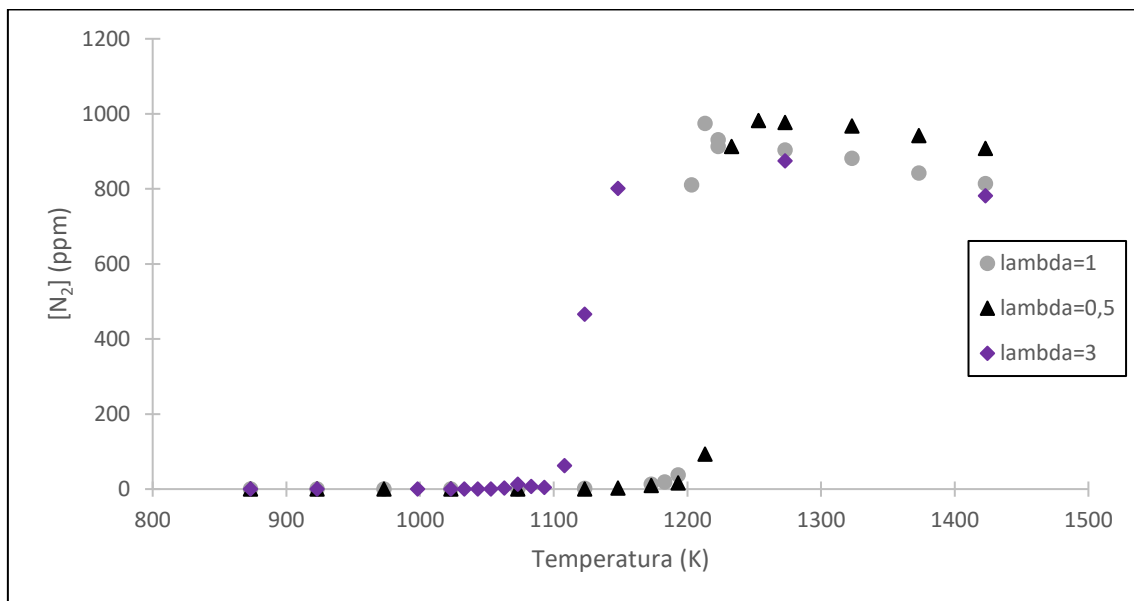
Gráfica 7. Concentración de salida del  $H_2$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=0,1$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando lambda. Experimentos 2, 6 y 10 de la Tabla 2

La influencia de lambda es la misma que la observada en la Gráfica 3: a mayor lambda, antes reacciona el hidrógeno, pero hay algo que llama la atención: para condiciones reductoras, el  $H_2$  no llega a desaparecer, sino que al pasar los 1200 K aproximadamente se empieza a formar. Esta formación de hidrógeno se produce a partir del amoníaco, que no encuentra suficiente oxígeno para oxidarse, por lo que reacciona para dar hidrógeno.

En la Gráfica 8 y Gráfica 9 se incluyen las concentraciones del NO y N<sub>2</sub>:



Gráfica 8. Concentración de salida del NO en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=0,1$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando lambda. Experimentos 2, 6 y 10 de la Tabla 2



Gráfica 9. Concentración de salida del N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=0,1$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando lambda. Experimentos 2, 6 y 10 de la Tabla 2

En el caso de la Gráfica 8, apenas hay diferencias entre los resultados para  $\lambda=1$  y para  $\lambda=0,5$ , produciéndose la conversión del NO en estos dos casos prácticamente a la misma temperatura. También se aprecia que el rango de temperaturas en el que se produce la desaparición del NO es mayor en las condiciones oxidantes que en condiciones reductoras o estequiométricas, en las que la reacción se produce en un intervalo de temperaturas muy pequeño.

Cabe destacar, que para condiciones oxidantes el aumento de concentración de NO a partir de los 1250 K observado en la Gráfica 8 es mayor que para condiciones estequiométricas, y este a su vez mayor que para condiciones reductoras. Como se menciona en el apartado anterior, en el que se analizaba la influencia de la estequiometría para las ratios  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]=0,1$  y  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]=1$  (Gráfica 4), este aumento se debe a la formación de NO térmico, que se da a elevadas temperaturas.

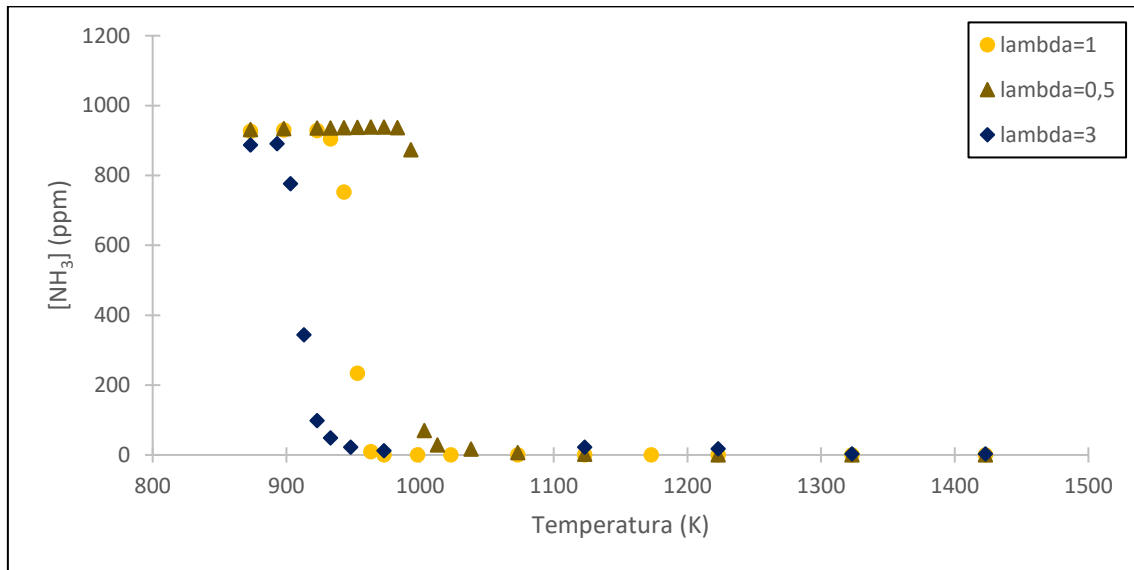
En la Gráfica 8 no aparece la forma con dos mínimos que aparecía en la Gráfica 4, por lo que, de alguna manera, el introducir menos hidrógeno se favorece la reducción del NO en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Para experimentos con tan poca concentración de hidrógeno como estos, la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  es despreciable (para ver los resultados de estos experimentos ver ANEXO II).

### 6.1.3 $[H_2]/[NH_3]=5$ ; $[CO]/[NH_3]=1$

En los experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2 se introdujo una concentración de hidrógeno alta (5000 ppm), siendo cinco veces mayor que la concentración de amoníaco. La concentración nominal introducida de CO fue la misma que la del  $NH_3$  (1000 ppm).

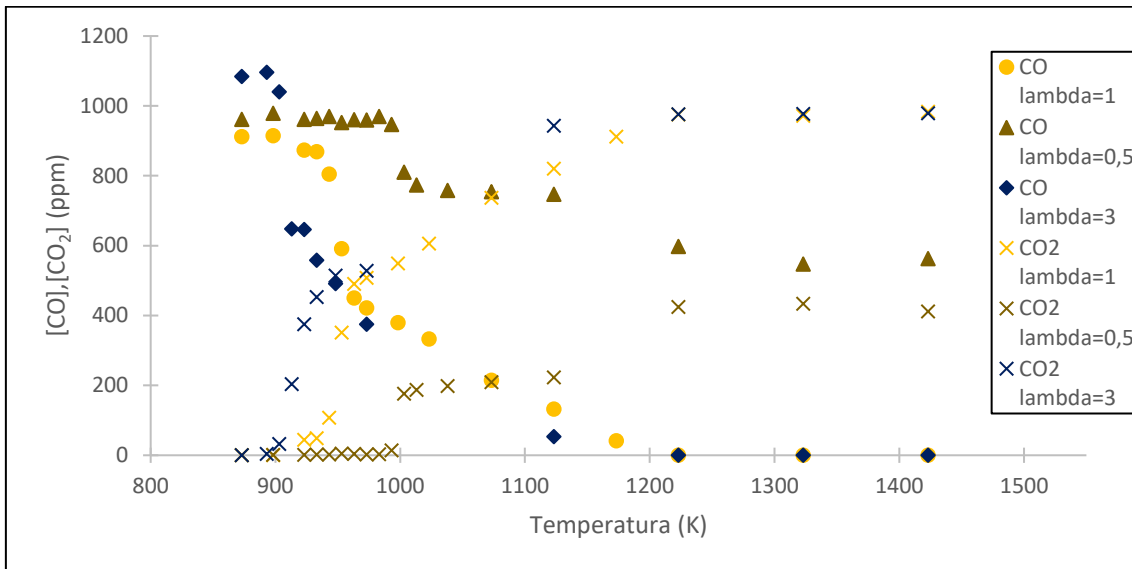
En la Gráfica 10 se representa la evolución de la concentración de  $NH_3$  con la temperatura para las distintos lambdas estudiadas:



Gráfica 10. Concentración de salida del  $NH_3$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=5$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando lambda. Experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2

En esta gráfica se ve cómo al haber una mayor presencia de hidrógeno en los gases de entrada, la variación de lambda no afecta tanto a la temperatura a la que se produce la conversión del  $NH_3$  en comparación con los experimentos en los que se introducía una menor concentración de  $H_2$ .

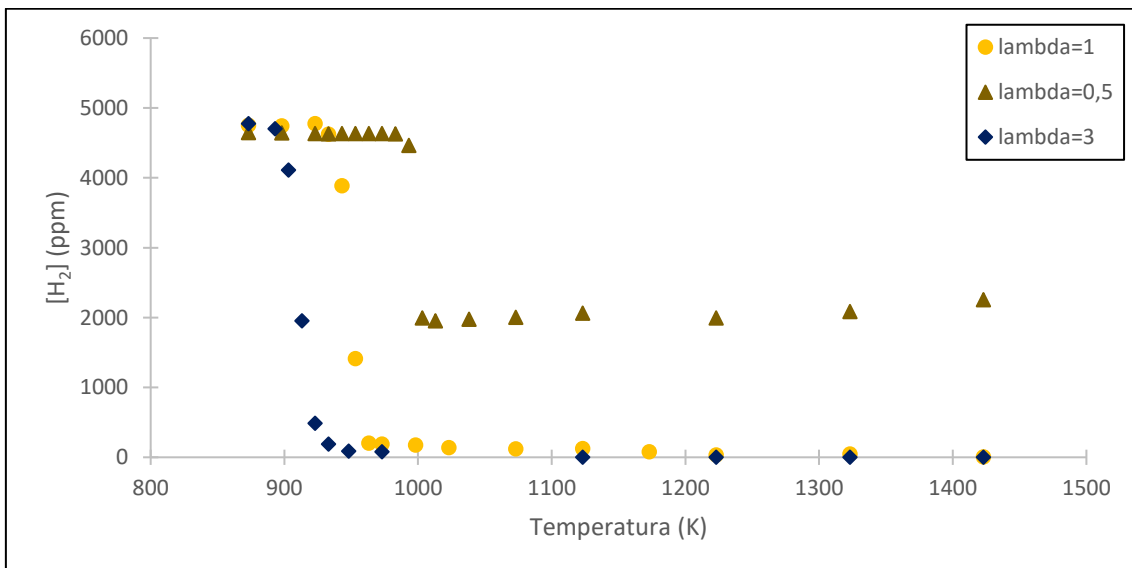
Algo similar sucede con el CO, tal y como se observa en la Gráfica 11, en la que se representa la evolución de las concentraciones de CO y  $CO_2$  con la temperatura:



Gráfica 11. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=5$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando  $\lambda$ . Experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2

Sin embargo, en la Gráfica 11 se ve que para  $\lambda=0,5$  no se produce la conversión total del CO y llegada a una temperatura incluso comienza a dejar de oxidarse para dar CO<sub>2</sub>, por lo que su concentración aumenta ligeramente de nuevo.

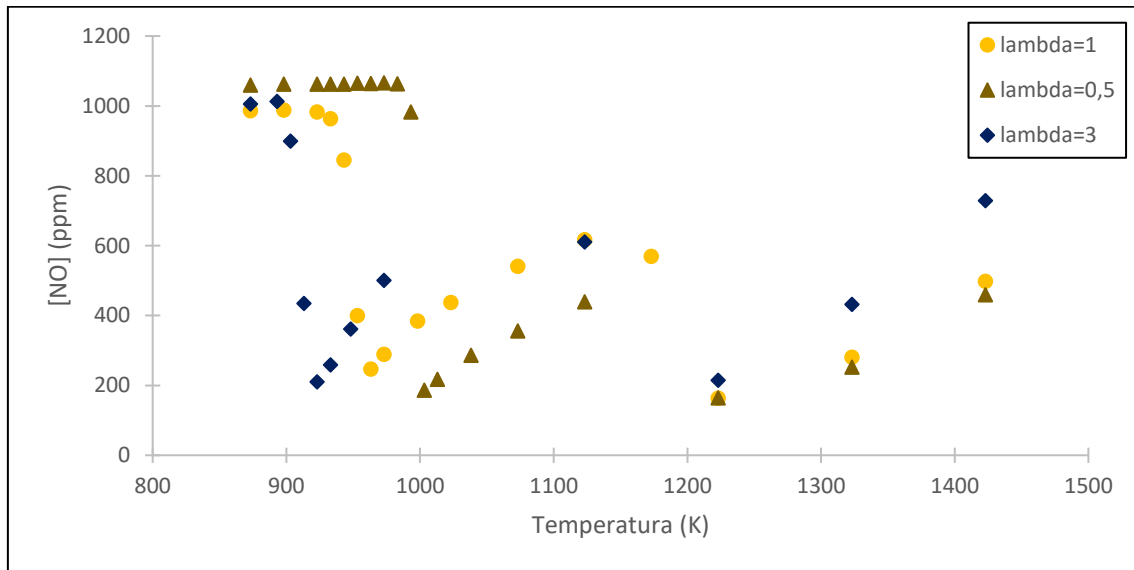
En cuanto al H<sub>2</sub>, en la Gráfica 12 se representa la evolución de su concentración:



Gráfica 12. Concentración de salida del H<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=5$ ;  $[CO]/[NH_3]=1$ , variando  $\lambda$ . Experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2

De nuevo la evolución para  $\lambda=1$  y  $\lambda=3$  es muy similar, y para  $\lambda=0,5$  no llega a consumirse todo el hidrógeno, reaccionando solo una parte a unos 1000 K, y luego aumentando ligeramente su concentración hasta la temperatura máxima alcanzada en el experimento.

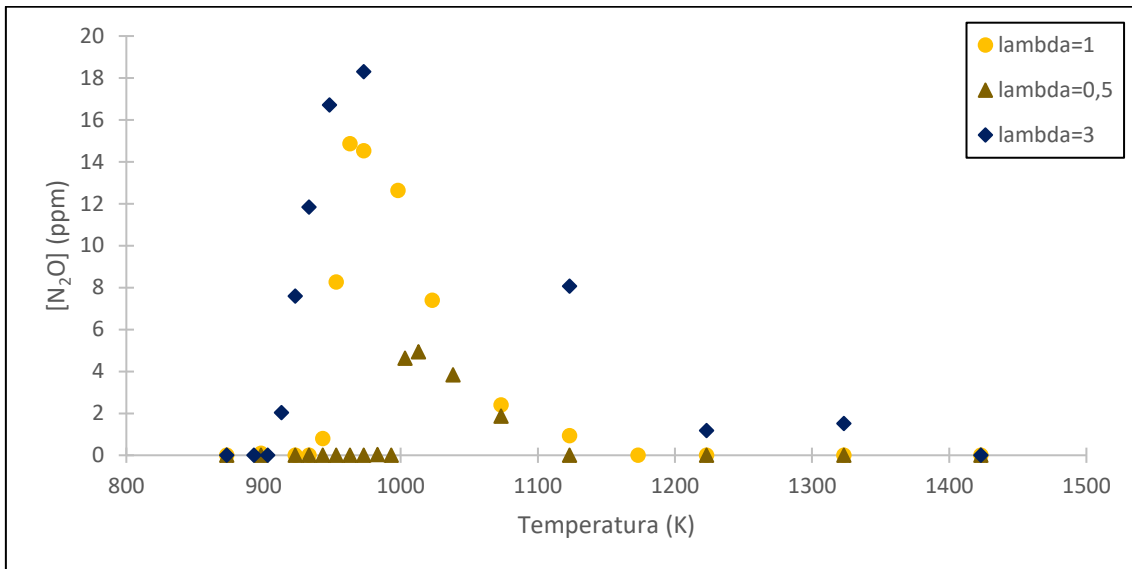
El NO sigue una tendencia muy similar a la vista en la Gráfica 5, reduciéndose en un primer momento que coincide con la reacción del  $\text{NH}_3$  para luego dejar de reducirse llegando a un máximo relativo, volver a disminuir y finalmente aumentar su concentración de nuevo (Gráfica 13):



Gráfica 13. Concentración de salida del NO en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]=5$ ;  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]=1$ , variando  $\lambda$ . Experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2

En este caso, esta evolución se produce para las tres condiciones estudiadas, si bien es verdad que para mayor  $\lambda$  la reacción inicial se produce antes. Además, en condiciones oxidantes la concentración del NO a altas temperaturas (a partir de 1200 K) es menor que para condiciones estequiométricas y reductoras, lo que podría explicarse por la oxidación del amoníaco hacia NO que está favorecida a medida que aumenta la temperatura y la concentración de oxígeno.

En lo que a las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  se refiere, se representan en la Gráfica 15:



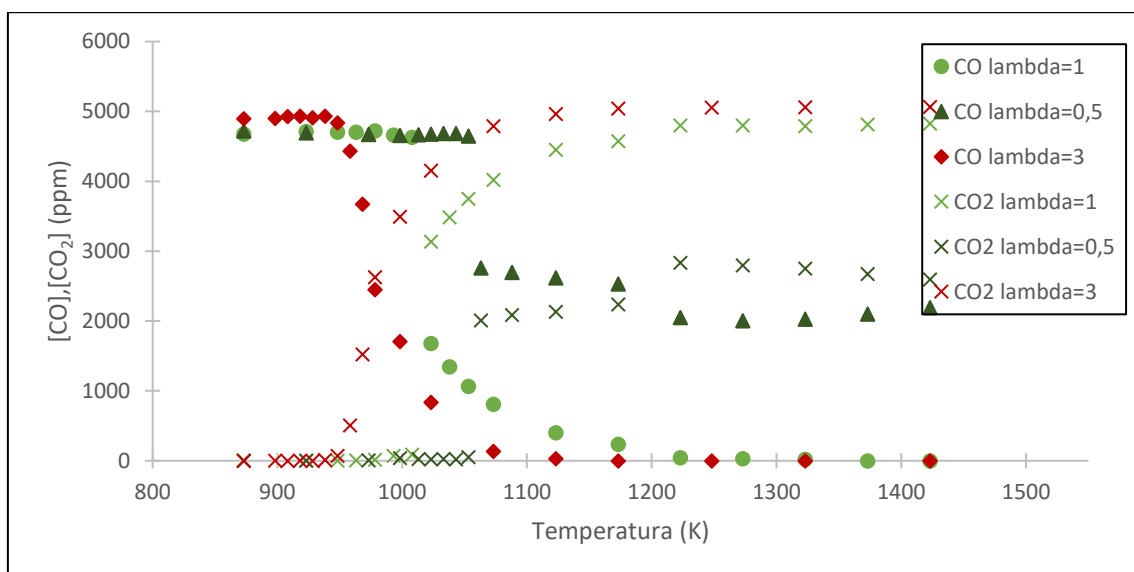
Gráfica 14. Concentración de salida del N<sub>2</sub>O en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=5; [CO]/[NH<sub>3</sub>]=1, variando lambda. Experimentos 3, 7 y 11 de la Tabla 2

Al igual que en la Gráfica 6, se aprecia cómo el aumento de lambda conlleva un aumento de las emisiones de N<sub>2</sub>O, produciéndose las emisiones máximas a una temperatura de unos 970 K tanto para condiciones oxidantes como para estequiométricas

#### 6.1.4 $[H_2]/[NH_3]=1$ ; $[CO]/[NH_3]=5$

En este último apartado analizaremos la influencia de lambda en los experimentos 4, 8 y 12, en los que se introdujo una gran concentración de CO (5000 ppm), y la misma concentración de  $H_2$  que de  $NH_3$  (1000 ppm). Para el  $NH_3$  la influencia de lambda es la ya vista en los anteriores apartados: el aumento de lambda solo disminuye la temperatura de comienzo de reacción del  $NH_3$ .

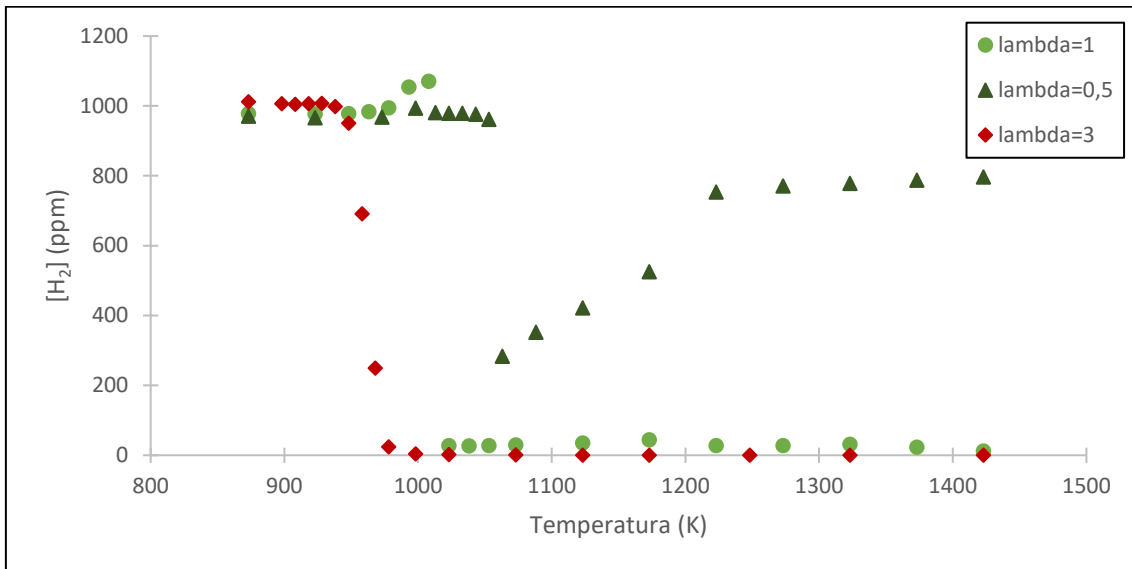
Debido a que el CO reacciona para formar  $CO_2$  y estamos introduciendo una gran concentración de CO es interesante analizar la evolución de las concentraciones de CO y  $CO_2$ , que aparecen representadas en la Gráfica 15:



Gráfica 15. Concentración de salida del CO y  $CO_2$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=1$ ;  $[CO]/[NH_3]=5$ , variando lambda. Experimentos 4, 8 y 12 de la Tabla 2

El  $CO_2$  producido es muy similar en los casos de lambda=1 y lambda=3, y también es muy parecida la temperatura a la que se empieza a formar, que coincide con la temperatura a la que empieza a reaccionar el CO

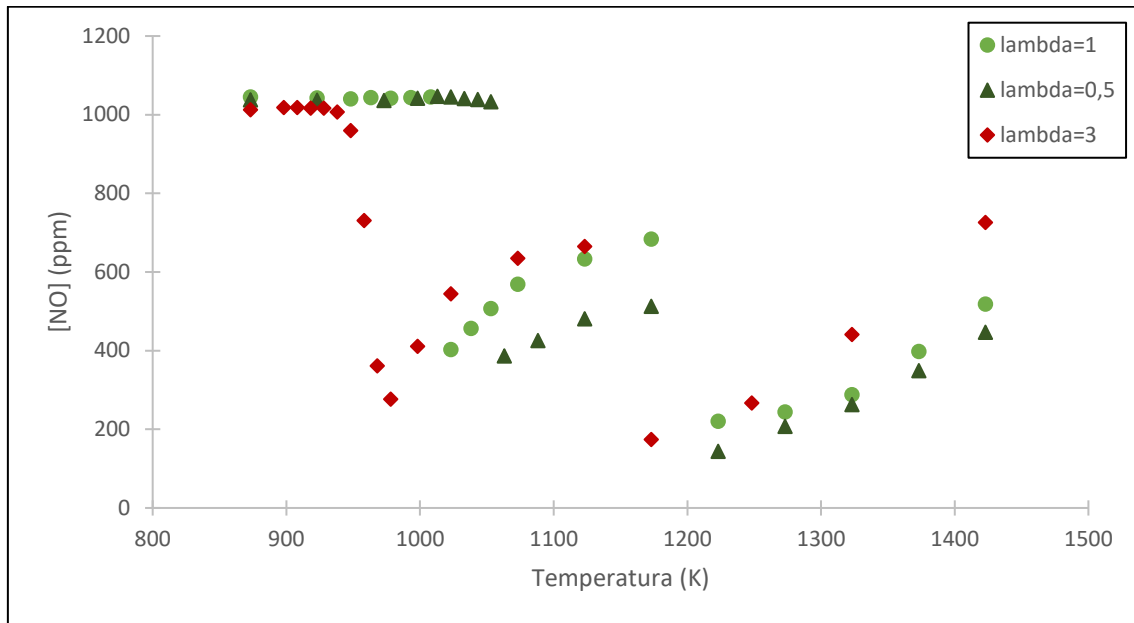
Para el hidrógeno ocurre lo representado en la Gráfica 16:



Gráfica 16. Concentración de salida del H<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=1; [CO]/[NH<sub>3</sub>]=5, variando lambda. Experimentos 4, 8 y 12 de la Tabla 2

Analizando lo representado en la Gráfica 16, destaca que para lambda=0,5 el hidrógeno reacciona parcialmente a unos 1050 K para luego dejar de reaccionar y aumentar su concentración. El motivo de este comportamiento, además del poco oxígeno disponible en ese experimento, puede ser que el CO inhiba de alguna manera la combustión del H<sub>2</sub>.

La influencia de variar lambda en la concentración de NO para las condiciones descritas (5000 ppm de CO y 1000 ppm de H<sub>2</sub>) es la misma que para las condiciones anteriores (1000 ppm de CO y 5000 ppm de H<sub>2</sub>), tal y como se observa en la Gráfica 17:



Gráfica 17. Concentración de salida del NO en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para  $[H_2]/[NH_3]=1$ ;  $[CO]/[NH_3]=5$ , variando  $\lambda$ . Experimentos 4, 8 y 12 de la Tabla 2

Las emisiones de  $N_2O$  las podemos considerar despreciables en estos tres experimentos.

Como resumen del análisis de la variación de la estequiometría en el caudal de entrada podemos decir:

- Al aumentar  $\lambda$ , disminuye en todos los casos la temperatura a la que comienza la reacción, no solo del  $NH_3$ , sino también del  $CO$ ,  $H_2$  y  $NO$ .
- En cuanto al  $CO$ , al disminuir  $\lambda$ , para elevadas temperaturas deja de oxidarse para dar  $CO_2$ .
- Para el  $H_2$ , la presencia de poco oxígeno ( $\lambda=0,5$ ), provoca la combustión incompleta del  $H_2$ . Además, para esta  $\lambda$  más baja y poca concentración de  $H_2$  a la entrada se produce la formación neta de  $H_2$ .
- Para el  $NO$ , introducir mayor cantidad de oxígeno supone una menor reducción, las concentraciones de  $NO$  son menores para condiciones estequiométricas que para condiciones oxidantes, y aún menores para condiciones reductoras. Por otro lado, cuanto más  $O_2$  se introduce, se favorece el comportamiento observado del  $NO$  de hacer dos mínimos en su evolución. No se ha podido determinar a qué se debe este segundo mínimo, y tampoco aparece en la bibliografía consultada nada similar, por lo que sería interesante continuar la investigación en este aspecto.

- Respecto al  $\text{N}_2\text{O}$ , este solo se forma en concentraciones apreciables en condiciones oxidantes y estequiométricas (mayor formación en condiciones oxidantes)

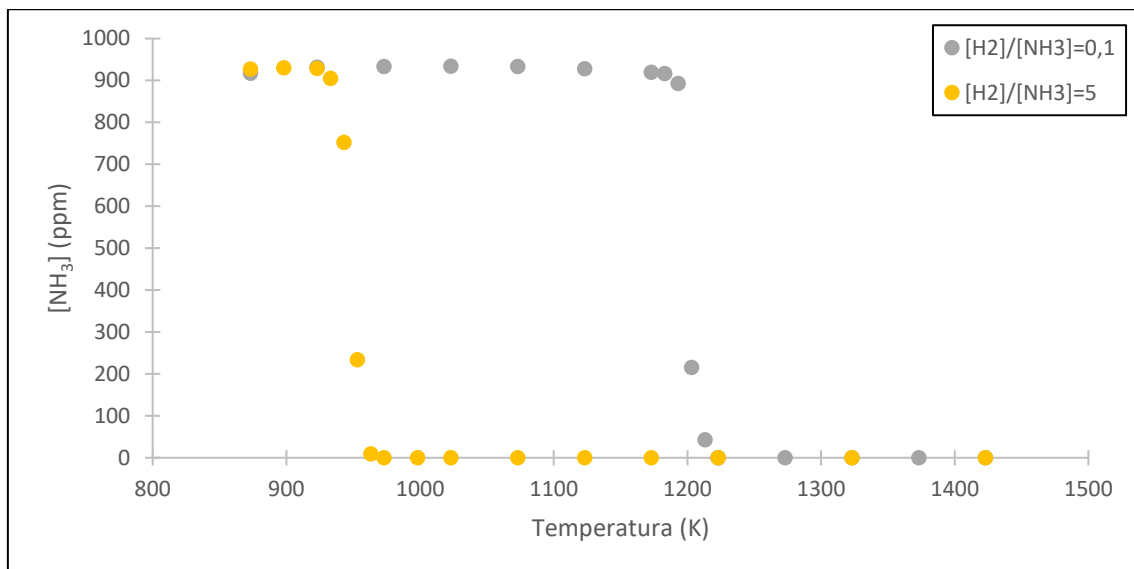
## 6.2 Análisis de la influencia de la variación de la ratio $H_2/NH_3$

En este apartado se van a analizar los experimentos fijando la relación  $[CO]/[NH_3]=1$  (1000 ppm de CO) y variando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$

### 6.2.1 Lambda=1 (condiciones estequiométricas)

En primer lugar, se analizarán los resultados obtenidos en los experimentos 2 y 3 de la Tabla 2, para los que el valor de la variable lambda es 1, es decir se está introduciendo la concentración de oxígeno estequiométrica. Como se ha mencionado, en ambos experimentos se introdujeron 1000 ppm de CO, y se varió la cantidad de  $H_2$  introducido: 100 ppm para el experimento 2 y 5000 ppm para el experimento 3.

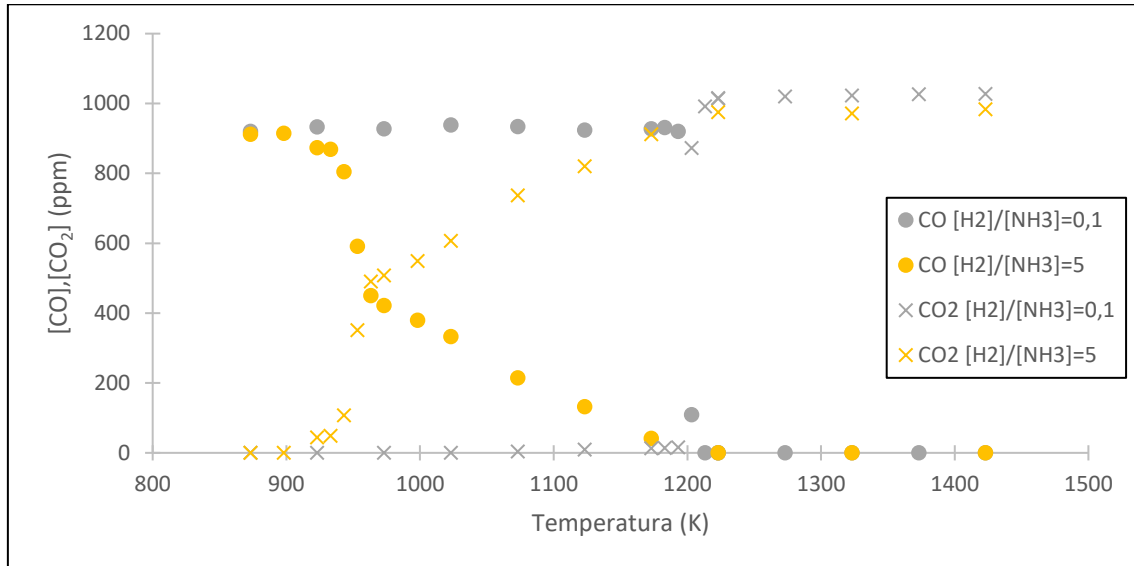
En la Gráfica 18 se comparan las concentraciones del  $NH_3$  en ppm frente a la temperatura obtenidas para las dos ratios  $[H_2]/[NH_3]$  ensayadas:



Gráfica 18. Concentración de salida del  $NH_3$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ . Experimentos 2 y 3 de la Tabla 2

En la Gráfica 18 se ve clara la influencia de introducir mayor cantidad de hidrógeno: la temperatura a la que se produce la conversión del  $NH_3$  introduciendo 5000 ppm de  $H_2$  se ve reducida casi 300 K frente al experimento en el que se introdujeron solo 100 ppm de  $H_2$ . Esta gran diferencia es muy interesante en cuanto a que uno de los problemas de la combustión del amoníaco puro es su elevada temperatura de ignición.

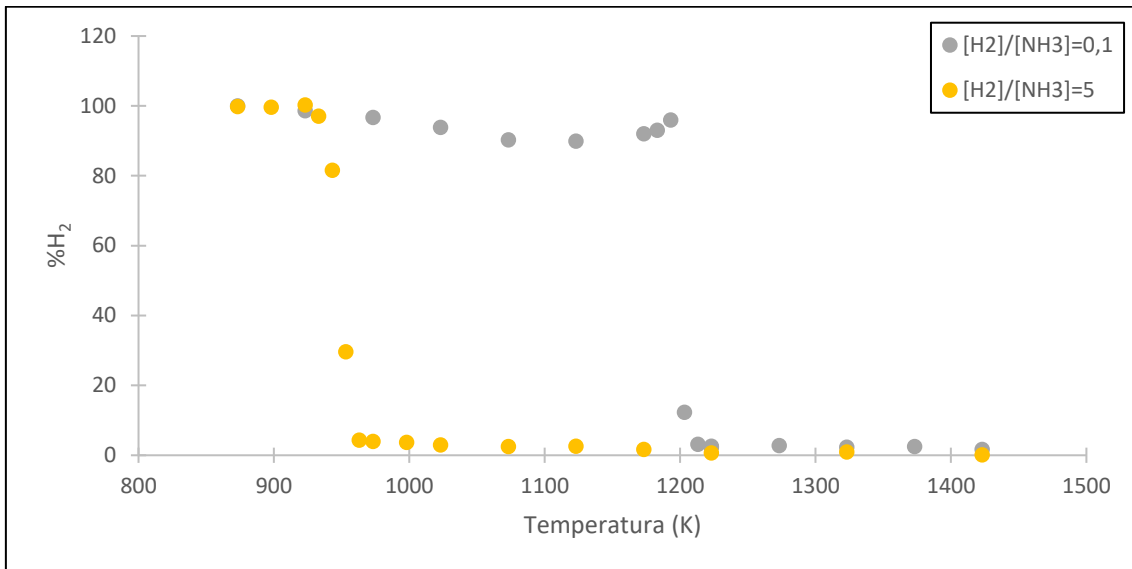
Por otro lado, es conveniente también analizar las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> para las dos cantidades de H<sub>2</sub> estudiadas. Los resultados correspondientes se muestran en la Gráfica 19:



Gráfica 19. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 2 y 3 de la Tabla 2

Introducir una mayor cantidad de hidrógeno disminuye la temperatura a la que comienza a reaccionar el CO para formar CO<sub>2</sub>, tal y como se observa en la Gráfica 19. Sin embargo, cuando se introdujeron 5000 ppm de H<sub>2</sub>, la conversión del CO se produjo durante un rango de temperaturas mucho mayor que cuando se introdujeron 100 ppm: de 900 a 1200 K para lograr la conversión completa para la concentración de 5000 ppm frente a una conversión total en apenas 20 K para la concentración de 100 ppm. En ambos casos, la temperatura a la que se produce la conversión completa del CO es a 1200 K aproximadamente.

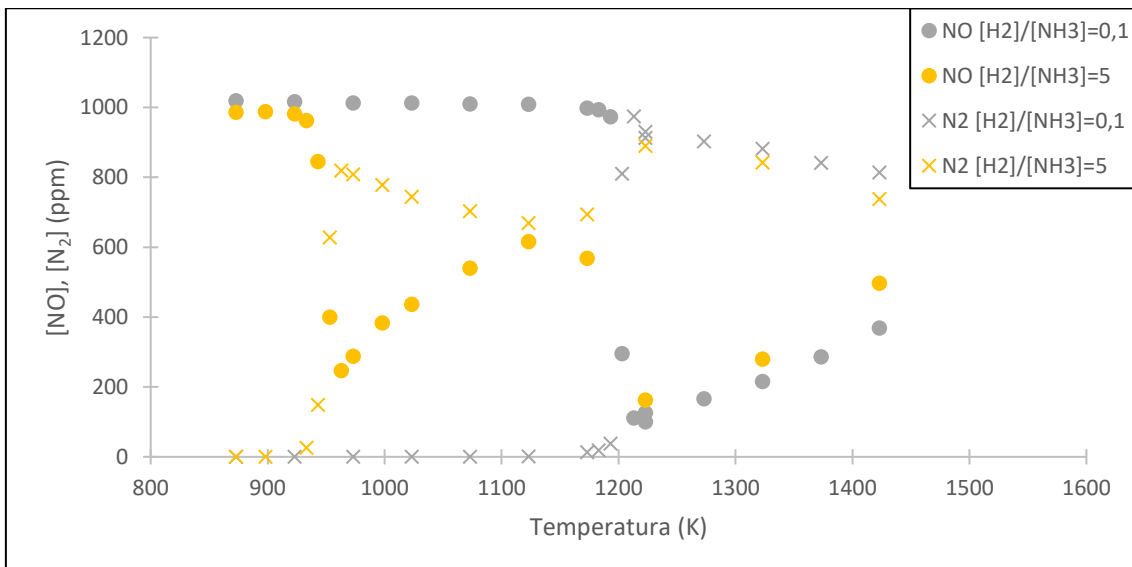
A continuación, en la Gráfica 20 se representa la concentración en % del hidrógeno frente a la temperatura en Kelvin para los valores de la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>] utilizados. Para hacer dicho porcentaje se toma como 100% el valor de concentración máximo alcanzado durante el experimento, y se saca el porcentaje que representa cada concentración a cada temperatura estudiada. Al representarlo en % se facilita su comparación ya que en cada experimento estamos introduciendo una cantidad muy dispar de hidrógeno (100 ppm y 5000 ppm)



Gráfica 20. Concentración de salida del H<sub>2</sub> en % frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 2 y 3 de la Tabla 2

En el experimento en el que se introdujo mayor cantidad de hidrógeno la temperatura a la que se produjo su conversión fue bastante menor que para aquel en el que se introdujeron solo 100 ppm de H<sub>2</sub>, tal y como se observa en la Gráfica 20.

La evolución de las concentraciones de NO y N<sub>2</sub> queda reflejada en la Gráfica 21:

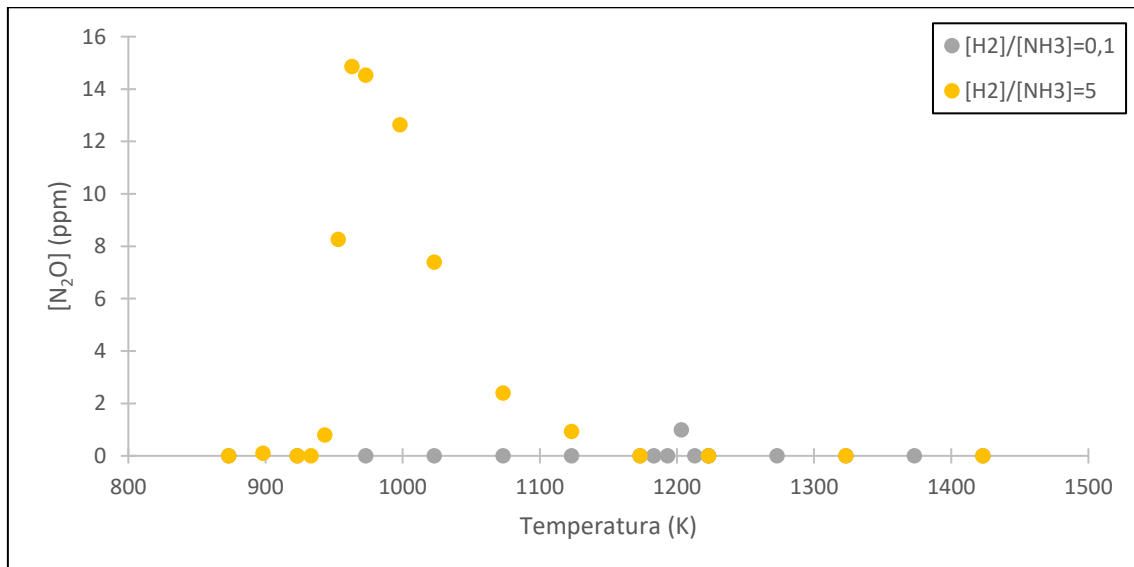


Gráfica 21. Concentración de salida del NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 2 y 3 de la Tabla 2

Fijándonos en la Gráfica 21, la temperatura a la que se produce la reducción del NO es menor cuando se introdujeron 5000 ppm de H<sub>2</sub> que cuando se introdujeron 100 ppm. Esto se explica también por una reacción más temprana del NH<sub>3</sub> en el caso de 5000 ppm de H<sub>2</sub>, ya que el NH<sub>3</sub> actúa como reductor del NO.

Por otro lado, la reducción del NO es menor para mayores cantidades de H<sub>2</sub>, lo que concuerda con lo concluido en el estudio de Rocha et. al. [4]. Esto se debe a que la combustión del H<sub>2</sub> genera radicales que promueven la formación de NO<sub>x</sub>, no solo del NO sino también de otros óxidos de nitrógeno como se va a ver a continuación. También la mayor concentración de H<sub>2</sub> favorece ese doble mínimo en la concentración de NO que hemos visto en apartados anteriores y del que no se sabe a ciencia cierta el motivo.

Respecto a las emisiones de N<sub>2</sub>O, para condiciones estequiométricas son bastante pequeñas, y despreciables para la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=0,1, como se aprecia en la Gráfica 22:



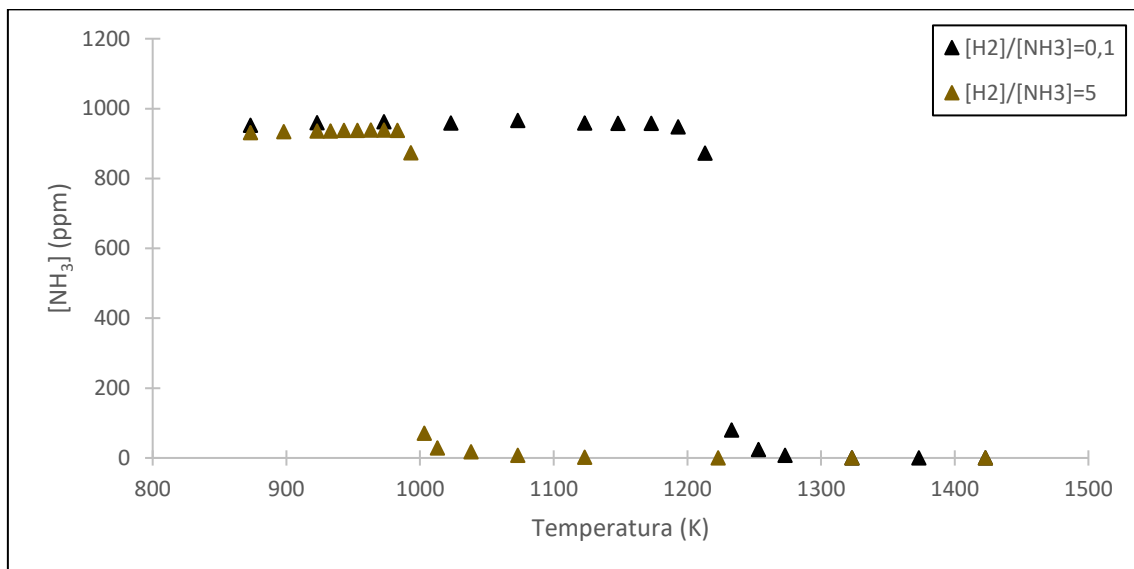
Gráfica 22. Concentración de salida del N<sub>2</sub>O en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 2 y 3 de la Tabla 2

Podemos determinar, por tanto, que la mayor presencia de hidrógeno favorece la formación de este gas contaminante.

## 6.2.2 Lambda=0,5 (condiciones reductoras)

En este apartado se analizan los resultados de los experimentos 6 y 7, en los que la ratio  $[CO]/[NH_3]$  es 1, es decir, en ambos se introdujeron 1000 ppm de CO, y en ambos la cantidad de oxígeno introducida fue la mitad de la estequiométrica, creando así condiciones reductoras para la combustión. Manteniendo fijas estas dos variables, se modificó la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ , siendo esta ratio igual a 0,1 para el experimento 6 (100 ppm de  $H_2$ ) e igual a 5 para el experimento 7 (5000 ppm de  $H_2$ ).

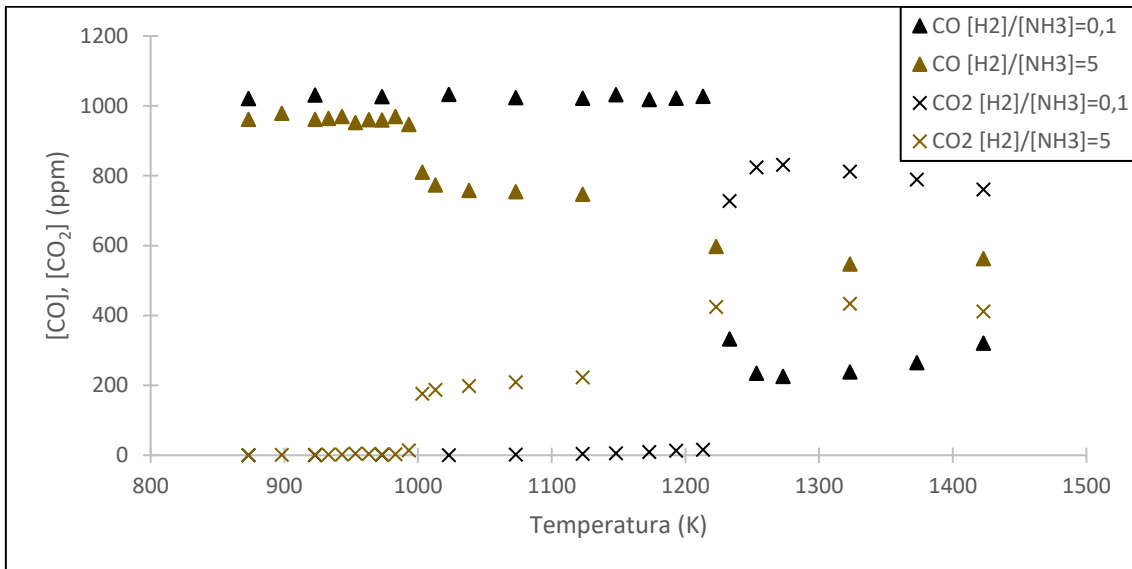
Empezando por el  $NH_3$ , este se representa en la Gráfica 23 y se repite de nuevo la influencia del  $H_2$  observada para condiciones estequiométricas: al introducir mayor concentración de hidrógeno disminuye la temperatura de ignición del amoníaco.



Gráfica 23. Concentración de salida del  $NH_3$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ . Experimentos 6 y 7 de la Tabla 2

Frente a la conversión a unos 1000 K para la ratio  $[H_2]/[NH_3]=5$ , para la ratio de 0,1 la conversión se produce más de 200 K después, como se ve en la Gráfica 23 representada.

Siguiendo con el CO y  $CO_2$ , sus concentraciones para las dos ratios  $[H_2]/[NH_3]$  estudiadas quedan reflejadas en la Gráfica 24:

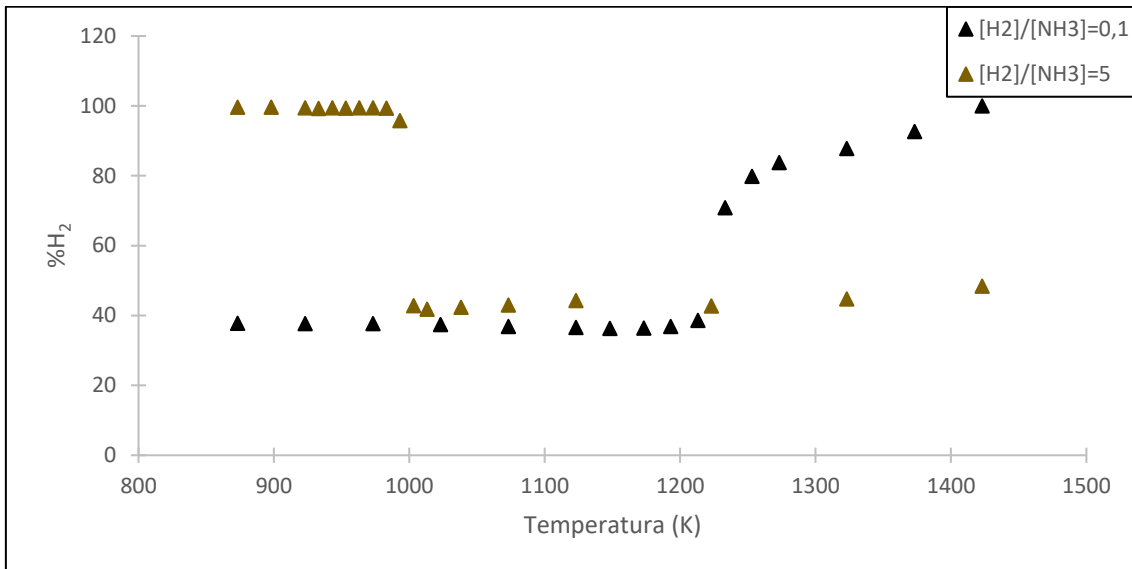


Gráfica 24. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 6 y 7 de la Tabla 2

En el experimento en el que se introdujeron 5000 ppm de H<sub>2</sub>, la conversión del CO para dar CO<sub>2</sub> se produjo a una temperatura inferior que en el experimento de 100 ppm de H<sub>2</sub>. Cabe destacar que la conversión del CO para el experimento de 5000 ppm se produjo de forma escalonada, en dos fases, como se ve en la Gráfica 24: una primera fase a unos 1000 K, y una segunda a unos 1200 K. A la temperatura máxima el CO comienza a dejar de oxidarse para dar CO<sub>2</sub>, lo que se traduce en un ligero aumento de la concentración de CO para esta temperatura, con el pequeño descenso del CO<sub>2</sub> correspondiente.

Cuando la concentración de H<sub>2</sub> a la entrada fue de 100 ppm, hubo que aumentar más la temperatura para que se produjese la reacción del CO, pero su conversión máxima fue mayor, llegando a niveles más bajos de CO que para la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=5.

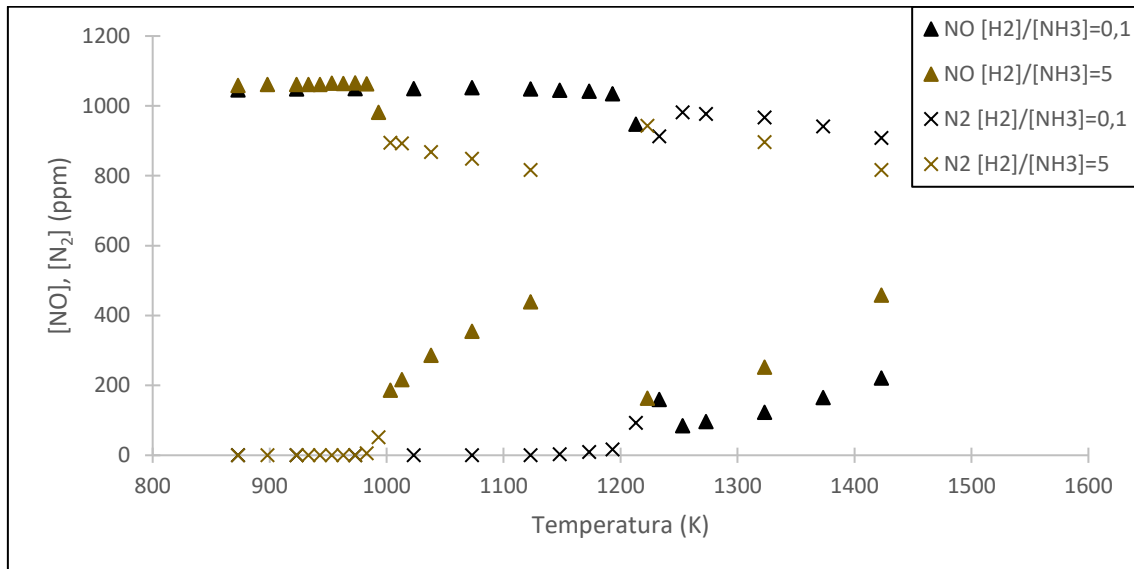
Respecto al H<sub>2</sub>, se va a representar su concentración en % al igual que se hizo para la Gráfica 20, tomando como 100% la concentración máxima alcanzada en el experimento. Su evolución se representa en la Gráfica 25:



Gráfica 25. Concentración de salida del H<sub>2</sub> en % frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 6 y 7 de la Tabla 2

En la Gráfica 25 se puede diferenciar claramente el comportamiento del hidrógeno cuando se introducen 5000 ppm de cuando se introducen 100 ppm. Para la mayor ratio, el H<sub>2</sub> reacciona a unos 1000 K, sin llegar a reaccionar por completo. Mientras tanto, para la ratio menor, el H<sub>2</sub> no llega a reaccionar, es más, su concentración aumenta por encima de la de entrada, lo que indica que se está formando H<sub>2</sub>. Esta formación, como se ha explicado anteriormente (Gráfica 7) se produce a partir del amoníaco, y vemos que coincide esta temperatura de formación del H<sub>2</sub> con la de reacción del NH<sub>3</sub> para la ratio de 0,1.

También se sigue la misma tendencia que para condiciones estequiométricas para el NO y N<sub>2</sub>, cuyas concentraciones se grafican en la Gráfica 26, que tiene una forma muy similar a la Gráfica 21:



Gráfica 26. Concentración de salida del NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 6 y 7 de la Tabla 2

La tendencia que sigue la concentración de NO en la Gráfica 26 es la misma que para condiciones estequiométricas (Gráfica 21). La reducción del NO se produce en mayor medida para la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>] de 0,1, observándose para la mayor ratio de H<sub>2</sub> introducida un aumento de NO entre los 1000 y casi 1200 K. A pesar de esto, para la ratio mayor, la reducción del NO comienza a una temperatura menor que para la ratio de 0,1, es decir, la presencia de H<sub>2</sub> desplaza a temperaturas inferiores la reducción del NO, pero a su vez dificulta su reducción.

Las emisiones de N<sub>2</sub>O para condiciones reductoras son despreciables para las dos ratios estudiadas, aunque para el experimento de 5000 ppm de H<sub>2</sub> se formó una pequeña concentración (para ver los resultados de estos experimentos ver ANEXO II).

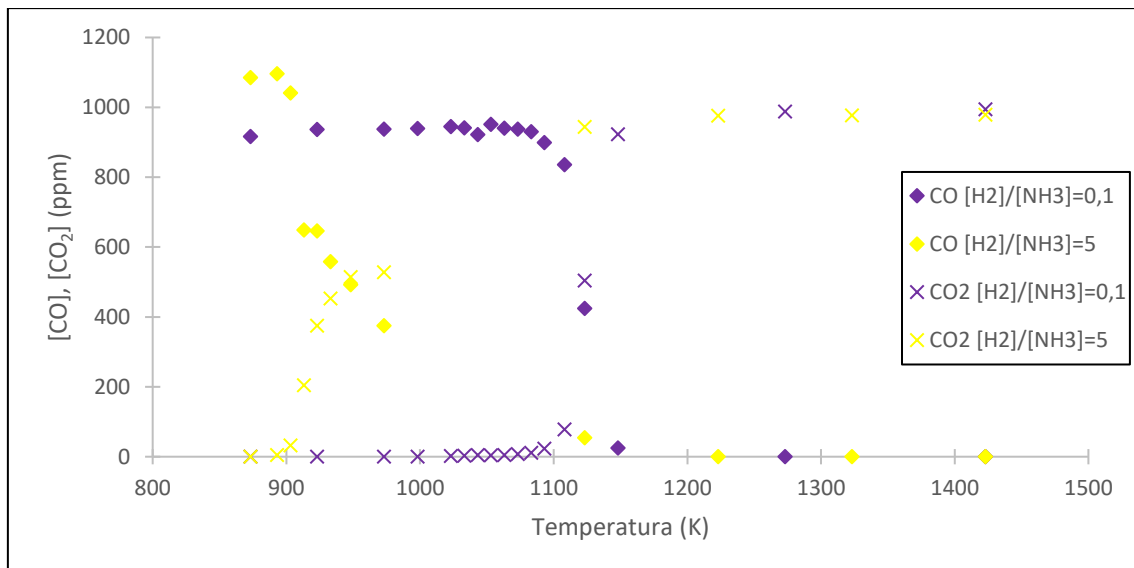
Cuando se introdujeron 100 ppm de H<sub>2</sub>, la producción de N<sub>2</sub>O fue nula para todo el rango de temperaturas estudiado.

### 6.2.3 Lambda=3 (condiciones oxidantes)

Para concluir este apartado se analizan los experimentos 10 y 11 de la Tabla 2, para los que el oxígeno introducido al reactor fue tres veces el estequiométrico ( $\lambda=3$ ). Al igual que en los dos apartados anteriores se estudiará la influencia de variar la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ , permaneciendo constante la ratio  $[CO]/[NH_3]=1$  (1000 ppm de CO). Al experimento 10 le corresponde una ratio  $[H_2]/[NH_3]=0,1$  (100 ppm de  $H_2$ ), mientras que en el experimento 11 se ensayó una ratio  $[H_2]/[NH_3]=5$  (5000 ppm de  $H_2$ )

Como se ha comentado en los dos apartados anteriores, la mayor presencia de  $H_2$  desplaza la conversión del amoníaco hacia temperaturas inferiores.

El mismo efecto tiene sobre el CO, adelantando su oxidación para dar  $CO_2$ , tal y como se observa en la Gráfica 27:

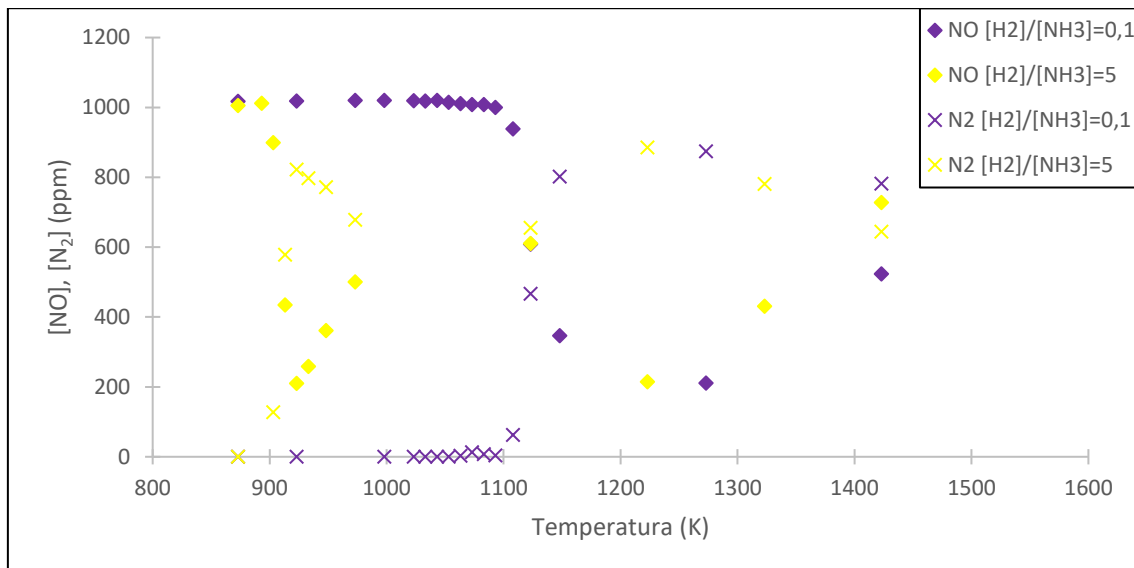


Gráfica 27. Concentración de salida del CO y  $CO_2$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones oxidantes, variando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ . Experimentos 10 y 11 de la Tabla 2

En el caso de la Gráfica 27, para las dos ratios ensayadas se produce la conversión total del CO, lo que no ocurría para condiciones reductoras. Se aprecia que el rango de temperaturas para las que el CO se está convirtiendo es mayor cuando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$  es 5, mientras que cuando esta ratio vale 0,1, la conversión se produce de forma mucho más inmediata.

Para la conversión del  $H_2$ , esta también se desplaza hacia temperaturas inferiores cuando se introduce mayor concentración de  $H_2$ , tal y como se observó en la Gráfica 20 (condiciones estequiométricas)

La comparación de las concentraciones de NO y  $N_2$  para las dos ratios que se están estudiando aparece en la Gráfica 28:



Gráfica 28. Concentración de salida del NO y  $N_2$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones oxidantes, variando la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ . Experimentos 10 y 11 de la Tabla 2

Una vez más, se comprueba que la mayor presencia de hidrógeno favorece la reacción del NO a menores temperaturas, y favorece que se genere esa tendencia ya observada para el NO de una vez se ha reducido hasta un mínimo por primera vez, aumentar su concentración, para disminuir hasta un segundo mínimo y por último ascender hasta el final del experimento.

En cuanto al  $N_2O$ , vuelve a formarse solo para la ratio de 5, siendo la formación de este gas nula para la ratio de 0,1.

Como resumen del análisis de la influencia de la ratio  $[H_2]/[NH_3]$ :

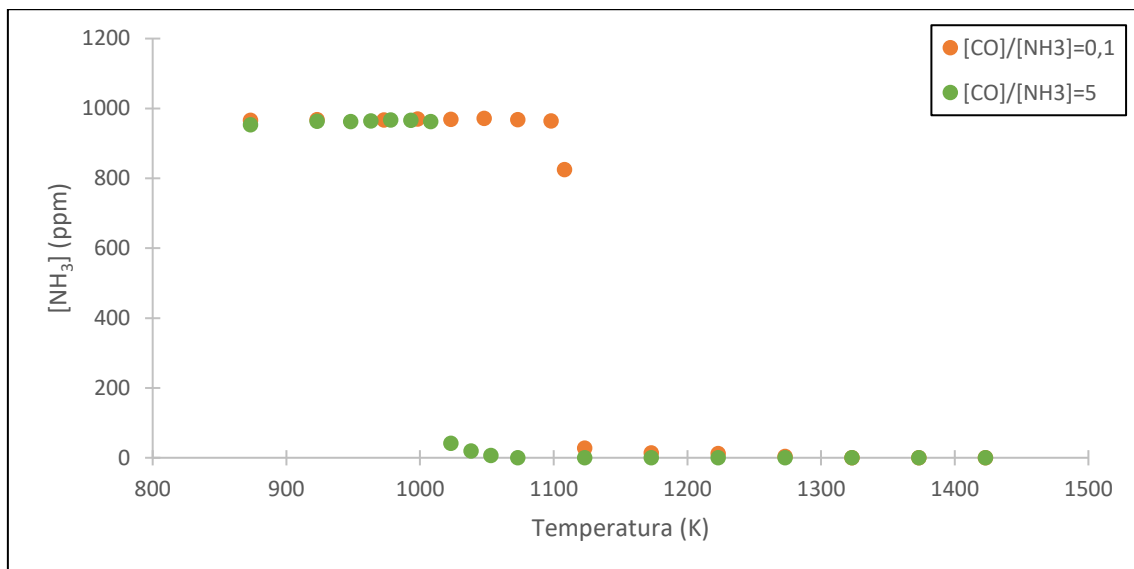
- El hidrógeno disminuye la temperatura de ignición del amoníaco, lo que es muy interesante, ya que uno de los problemas de su uso es su alta temperatura de ignición. Lo mismo sucede para el CO,  $H_2$  y NO: reduce la temperatura a la que se produce su conversión
- Al aumentar esta ratio, aumenta el rango de temperaturas para el que se produce la conversión del CO y disminuye la temperatura inicial a la que se produce la oxidación del CO para dar  $CO_2$ .
- Aumentar la ratio  $[H_2]/[NH_3]$  implica para el NO el comportamiento descrito en los apartados analizados: tras un primer mínimo, sube su concentración y luego vuelve a bajar a un segundo mínimo. No se ha encontrado en bibliografía nada similar a este segundo mínimo por lo que se desconoce a qué puede deberse. Además, la reducción del NO es menor para mayores cantidades de hidrógeno. La causa de este hecho la encontramos en la formación de radicales a partir del  $H_2$  que promueven la formación de  $NO_x$  [4], formándose más NO del que se reduce, por lo que aumenta su concentración.
- Al igual que promueve la formación del NO, en altas concentraciones el hidrógeno favorece la formación de  $N_2O$ .

### 6.3 Análisis de la influencia de la variación de la ratio CO/NH<sub>3</sub>

En este apartado se van a analizar los experimentos fijando la relación [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>]=1 (1000 ppm de H<sub>2</sub>) y variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]

#### 6.3.1 Lambda=1 (condiciones estequiométricas)

Comenzamos con los experimentos 1 y 4, realizados en condiciones estequiométricas. En la Gráfica 29 se muestra la concentración en ppm de NH<sub>3</sub> a la salida del sistema de reacción frente a la temperatura para los experimentos 1 y 4, cuyas concentraciones nominales de entrada están en la Tabla 2, en los que la relación [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>] es la misma (1), pero cambia la relación [CO]/[NH<sub>3</sub>]. En el experimento 1, la ratio ensayada es [CO]/[NH<sub>3</sub>]=0,1 mientras que en el experimento 4 el valor de esta ratio es 5.

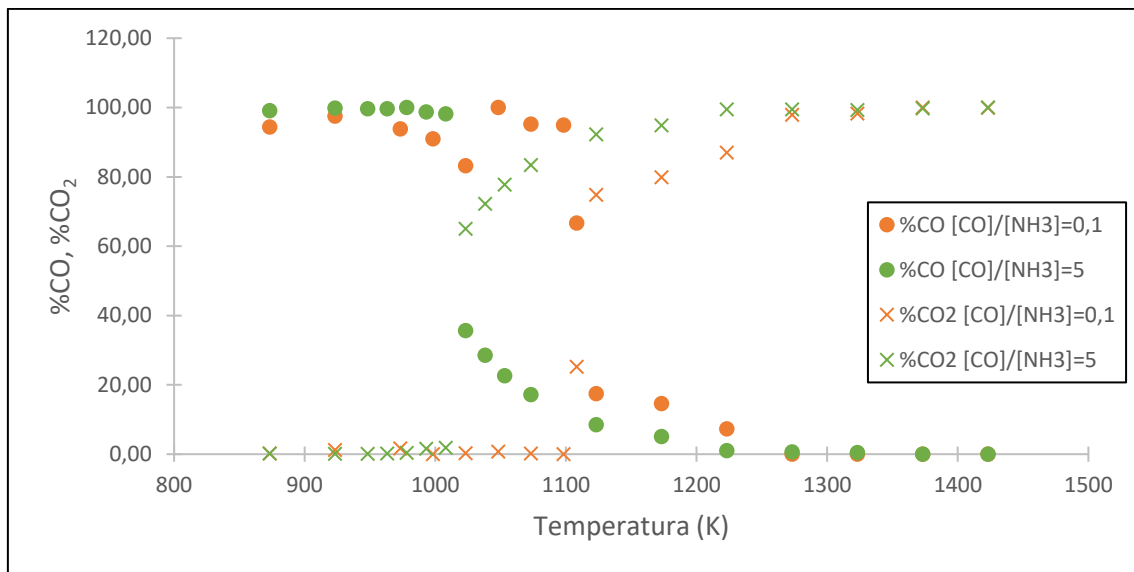


Gráfica 29. Concentración de salida del NH<sub>3</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 1 y 4 de la Tabla 2.

En la Gráfica 29 podemos observar cómo ha afectado claramente la cantidad de CO que se introduce a la temperatura a la que se produce la conversión del NH<sub>3</sub>: mientras que para concentraciones de CO de 100 ppm la temperatura a la que comienza y termina la reacción está en torno a los 1100 K, con concentraciones de 5000 ppm de CO la reacción del amoníaco se produce a 1000 K.

Esta disminución en la temperatura de reacción se puede ver también en el resto de los gases que se van a representar a continuación.

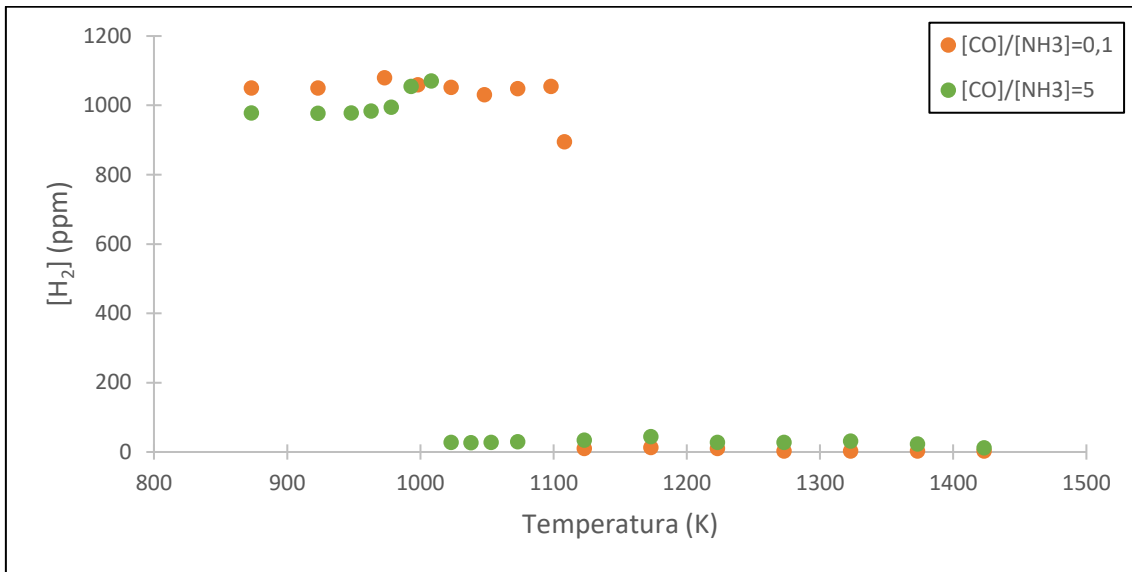
Continuando con los experimentos 1 y 4 de la Tabla 2, en la Gráfica 30 se ha representado el porcentaje de CO y CO<sub>2</sub> de los gases de salida frente a la temperatura, tomando como el 100% el valor máximo alcanzado en el experimento de CO y CO<sub>2</sub> respectivamente. El hecho de utilizar porcentajes para representar el CO y CO<sub>2</sub> se debe a que estamos introduciendo cantidades muy distintas de CO en ambos experimentos, por lo que la comparación sería más difícil si simplemente representásemos la concentración en ppm frente a la temperatura.



Gráfica 30: Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en % frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 1 y 4 de la Tabla 2.

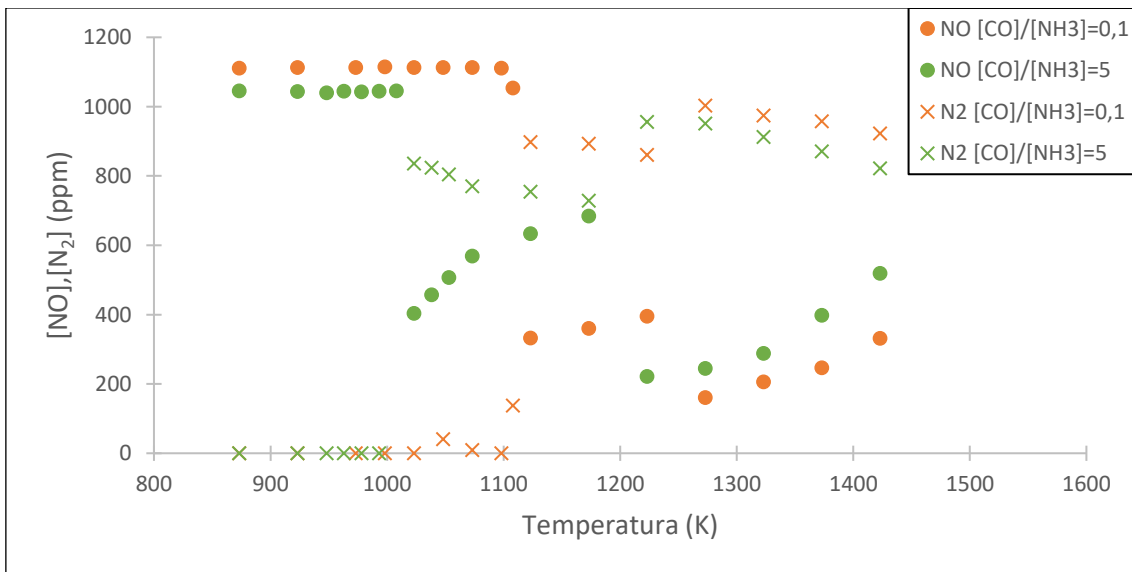
En esta representación se ve cómo, análogamente a lo observado en la Gráfica 29, la mayor presencia de CO hace que este comience a reaccionar antes. Comparándola también con la anterior, se aprecia que la temperatura de comienzo de reacción es la misma para el NH<sub>3</sub> que para el CO.

A continuación, en la Gráfica 31 se representa la evolución del hidrógeno en los dos casos estudiados, apreciándose que la mayor presencia de CO provoca que el H<sub>2</sub> reaccione casi 100 K antes:



Gráfica 31: Concentración de salida del H<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 1 y 4 de la Tabla 2.

En cuanto al NO, comienza a reaccionar aproximadamente a la misma temperatura que el NH<sub>3</sub>, CO y H<sub>2</sub>, teniendo el aumento del CO la misma influencia que en estos. El NO se representa junto con el N<sub>2</sub> en la Gráfica 32 (el N<sub>2</sub>O formado es despreciable):

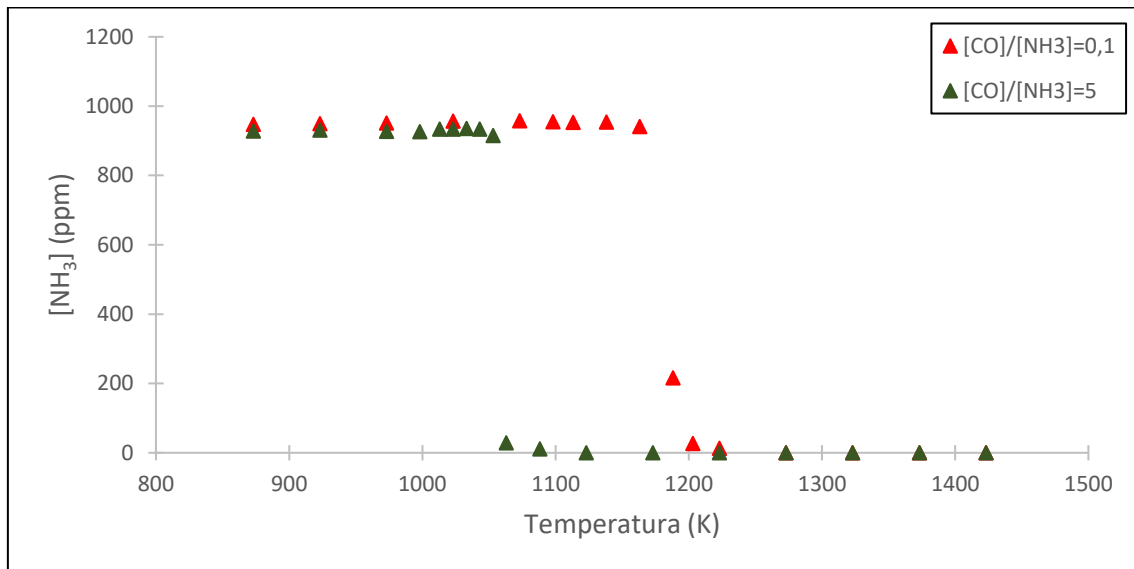


Gráfica 32: Concentración de salida del NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones estequiométricas, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 1 y 4 de la Tabla 2.

La Gráfica 32 muestra que la reducción del NO es menor para mayores cantidades de CO, tal y como concluyen Alzueta et. al [9]. Además, el CO promueve el doble mínimo ya citado en la evolución de la concentración del NO.

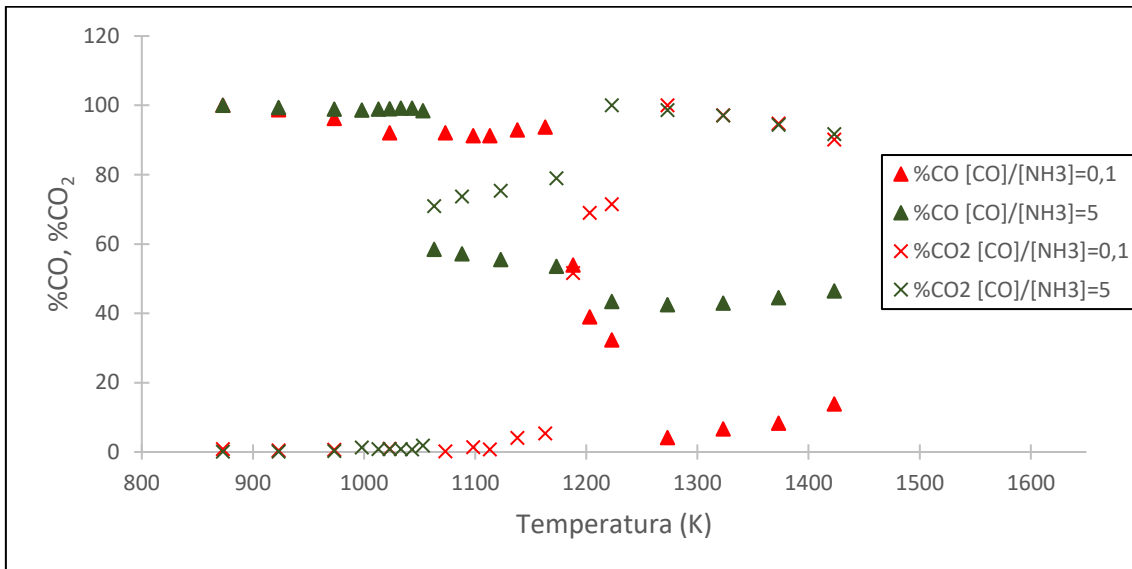
### 6.3.2 Lambda=0,5 (condiciones reductoras)

Continuamos con los experimentos 5 (100 ppm CO) y 8 (5000 ppm CO) para los que el valor de lambda es 0,5. En la evolución de la concentración del NH<sub>3</sub> la mayor presencia de CO tiene la misma influencia que en condiciones estequiométricas, adelantando la temperatura de inicio de la reacción unos 100 K, como se puede apreciar en la Gráfica 33:



Gráfica 33. Concentración de salida del NH<sub>3</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 5 y 8 de la Tabla 2.

En la Gráfica 34 se representa la evolución de la concentración en % del CO y CO<sub>2</sub> frente a la temperatura. Se ha escogido representarlos en % por el mismo motivo que para el CO y CO<sub>2</sub> representados en la Gráfica 30. Para hacer este porcentaje se ha hecho la relación entre la concentración a cada temperatura y la concentración máxima alcanzada de CO y CO<sub>2</sub> respectivamente en todo el experimento

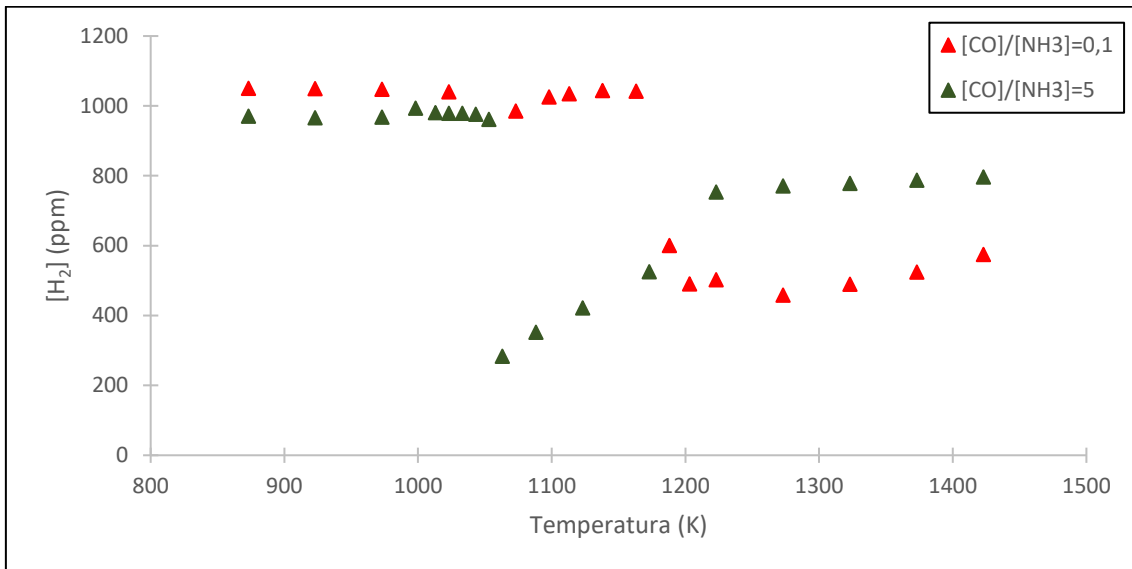


Gráfica 34. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en % frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 5 y 8 de la Tabla 2.

En el experimento en el que se introdujeron 5000 ppm de CO la reacción se produce a una temperatura inferior que en el que se introdujeron solo 100 ppm. Sin embargo, para el de 5000 ppm el CO solo reacciona parcialmente, observándose que la conversión se produce como de forma escalonada, el primer escalón a unos 1050 K y el segundo a unos 1200 K. En esta segunda fase en la que disminuye la concentración de CO, la conversión es menor que en la primera fase de reacción. Aun así, el CO no llega a consumirse del todo, de hecho, incluso empieza a dejar de oxidarse a partir de los 1300 K.

En cuanto al experimento en el que la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>] es 0,1, el CO se consume prácticamente por completo, y luego, a partir de los 1300 K comienza a detenerse la oxidación del CO para dar CO<sub>2</sub>, aumentando ligeramente su concentración a la salida del reactor, lo que coincide con una disminución del CO<sub>2</sub>.

El hidrógeno se ve influenciado de la siguiente manera por la mayor o menor concentración de CO que se introduce, quedando la evolución de su concentración representada en la Gráfica 35:

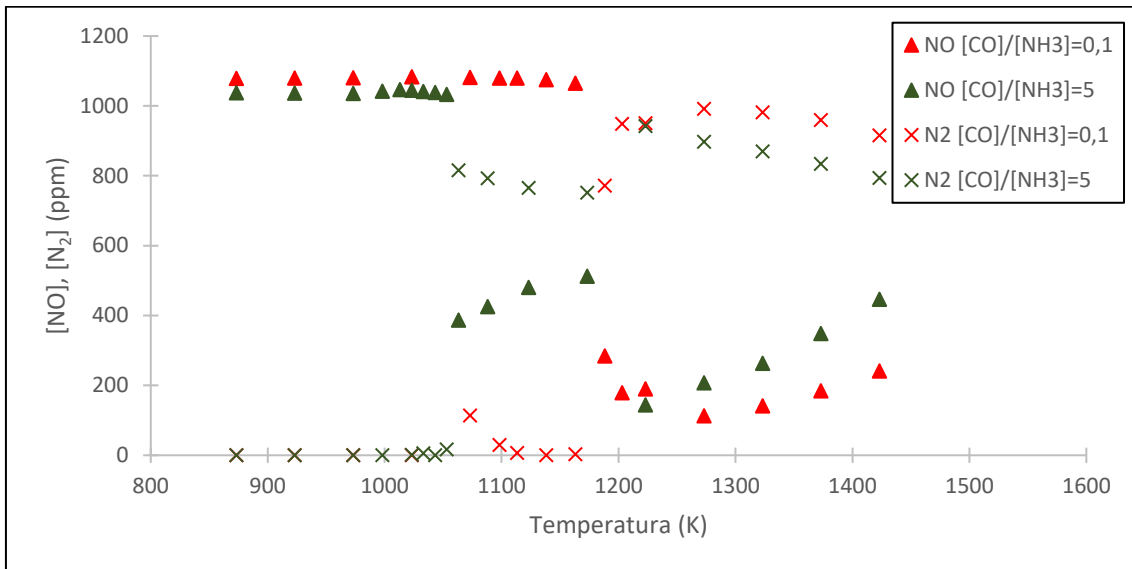


Gráfica 35. Concentración de salida del  $H_2$  en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio  $[CO]/[NH_3]$ . Experimentos 5 y 8 de la Tabla 2.

Como se ve en la Gráfica 35, el aumentar la ratio  $[CO]/[NH_3]$  aumenta también la conversión del hidrógeno, además de producir la reacción a una temperatura más baja. En el experimento en el que se introdujeron 5000 ppm de CO, la conversión del hidrógeno se detiene a unos 1050 K, por lo que su concentración a la salida vuelve a aumentar, pasando de unas 300 ppm tras haber alcanzado la máxima conversión a casi 800 ppm en la máxima temperatura alcanzada.

Para la menor ratio  $[CO]/[NH_3]$  tras reaccionar sin llegar a producirse la conversión total a unos 1200 K, la concentración de hidrógeno vuelve a aumentar, pero en mucha menor medida que para la ratio mayor.

Por otro lado, el NO y  $N_2$  siguen una tendencia muy similar a las condiciones estequiométricas analizadas en la Gráfica 32. Sus concentraciones para condiciones reductoras se representan en la Gráfica 36:



Gráfica 36. Concentración de salida del NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones reductoras, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 5 y 8 de la Tabla 2.

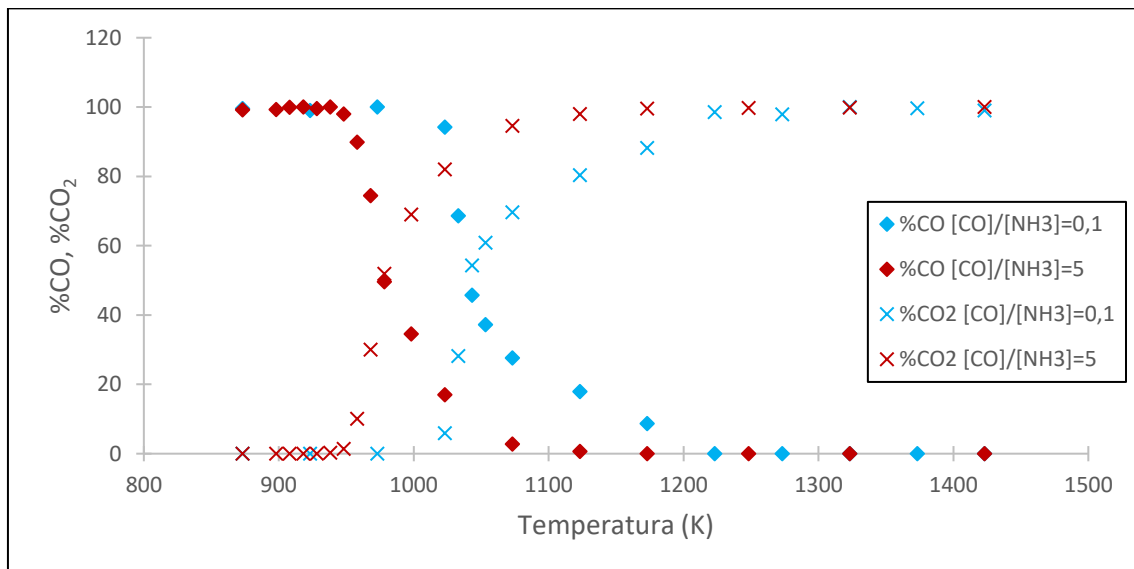
Se observa cómo en el experimento en el que se introdujo mayor concentración de CO, la conversión se da a una temperatura más temprana. Además, la mayor concentración de CO provoca un aumento del NO a temperaturas entre 1100 y 1200 K, que en el caso de la ratio menor no se produce. Tras volver a bajar la concentración de NO se produce un repunte final debido a la formación de NO térmico, que es mayor para el caso de [CO]/[NH<sub>3</sub>]=5

Las emisiones de N<sub>2</sub>O para estas condiciones son despreciables, y se producen incluso en menor cantidad que para condiciones estequiométricas.

### 6.3.3 Lambda=3 (condiciones oxidantes)

Por último, analizamos el efecto de variar la concentración de CO que se introduce para condiciones oxidantes, es decir, para los experimentos 9 (100 ppm CO) y 12 (5000 ppm CO) de la Tabla 2 (1000 ppm de H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y NO). Este efecto es muy similar al producido en condiciones estequiométricas y reductoras, disminuyendo la temperatura a la que reaccionan el NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub> y NO.

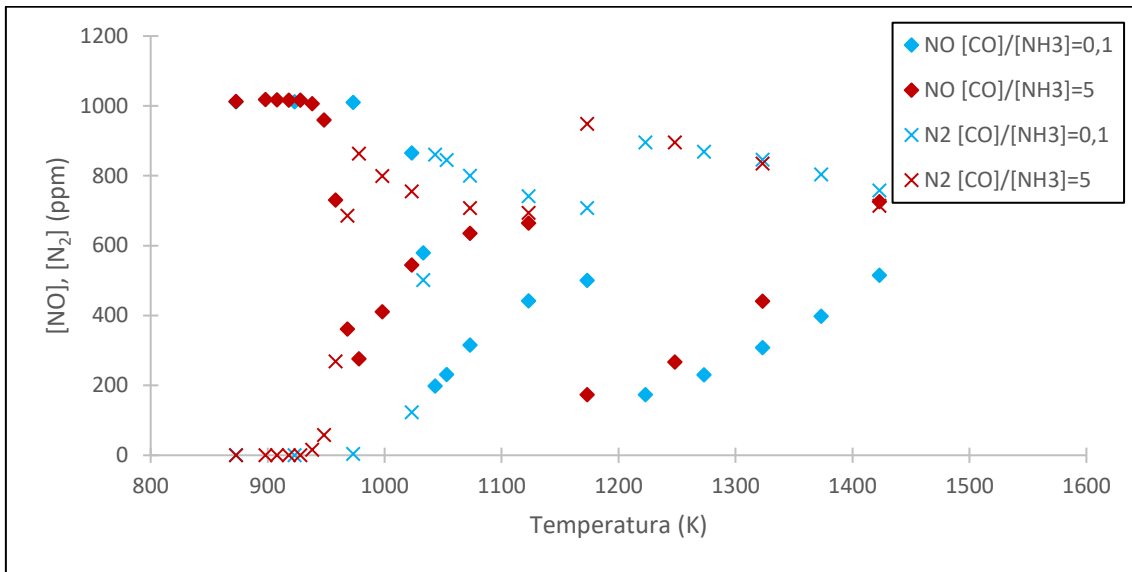
Para el CO y CO<sub>2</sub>, en la Gráfica 37 se incluye su evolución con la temperatura:



Gráfica 37. Concentración de salida del CO y CO<sub>2</sub> en % frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones oxidantes, variando la ratio  $[CO]/[NH_3]$ . Experimentos 9 y 12 de la Tabla 2.

De nuevo en el experimento en el que hay mayor CO en el gas de entrada, la reacción del NH<sub>3</sub> y del CO se produce antes que en el que la ratio  $[CO]/[NH_3]$  es menor.

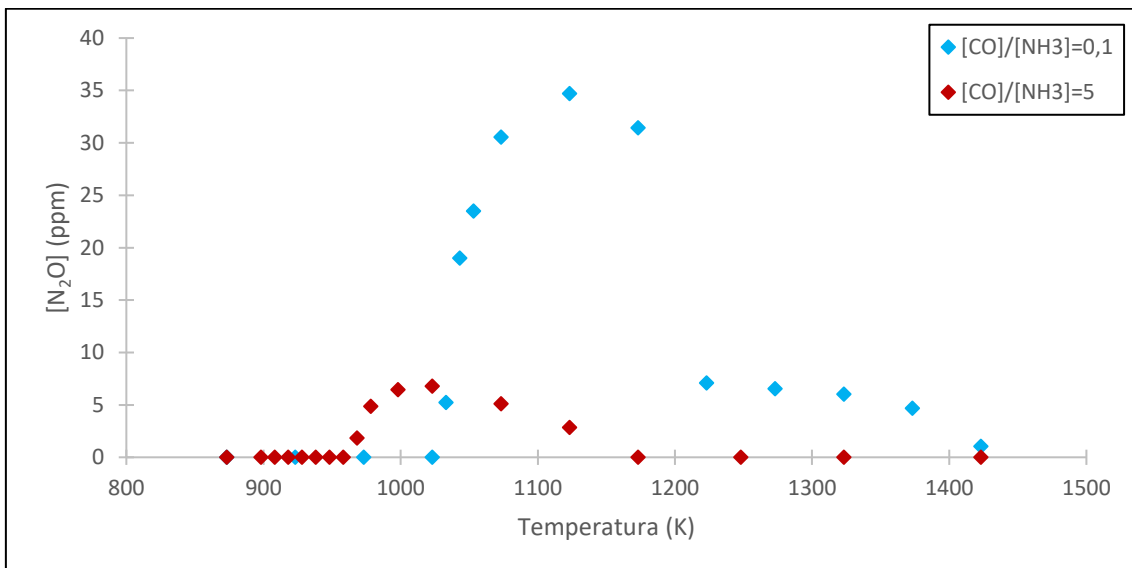
Para el NO, el aumento del CO introducido provoca unas mayores concentraciones a partir de que se reduzca por primera vez para dar N<sub>2</sub>. Tras esta primera fase de reacción, aumenta el NO, vuelve a descender y vuelve a aumentar, siguiendo una tendencia muy similar a las condiciones estequiométricas y reductoras, tal y como se aprecia en la Gráfica 38, en la que se representan las concentraciones de NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura para las dos ratios  $[CO]/[NH_3]$  analizadas:



Gráfica 38. Concentración de salida del NO y N<sub>2</sub> en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones oxidantes, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 9 y 12 de la Tabla 2.

De nuevo, la reducción del NO se da en mayor medida para poca cantidad de CO.

El N<sub>2</sub>O sí que es interesante analizarlo en este caso, y su concentración se representa en la Gráfica 39 para las distintas ratios [CO]/[NH<sub>3</sub>] empleadas en los experimentos 9 y 12:



Gráfica 39. Concentración de salida del N<sub>2</sub>O en ppm frente a la temperatura en Kelvin, para condiciones oxidantes, variando la ratio [CO]/[NH<sub>3</sub>]. Experimentos 9 y 12 de la Tabla 2.

En esta Gráfica 39 observamos que a pesar de que la formación de  $N_2O$  para la ratio  $[CO]/[NH_3]$  de 5 comienza 70 K antes que para la ratio de 0,1, para esta última ratio se produce mucha mayor cantidad de  $N_2O$  (máximo de 35 ppm frente a las 7 ppm del otro experimento), y las emisiones de este gas están presentes en un rango mayor de temperaturas.

Resumiendo la influencia de la ratio  $[CO]/[NH_3]$  en los gases analizados:

- El aumento de esta ratio, es decir, el introducir mayor cantidad de CO hace que la conversión del  $NH_3$  se desplace a menores temperaturas, lo que es interesante ya que soluciona el problema del  $NH_3$  de tener una mayor temperatura de ignición que otros combustibles. Esto corrobora lo observado por Alzueta et.al [9], en cuyo estudio se indica que el CO da lugar a radicales que promueven en gran medida las reacciones de oxidación, favoreciendo así la oxidación no solo del amoníaco, sino también del  $H_2$ .
- Por otro lado, como es lógico, al aumentar la cantidad de CO, aumentan las emisiones de  $CO_2$ . Además, disminuye la temperatura a la que se producen estas emisiones. El introducir mayor cantidad de CO causa que en condiciones reductoras no se llegue a oxidar todo, debido a la baja concentración de oxígeno introducida.
- Respecto al hidrógeno, el aumentar la ratio  $[CO]/[NH_3]$  también disminuye su temperatura de ignición
- Para el NO, la mayor presencia de CO produce una conversión del NO a temperaturas más bajas. Además, la reducción del NO es menor en condiciones ricas en CO, lo que nos puede decir que de alguna manera el CO inhibe las reacciones de reducción del NO, o promueve la oxidación del  $NH_3$  para formar NO. Introducir una mayor cantidad de CO también favorece el doble mínimo en la evolución del NO.
- En cuanto al  $N_2O$ , este se forma para cantidades bajas de CO, por lo que el introducir mayores cantidades de CO podría ser una manera de reducir estas emisiones.

## 7. SIMULACIÓN

En este apartado se van a comparar los resultados experimentales con los obtenidos utilizando un modelo cinético-químico de reacción desarrollado en el grupo de investigación GPT. El objetivo de esta comparación es corroborar la validez y precisión del modelo, para poder mejorarlo en un futuro y que sea capaz de predecir los resultados de un experimento con mayor exactitud.

Para que el modelo se adecuara lo máximo posible a las condiciones de los experimentos realizados se ha utilizado el complemento que toma para los cálculos el comportamiento de un reactor de flujo pistón con las mismas características que el reactor utilizado en la instalación experimental (una longitud de 20 cm y un diámetro interior de 0,87 cm).

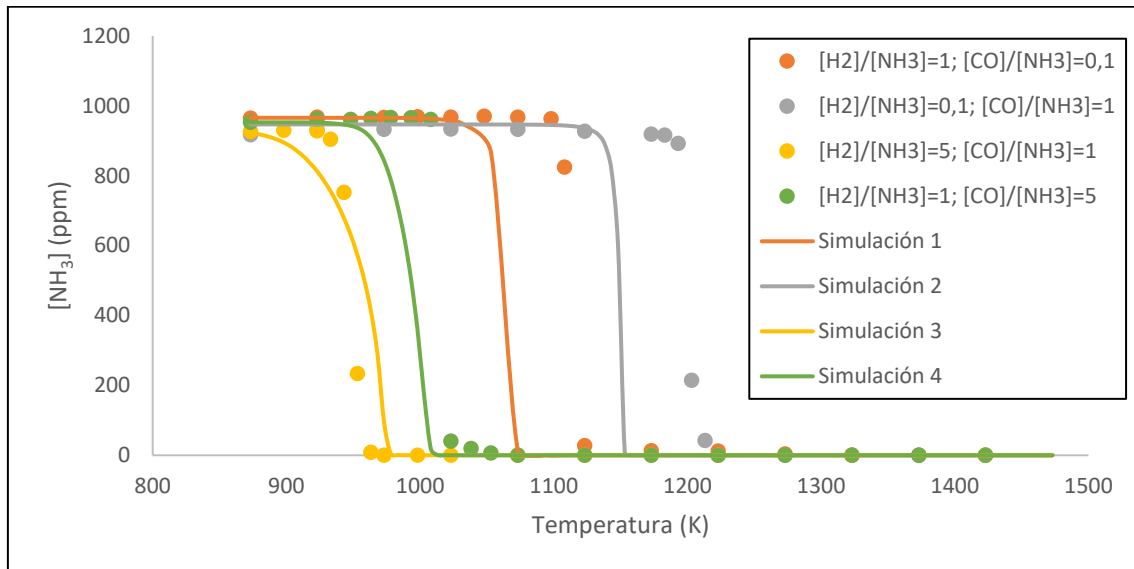
A continuación, se comparan los resultados obtenidos para cada compuesto medido con los obtenidos mediante la simulación, tomando como experimentos representativos los que van del 1 al 4 ( $\lambda=1$ ), a modo de ejemplo. Las gráficas comparativas de los experimentos del 5 al 8 ( $\lambda=0,5$ ) y del 9 al 12 ( $\lambda=3$ ) se incluyen en el ANEXO IV.

A cada uno de estos experimentos corresponde una ratio  $[H_2]/[NH_3]$  y  $[CO]/[NH_3]$ , que se indica en la leyenda de la gráfica. A las simulaciones se les ha nombrado según el experimento al que pertenecen, coincidiendo en color los resultados experimentales con los simulados del mismo experimento.

### Amoníaco ( $NH_3$ ):

- $\lambda=1$

Las concentraciones de  $NH_3$  tomadas durante la realización de los experimentos quedan representadas junto con las concentraciones obtenidas mediante simulación en la Gráfica 40:



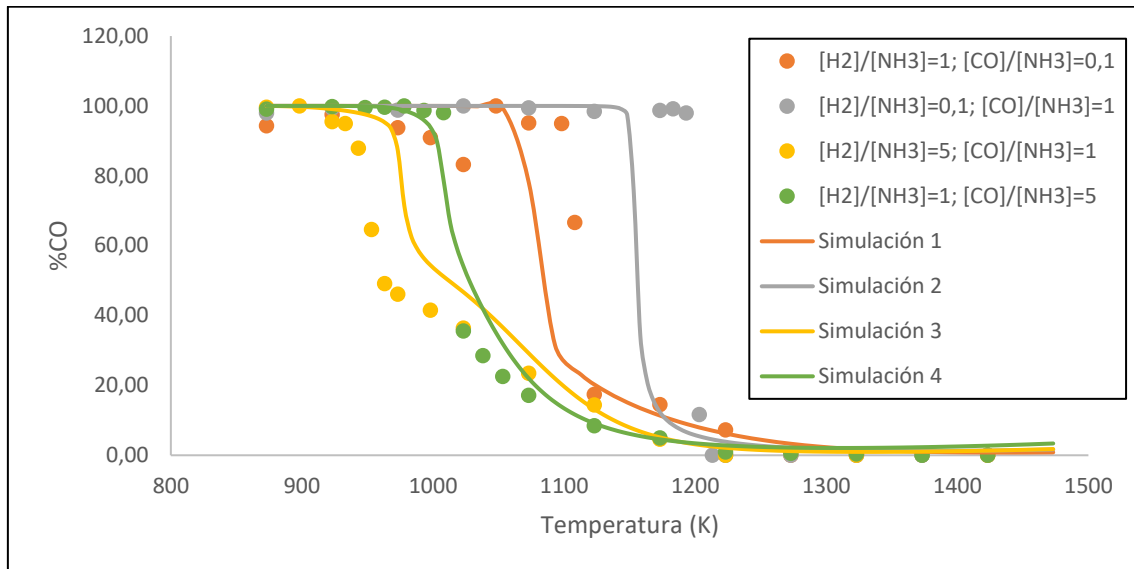
Gráfica 40. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

Fijándonos en la Gráfica 40, podemos comprobar que, según la simulación, la conversión del  $\text{NH}_3$  se produce antes de lo que se produce experimentalmente. La simulación que más se acerca es la del experimento 3, en el que se empleó una ratio  $[\text{H}_2]/[\text{NH}_3]$  de 5 y una ratio  $[\text{CO}]/[\text{NH}_3]$  de 1. Aun fallando en la temperatura a la que se produce esta reacción del  $\text{NH}_3$ , la simulación sí que logra predecir la forma de la curva de manera bastante precisa.

### Monóxido de carbono (CO):

- $\text{Lambda}=1$

A continuación, se comparan los resultados experimentales de las concentraciones de CO con los obtenidos mediante simulación para  $\text{lambda}=1$  (Gráfica 41). Al usar en cada experimento concentraciones distintas de CO se han empleado porcentajes para facilitar la comparación, tomando como el 100% la máxima concentración alcanzada de CO en el experimento



Gráfica 41. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el CO. Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

Para el CO, tal y como se aprecia en la Gráfica 41, el modelo cinético-químico predice su conversión a temperaturas superiores a las que realmente se produce para el experimento 3 ( $[H_2]/[NH_3]=5$ ). Para el resto de los experimentos predice una conversión más temprana de la observada experimentalmente.

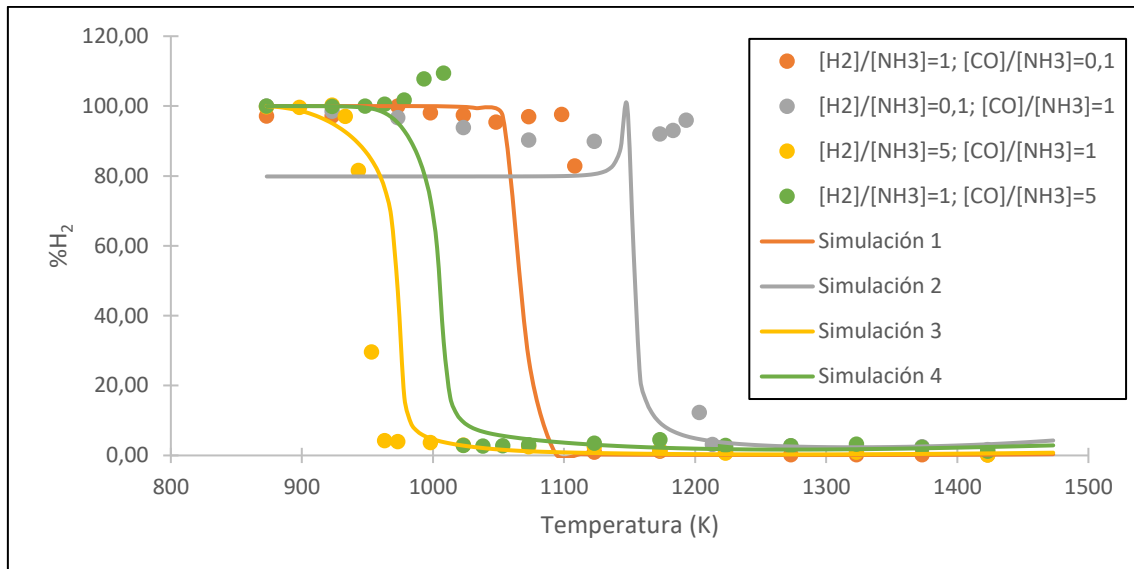
La forma de la curva de simulación se asemeja bastante a la evolución de los resultados experimentales para todos los experimentos, excepto para el primero ( $[CO]/[NH_3]=0,1$ ), en el que antes de reaccionar, el CO experimental hace una bajada y subida que la simulación no logra imitar. Seguramente estos cambios se deban a alteraciones en el caudal de entrada o del sistema de análisis de los gases de salida.

### Hidrógeno ( $H_2$ ):

- $\Lambda=1$

Se comparan los resultados experimentales de las concentraciones de  $H_2$  con los obtenidos mediante simulación para  $\Lambda=1$  (Gráfica 42). Al igual que para el CO,

se ha representado la concentración en % respecto al máximo alcanzado durante el experimento, para así favorecer la comparación:



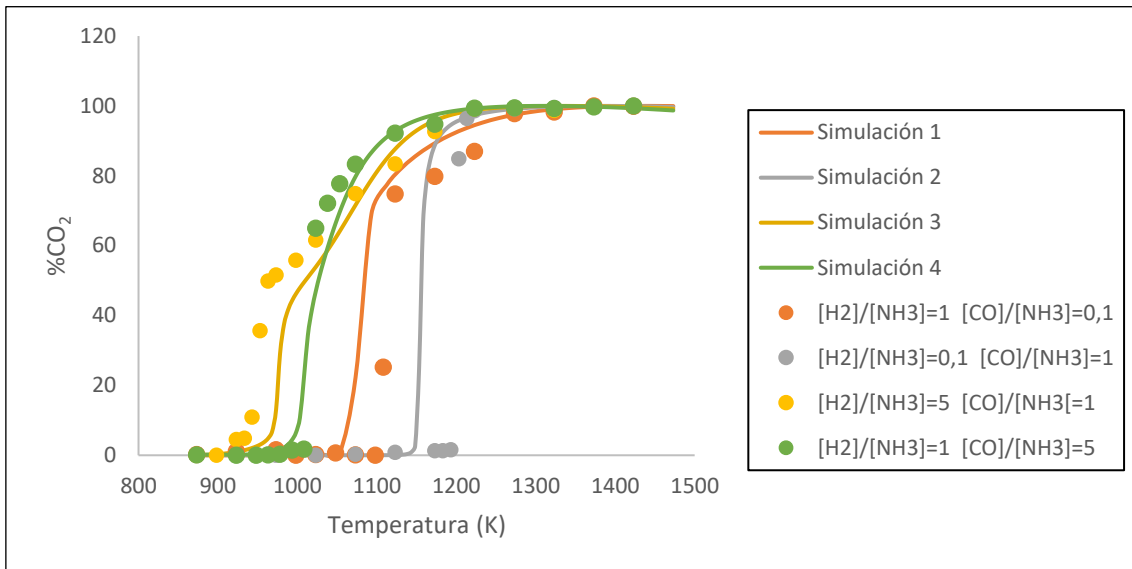
Gráfica 42. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $H_2$ . Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

De nuevo, las predicciones de la simulación indican que la temperatura de reacción del  $H_2$  es menor de la que en realidad es, excepto para el experimento 3, para el que predice una conversión a una temperatura ligeramente superior. Pese a esta ligera diferencia (en el experimento 3 difiere solo unos 20 K), el modelo se ajusta bastante bien y la tendencia que nos ofrece se corresponde bastante con la obtenida de forma experimental.

### Dióxido de carbono ( $CO_2$ ):

- $\Lambda=1$

Para el  $CO_2$  la comparación de resultados experimentales con los obtenidos mediante simulación para la variable  $\Lambda=1$  se realiza en las Gráfica 43. Se ha vuelto a expresar la concentración en % para facilitar la comparación, tomando como el 100% la máxima concentración de  $CO_2$  alcanzada en cada experimento



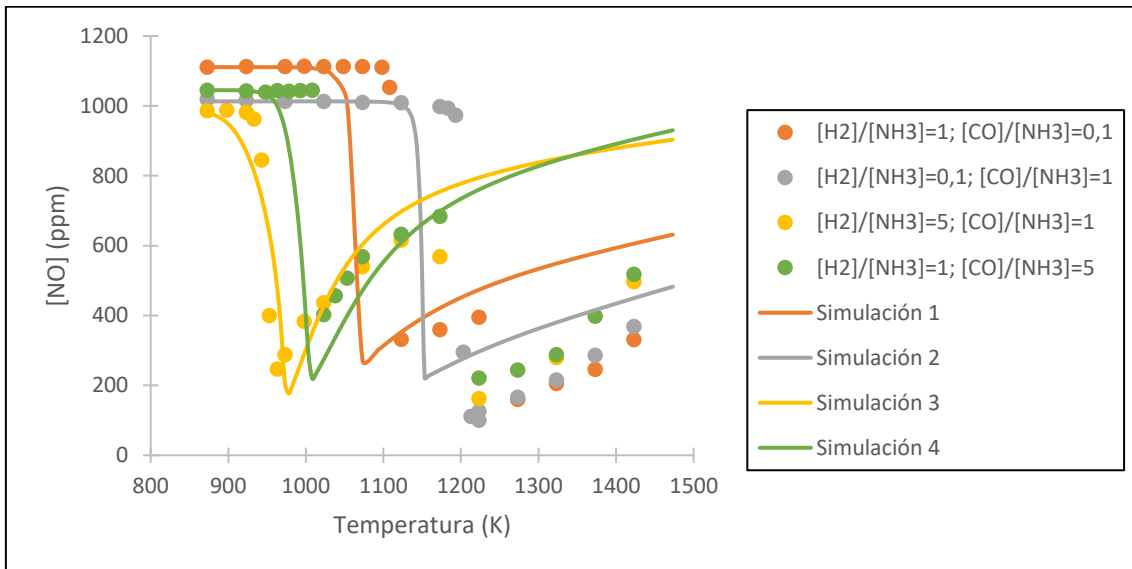
Gráfica 43. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el CO<sub>2</sub>. Experiencias 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

Respecto al CO<sub>2</sub>, el modelo sigue muy bien las tendencias de los resultados experimentales, desviándose solo por unos pocos K en la predicción de la temperatura a la que comienza a formarse el CO<sub>2</sub>. Para los experimentos en los que la una de las dos ratios vale 0,1 (experimentos 1 y 2) predice temperaturas de comienzo de formación del CO<sub>2</sub> más bajas de las reales, mientras que para los experimentos en los que una de las ratios vale 5 (experimentos 3 y 4) el modelo indica una temperatura de inicio mayor que la real.

### Monóxido de nitrógeno (NO):

- Lambda=1

En la siguiente gráfica (Gráfica 44), se comparan los resultados experimentales de las concentraciones de NO con los obtenidos mediante simulación para la relación lambda=1:



Gráfica 44. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el NO. Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

Observando la Gráfica 44, vemos que hasta en torno a los 1150 K, el modelo reproduce con fiabilidad los resultados obtenidos en el laboratorio, prediciendo eso sí, una temperatura de comienzo de reacción del NO inferior a la real para los cuatro experimentos.

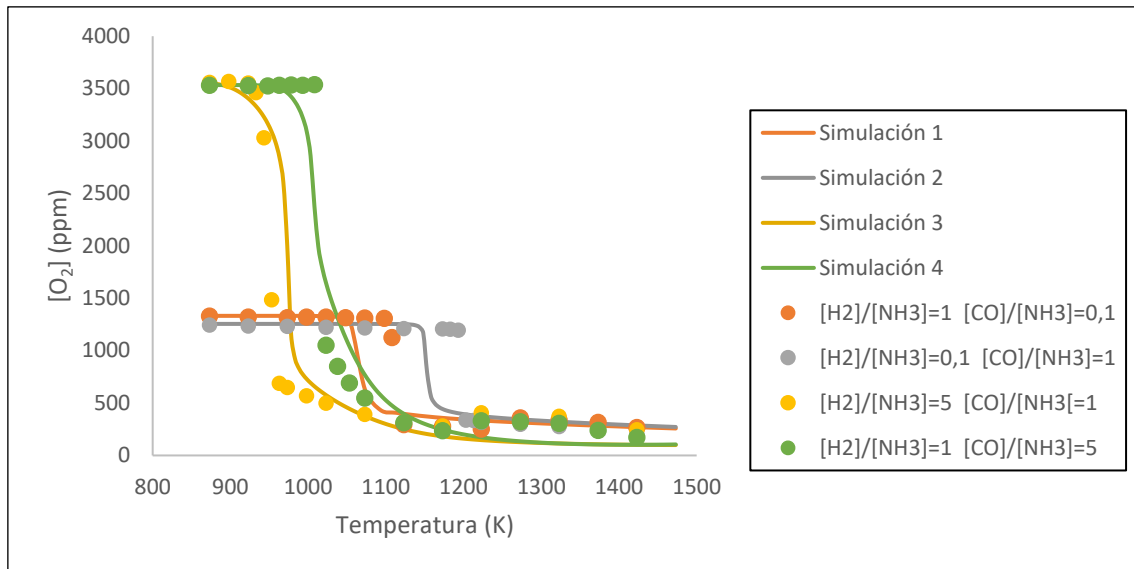
A partir de los 1150 K hay grandes diferencias entre lo que nos dice el modelo y lo que hemos obtenido experimentalmente: como se explica en el apartado de Análisis de resultados de esta memoria, en torno a los 1150 K, la concentración de NO sufre esa subida, bajada y posterior subida que el modelo no logra predecir. Este comportamiento podría ser objeto de estudios posteriores para mejorar el modelo o conocer por qué se produce ese doble mínimo.

### Oxígeno (O<sub>2</sub>):

- Lambda=1

La concentración de oxígeno se representa frente a la temperatura en la Gráfica 45, en la que se comparan las concentraciones de O<sub>2</sub> que predice el modelo cinético-químico

usado en este apartado con las concentraciones reales que se midieron durante la realización de los experimentos



Gráfica 45. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el O<sub>2</sub>. Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

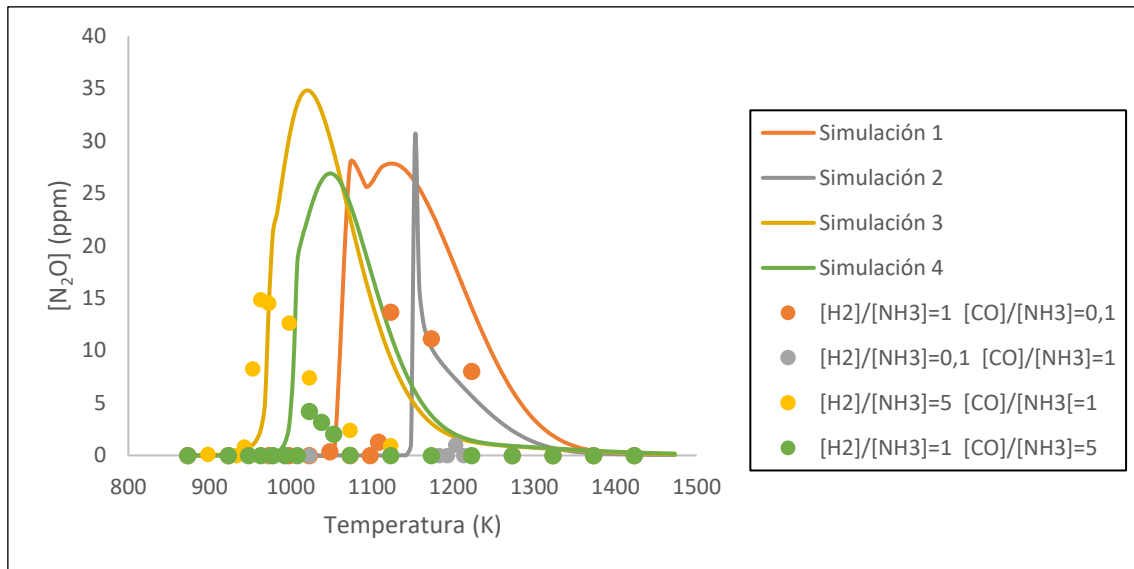
Pese a que estamos representando el O<sub>2</sub> para una sola lambda, al usar diferentes cantidades de CO y H<sub>2</sub> en cada experimento hay una gran diferencia de O<sub>2</sub> entre los experimentos en los que se introducen 100 ppm de CO o H<sub>2</sub> (experimentos 1 y 2 respectivamente) y aquellos experimentos en los que se introducen 5000 ppm de H<sub>2</sub> o CO (experimentos 3 y 4 respectivamente).

Respecto a la predicción de la simulación, es bastante precisa sobre todo para los casos en los que la ratio [H<sub>2</sub>]/[NH<sub>3</sub>] o [CO]/[NH<sub>3</sub>] toman el valor de 5. El error que comete respecto a las concentraciones reales es que la disminución del O<sub>2</sub> en la realidad se produce a una temperatura mayor de la predicha, excepto para el experimento 3, para el que ocurre lo contrario.

### Óxido de nitrógeno (I) (N<sub>2</sub>O):

- Lambda=1

Las emisiones de  $N_2O$  medidas se representan junto con las simuladas para  $\lambda=1$  (experimentos del 1 al 4 de la Tabla 2) en la Gráfica 46.



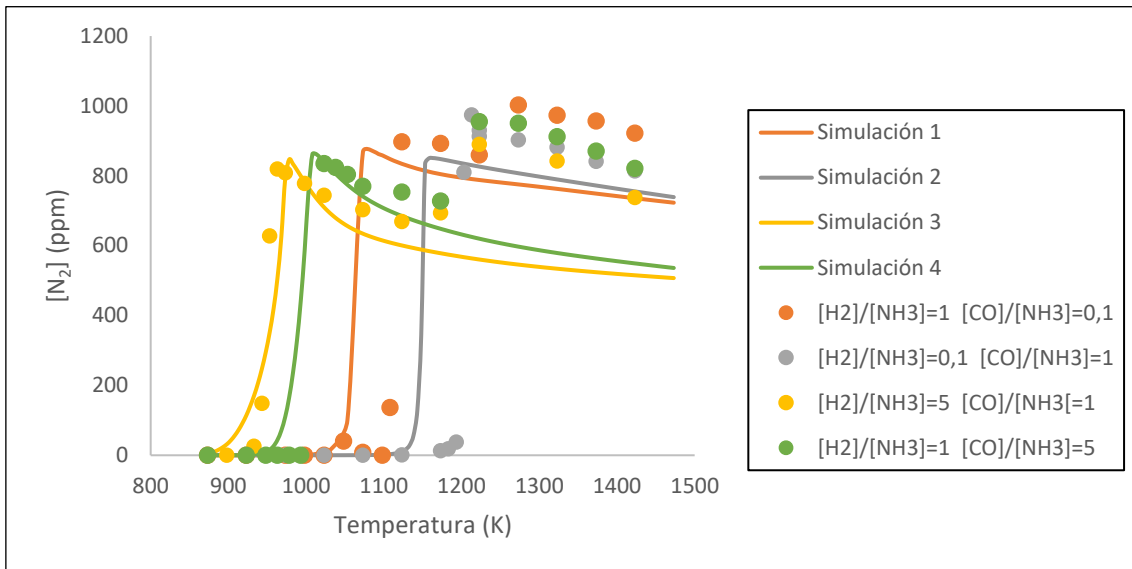
Gráfica 46. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $N_2O$ . Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

Tal y como se aprecia en la Gráfica 46, el modelo sobreestima las emisiones de  $N_2O$  en todos los casos. En cuanto a las temperaturas a las que se producen dichas emisiones también hay diferencia entre las que nos indica el modelo y las que se obtuvieron en los experimentos.

### Nitrógeno ( $N_2$ ):

- $\lambda=1$

Por último, se grafican las concentraciones del  $N_2$  tanto las de la simulación como las de los experimentos, para  $\lambda=1$  (Gráfica 47)



Gráfica 47. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $N_2$ . Experimentos 1, 2, 3 y 4 de la Tabla 2.

El  $N_2$ , al seguir sus concentraciones una tendencia opuesta al  $NO$  se encuentra con los mismos problemas en cuanto a la simulación que veíamos en la Gráfica 44: a partir de los 1150 K aproximadamente, difiere la evolución seguida por las concentraciones predichas por el modelo de la tendencia que siguen los resultados experimentales.

## 8. CONCLUSIONES

Tras el análisis de los resultados experimentales y su comparación con los resultados obtenidos mediante simulación, se ha llegado a las siguientes conclusiones relativas al uso de mezclas amoníaco-gas de síntesis para la combustión, y a la validez del modelo cinético-químico de reacción empleado:

1. Respecto a la estequiometría en el caudal de entrada al reactor, aumentar la cantidad de oxígeno introducida respecto a la estequiométrica desplaza la conversión del  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NO}$  hacia temperaturas inferiores. Esto beneficia principalmente al amoníaco, ya que uno de los inconvenientes que se vislumbran para su uso como combustible es su alta temperatura de ignición.

El hecho de que se necesiten menores temperaturas para la conversión del amoníaco supone también mayor facilidad a la hora de implementarlo como combustible, ya que los requerimientos de resistencia a la temperatura de las cámaras de combustión serán más asequibles.

También, el trabajar en condiciones oxidantes facilita la conversión completa del  $\text{H}_2$ , que mejora la combustión del amoníaco de forma notable.

Parece, por tanto, que las condiciones oxidantes son las mejores para la combustión de las mezclas estudiadas. Sin embargo, hay algunos puntos relacionados con las emisiones de gases contaminantes en los que habrá que trabajar:

- La combustión en condiciones oxidantes fomenta la conversión completa del  $\text{CO}$ , lo que por un lado es beneficioso, al evitar que salga de la cámara de combustión este gas tan tóxico, pero con el inconveniente de que este se oxida totalmente para dar  $\text{CO}_2$ , por lo que habrá que usar algún sistema de captura o reducción de este.
- Para el  $\text{NO}$ , introducir mayor cantidad de oxígeno supone una menor reducción, por tanto, más emisiones de este gas, por lo que habrá que implementar algún sistema de reducción del  $\text{NO}$  como el  $\text{SNCR}$  o el *reburning*. Por otro lado, cuanto más  $\text{O}_2$  se introduce, se favorece el comportamiento observado en el  $\text{NO}$  de marcar dos mínimos en su evolución. Esto podría ser objeto de otro estudio, ya que no se sabe a qué se debe este segundo mínimo, ni aparece en la bibliografía consultada nada similar.
- El  $\text{N}_2\text{O}$  formado, pese a formarse en pequeñas cantidades se maximiza en condiciones oxidantes.

Habrá que buscar por tanto una relaci3n alta entre el oxígeno introducido y el estequiométrico, tratando de minimizar las emisiones mencionadas.

2. El CO es uno de los gases que conforman el gas de síntesis. Tal y como demuestran los resultados experimentales, el aumentar la ratio  $[CO]/[NH_3]$  hace que la conversi3n del  $NH_3$ , del  $H_2$ , del NO y del propio CO se produzca a menores temperaturas. Esto ayuda a solucionar el problema del  $NH_3$  de tener una mayor temperatura de ignici3n que otros combustibles, y confirma lo observado por Alzueta et. al [9]: el CO da lugar a radicales que promueven en gran medida las reacciones de oxidaci3n, favoreciendo así la oxidaci3n no solo del amoníaco, sino también del  $H_2$  y del mismo CO.

También es interesante comprobar que al aumentar el CO introducido disminuyen las emisiones de  $N_2O$ . Sin embargo, hay otras emisiones que se ven favorecidas por el CO:

- Como es l3gico, al aumentar la cantidad de CO, aumentan las emisiones de  $CO_2$ , y disminuye la temperatura a la que se producen estas emisiones.
- En cuanto al NO, para mayores ratios  $[CO]/[NH_3]$  la reducci3n del NO es menor, lo que nos puede decir que de alguna manera el CO inhibe las reacciones de reducci3n del NO, o promueve la oxidaci3n del  $NH_3$  para formar NO. Introducir una mayor cantidad de CO también favorece el doble mínimo en la evoluci3n del NO.

Podemos decir entonces, que interesan ratios  $[CO]/[NH_3]$  altas, tratando de buscar el punto que minimice las emisiones de  $CO_2$  y NO.

3. El estudio de la ratio  $[H_2]/[NH_3]$  nos muestra que el hidr3geno, al igual que el CO, disminuye la temperatura de ignici3n del amoníaco. Como se ha mencionado, esto mejora la mala inflamabilidad del  $NH_3$ . El mismo efecto tiene en el CO,  $H_2$  y NO: reduce la temperatura a la que se produce su conversi3n. El hidr3geno también favorece la conversi3n completa del CO, retroalimentándose entre ambos para mejorar la combusti3n.

Además, aumentar esta ratio, aumenta el rango de temperaturas para el que se produce la conversi3n del CO. Nos interesan entonces altas ratios  $[H_2]/[NH_3]$ , lo que sin embargo tiene una serie de inconvenientes para los que habría que buscar su minimizaci3n:

- Aumentar la ratio  $[H_2]/[NH_3]$  implica para el NO el comportamiento ya descrito: tras un primer mínimo, sube su concentración y luego vuelve a bajar a un segundo mínimo. Además, la reducción del NO es menor para mayores cantidades de hidrógeno. La causa la encontramos en la formación de radicales a partir del  $H_2$  que promueven la formación de  $NO_x$  [4], formándose más NO del que se reduce, por lo que aumenta su concentración.
- Al igual que promueve la formación del NO, en altas concentraciones el hidrógeno favorece la formación de  $N_2O$ .

Por tanto, al igual que las otras dos variables estudiadas, las ratios  $[H_2]/[NH_3]$  altas favorecen la combustión del  $NH_3$ , pero habría que estudiar la ratio exacta para la minimización de las emisiones de NO y  $N_2O$  principalmente.

Pese a que habría que buscar el punto óptimo de las tres ratios para minimizar las emisiones, sobre todo de NO, se comprueba el efecto del  $NH_3$  en la reducción del NO analizado por Alzueta et al. [7] (en dicho estudio se analizaron mezclas de  $NH_3-CH_4$ ). El  $NH_3$  actúa como agente reductor del NO. De hecho, la reacción del  $NH_3$  y del NO sucede prácticamente a las mismas temperaturas para todos los experimentos.

Por último, respecto al modelo cinético-químico de reacción empleado, este predice con bastante acierto las tendencias y evoluciones de las concentraciones de la mayoría de los gases medidos, desviándose ligeramente en la temperatura a la que se produce la conversión o formación de estos gases. El modelo no consigue reproducir con tanta exactitud las concentraciones de algunos compuestos nitrogenados: no predice la tendencia seguida por el NO de marcar dos mínimos de concentración, lo que podría estudiarse para mejorar el modelo. También difieren las emisiones de  $N_2O$ , que el modelo sobreestima en todos los casos estudiados.

## 9. REFERENCIAS

- [1] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, y P. J. Bowen, «Ammonia for power», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 69., pp. 63-102, 2018. doi: 10.1016/j.peecs.2018.07.001.
- [2] O. Herbinet, P. Bartocci, y A. Grinberg Dana, «On the use of ammonia as a fuel – A perspective», *Fuel Communications*, vol. 11, 100064, 2022, doi: 10.1016/j.jfueco.2022.100064.
- [3] X. He, B. Shu, D. Nascimento, K. Moshhammer, M. Costa, y R. X. Fernandes, «Auto-ignition kinetics of ammonia and ammonia/hydrogen mixtures at intermediate temperatures and high pressures», *Combustion and Flame*, vol. 206, pp. 189-200, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.04.050.
- [4] R. C. da Rocha, M. Costa, y X. S. Bai, «Chemical kinetic modelling of ammonia/hydrogen/air ignition, premixed flame propagation and NO emission», *Fuel*, vol. 246, pp. 24-33, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.02.102.
- [5] X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, y K. Cen, «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*, vol. 206, pp. 214-226, 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.05.003.
- [6] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. D. K. A. Somarathne, y E. C. Okafor, «Science and technology of ammonia combustion», *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, pp. 109-133, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.09.029.
- [7] M. U. Alzueta, M. Abián, I. Elvira, V. D. Mercader, y L. Sieso, «Unraveling the NO reduction mechanisms occurring during the combustion of NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures», *Combustion and Flame*, en prensa, 2022, doi: 10.1016/j.combustflame.2022.112531.
- [8] I. Salas, «Estudio de la conversión a presión de mezclas de amoníaco-metano», Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 2021.
- [9] M. U. Alzueta, I. Salas, H. Hashemi, y P. Glarborg, «CO assisted NH<sub>3</sub> oxidation», *Combustion and Flame*, en prensa, 2022, doi: 10.1016/j.combustflame.2022.112438.
- [10] B. Mei, S. Ma, Y. Zhang, X. Zhang, W. Li, y Y. Li, «Exploration on laminar flame propagation of ammonia and syngas mixtures up to 10 atm», *Combustion and Flame*, vol. 220, 2020, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.07.011.

- [11] Y. He, J. Tu, D. Li, C. Lin, Z. Mo, SS. Huang, C. Hu, D. Shen y T. Wang., «Investigation of hydrogen-rich syngas production from biomass gasification with CaO and steam based on real-time gas release behaviors», *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, vol. 169, 105851, 2023, doi: 10.1016/j.jaap.2022.105851.
- [12] A. Paykani, H. Chehrmonavari, A. Tsolakis, T. Alger, W. F. Northrop, y R. D. Reitz, «Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 90, 100995, 2022. doi: 10.1016/j.peccs.2022.100995.
- [13] Y. Gibbs, «NASA Dryden Fact Sheetss - X-15 Hypersonic Research Program», 2015, accedido: 4 de mayo de 2023 (online). Disponible en: <https://www.nasa.gov/centers/armstrong/news/FactSheets/FS-052-DFRC.html>
- [14] O. Kurata, N. Iki, T. Matsunuma, T. Inoue, T. Tsujimura, H. Furutani, H. Kobayashi y A. Hayakawa, «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*, vol. 36, pp. 3351-3359, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.07.088.
- [15] J. S. Cardoso, V. Silva, R. C. Rocha, M. J. Hall, M. Costa, y D. Eusébio, «Ammonia as an energy vector: Current and future prospects for low-carbon fuel applications in internal combustion engines», *Journal of Cleaner Production*, vol. 296, 126562, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126562.
- [16] Amogy, «Ammonia as a Fuel to Decarbonize Transportation The Potential of Ammonia as a Decarbonization Fuel for Transportation», 2022., accedido: 6 de mayo de 2023 (online). Disponible en: <https://amogy.co/technology/>

## 10. ANEXOS

### ANEXO I: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en las instalaciones del edificio I+D de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA), en concreto en la primera planta, bloque 4, en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT). En la figura se muestra un esquema de la instalación utilizada para realizar los experimentos:

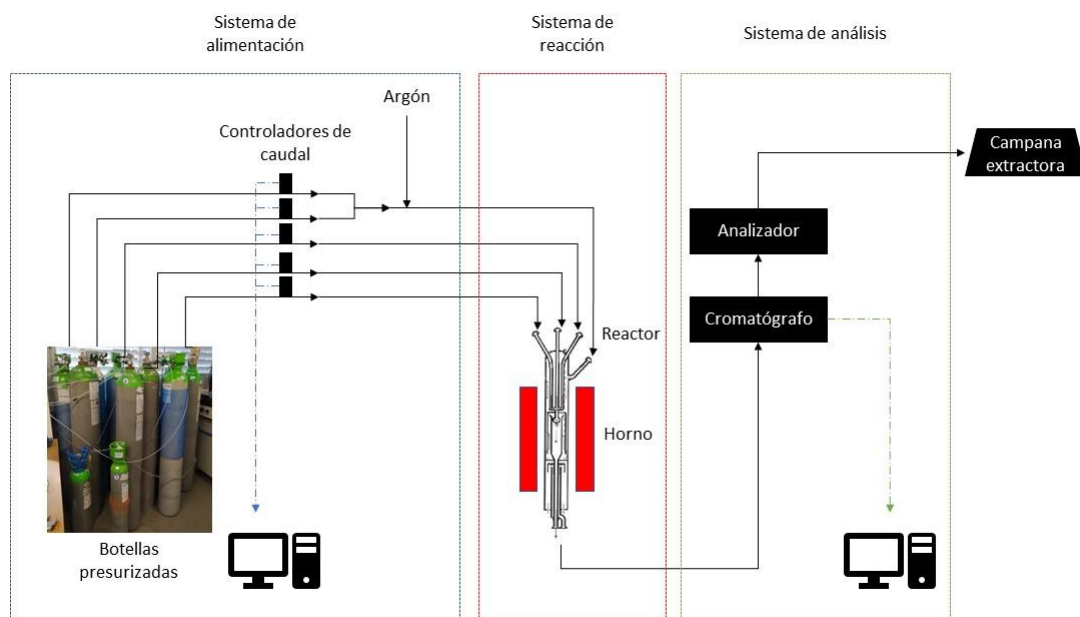


Figura 2. Esquema de la instalación experimental

Como se observa en la Figura 2, podemos dividir la instalación empleada en 3 zonas: el sistema de alimentación de los gases, que lleva los distintos gases al reactor, el sistema de reacción, compuesto principalmente por el reactor y el horno que le proporciona el calor necesario para la reacción y el sistema de medición y análisis.

## I.I Sistema de alimentación

Este se compone de botellas presurizadas (Figura 3) donde se encuentran los distintos gases a utilizar en los experimentos, así como las líneas de conducción de los gases hasta el reactor.

Se utilizaron las botellas de  $H_2$ , NO, CO,  $O_2$  y  $NH_3$ . El argón viene de unas botellas que se encuentran en la planta baja del edificio. Estos gases se encuentran diluidos dentro de las botellas en argón, por ser este un gas inerte.

Por otro lado, cada botella tiene un manorreductor (Figura 4) en su boca de salida para reducir la presión desde la presión a la que se encuentran las botellas (unos 150 bar cuando las botellas están llenas) a una presión manejable para el resto de equipos de la instalación. En nuestro caso, los manorreductores reducen la presión a 4 bar.



*Figura 3. Botellas de gas a presión que constituyen la alimentación al reactor*

*Figura 4. Manorreductor para reducir la presión de las botellas hasta la presión de trabajo*

Una vez reducida la presión a la presión de trabajo, los gases van por las líneas de tuberías (Figura 5) hasta el reactor, pasando antes por controladores de caudal que garantizan que se introduzca el caudal constante deseado de cada gas a la zona de reacción. Para unir estas tuberías con los demás elementos de la instalación se utilizan tubos flexibles de teflón.



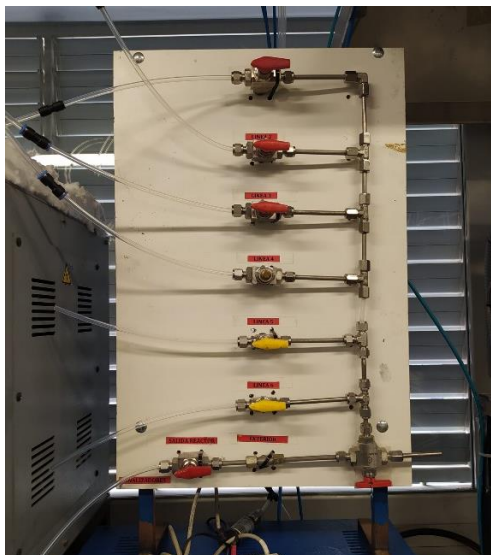
*Figura 5. Líneas de tuberías que llevan los gases desde la alimentación hasta los controladores de caudal*

Los controladores de caudal (Figura 6) permiten controlar el caudal de cada gas que se introduce al reactor. Todos los controladores están conectados a un ordenador, que mediante un programa permite al usuario poner una consigna de apertura de la válvula de cada controlador, consiguiendo que el caudal deseado se mantenga constante. Hay 8 controladores (A-H), de los cuales cinco tienen como caudal máximo 1000 ml/min, dos 200 ml/min y otro 5000 ml/min.



*Figura 6. Controladores de caudal de los gases que mantienen los caudales constantes.*

Justo antes de entrar al reactor se encuentra un cuadro con válvulas manuales (Figura 7) para elegir el camino que seguirán los gases: o entran al reactor o se sacan a la campana de ventilación.



*Figura 7. Cuadro de válvulas manuales para regular que los gases entren o no al reactor.*

## **I.II Sistema de reacción**

Una vez se han conducido los gases y controlado que su caudal es constante, se llevan al reactor. Este reactor es tubular de cuarzo y se encuentra colocado verticalmente en el interior de un horno con 3 resistencias eléctricas que aportan el calor necesario para que se produzcan las reacciones llevadas a cabo

Como podemos ver en el esquema del reactor (Figura 8), por la parte superior del reactor entran los gases elegidos para el experimento por los tres inyectores habilitados para ello. Como en los experimentos se introducen más de tres gases, se utilizan unos conectores en forma de T que permiten que por cada una de las tres entradas pueda introducirse más de un gas.

El gas de mayor caudal, en nuestro caso el argón se introduce por la cuarta entrada que aparece en el esquema numerada con el número 2. Este gas no se mezcla inicialmente con los demás, sino que desciende por las paredes laterales haciendo un recorrido que le permite precalentarse antes de entrar en contacto con el resto de los

gases, logrando así que estos estén en una atmósfera de argón caliente, y que la mezcla entre en la zona de reacción a la temperatura deseada.

La zona de reacción es el lugar donde realmente tienen lugar las reacciones. Es un pequeño tubo con una longitud de 20 centímetros y un diámetro interior de 0,87 centímetros, logrando así eliminar los posibles perfiles de temperatura radiales que se pudiesen formar, lo que asegura un buen calentamiento de toda esta zona.

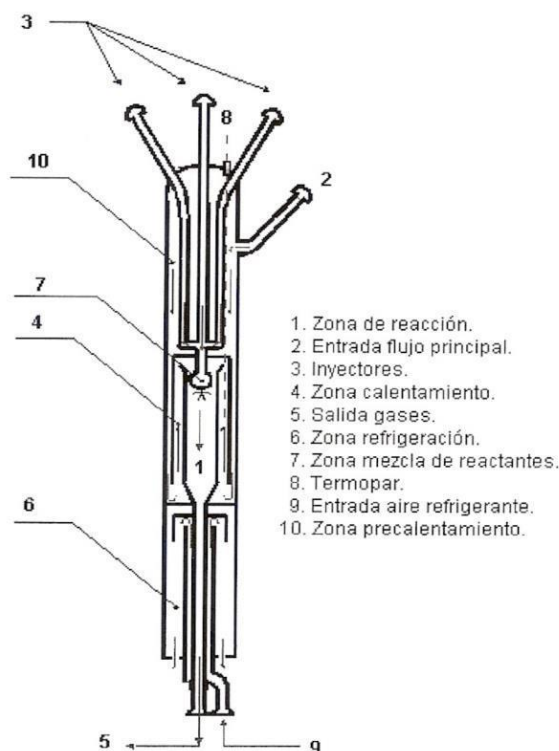


Figura 8. Esquema del reactor utilizado en los experimentos

A continuación, los gases se enfrían por contacto indirecto con aire de refrigeración, haciendo que se detengan las reacciones antes de salir del reactor, y evitando que los gases salgan a una temperatura que podría ser perjudicial para las tuberías de plástico.

Se coloca un sencillo condensador (Figura 9) a la salida para que el vapor de agua formado condense antes de analizar la concentración de los gases de salida, ya que la humedad es perjudicial para los equipos de análisis.



Figura 9. Condensador para condensar el vapor de agua generado en el reactor.

En cuanto al horno eléctrico (Figura 10), este tiene tres resistencias colocadas a lo largo de la zona de reacción. Tiene también un equipo de control (Figura 11) que permite controlar la temperatura de cada una de las tres resistencias estableciendo una consigna. Los setpoints obtenidos mediante perfiles de temperatura se muestran en la figura, donde se ve el setpoint o consigna necesaria en cada resistencia para lograr una temperatura determinada.

El horno es de la marca Hobersal International Furnaces Group.



Figura 10. Horno eléctrico utilizado para calentar el reactor.

Figura 11. Controladores de las tres resistencias del horno, con sus mandos e interruptores.

### I.III Sistema de medición y análisis

Dentro de la instalación experimental, se han utilizado una serie de equipos para medir y analizar las concentraciones y caudales de los gases, así como para medir las condiciones en que se realizaron los experimentos:

- Estación meteorológica: utilizada para determinar las condiciones de presión (mmHg) y temperatura (°C) en que se realizaron los experimentos (Figura 12).



Figura 12. Estación meteorológica

- Burbujímetro: pese a que los controladores nos mantienen un caudal constante, es necesario medir dicho caudal, ya que los controladores de caudal están calibrados para un gas determinado y no siempre introducimos ese gas por el controlador correspondiente.

Una de las dos formas disponibles para medir el caudal real de cada gas es utilizar un burbujímetro como el de la Figura 13. Este mide el caudal volumétrico del gas a la salida de los controladores. En función de esta lectura, podremos modificar el porcentaje de apertura de la válvula del controlador para lograr el caudal que queremos.

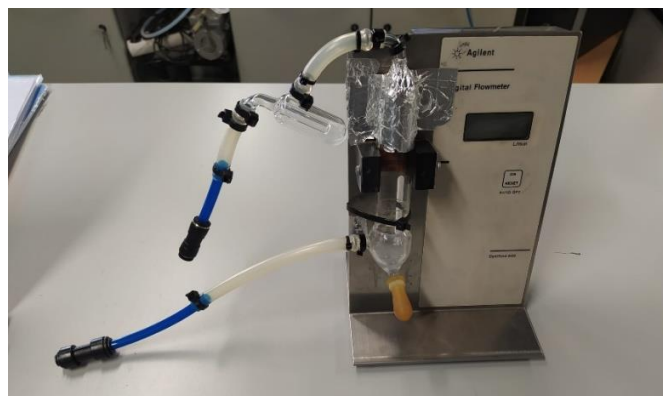


Figura 13. Burbujímetro empleado para medir los caudales de los gases

- Medidor de caudal: la otra manera de medir el caudal volumétrico es utilizar un medidor de caudal automático (Figura 14), que no requiere el tener que estar haciendo burbujas y nos da una lectura mucho más rápida del caudal. Sin embargo, tiene un máximo de medida de 750 ml/min, por lo que para mayores caudales habrá que utilizar el burbujímetro.



Figura 14. Medidor de caudal automático empleado para medir los caudales reales de los gases

- Cromatógrafo: este dispositivo es el encargado de analizar la composición de los gases de salida del reactor. El cromatógrafo (Figura 15) analiza y envía los resultados a un ordenador, donde mediante el software Soprane visualizamos los resultados. De aquí tomaremos la concentración de los gases, excepto del NO, para el que se utiliza otro dispositivo.

El modelo del cromatógrafo utilizado es el Agilent Technologies 490 Micro GC



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

- Analizador de gases: para medir el NO en los gases de salida se utiliza este analizador por infrarrojos (Figura 16) que utiliza radiación infrarroja para detectar la cantidad de energía que los gases absorben y a partir de esta, determinar la concentración del gas, en nuestro caso, del NO. El analizador es de la marca ABB Measurement Analytics.

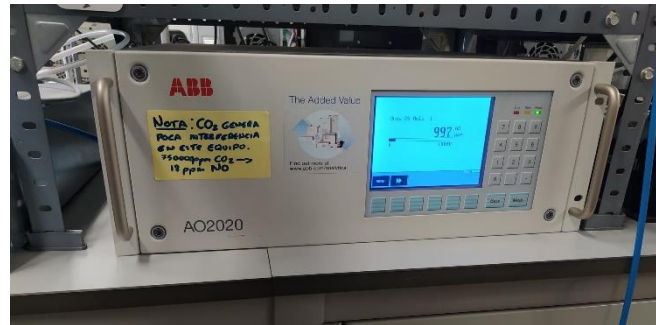


Figura 16. Analizador de gases por infrarrojos utilizado para medir el NO

## ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, se incluyen las concentraciones expresadas en partes por millón (ppm) de los gases analizados obtenidas en cada experimento, además del tiempo de residencia en función de la temperatura, obtenido a partir de la Ecuación 11 empleando los caudales totales de la Tabla 4. Las concentraciones nominales introducidas de NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> y CO aparecen antes de cada tabla y se corresponden con las expresadas en la Tabla 2. Se toman como concentraciones reales introducidas las medidas a 873 K.

### II.I Lambda=1

Experimento 1.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 100 ppm CO
- Concentraciones reales: 966 ppm NH<sub>3</sub> + 1050 ppm H<sub>2</sub> + 130 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 184,71/T (K)$

Tabla 6. Resultados experimentales experimento 1, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	1079	1146	0	128	1	0	1109	959
873	1050	1332	0	130	0	0	1111	966
923	1050	1323	0	134	2	0	1113	968
973	1080	1317	0	129	2	0	1113	967
998	1060	1322	0	125	0	0	1114	969
1023	1052	1320	0	114	0	0	1113	969
1048	1031	1315	41	138	1	0	1113	971
1073	1048	1313	9	131	0	0	1113	968
1098	1055	1308	0	131	0	0	1111	964
1108	895	1125	137	92	37	1	1053	825
1123	11	295	898	24	110	14	332	28
1173	14	281	893	20	118	11	360	14
1223	10	251	860	10	128	8	395	12
1273	3	361	1003	0	144	0	160	4
1323	3	338	974	0	145	0	206	0
1373	3	316	958	0	147	0	246	0
1423	3	268	923	0	147	0	331	0

Experimento 2.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 100 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 917 ppm NH<sub>3</sub> + 118 ppm H<sub>2</sub> + 920 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 180,93/T (K)$

Tabla 7. Resultados experimentales experimento 2, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	117	1222	0	892	0	0	998	888
873	118	1245	0	920	0	0	1019	917
923	117	1235	0	934	0	0	1017	932
973	114	1232	0	928	0	0	1013	933
1023	111	1224	0	939	1	0	1013	934
1073	107	1216	0	934	4	0	1011	933
1123	106	1213	2	924	9	0	1010	928
1173	109	1207	13	927	14	0	999	920
1183	110	1205	18	931	14	0	994	917
1193	113	1197	38	920	16	0	973	893
1203	15	337	810	110	873	1	295	215
1213	4	334	974	0	992	0	112	43
1223	3	328	931	0	1014	0	101	0
1223	3	317	913	0	1016	0	126	0
1273	3	298	903	0	1020	0	166	0
1323	3	276	882	0	1023	0	216	0
1373	3	246	842	0	1027	0	286	0
1423	2	201	814	0	1028	0	369	0

Experimento 3.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 5000 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 927 ppm NH<sub>3</sub> + 4752 ppm H<sub>2</sub> + 912 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 186,47/T (K)$

Tabla 8. Resultados experimentales experimento 3, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	4762	3568	0	902	0	0	975	910
873	4752	3561	0	912	0	0	986	927
898	4744	3568	0	915	1	0	988	930
923	4777	3554	0	874	45	0	982	929
933	4625	3463	26	869	49	0	963	905
943	3885	3031	149	805	108	1	845	752
953	1413	1487	628	591	351	8	400	234
963	205	688	819	450	491	15	247	9
973	191	649	809	422	508	15	289	0
998	177	569	778	380	550	13	384	0
102	140	500	745	333	607	7	437	0
1073	120	391	704	215	737	2	540	0
1123	125	320	669	132	821	1	617	0
117	79	284	694	42	912	0	569	0
1223	32	409	890	0	976	0	163	0
132	47	376	842	0	972	0	280	0
1423	6	245	738	0	984	0	497	0

## Experimento 4.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 5000 ppm CO
- Concentraciones reales: 953 ppm NH<sub>3</sub> + 1050 ppm H<sub>2</sub> + 4677 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 183,49 / T (K)$

*Tabla 9. Resultados experimentales experimento 4, con las concentraciones expresadas en ppm.*

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	1003	3559	0	4680	0	0	1042	943
873	1050	3534	0	4677	8	0	1045	953
923	1050	3529	0	4712	4	0	1043	963
948	1080	3528	0	4702	3	0	1040	962
963	984	3533	0	4705	6	0	1044	964
978	995	3536	0	4721	17	0	1042	967
993	1055	3533	0	4662	73	0	1044	966
1008	1071	3539	0	4632	88	0	1045	962
1023	28	1051	835	1682	3137	4	403	41
1038	27	850	824	1346	3485	3	457	20
1053	28	692	804	1066	3752	2	507	6
1073	30	547	770	811	4023	0	569	0
1123	35	313	754	400	4452	0	633	0
1173	45	237	728	238	4577	0	684	0
1223	28	331	956	45	4799	0	221	0
1273	28	323	951	29	4802	0	244	0
1323	32	307	913	20	4792	0	288	0
1373	23	240	871	0	4816	0	398	0
1423	13	174	821	0	4827	0	518	0

## II.II Lambda=0,5

### Experimento 5.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 100 ppm CO
- Concentraciones reales: 947 ppm NH<sub>3</sub> + 1050 ppm H<sub>2</sub> + 121 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 182,80 / T (K)$

Tabla 10. Resultados experimentales experimento 5, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	1053	680	0	112	1	0	1076	936
873	1050	680	0	121	1	0	1079	947
923	1050	679	0	119	1	0	1080	949
973	1080	676	0	116	1	0	1081	951
1023	1041	676	0	111	1	0	1084	957
1073	986	679	114	111	0	0	1082	957
1098	1025	671	29	110	1	0	1080	955
1113	1035	671	7	110	1	0	1080	953
1138	1044	668	0	112	4	0	1075	954
1163	1042	663	3	113	5	0	1065	940
1188	601	128	772	65	49	1	284	216
1203	491	0	949	47	65	0	179	27
1223	503	0	950	39	68	0	190	13
1273	458	0	992	5	95	0	113	0
1323	490	0	982	8	92	0	142	0
1373	525	0	959	10	90	0	185	0
1423	575	0	916	17	85	0	241	0

Experimento 6.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 100 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 952 ppm NH<sub>3</sub> + 126 ppm H<sub>2</sub> + 1021 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 182,80 / T (K)$

Tabla 11. Resultados experimentales experimento 6, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	126	654	0	1011	0	0	1042	952
873	126	658	0	1021	0	0	1046	952
923	126	657	0	1031	0	0	1049	959
973	126	660	0	1027	1	0	1050	962
1023	125	656	0	1033	1	0	1050	959
1073	123	654	0	1024	2	0	1052	966
1123	122	654	0	1022	4	0	1049	958
1148	121	652	3	1032	6	0	1045	958
1173	121	651	9	1019	10	0	1042	958
1193	123	643	17	1022	14	0	1035	947
1213	129	623	93	1028	16	0	948	872
1233	236	2	913	333	728	0	160	80
1253	266	0	982	235	824	0	85	24
1273	279	0	977	226	832	0	97	8
1323	293	0	967	239	812	0	123	0
1373	309	0	942	265	790	0	165	0
1423	333	0	908	321	761	0	221	0

Experimento 7.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 5000 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 931 ppm NH<sub>3</sub> + 4646 ppm H<sub>2</sub> + 962 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 182,80 / T (K)$

Tabla 12. Resultados experimentales experimento 7, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	4660	1831	0	966	1	0	1053	923
873	4646	1839	0	962	1	0	1059	931
898	4643	1831	0	979	1	0	1062	934
923	4633	1832	0	962	1	0	1062	936
933	4627	1822	0	965	2	0	1062	936
943	4634	1821	0	970	2	0	1062	937
953	4633	1819	0	952	5	0	1065	938
963	4635	1818	0	961	4	0	1064	939
973	4633	1817	0	960	3	0	1066	939
983	4629	1820	6	970	3	0	1063	937
993	4465	1712	52	947	14	0	982	874
1003	1995	106	894	810	177	5	186	70
1013	1951	48	893	774	187	5	217	28
1038	1977	17	868	758	198	4	286	17
1073	2003	0	849	754	209	2	355	7
1123	2065	0	817	747	223	0	439	2
1223	1994	0	943	598	424	0	164	0
1323	2086	0	897	547	434	0	252	0
1423	2257	0	817	563	412	0	459	0

## Experimento 8.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 5000 ppm CO
- Concentraciones reales: 928 ppm NH<sub>3</sub> + 971 ppm H<sub>2</sub> + 4722 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 182,80 / T (K)$

Tabla 13. Resultados experimentales experimento 8, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	982	1826	0	4688	0	0	1039	923
873	971	1815	0	4722	2	0	1038	928
923	967	1811	0	4693	3	0	1037	930
973	968	1800	0	4672	10	0	1036	927
998	994	1798	0	4658	38	0	1042	926
1013	981	1804	0	4669	25	0	1047	933
1023	979	1803	1	4675	24	0	1045	933
1033	979	1805	6	4686	25	0	1041	935
1043	976	1811	0	4685	21	0	1039	934
1053	961	1772	17	4648	53	0	1033	915
1063	284	38	816	2763	2011	1	387	29
1088	353	10	793	2699	2088	0	426	11
1123	422	0	765	2620	2135	0	481	0
1173	525	0	752	2530	2238	0	513	0
1223	754	0	943	2052	2834	0	144	0
1273	771	0	898	2006	2796	0	208	0
1353	779	0	870	2028	2752	0	263	0
1373	787	1	835	2102	2675	0	349	0
1423	797	2	794	2195	2598	0	447	0

### II.III Lambda=3

#### Experimento 9.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 100 ppm CO
- Concentraciones reales: 933 ppm NH<sub>3</sub> + 944 ppm H<sub>2</sub> + 104 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 180,26/T (K)$

Tabla 14. Resultados experimentales experimento 9, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293,	959	3623	0	100	0	0	1005	932
873	944	3606	0	104	0	0	1012	933
923	943	3597	0	103	0	0	1012	932
973	943	3602	4	104	0	0	1011	933
1023	783	3475	123	98	6	0	865	799
1033	373	3107	501	71	29	5	580	377
1043	8	2737	861	48	56	19	198	52
1053	2	2702	845	39	63	24	231	23
1073	0	2662	800	29	72	31	316	5
1123	0	2598	741	19	83	35	442	0
1173	0	2562	708	9	91	31	501	0
1223	0	2725	895	0	102	7	174	0
1273	0	2698	869	0	101	7	230	0
1323	0	2665	846	0	103	6	308	0
1373	0	2626	804	0	103	5	398	0
1423	0	2569	759	0	102	1	515	0

## Experimento 10.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 100 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 905 ppm NH<sub>3</sub> + 107 ppm H<sub>2</sub> + 917 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 179,76/T (K)$

Tabla 15. Resultados experimentales experimento 10, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	99	3737	0	925	0	0	1008	884
873	107	3738	0	917	0	0	1017	905
923	107	3717	0	937	0	0	1018	907
973	105	3699	0	937	0	0	1020	915
998	105	3708	0	939	0	0	1020	915
1023	104	3693	0	945	2	0	1019	915
1033	104	3699	0	941	3	0	1018	915
1043	103	3712	0	922	5	0	1020	914
1053	102	3713	0	952	4	0	1014	914
1063	102	3707	3	940	5	0	1011	915
1073	103	3700	13	938	8	0	1008	914
1083	104	3707	7	931	11	0	1008	914
1093	104	3704	4	900	23	0	1000	899
1108	99	3639	62	836	78	0	938	871
1123	45	3198	466	425	504	2	608	398
1148	0	2755	801	25	923	9	346	59
1273	0	2792	874	0	988	2	211	33
1423	0	2655	781	0	995	0	524	1

Experimento 11.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 5000 ppm H<sub>2</sub> + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 887 ppm NH<sub>3</sub> + 4775 ppm H<sub>2</sub> + 1085 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 182,12/T (K)$

Tabla 16. Resultados experimentales experimento 11, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	4779	10669	0	1010	0	0	997	871
873	4775	10640	0	1085	0	0	1005	887
893	4701	10667	0	1096	4	0	1012	890
903	4109	10317	128	1041	32	0	899	776
913	1954	9132	579	649	204	2	434	343
923	486	8229	822	647	375	8	210	98
933	191	7978	797	558	453	12	258	49
948	87	7842	772	492	514	17	361	22
973	81	7681	678	375	528	18	500	12
1123	0	7455	655	54	944	8	610	22
1223	0	7658	885	0	976	1	214	17
1323	0	7559	780	0	977	2	431	3
1423	0	7417	644	0	979	0	728	2

## Experimento 12.

- Concentraciones nominales: 1000 ppm NH<sub>3</sub> + 1000 ppm H<sub>2</sub> + 5000 ppm CO
- Concentraciones reales: 916 ppm NH<sub>3</sub> + 1012 ppm H<sub>2</sub> + 4897 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 180,26/T (K)$

Tabla 17. Resultados experimentales experimento 12, con las concentraciones expresadas en ppm.

T (K)	[H <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O]	[NO]	[NH <sub>3</sub> ]
293	1016	11208	0	4901	0	0	950	916
873	1012	11165	0	4897	0	0	1013	934
898	1006	11160	0	4901	1	0	1019	940
908	1005	11159	0	4930	1	0	1018	945
918	1006	11181	0	4934	1	0	1017	945
928	1007	11183	0	4911	0	0	1017	944
938	999	11162	16	4935	12	0	1007	939
948	951	11091	58	4835	71	0	960	898
958	692	10687	269	4433	509	0	731	673
968	249	9804	685	3674	1523	2	362	248
978	24	8981	864	2449	2628	5	277	48
998	4	8496	800	1706	3495	6	411	27
1023	3	8119	756	838	4154	7	545	19
1073	1	7733	708	135	4792	5	635	0
1123	0	7660	694	31	4967	3	665	0
1173	0	7869	949	0	5043	0	174	0
1248	0	7824	896	0	5056	0	267	0
1323	0	7735	835	0	5060	0	441	0
1423	0	7584	714	0	5068	0	726	0

### ANEXO III. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD

Para demostrar la validez de los resultados experimentales obtenidos se ha realizado un estudio de repetibilidad para el experimento 2 de la Tabla 2 ( $\lambda=1$ , 100 ppm de  $H_2$ , 1000 ppm de CO, 1000 ppm de  $NH_3$ ). Este experimento de repetibilidad se hizo en las mismas condiciones en que se realizó el experimento 2, introduciendo las mismas concentraciones de cada gas, y realizando los mismos aumentos de temperatura.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

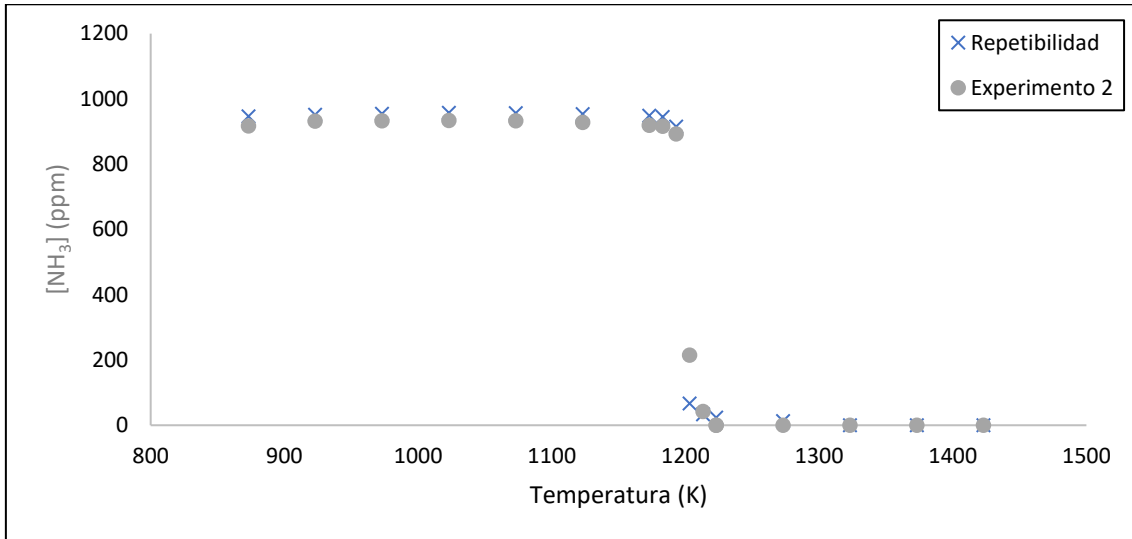
Experimento 2 (repetibilidad).

- Concentraciones nominales: 1000 ppm  $NH_3$  + 100 ppm  $H_2$  + 1000 ppm CO
- Concentraciones reales: 947 ppm  $NH_3$  + 122 ppm  $H_2$  + 970 ppm CO
- Tiempo de residencia:  $\tau (s) = 180,93 / T (K)$

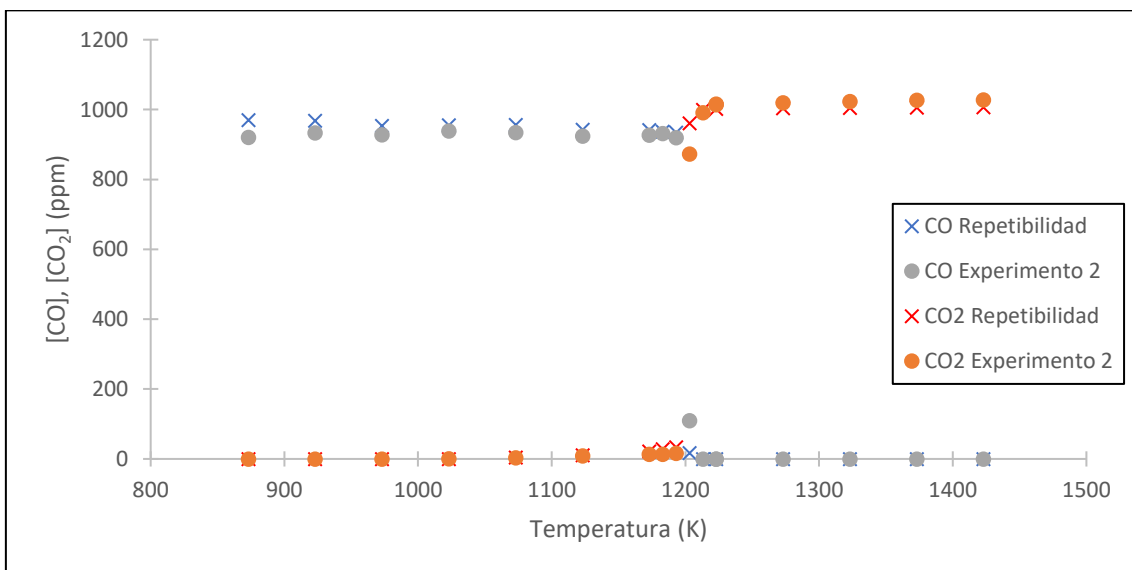
*Tabla 18. Resultados experimentales experimento 2 (repetibilidad) , con las concentraciones expresadas en ppm.*

T (K)	[ $H_2$ ]	[ $O_2$ ]	[ $N_2$ ]	[CO]	[ $CO_2$ ]	[ $N_2O$ ]	[NO]	[ $NH_3$ ]
293	122	1244	0	970	0	0	1015	947
873	122	1255	0	970	0	0	1013	947
923	121	1251	0	968	0	0	1018	952
973	119	1245	0	954	0	0	1021	954
1023	116	1242	0	955	0	0	1021	957
1073	115	1234	0	956	4	0	1020	956
1123	115	1235	1	943	11	0	1019	954
1173	126	1232	11	942	22	0	1012	949
1183	133	1229	18	937	28	0	1005	945
1193	141	1220	42	934	34	0	975	916
1203	8	241	881	17	961	0	294	66
1213	4	308	976	0	1000	0	105	34
1223	3	315	984	0	1002	0	89	23
1273	3	302	974	0	1004	0	105	13
1323	3	283	961	0	1005	0	142	0
1373	3	248	934	0	1006	0	220	0
1423	3	223	907	0	1007	0	263	0

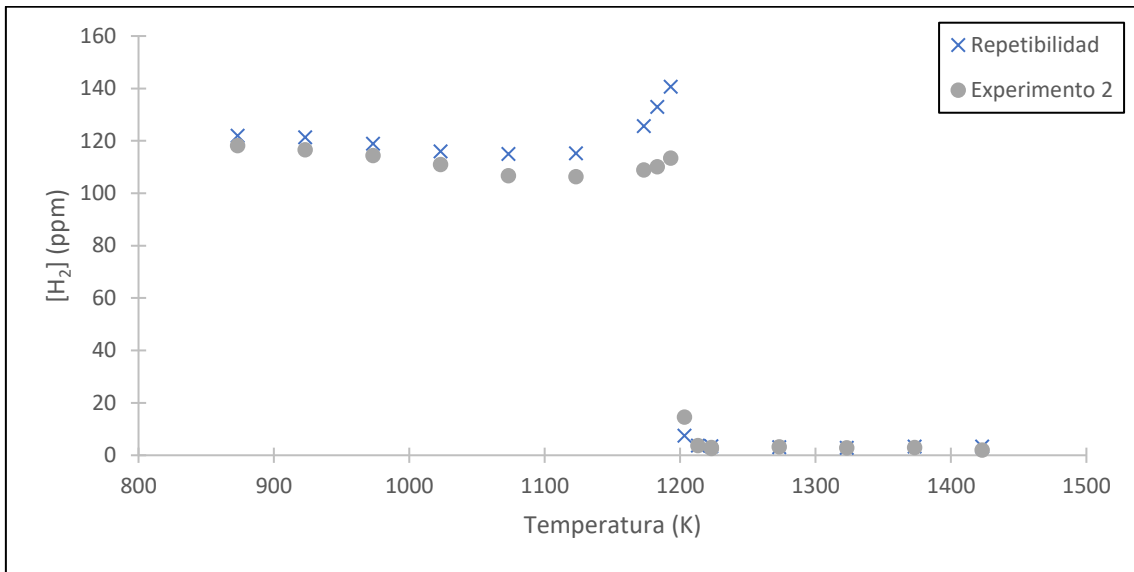
A continuación, en las Gráficas 48-52 se grafican y comparan los resultados obtenidos de cada gas medido para el experimento 2 y para el experimento de repetibilidad realizado sobre el mismo:



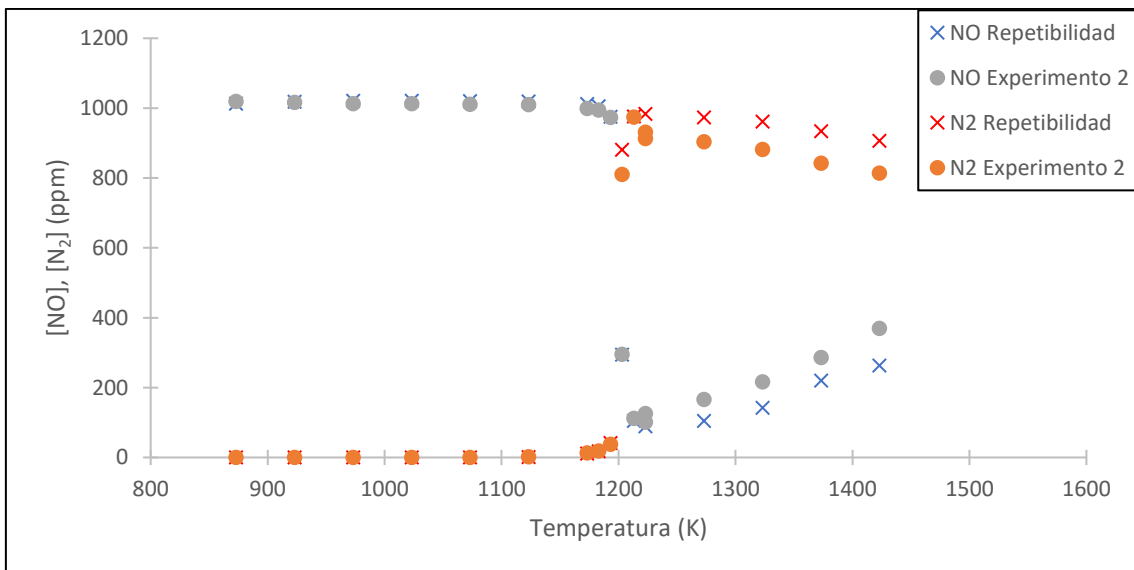
Gráfica 48. Comparación de la evolución de la concentración del  $\text{NH}_3$  en ppm con la temperatura en Kelvin para el experimento 2 y el experimento de repetibilidad realizado



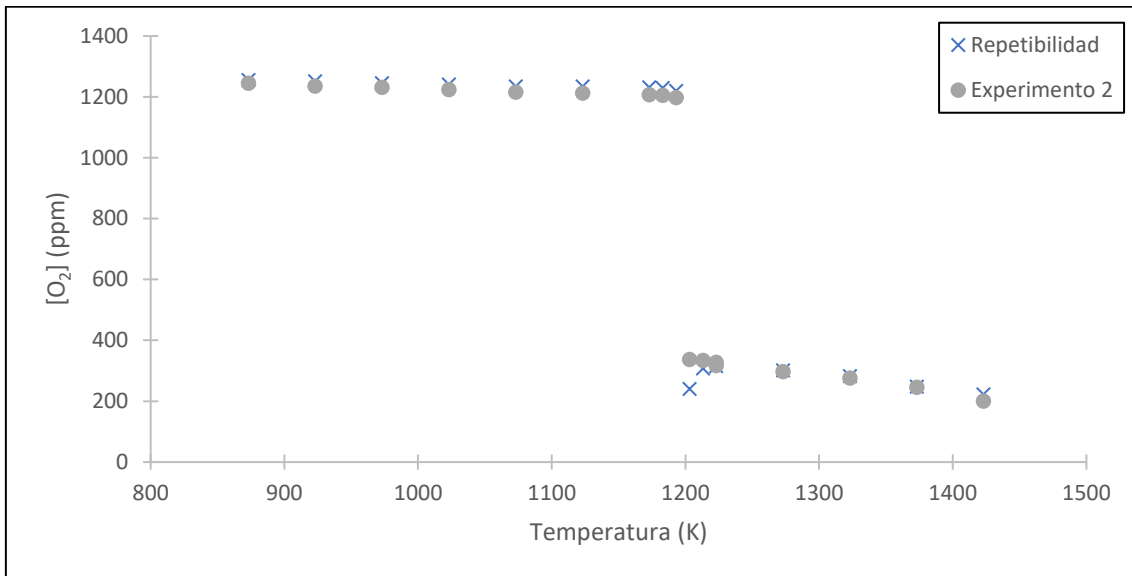
Gráfica 49. Comparación de la evolución de la concentración del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en ppm con la temperatura en Kelvin para el experimento 2 y el experimento de repetibilidad realizado



Gráfica 50. Comparación de la evolución de la concentración del H<sub>2</sub> en ppm con la temperatura en Kelvin para el experimento 2 y el experimento de repetibilidad realizado



Gráfica 51. Comparación de la evolución de la concentración del NO y N<sub>2</sub> en ppm con la temperatura en Kelvin para el experimento 2 y el experimento de repetibilidad realizado



Gráfica 52. Comparación de la evolución de la concentración del O<sub>2</sub> en ppm con la temperatura en Kelvin para el experimento 2 y el experimento de repetibilidad realizado

No hay emisiones de N<sub>2</sub>O para el experimento de repetibilidad, y para el experimento 2 solo se detecta una ppm a 1203,15 K, lo que podemos considerar despreciable.

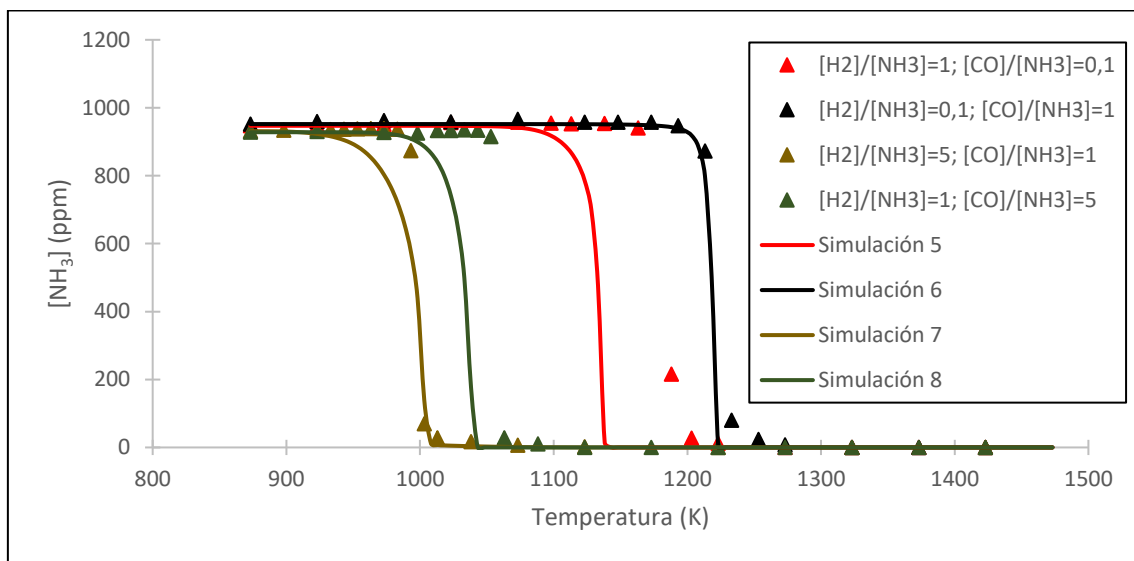
Para todos los compuestos medidos, se observa una gran similitud entre las concentraciones obtenidas en los dos experimentos, aunque para el NO y N<sub>2</sub> a partir de los 1200 K hay una pequeña diferencia entre la concentración de ambos experimentos. A pesar de esta ligera variación, la forma de la curva obtenida es la misma, y para el resto de los compuestos los resultados son prácticamente los mismos, lo que demuestra la validez de los resultados experimentales obtenidos.

## ANEXO IV. RESULTADOS SIMULACIÓN

En este anexo se incluyen las gráficas en las que se comparan los resultados de simulación con los resultados experimentales que no se han incluido en el apartado Simulación de la memoria. Se incluyen por tanto las comparaciones para los valores de  $\lambda=0,5$  y  $\lambda=3$  de cada compuesto medido (Gráficas 53-68).

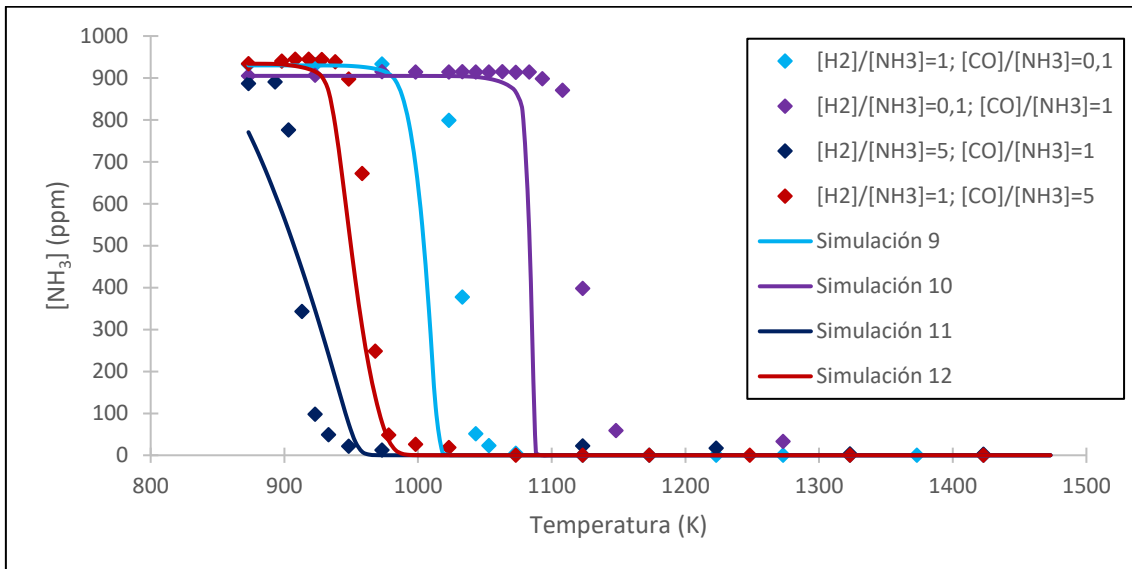
### Amoníaco ( $\text{NH}_3$ ):

- $\lambda=0,5$



Gráfica 53. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

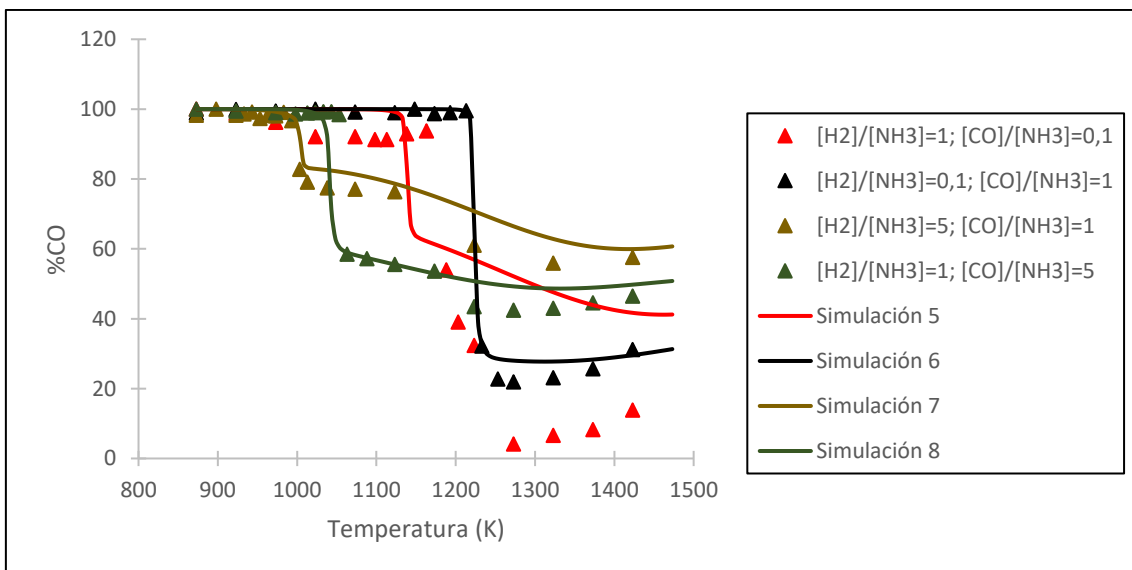
- $\lambda=3$



Gráfica 54. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $\text{NH}_3$ . Experimentos 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2.

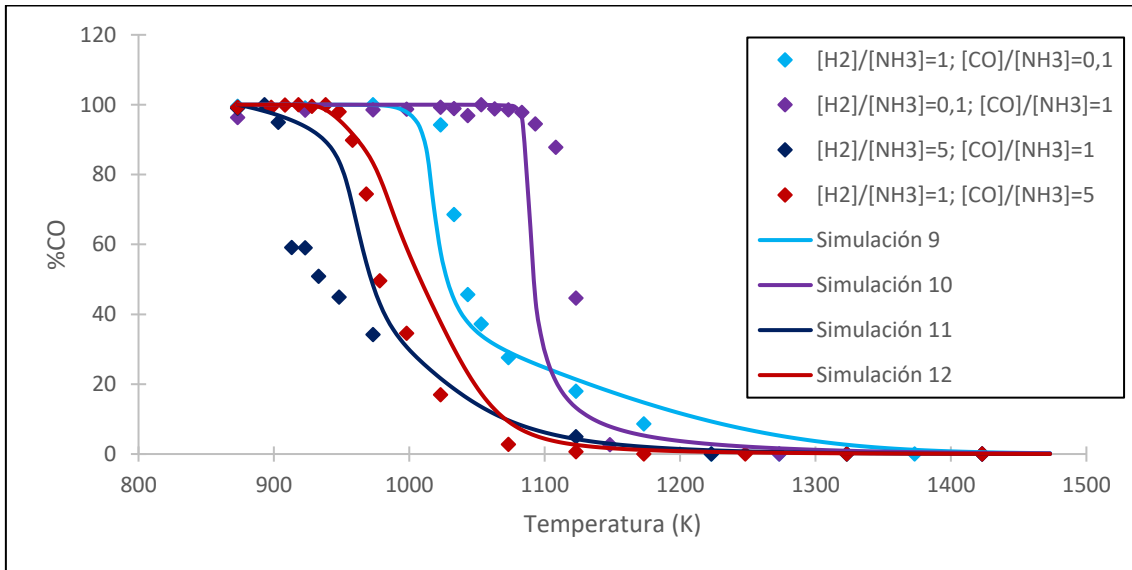
### Monóxido de carbono (CO):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 55. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el CO. Experimentos 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

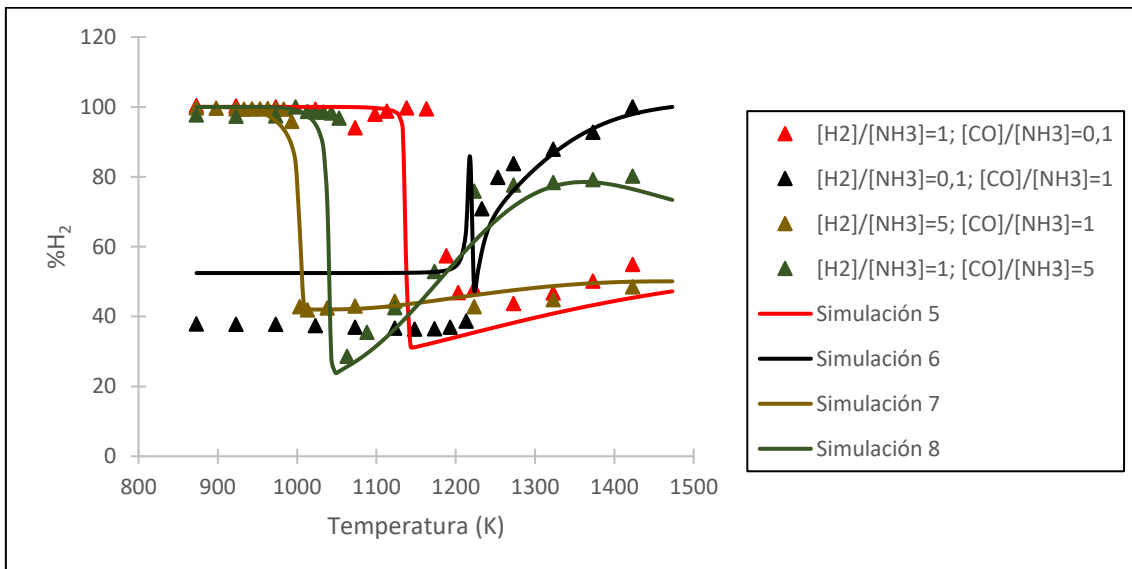
- $\Lambda=3$



Gráfica 56. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el CO. Experiencias 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2.

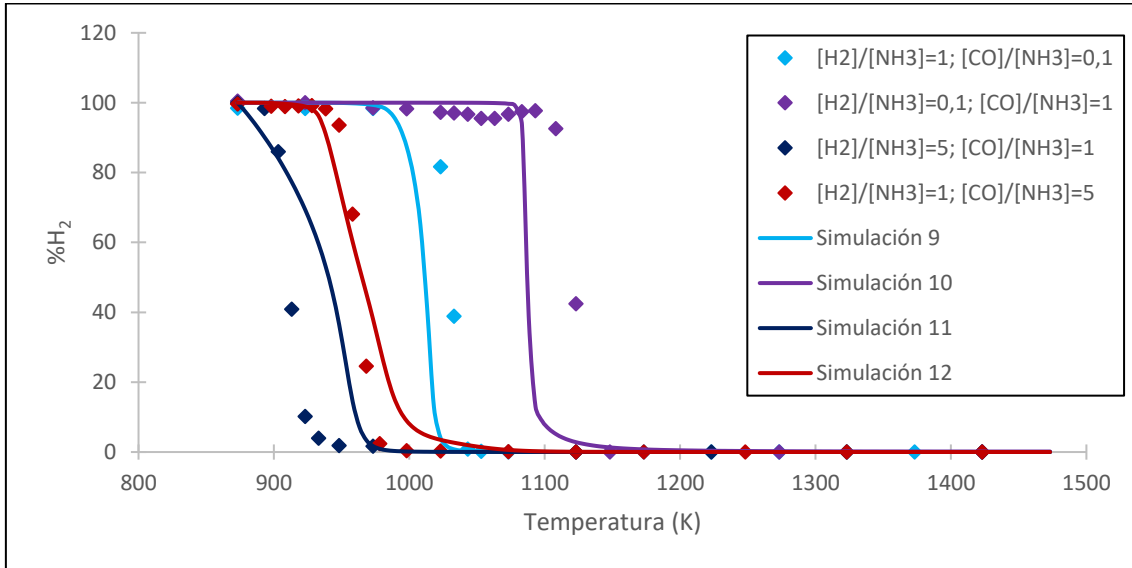
### Hidrógeno ( $H_2$ ):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 57. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $H_2$ . Experiencias 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

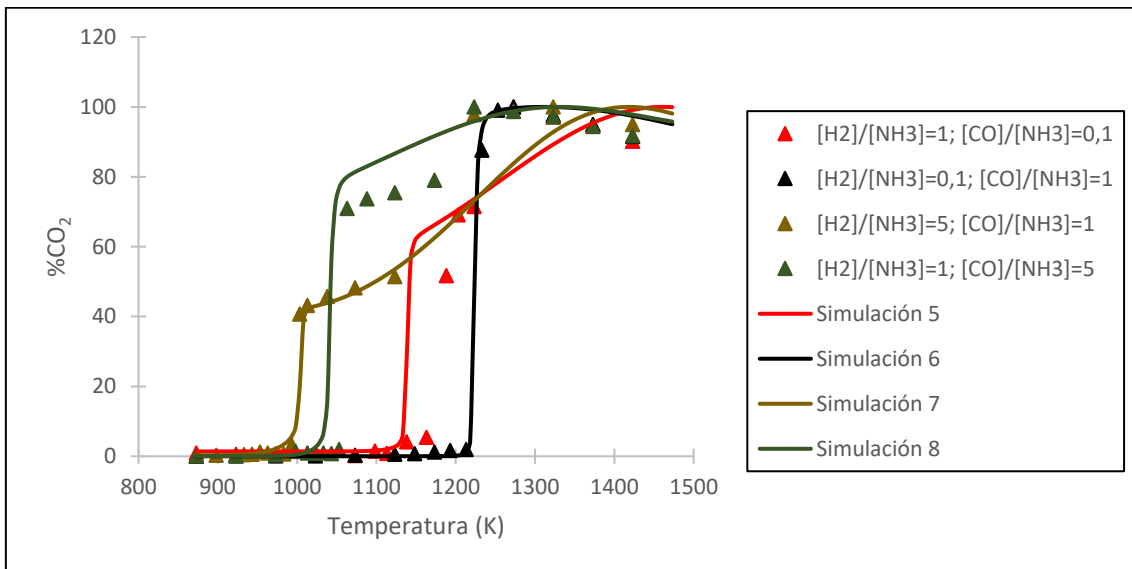
- $\Lambda=3$



Gráfica 58. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $H_2$ . Experimentos 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2

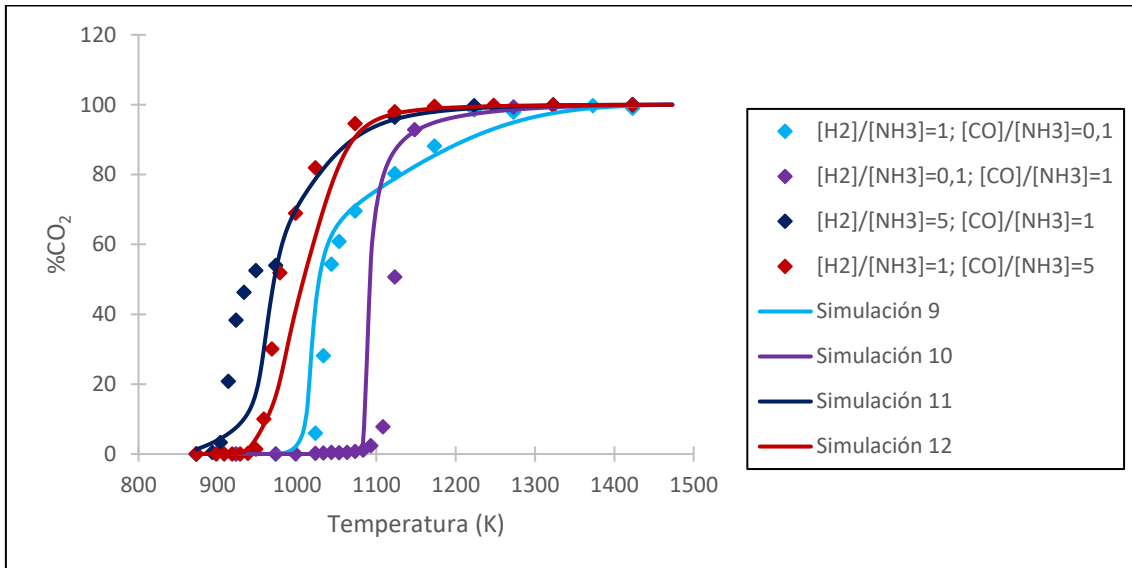
### Dióxido de carbono ( $CO_2$ ):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 59. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $CO_2$ . Experimentos 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

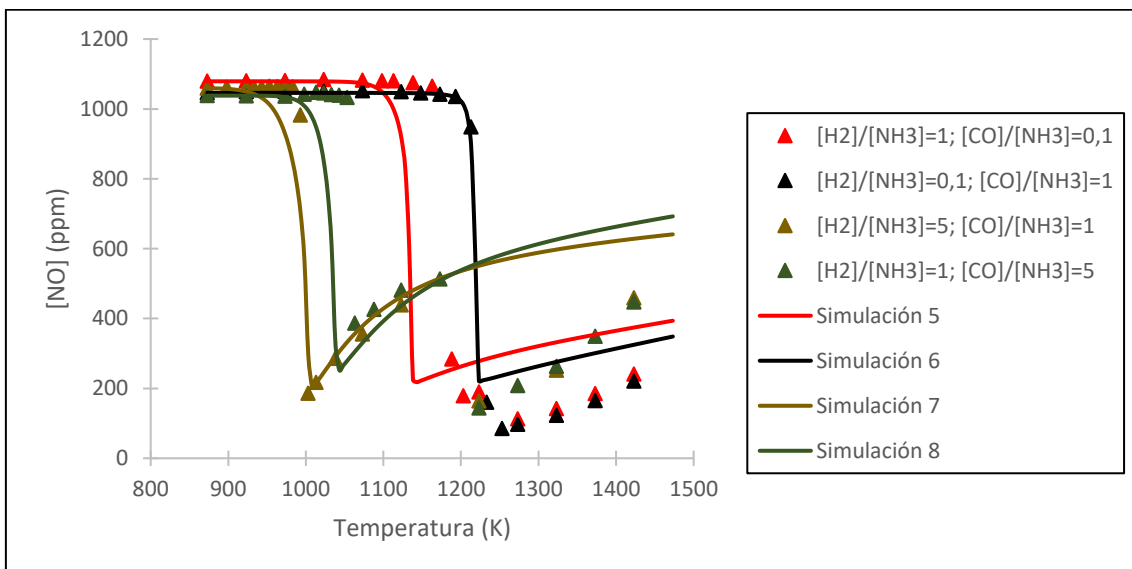
- $\Lambda=3$



Gráfica 60. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $\text{CO}_2$ . Experiencias 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2

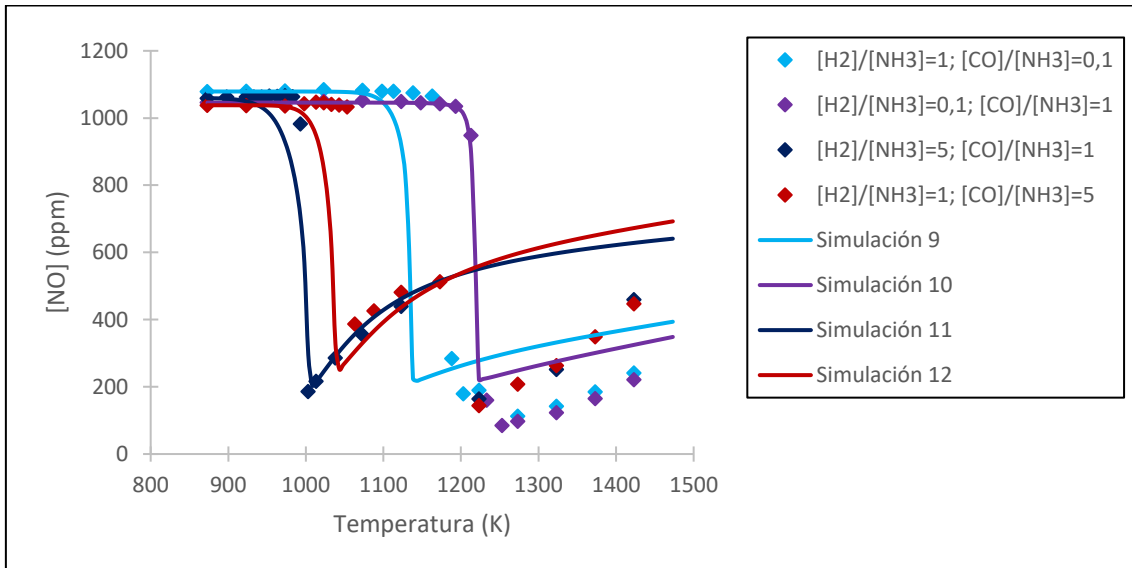
### Monóxido de nitrógeno (NO):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 61. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el NO. Experiencias 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

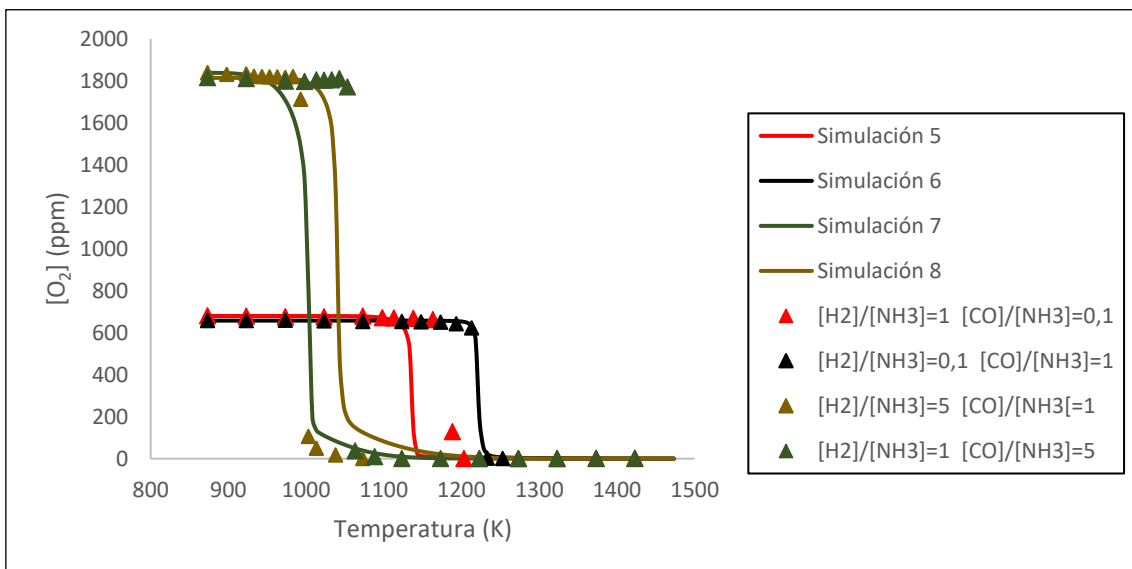
- $\Lambda=3$



Gráfica 62. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el NO. Experiencias 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2

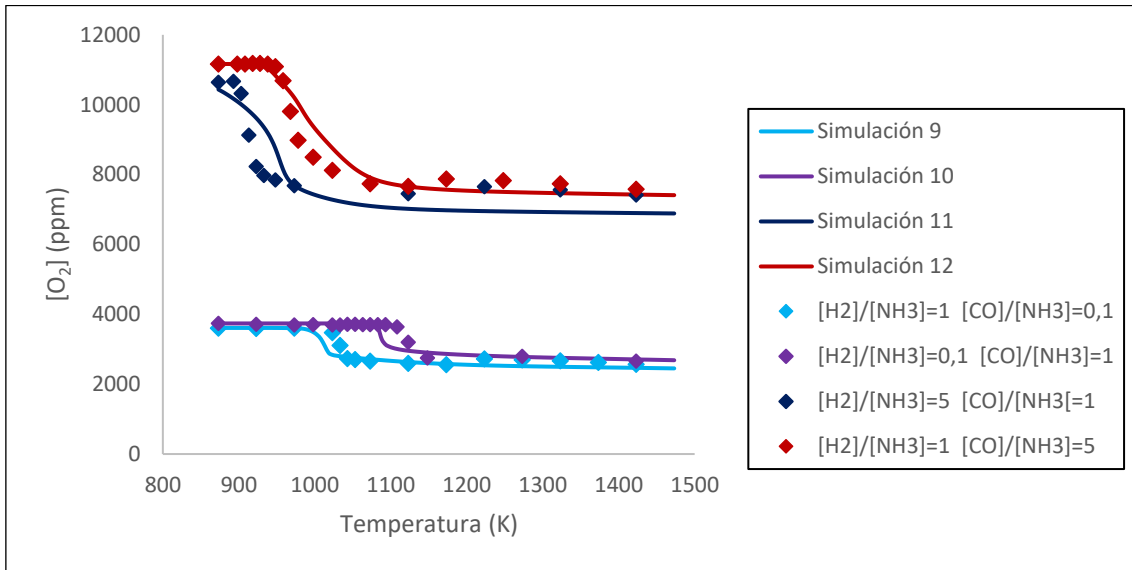
### Oxígeno (O<sub>2</sub>):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 63. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el O<sub>2</sub>. Experiencias 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

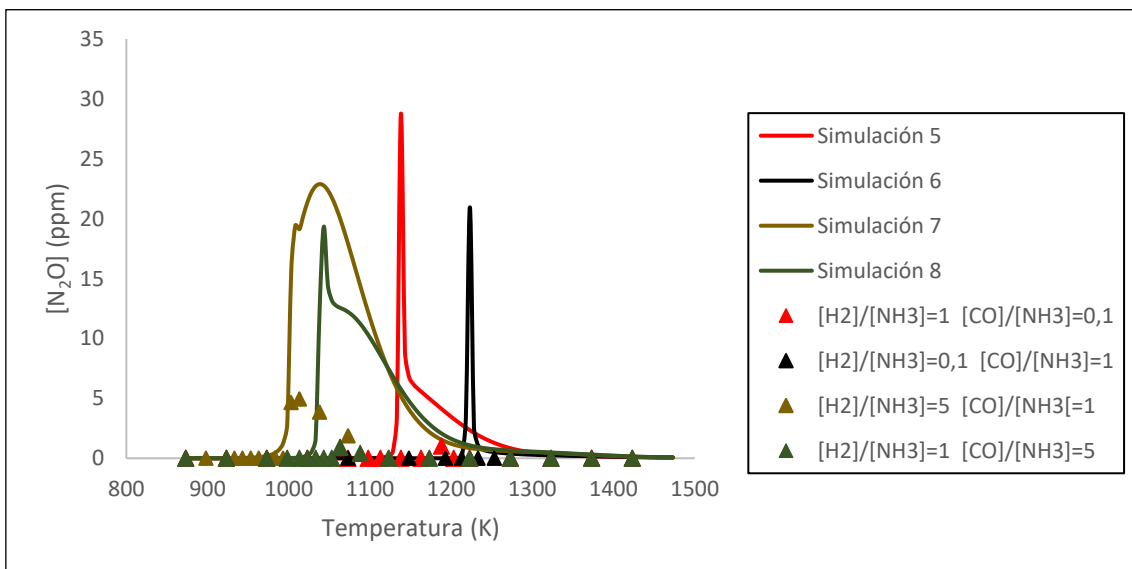
- $\Lambda=3$



Gráfica 64. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $O_2$ . Experimentos 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2

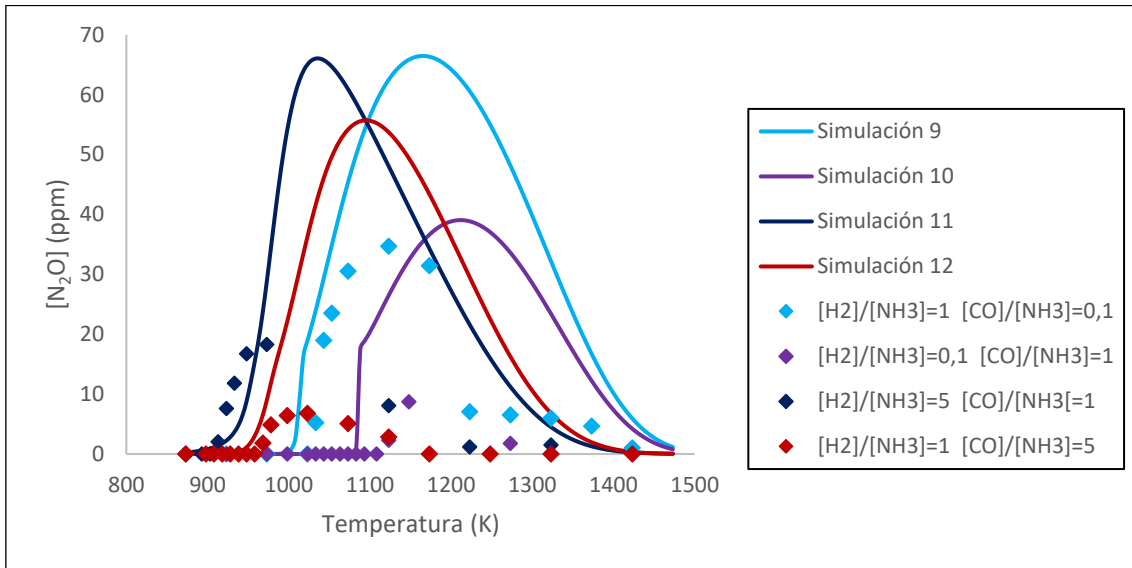
### Óxido de nitrógeno (I) ( $N_2O$ ):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 65. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $N_2O$ . Experimentos 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

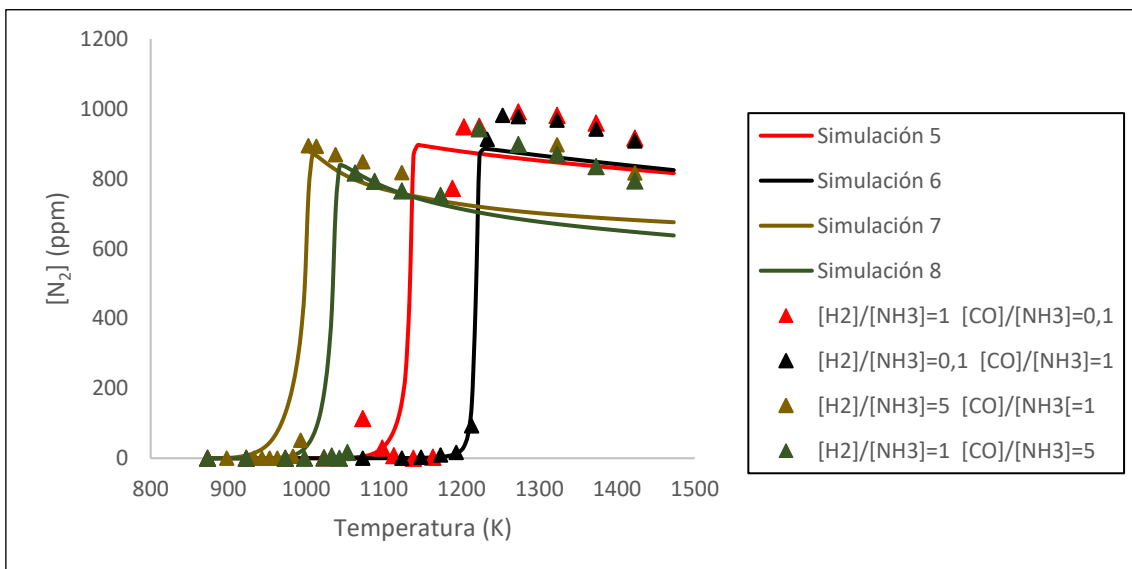
- $\Lambda=3$



Gráfica 66. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $N_2O$ . Experimentos 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2

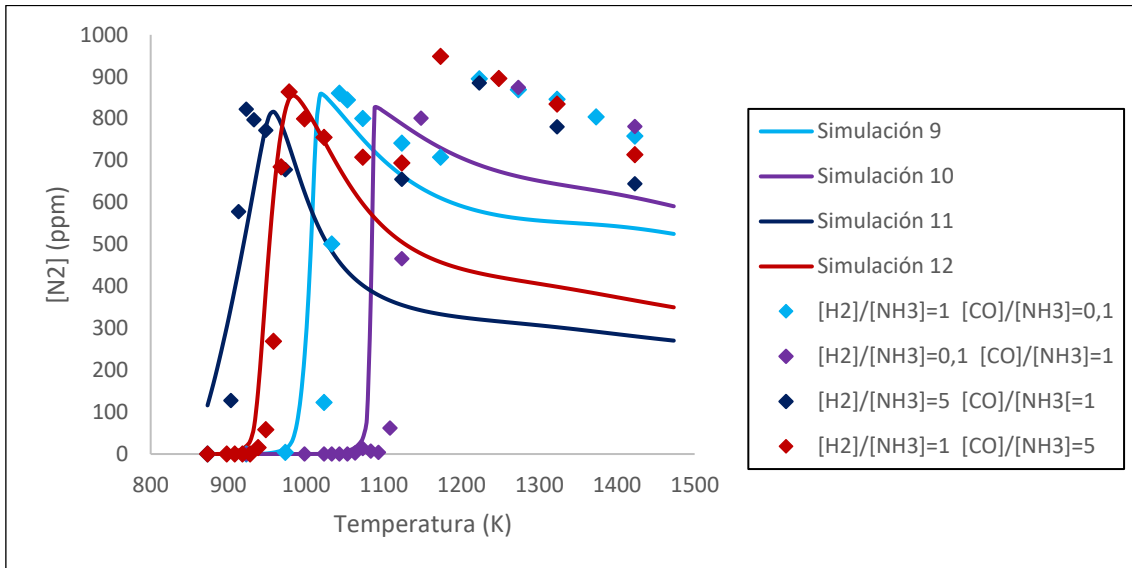
### Nitrógeno ( $N_2$ ):

- $\Lambda=0,5$



Gráfica 67. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por simulación para el  $N_2$ . Experimentos 5, 6, 7 y 8 de la Tabla 2.

- $\Lambda=3$



Gráfica 68. Comparación de resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos por mediante simulación para el  $N_2$ . Experimentos 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 2