



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Estudio experimental y cinético de conversión de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$

Experimental and kinetic modelling study of the conversion of $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ mixtures

Autor

Daniel Alejandro Manzano Peña

Director

María Ujué Alzueta Anía

Codirector

Adrián Ruiz Gutiérrez

Máster universitario en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Curso 2024/2025

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo sinceramente a Uxue Alzueta por brindarme la oportunidad de realizar este Trabajo de Fin de Máster y por abrirme las puertas al mundo de la investigación. Su cercanía, predisposición, interés y apoyo desde el primer día han sido fundamentales para mí.

En segundo lugar, deseo expresar un agradecimiento muy especial a Adrián Ruiz, por su constante implicación, disponibilidad y ayuda en todo momento. Su seguimiento diario sobre el estado del trabajo, su dedicación y su entusiasmo han sido piezas clave para la realización de este proyecto.

Mi agradecimiento se extiende igualmente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), por poner a mi disposición sus instalaciones y proporcionarme los recursos necesarios para llevar a cabo este estudio de laboratorio. Ha sido una experiencia profundamente enriquecedora. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Programa de Becas y Ayudas del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Por último, pero no menos importante, agradezco de corazón a mi familia, a mi novia y a mis amigos, por su apoyo incondicional a lo largo de este camino.

Gracias a todos.

RESUMEN

El amoníaco (NH_3) ha emergido como un vector energético prometedor en el contexto de la transición hacia sistemas energéticos sostenibles y libres de carbono. Sin embargo, su combustión presenta serios desafíos medioambientales, principalmente por la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxido nitroso (N_2O), este último con un elevado potencial de calentamiento global. En este Trabajo Fin de Máster se ha desarrollado un estudio experimental y cinético sobre la conversión de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ en un reactor de flujo homogéneo, con el objetivo de proponer estrategias para la reducción de emisiones contaminantes.

El trabajo experimental se ha centrado en evaluar el efecto de parámetros clave como la temperatura (600–1150 °C), la relación de mezcla $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$ y la ratio de exceso de oxígeno (λ), sobre la conversión de los reactivos y la formación de productos. Se han llevado a cabo 13 experimentos diferentes variando estos parámetros, analizándose las concentraciones de NH_3 , N_2O , NO , N_2 , H_2 y O_2 a partir de cromatografías de gases e infrarrojo.

Paralelamente, se han llevado a cabo simulaciones numéricas con un mecanismo de reacción usando el software ANSYS Chemkin-Pro, con el objetivo realizar un estudio preliminar del comportamiento del modelo cinético empleado. Esta comparación ha permitido validar los datos obtenidos en el laboratorio, mostrándose resultados coherentes en ambos casos, además de identificar las condiciones más favorables para maximizar la conversión del NH_3 y mejorar la eficiencia global del proceso.

Adicionalmente, se ha estudiado la formación de hollín y compuestos aromáticos policíclicos (PAH's) en mezclas de $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ bajo condiciones de pirólisis, variándose la temperatura entre 1000 y 1200 °C. Las muestras obtenidas se han caracterizado mediante microscopía electrónica (SEM/TEM) y espectrometría de masas, evidenciándose la influencia del N_2O en la formación de contaminantes.

Los resultados de este estudio contribuyen al desarrollo de estrategias de combustión más limpias y eficientes para el uso del amoníaco como vector energético alternativo, aportando información relevante para el diseño de modelos predictivos más eficientes y tecnologías de mitigación de emisiones.

Este trabajo contribuye a acercar el uso del amoníaco a una realidad energética más limpia, eficiente y alineada con los retos medioambientales del siglo XXI.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	6
2. OBJETIVOS	7
3. ANTECEDENTES	8
4. EXPERIMENTOS.....	10
4.1 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN EN MEZCLAS NH₃/N₂O	10
4.1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	11
4.1.2. CALCULOS PREVIOS	11
4.1.3. EXPERIMENTOS	16
4.1.4. SET EXPERIMENTAL	16
4.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS NH₃/N₂O/C₂H₄	17
4.2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
4.2.2. CALCULOS PREVIOS	19
4.2.3. SET EXPERIMENTAL	20
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	20
5.1. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE MEZCLA [NH₃]/[N₂O]	20
5.1.1. PIRÓLISIS ($\lambda = 0$):	20
5.1.2. CONDICIONES REDUCTORAS ($\lambda = 0,5$):	26
5.1.3. CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS ($\lambda = 1$):	29
5.1.4. CONDICIONES OXIDANTES ($\lambda = 3$):	33
5.2 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXIGENO INTRODUCIDA (λ).....	36
5.2.1. [NH ₃]/[N ₂ O] = 0,5	36
5.2.2. [NH ₃]/[N ₂ O] = 1	40
5.2.3. [NH ₃]/[N ₂ O] = 2	43
6. SIMULACIÓN DEL ESTUDIO CON ANSYS CHEMKIN-PRO.....	47
6.1. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RATIO DE MEZCLA [NH₃]/[N₂O]	47
6.1.1. CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS ($\lambda = 1$):	47
6.2. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXÍGENO INTRODUCIDA (λ).....	51
6.2.1. [NH ₃]/[N ₂ O] = 1	51
7. BALANCES DE MATERIA.....	54
7.1 BALANCE DE MATERIA DEL EXPERIMENTO 6	54
7.2. BALANCE DE MATERIA AL EXPERIMENTO 9	56
7.3. BALANCE DE MATERIA AL EXPERIMENTO 12	57
8. ANALISIS DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN Y PAH'S	59
8.1. CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN	60
8.1.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	60
8.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	66
8.2. FORMACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PAH.....	68

9. CONCLUSIONES	73
10. REFERENCIAS.....	75
ANEXOS	77
ANEXO 1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	77
1.1. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MEZCLAS NH₃/N₂O	77
1.1.1. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN	78
1.1.2. SISTEMA DE REACCIÓN	81
1.1.3. SISTEMA DE MEDICIÓN Y ANÁLISIS	83
1.1.4. SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE GASES	85
1.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS NH₃/N₂O/C₂H₄	86
1.2.1. Sistema de reacción.....	86
1.2.2. Sistema de recogida de hollín y PAH:.....	87
1.2.3. Extracción y concentración de PAH:	88
1.2.4. Cuantificación de PAH.....	90
ANEXO 2. PERFIL DE TEMPERATURAS.....	92
ANEXO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	94
3.1. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MEZCLAS NH ₃ /N ₂ O.....	94
3.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS NH ₃ /N ₂ O/C ₂ H ₄	103
ANEXO 4. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD.....	104

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el amoníaco (NH_3) ha despertado un gran interés en la comunidad científica e industrial debido a su potencial como posible vector energético y combustible alternativo en la transición hacia un planeta más sostenible y una economía libre de carbono. El uso de amoníaco como vector energético tiene varias ventajas, entre ellas, su capacidad de almacenamiento y transporte, siendo mucho más sencilla en comparación con el hidrógeno, y, encontrándose en un nivel de desarrollo tecnológico muy elevado frente a otras posibles alternativas. Adicionalmente, al ser un compuesto sin carbonos en su estructura, no se obtiene tras su oxidación emisiones de monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO_2). Sin embargo, la ejecución de esta idea todavía afronta una serie de desafíos técnicos y ambientales significativos, como la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) y N_2O , compuestos contaminantes con efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana [1].

El N_2O es uno de los principales subproductos en la combustión de NH_3 , presentando un alto potencial de calentamiento global, aproximadamente 300 veces superior al del CO_2 . El estudio de la interacción de mezclas entre NH_3 y N_2O es de gran importancia en la optimización de procesos de combustión más limpios, ya que, si se consiguen llevar a cabo de manera correcta, se pueden reducir las emisiones contaminantes y mejorar la eficiencia energética de los sistemas en los que sea emplea amoniaco como vector energético [2]. Así mismo, el estudio de la interacción entre NH_3 y N_2O puede servir para el entendimiento de las interacciones entre el NH_3 y una de sus emisiones más perjudiciales para el medio.

La conversión de N_2O en sistemas que contienen NH_3 esta influenciada por múltiples factores como la temperatura, la presión y la presencia de radicales intermedios. Se ha demostrado que la reacción entre el radical amino (NH_2) y el N_2O desempeña un papel crucial en la reactividad de estos sistemas. Sin embargo, todavía no se sabe con exactitud el comportamiento de las constantes cinéticas de velocidad de estas reacciones, lo que dificulta la elaboración de modelos cinéticos predictivos que sean precisos [1]. Estudios que se han llevado a cabo recientemente, indican que la descomposición térmica del N_2O , $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ (r1), es determinante en el comportamiento cinético del sistema y en la generación de especies reactivas que pueden alterar la reacción de la oxidación del NH_3 [1].

Por esta razón, se lleva a cabo el estudio cinético de la conversión de mezclas de NH_3 y N_2O , para poder identificar y cuantificar los procesos fundamentales que determinan el comportamiento y la conversión de estos dos compuestos. El desarrollo de modelos detallados basados en datos experimentales permite evaluar la influencia de diversos parámetros de velocidad de reacción y la selectividad de los productos generados.

Los resultados de este estudio contribuirán al diseño de estrategias más eficientes para la reducción de emisiones en la combustión de amoniaco, lo que puede tener gran importancia en aplicaciones industriales y en el desarrollo de sistemas energéticos basados en NH_3 . Los datos obtenidos y los modelos desarrollados pueden ser aprovechados para mejorar procesos de reducción no catalítica selectiva (SNCR) y tecnologías destinadas a la eliminación de NO_x y N_2O en gases de escape. Optimizando

los modelos cinéticos, se puede predecir con mayor precisión el comportamiento de los procesos de combustión variando las condiciones de operación, contribuyendo al desarrollo de tecnologías más limpias y sostenibles. Al mismo tiempo, se puede mejorar la predicción de parámetros importantes en la combustión, como el tiempo de retardo de ignición (ignition delay time), la velocidad de combustión laminar (laminar burning velocity) o la velocidad de llama (flame speed). El estudio cinético de la interacción entre NH_3 y N_2O es fundamental para comprender y mitigar la formación de contaminantes en la combustión de amoníaco, siendo los NO_x los más importantes.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo de fin de máster es analizar el comportamiento de la mezcla de combustibles NH_3 y N_2O en condiciones controladas de combustión, con el fin de estudiar las condiciones óptimas de reacción y minimizar la formación de subproductos no deseados, como pueden ser los contaminantes precursores de la mezcla, como los óxidos de nitrógeno (NO_x). Para ello, se llevan a cabo experimentos en el laboratorio, mediante la utilización de un reactor de flujo homogéneo, produciéndose la combustión de la mezcla $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O}$.

Los principales puntos del estudio son:

1. Obtener las condiciones óptimas de operación para la combustión de amoníaco, teniendo en cuenta la temperatura de operación, la ratio de exceso de O_2 (λ) y la relación de mezcla $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.
2. Analizar la composición de los principales reactivos y productos al oxidar una mezcla de $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.
3. Controlar las emisiones de gases contaminantes que se producen tras la combustión, siendo estos perjudiciales para el medio ambiente (NO_x).

Además, se va a llevar a cabo la simulación de los experimentos realizados en el laboratorio, empleándose un modelo cinético detallado, así como los parámetros termodinámicos necesarios para cada una de las especies. Para ello, se utiliza un software comercial (ANSYS CHEMKIN-PRO), con el objetivo de comparar las distintas simulaciones respecto a los resultados experimentales.

Para llevar a cabo el estudio, se van a variar en los experimentos los siguientes parámetros:

- **Temperatura del reactor:** 600-1150 °C.
- **Ratio de exceso de oxígeno (λ):** representa la relación entre el oxígeno real y el oxígeno estequiométrico introducido.
 - Pirólisis ($\lambda = 0$)
 - Defecto de oxígeno ($\lambda < 1$)
 - Condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$)
 - Exceso de oxígeno ($\lambda > 1$)

- **Relación $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$:** Se refiere a la relación de cada uno de los combustibles introducidos inicialmente al reactor. Las condiciones a estudiar serán las expuestas a continuación.
 - Exceso de N_2O ($[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] < 1$)
 - Equivalencia de los reactivos ($[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 1$)
 - Exceso de NH_3 ($[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] > 1$)

De forma adicional a este estudio, otro de los objetivos planteados es estudiar la formación de hollín en un reactor de flujo laminar, con su correspondiente cuantificación de los precursores de hollín compuestos aromáticos policíclicos (PAH) obtenidos como subproductos de la reacción de combustión. Para ello, se lleva a cabo experiencias de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ en condiciones de pirólisis, variando un parámetro de interés como es la temperatura. Los resultados obtenidos servirán para evaluar la evolución de los productos formados a diferentes temperaturas en condiciones de pirólisis, con el fin de definir estrategias para la minimización de contaminantes atmosféricos como su materia particulada (hollín) y sus principales PAH. Se busca estudiar la morfología, el tamaño de partícula y la estructura interna del hollín, por lo que las muestras obtenidas se someterán a análisis mediante espectroscopia electrónica de transmisión y de barrido (SEM/TEM).

Para llevar a cabo este estudio, se han realizado tres experimentos, variándose la temperatura entre 1000, 1100 y 1200 °C. A su vez, se han estudiado los tres experimentos a concentración constante, estando compuesta la mezcla de alimentación por 60000 ppm de NH_3 , 30000 ppm de C_2H_4 y 1000 ppm de N_2O . Todos estos reactivos se encontrarán diluidos en argón, trabajándose en una atmósfera inerte.

3. ANTECEDENTES

El amoníaco es un compuesto que está cobrando gran interés como alternativa de combustible más limpio, debido a su alta densidad energética y a la ausencia de carbono en su composición, lo que lo convierte en un candidato prometedor para la producción de energía libre de emisiones de CO_2 [3]. Al mismo tiempo, es un gran almacenador de H_2 . A pesar de sus numerosas ventajas, su uso también plantea varios desafíos ambientales. Una de las principales preocupaciones es su toxicidad y capacidad para formar emisiones perjudiciales para el medio, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales reaccionan en la atmósfera con agua, oxígeno y otros compuestos para formar ácido nítrico (HNO_3), contribuyendo así a la lluvia ácida y al deterioro de la calidad del aire [3].

Actualmente, la mayor parte del amoníaco se obtiene mediante el proceso Haber-Bosch, el cual, requiere de altas temperaturas y presiones, generándose emisiones significativas de CO_2 cuando se utilizan fuentes de energía convencionales. Por esta razón, el impacto ambiental del amoníaco está estrechamente relacionado con su producción industrial. Por este motivo, se están planteando alternativas más amigables con el medio ambiente, desarrollándose tecnologías para la producción de “amoníaco verde”. En estos nuevos planteamientos la energía procede de los excedentes energéticos de las fuentes

renovables, llevándose a cabo la electrólisis del agua. A este planteamiento se le denomina “power-to-fuel”, lo que permite aprovechar los excedentes energéticos de estas energías con aportes tan irregulares [4].

A pesar de sus ventajas medioambientales, la combustión de amoníaco todavía debe afrontar adversidades como su baja velocidad de llama y su alta tendencia a la producir óxidos de nitrógeno, lo que requiere estrategias de mitigación como el uso de catalizadores o el uso de aditivos o compuestos que incrementen la reactividad del amoníaco durante su combustión, como hidrocarburos ligeros o radicales libres, para mejorar la eficiencia del proceso. El N_2O es un gas de efecto invernadero con un potencial de calentamiento global 300 veces mayor que el ocasionado por el CO_2 . Su presencia en la atmósfera se debe principalmente a actividades industriales y agrícolas. En el contexto de la combustión de amoníaco, la interacción entre el NH_3 y el N_2O tiene gran importancia debido a su impacto en la formación de NO y otros subproductos reactivos derivados del nitrógeno [1].

En las últimas décadas, se ha demostrado que la reacción entre el radical NH_2 y N_2O desempeña un papel fundamental en la cinética de la combustión de amoníaco. Investigaciones previas revelan que los modelos previos sobre la oxidación de amoníaco no tienen en cuenta la importancia de la reacción $\text{NH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NO} + \text{N}_2\text{H}_2$ (r2), mientras que la disociación térmica del N_2O resulta ser el principal mecanismo que controla la reactividad del sistema de mezcla. Este hallazgo ha permitido el diseño de modelos cinéticos más precisos, desarrollándose estrategias de reducción de emisiones en sistemas de combustión de amoníaco [1].

Además, está demostrado que la conversión de N_2O en presencia de amoníaco puede llevar a la formación de radicales como NH_2 y NO, los cuales tienen un papel importante en reacciones secundarias que afectan a la eficiencia de la combustión, y, a la formación de subproductos contaminantes [1]. El estudio de estos resultados señala la necesidad de optimizar las condiciones de operación, en orden de minimizar la formación de NO_x y maximizar el consumo del combustible a menores temperaturas.

El hollín es un subproducto carbonoso de la combustión incompleta de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. Los principales contaminantes precursores que están presentes en la formación de hollín son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Su presencia en procesos de combustión de $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ es de interés debido a su impacto en la calidad del aire y la salud humana. Aunque es sabido que el NH_3 es un combustible libre de carbono, su combustión en presencia de impurezas o en condiciones no optimizadas puede generar precursores de hollín y PAH, lo que obliga a realizar un control riguroso de las condiciones de operación [5].

Los principales factores que influyen en la formación de hollín son la temperatura de la llama, las concentraciones de especies precursoras, como el etileno, y la presencia de oxígeno en la mezcla de combustión. En estudios previos se ha observado que la adición de N_2O puede tener un impacto importante en la formación de hollín, puesto que su adición modifica la cinética de oxidación de las especies intermedias [5].

Los PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos), son contaminantes precursores de la formación de hollín, siendo compuestos tóxicos y persistentes en el medio ambiente,

teniendo efectos negativos en la salud humana, debido a su potencial cancerígeno. En procesos de combustión con $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, su formación está relacionada con la presencia de hidrocarburos residuales y con la interacción entre productos de combustión en fase gaseosa. El estudio de estos procesos es fundamental para diseñar estrategias de mitigación y mejorar la eficiencia de combustión [5]. La investigación y comprensión de estos aspectos es clave para optimizar el uso de amoníaco como vector energético y deben abordarse en futuros desarrollos tecnológicos.

4. EXPERIMENTOS

Este estudio ha sido llevado a cabo en el Edificio I+D de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza, concretamente en el laboratorio de reacciones en combustión que se encuentra en el bloque 4 de la primera planta, perteneciente al grupo de investigación de Procesos Termoquímicos (GPT). El presente apartado se divide en dos subapartados, primero se explica la instalación en la que se estudia la conversión de la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, y, segundo se explica la instalación del reactor de formación de hollín.

4.1 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN EN MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$

A continuación, en la Figura 1 se muestra un esquema de la instalación experimental:

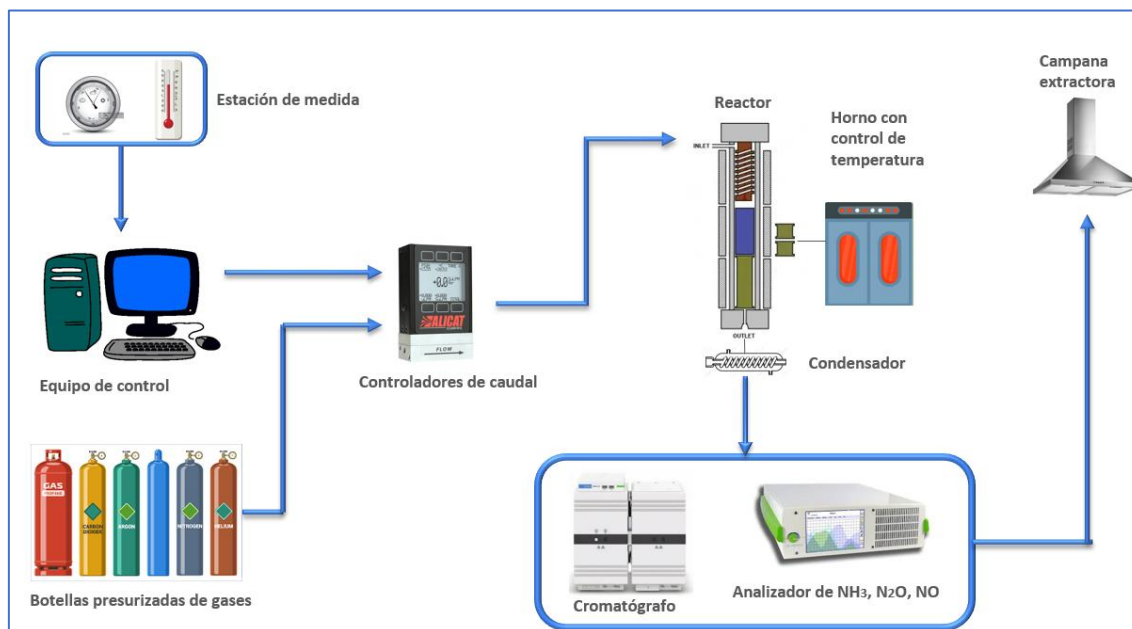


Figura 1. Esquema del sistema experimental.

La instalación experimental se puede dividir en cuatro partes:

- **Sistema de alimentación:** botellas presurizadas de gases y controladores de caudal.
- **Sistema de reacción:** reactor de flujo homogéneo, horno calefactor, refrigeración y condensador.
- **Sistema de medición y análisis:** burbujímetro, micro cromatógrafo de gases, analizador en continuo de NH_3 , N_2O , NO y NO_2 .
- **Sistema de extracción de gases:** campanas extractoras.

En **ANEXO 1** se describe con mayor de talle el sistema experimental, así como el material y los equipos utilizados para llevar a cabo el estudio

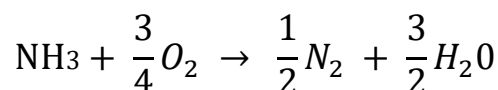
4.1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio experimental consiste en introducir los reactivos (NH_3 , N_2O , O_2) en el reactor junto con un gas inerte (Argón). Todos los reactivos se encuentran diluidos en Argón. El argón se adiciona con el fin de trabajar en atmósfera inerte. De esta forma, se estudia la reacción que se produce, variando la temperatura entre 600-1150°C. Esto se logra analizando la corriente gaseosa que sale del reactor, con el fin de determinar la composición de los principales compuestos químicos involucrados en la reacción de oxidación de la mezcla NH_3 - N_2O . Los gases cuya concentración se analizará son los siguientes: NH_3 , NO , N_2O , O_2 , N_2 y H_2 .

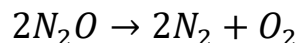
El primer paso para comenzar los experimentos es determinar las condiciones teóricas y experimentales para cada caso de estudio. Una vez se determinan las condiciones, se calcula el caudal necesario de cada reactivo para realizar el experimento. El caudal total de trabajo es de $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ estandarizados (STPL). Debido a que se trabaja a bajas concentraciones de los reactivos, se adiciona un caudal mayoritario, el cual estará compuesto por argón. La elección de argón por encima de N_2 como compuesto inerte se realizó con el fin de poder calcular posteriormente los balances al nitrógeno.

4.1.2. CALCULOS PREVIOS

Los experimentos consisten en la oxidación de NH_3 y N_2O , por lo que se siguen las siguientes reacciones ideales con el fin de poder determinar la concentración de O_2 necesario para cada una de las condiciones experimentales planteadas en este trabajo. Las reacciones químicas a utilizar son:



Reacción 1. Oxidación en condiciones ideales del NH_3 .



Reacción 2. Descomposición térmica del N_2O .

Idealmente el amoníaco se oxidaría a N_2 , pero se sabe que también se favorecen otras rutas de reacción, formándose otros productos no deseados como los NO_x .

Según el experimento que se vaya a realizar, se tienen unas concentraciones definidas de NH_3 y N_2O . Sin embargo, la concentración de O_2 se determina a partir de las concentraciones iniciales de los reactivos y de la ratio de exceso de oxígeno de trabajo.

Como viene indicado en el apartado 4.2, la cantidad de oxígeno viene definida por la variable λ , y representa la relación entre el oxígeno real y el oxígeno estequiométrico introducido. Con esta variable se puede calcular la cantidad de oxígeno real necesaria a introducir en el reactor para realizar cada experimento.

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

Ecuación 1. Cálculo de λ .

dónde

$[\text{O}_2]_{\text{real}}$: concentración de oxígeno en ppm introducida al sistema de reacción.

$[\text{NH}_3]$: concentración de amoníaco en ppm introducida al sistema de reacción.

Es importante mencionar que la concentración de N_2O no se tiene en cuenta en la estequiometría para calcular el valor de la variable λ , puesto que este compuesto no necesita oxígeno para su descomposición térmica y no se ve involucrado en la reacción global.

A partir de las concentraciones de los compuestos, se calcula el caudal volumétrico necesario para cada gas. Para ello, primero se debe conocer las concentraciones de las botellas presurizadas de gases, ya que estas se encuentran diluidas en argón.

Las botellas nos indican la concentración del gas en porcentaje de volumen (%V/V), debiéndose hacer la conversión a concentración (ppm). Para ello, se puede utilizar la expresión representada en ecuación 2, debido a que se ha realizado la suposición de que se trabaja con gases ideales.

$$ppm = \text{Concentración}(\%V/V) \cdot 10^4$$

Ecuación 2. Conversión de %V/V a ppm.

En la tabla dispuesta a continuación muestra las concentraciones de las distintas botellas de gases utilizadas en partes por millón.

Tabla 1. Concentración de las botellas de gases utilizadas en la experimentación.

Gas	Concentración botella (ppm)
NH ₃	9920
O ₂	15000, 50000
N ₂ O	15000
Ar	Puro

El siguiente paso es calcular el caudal teórico de los gases. Para ello, se ha considerado un caudal total en condiciones normales de 1 L·min⁻¹ (273,15K; 1 atm). A partir de la siguiente ecuación se puede calcular el caudal en mililitros normales por minuto:

$$\text{Caudal} \left(\frac{\text{mlN}}{\text{min}} \right) = X(\text{ppm}) \cdot \frac{1000 \frac{\text{ml}}{\text{min}}}{C_{\text{Botella}} (\text{ppm})}$$

Ecuación 3. Cálculo del caudal teórico de cada gas en condiciones normales.

dónde

X: concentración en ppm del gas para calcular su caudal teórico.

C_{Botella}: concentración de la botella en % (V/V).

Una vez calculado el caudal teórico, hay que tener en cuenta que se tiene en condiciones ambientales estándar (1 atm; 298,15 K), debiéndose convertir a condiciones ambientales reales, es decir, las condiciones del laboratorio. Por ello, siempre se toman las medidas de temperatura y presión antes de realizar cada experimento de la estación meteorológica del laboratorio. Para realizar esta conversión se utiliza la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Ecuación 4. Ecuación de estado de los gases ideales.

A partir de la siguiente ecuación, se puede despejar el caudal real que será necesario introducir al sistema de reacción en las condiciones del laboratorio, y, que proporciona la concentración requerida para el experimento:

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

Ecuación 5. Ecuación de estado para el caudal.

dónde

P: presión (mmHg)

T: temperatura (K)

Q: caudal del gas (mL/min)

Tabla 2. Caudales reales de cada experimento realizado.

Experimento	Caudal real (mL/min)				Caudal real total (mL/min)	t _r /T(K)
	NH ₃	N ₂ O	O ₂	Ar		
1	107,82	0	0	961,77	1069,6	191,11
2	106,81	35,32	0	917,41	1059,53	191,11
3	105,72	69,92	0	873,09	1048,73	191,11
4	107,68	142,42	0	818,07	1068,17	190,85
5	106,81	35,32	26,49	890,92	1059,53	191,11
6	105,72	69,92	26,22	846,87	1048,73	191,11
7	107,68	142,42	26,3	795,63	1068,17	190,85
8	105,64	34,93	52,4	854,96	1047,93	190,59
9	107,23	70,91	53,19	832,38	1063,7	189,06
10	107,46	142,13	53,3	763,1	1065,99	190,59
11	108,33	35,82	161,19	769,28	1074,63	189,06
12	105,64	69,86	157,19	715,24	1047,93	190,59
13	105,64	139,72	157,19	645,38	1047,93	190,59

Para evaluar la precisión de los datos experimentales se ha realizado una estimación estadística del error asociado al caudal real total, haciendo uso del software Minitab 17. Puesto que los valores se expresan con dos cifras decimales, se calculó la media y la desviación estándar de los 13 experimentos que aparecen en la tabla 2. El valor medio del caudal total es de 1057,38 mL/min, con una desviación estándar de 9,65 mL/min. Con estos datos, se puede determinar el error estándar de la media, obteniéndose un valor de $\pm 2,68$ mL/min.

Otro aspecto importante para tener en cuenta es el tiempo de residencia de la mezcla de gases en el reactor. Conociéndose el caudal volumétrico (calculado previamente) y el volumen de la zona de reacción, explicado en **ANEXO 11.1.2**, se determina el tiempo de residencia mediante la siguiente ecuación:

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

Ecuación 6. Tiempo de residencia.

Como se ha mencionado, el reactor está explicado con mayor detalle en **ANEXO 1.1.2** y conociendo sus dimensiones, se calcula el volumen de la zona de reacción.

Dimensiones del reactor:

- Diámetro: 0,87 cm
- Longitud: 20 cm

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

Ecuación 7. Cálculo del volumen de la zona de reacción.

Posteriormente, se calcula el tiempo de residencia en las unidades correspondientes, obteniéndose la ecuación general del tiempo de residencia en función del caudal volumétrico total alimentado al reactor en cada experimento:

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

Ecuación 8. Obtención del tiempo de residencia en función del caudal total.

Dónde:

- Q: caudal volumétrico total alimentado al reactor en cada experimento (mL/min).

Por último, se debe tener en cuenta que durante el experimento la temperatura varía entre 550°C y 1150°C, por lo que cambia el caudal, y, por tanto, el tiempo de residencia. Finalmente, la expresión que relaciona el tiempo de residencia con la temperatura haciendo uso de la ecuación de estado de los gases ideales, y, determinándose que la presión no varía durante el experimento. De esta manera, se ha considerado que al principio del experimento se miden los caudales a 273,15 K.

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

Ecuación 9. Ecuación del tiempo de residencia en función de la temperatura.

4.1.3. EXPERIMENTOS

La fase posterior a los cálculos previos es comenzar con la parte experimental. Como ya se tiene el caudal necesario de cada gas, se usan los controladores de caudal y del software informático (Flow Vision) para preparar la mezcla de gases que va a ser introducida al sistema de reacción. El caudal volumétrico de cada gas se mide ajustando la consigna de cada controlador con el software informático y, posteriormente, se comprueba con el burbujímetro que su caudal es el correcto. Por último, se comprueba que no exista ninguna fuga de caudal en el sistema experimental. Este procedimiento de alimentación y medición se encuentra explicado más detalladamente en **ANEXO 1**. Una vez que se tiene la mezcla con las concentraciones correctas, se llevan los reactivos a la zona de reacción.

Con el software informático, el cromatógrafo y el analizador en continuo de NO, se realizan mediciones, analizándose muestras de la mezcla de gases que sale del reactor, analizando 5 muestras para cada temperatura. Se empieza el experimento a 600 °C y se termina a 1150 °C, realizando las mediciones cada 50 °C, existiendo la opción de realizar la medición cada menos temperatura (cada 15 °C o cada 25 °C) en algunos tramos específicos del experimento para poder obtener una mayor precisión y mejor resolución de la formación o consumo de los combustibles a analizar. El equipo de control de temperatura del horno permite introducir las temperaturas requeridas en cada momento, manteniéndose las condiciones isotermas de trabajo. Este procedimiento de medición y análisis esta detalladamente explicado en **ANEXO 1**.

Por último, después de haber recorrido toda la instalación, la corriente de gases de salida del reactor es enviada a las campanas extractoras del laboratorio.

4.1.4. SET EXPERIMENTAL

La tabla 3 muestra las condiciones experimentales correspondientes al set experimental a realizar. Se van a realizar 13 experimentos distintos variando la ratio de exceso de O₂ (λ) y la relación de mezcla de NH₃/N₂O.

Tabla 3. Set experimental (concentraciones nominales).

ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN DE MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$						
SET EXPERIMENTAL						
CONDICIÓN	EXP	$[\text{NH}_3]$ (ppm)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (ppm)	$[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$	λ	T(°C)
PIRÓLISIS	1	1000	0	0	0	600-1150
	2	1000	500	2	0	600-1150
	3	1000	1000	1	0	600-1150
	4	1000	2000	0,5	0	600-1150
DEFECTO	5	1000	500	2	0,5	600-1150
	6	1000	1000	1	0,5	600-1150
	7	1000	2000	0,5	0,5	600-1150
ESTEQUIOMÉTRICO	8	1000	500	2	1	600-1150
	9	1000	1000	1	1	600-1150
	9R	1000	1000	1	1	600-1150
	10	1000	2000	0,5	1	600-1150
EXCESO	11	1000	500	2	3	600-1150
	12	1000	1000	1	3	600-1150
	13	1000	2000	0,5	3	600-1150

En **ANEXO 3** se incluye esta misma tabla del set experimental con las concentraciones reales de NH_3 y N_2O . Además, se incluyen las tablas con los resultados experimentales de cada experimento realizado.

4.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$

La instalación experimental utilizada para el estudio de la formación de hollín (Figura 2) durante la pirólisis de mezclas de NH_3 , N_2O y C_2H_4 es estructuralmente semejante a la descrita previamente en el apartado 4.1, destinada al estudio de la oxidación en mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$. Ambas instalaciones comparten una arquitectura basada en cuatro subsistemas fundamentales: alimentación de gases, sistema de reacción, análisis y extracción.

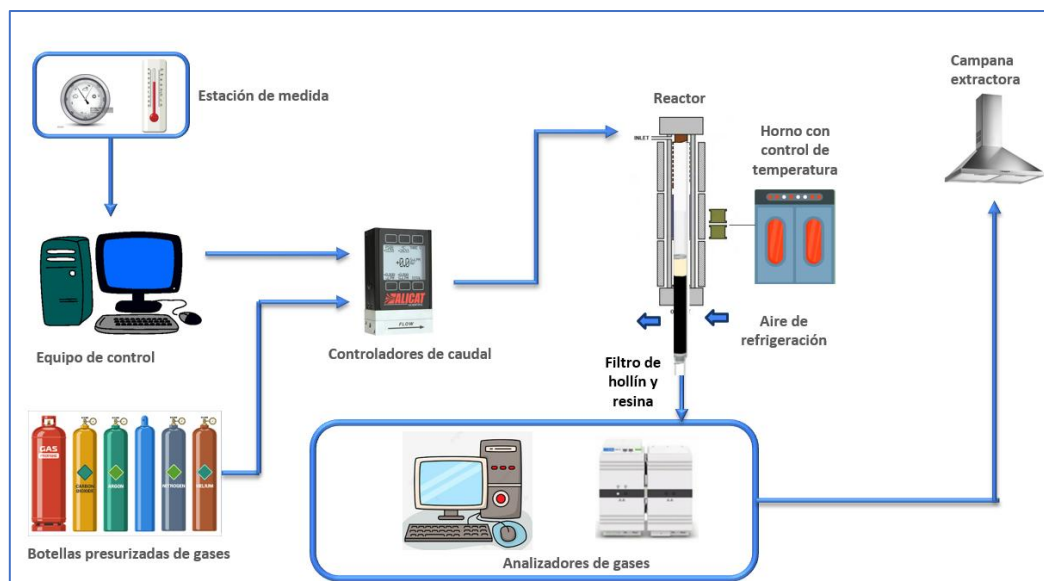


Figura 2. Esquema del sistema experimental.

La instalación se puede descomponer en los siguientes módulos:

- **Sistema de alimentación:** compuesto por botellas presurizadas de gases (NH_3 , N_2O y C_2H_4) y controladores de caudal, cuya función es regular la composición y flujo de la mezcla reactiva de forma precisa.
- **Sistema de reacción:** se mantiene el uso de un reactor de flujo homogéneo y un horno calefactor para controlar la temperatura de reacción. No obstante, a diferencia de la instalación anterior, este sistema incorpora un filtro de hollín y resina, diseñado específicamente para capturar los productos sólidos formados (partículas de hollín) y compuestos pesados resultantes de la pirólisis.
- **Sistema de medición y análisis:** al igual que en el apartado 4.1, se emplea un micro cromatógrafo de gases. Sin embargo, en este caso se complementa con un software específico de análisis, ya que el seguimiento se centra no solo en especies gaseosas sino también en la formación de partículas sólidas, lo que requiere un tratamiento de datos más detallado.
- **Sistema de extracción de gases:** se utilizan campanas extractoras que aseguran una ventilación adecuada del sistema y la evacuación segura de gases residuales.

En **ANEXO 1** se describe con mayor de talle el sistema experimental, así como el material y los equipos utilizados para llevar a cabo el estudio.

4.2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En primer lugar, se realiza el montaje de la instalación, acoplando el reactor junto con todos sus componentes. Una vez montada la instalación, se introducen los gases reactantes diluidos en argón (NH_3 , N_2O , C_2H_4) así como una corriente mayoritaria de

argón, con el caudal adecuado para cada reactivo calculado previamente. Una vez introducidos los gases, se comprueba que no haya fugas en el sistema con el fin de que el análisis de los gases se produzca de manera correcta. Una vez comprobado que no hay fugas, se procede con el experimento. Se enciende el horno que se encuentra acoplado al reactor y se introduce la consigna de temperatura deseada para llevar a cabo el experimento, mientras se introduce únicamente argón en el reactor. Una vez alcanzada la temperatura, se introduce la mezcla de reacción (NH_3 , N_2O , C_2H_4) y empieza a contar el tiempo de experimentación, teniendo este una duración de 3 horas. Por medio del cromatógrafo de gases se van realizando análisis de la corriente de salida del reactor y el resultado final de la concentración de cada compuesto corresponde al promedio de todos los análisis realizados durante el tiempo de experimentación (3 horas).

Una vez finalizadas las 3 horas, tras el enfriamiento del reactor, se procede a la recogida de las muestras sólidas. Para ello, se desmonta el reactor y se recoge el hollín formado, tanto en el filtro de partículas, compuesto por resina de sulfato anhidrido, como en las paredes del reactor. Es necesario ser preciso en la recogida, evitándose recoger el carbón pirolítico formado en las paredes del reactor, que se forma inevitablemente por reacciones paralelas a la formación de hollín. Una vez que se ha recogido la muestra de hollín, se cuantifica pesándola en una balanza de precisión. Las muestras de resina que contenían los componentes del reactor también son recogidas, llevándose estas muestras a un proceso de extracción para, posteriormente, concentrarlas y dar lugar al método analítico de determinación de los PAH mediante un espectrómetro de masas integrado con un micro cromatógrafo de gases.

El reactor se deja enfriar y se lava con 100 mL de diclorometano, recogiendo los PAH condensados y concentrando esta muestra también para el proceso de determinación de los PAH, dicho procedimiento se encuentra detallado en el **ANEXO 1.2**. Finalizada la recogida de muestras, se lava el reactor con acetona y se vuelve a montar la instalación. Para eliminar posibles restos de hollín o compuestos que puedan interferir en los siguientes experimentos, se quema el reactor durante 2 horas, introduciendo aire sintético (1000 mL/min) a una temperatura de 1223K. Este método se repite para cada experimento.

En el **ANEXO 1.2** se detalla con todos los pasos el procedimiento experimental y todas sus partes.

4.2.2. CALCULOS PREVIOS

Para el caso de la instalación en la que se lleva a cabo el estudio de la formación de hollín, los cálculos previos se han determinado de la misma manera que los detallados en el apartado 4.1.2.

4.2.3. SET EXPERIMENTAL

La siguiente tabla muestra el set experimental a realizar. Se van a hacer 3 experimentos distintos en condiciones de pirólisis variando la temperatura y manteniendo constante la relación de mezcla de $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$.

Tabla 4. Set experimental del estudio de la formación de hollín.

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN EN PRESENCIA DE N_2O					
SET EXPERIMENTAL					
CONDICIÓN	EXP	$[\text{NH}_3]$ (ppm)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (ppm)	$[\text{C}_2\text{H}_4]$ (ppm)	T(°C)
PIRÓLISIS	1	60000	1000	30000	1000
	2	60000	1000	30000	1100
	3	60000	1000	30000	1200

En **ANEXO 3** se incluyen las tablas con los resultados experimentales de cada experimento realizado.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se va a analizar el resultado obtenido en cada uno de los experimentos realizados entre la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, con el objetivo de llegar a una conclusión sobre este estudio. Para ello, el análisis se va a centrar en la composición de la mezcla de gases de salida del reactor y en la temperatura.

5.1. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE MEZCLA $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$

En este apartado se va a analizar cómo influye la relación de mezcla de reactivos introducida en la formación de los productos de reacción, para cada valor de la ratio de exceso de oxígeno (λ), que como indica la ecuación 1, es la relación entre el oxígeno real y el oxígeno estequiométrico introducido.

5.1.1. PIRÓLISIS ($\lambda = 0$):

Si el valor de λ es 0, se tienen condiciones de pirólisis, por lo que la reacción es llevada a cabo en ausencia de oxígeno. A continuación, se representan y se analizan los productos de reacción de los experimentos 1-4 de Tabla 5.

Tabla 5. Experimentos en condiciones de pirólisis.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ
1	1000	0	0	0
2	1000	500	2	0
3	1000	1000	1	0
4	1000	2000	0,5	0

En condiciones de pirólisis, Figura 3, la conversión de amoníaco está limitada a bajas temperaturas (600–900 °C), manteniéndose su concentración inicial a la salida. A partir de los 950°C, el amoníaco empieza a reaccionar, acelerando su conversión y consumiéndose por completo a los 1100°C para mezclas con menor proporción de amoníaco. Para ratios de mezcla altos, la conversión está limitada y la cantidad de amoníaco que reacciona en es muy pequeña.

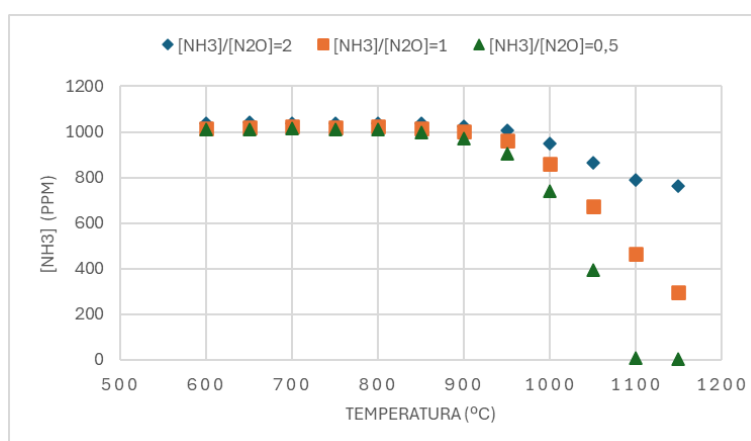


Figura 3. Concentración de salida de NH₃ en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda = 0$, variando la ratio [NH₃]/[N₂O].

La concentración de óxido nitroso a la salida (Figura 4) permanece constante en el rango de temperaturas de 600–900 °C, ya que todavía no se produce su descomposición térmica a esta temperatura. A partir de los 1000°C, se produce un descenso significativo de su concentración en la corriente de salida, consumiéndose por completo a los 1100°C. Para ratios de mezcla bajos, donde hay exceso de óxido nitroso, la descomposición térmica se ve favorecida a altas temperaturas, mientras que, para ratios de mezcla altos, su descomposición térmica es menos eficiente.

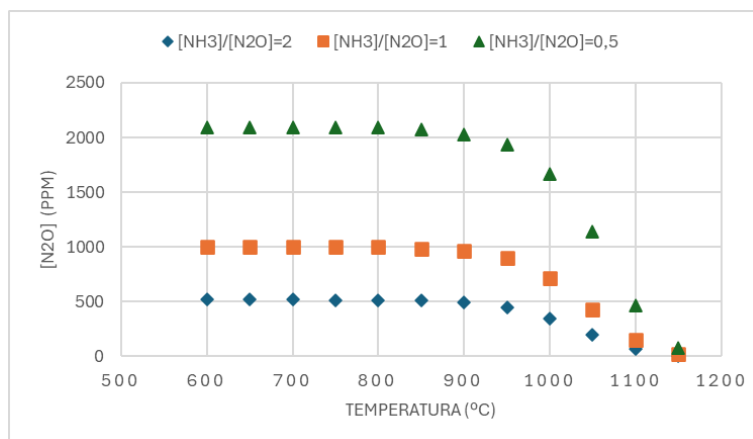


Figura 4. Concentración de salida de N_2O en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda = 0$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de monóxido de nitrógeno (Figura 5) no se produce hasta los $1000^{\circ}C$, encontrándose favorecida en condiciones de ratios de mezcla bajos, donde hay exceso de óxido nitroso en la mezcla. En este caso, la formación de NO alcanza valores de hasta 32 ppm. Esto indica que, en condiciones de pirólisis, no se favorecen las rutas de reacción de formación de NO, excepto a temperaturas muy elevadas y con un exceso de óxido nitroso en la mezcla de reacción.

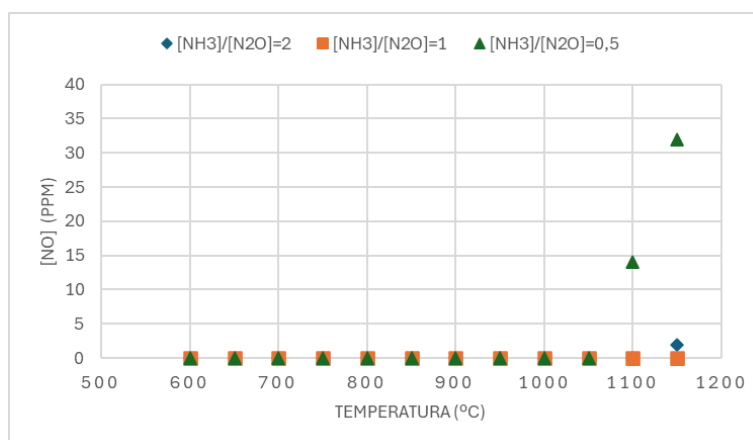


Figura 5. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda = 0$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

El oxígeno molecular (Figura 6), como era de esperar en condiciones de pirólisis, no está presente en la corriente de salida del reactor, ya que no ha sido introducido en la mezcla. Para ratios de mezcla bajos, donde hay exceso de óxido nitroso, se produce un comportamiento especial. A partir de los $800^{\circ}C$, se empieza a formar oxígeno molecular, alcanzando un máximo de 500 ppm a los $1000^{\circ}C$ y para luego seguir formándose en menor proporción. Este comportamiento es debido a la descomposición del N_2O en O_2 y N_2 y a la posterior formación de NO, como se aprecia en la figura 5.

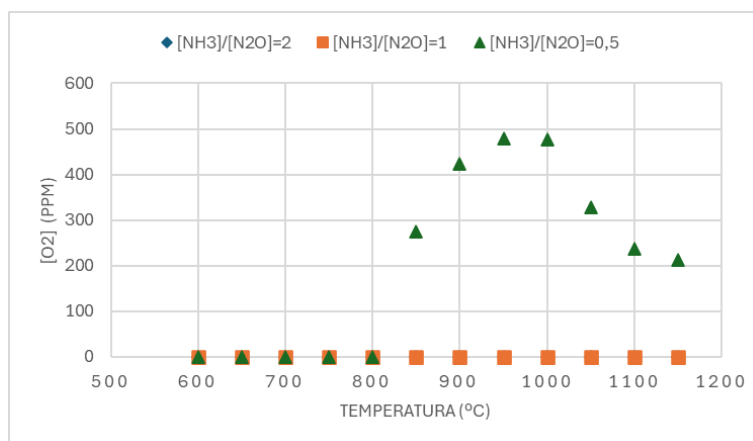


Figura 6. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura en ($^{\circ}C$), para $\lambda = 0$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de nitrógeno molecular en la corriente de salida (Figura 7) aumenta considerablemente a partir de los $900^{\circ}C$, siendo el principal producto de reacción de la mezcla. La formación de nitrógeno molecular esta favorecida para ratios NH_3/N_2O bajos, donde hay exceso de óxido nitroso en la mezcla, alcanzando valores de 2500 ppm. Esto indica que la presencia de N_2O en exceso favorece la formación de N_2 frente a otros productos nitrogenados.

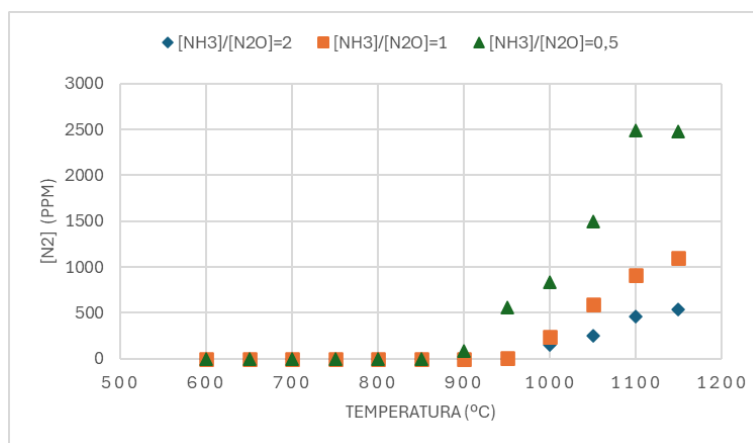


Figura 7. Concentración de salida de N_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La concentración de hidrogeno molecular (Figura 7) aumenta con la temperatura, empezando a formarse a los $850^{\circ}C$. A partir de los $1000^{\circ}C$, su concentración aumenta significativamente, y la formación esta favorecida para relación NH_3/N_2O alta, donde hay exceso de amoniaco en la mezcla. Esto indica que, en ausencia de oxígeno, el amoniaco tiende a producir H_2 .

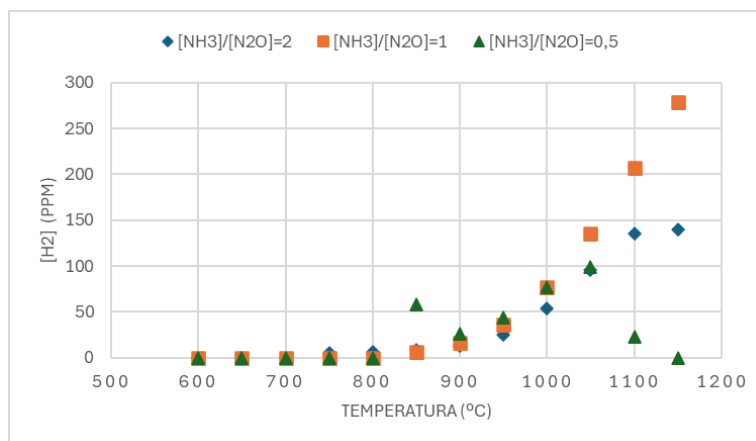


Figura 8. Concentración de salida de H_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el experimento 1 para pirólisis de amoníaco en ausencia N_2O . Este experimento permite observar el comportamiento térmico del NH_3 puro en condiciones controladas y comparar su comportamiento respecto al estudio de la mezcla NH_3-N_2O llevado a cabo. El análisis se centra en los productos de descomposición generados exclusivamente por efecto térmico en ausencia de oxígeno.

En la figura 9 se analizan los productos de descomposición térmica del NH_3 en condiciones de pirólisis y en ausencia de N_2O , permitiendo observar su evolución frente a la temperatura. Se puede observar que la concentración de NH_3 permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas estudiado, es decir, no reacciona en ausencia de oxígeno, ya que su conversión térmica se ve muy limitada. La formación de N_2 presenta un máximo de concentración a $650^{\circ}C$ (350ppm) y disminuye progresivamente hasta dejar de formarse a los $1050^{\circ}C$. El H_2 alcanza su máxima concentración a los $800^{\circ}C$ (495 ppm) y deja de formarse por completo a los $950^{\circ}C$. La producción de NO se mantiene constante y baja, en torno a 2-3 ppm, lo que es coherente con las condiciones del experimento, ya que al tratarse de una reacción de pirólisis en ausencia de O_2 y N_2O , no existe una fuente oxidante que favorezca la formación de óxidos de nitrógeno. La concentración de N_2O es nula durante todo el experimento. Estos resultados indican que la descomposición de NH_3 bajo condiciones de pirólisis genera principalmente N_2 e H_2 , y, que la formación de NO_x es prácticamente insignificante.

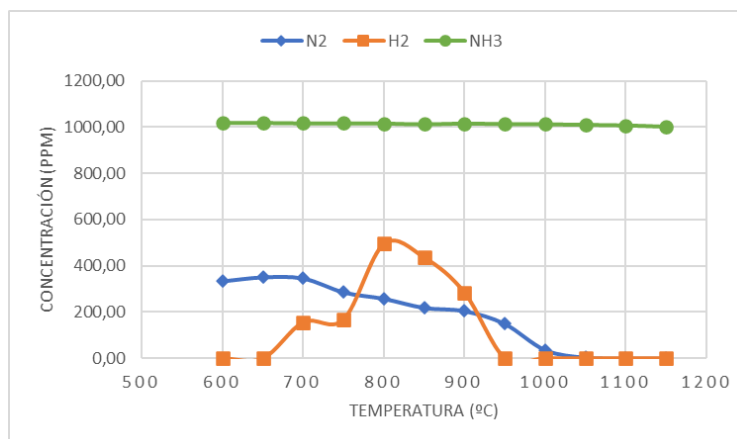


Figura 9. Concentración de salida de NH_3 , N_2 , NO y H_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=0$, introduciendo 1000 ppm de NH_3 .

La figura 10 muestra la evolución de la concentración de NH_3 en función de la temperatura para distintas relaciones molares $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$, así como un experimento con solo NH_3 . Hasta los 900 $^{\circ}\text{C}$, la concentración de NH_3 se mantiene prácticamente constante en todos los casos, indicando baja conversión. A partir de 950 $^{\circ}\text{C}$, el NH_3 comienza a consumirse, especialmente en mezclas con exceso de N_2O , siendo más eficiente la conversión cuando $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 0,5$. En cambio, cuando se emplea únicamente NH_3 , no se observa prácticamente consumo en todo el rango de temperaturas, lo que confirma que el amoníaco no reacciona bajo condiciones de pirólisis sin agente oxidante. Estos resultados evidencian que la presencia de N_2O es indispensable para la oxidación del NH_3 a altas temperaturas.

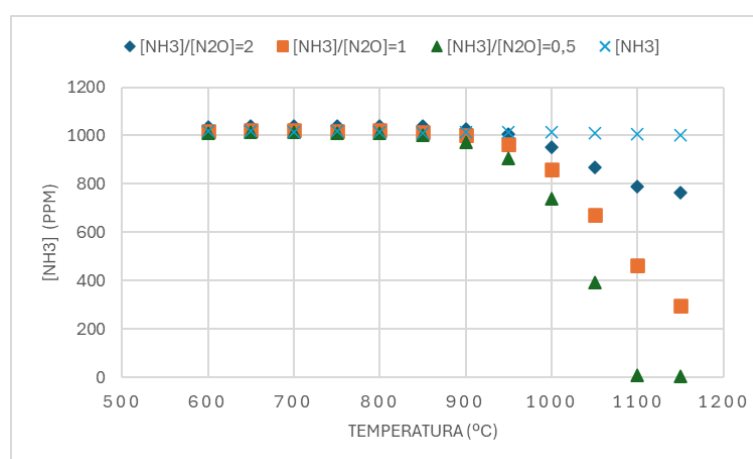


Figura 10. Concentración de salida de NH_3 , en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=0$, introduciendo 1000 ppm de NH_3 .

5.1.2. CONDICIONES REDUCTORAS ($\lambda = 0,5$):

Si el valor de λ es 0,5, se tienen condiciones reductoras, por lo que la cantidad de oxígeno real es menor que el oxígeno estequiométrico. A continuación, se representan en las Figuras 11-16 y se analizan los productos de reacción de los experimentos 5, 6 y 7 de Tabla 6.

Tabla 6. Experimentos en condiciones reductoras.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ
5	1000	500	2	0,5
6	1000	1000	1	0,5
7	1000	2000	0,5	0,5

La concentración de NH₃ en la corriente de salida (Figura 11) se mantiene elevada a bajas temperaturas (600–900 °C), donde todavía no ha empezado la reacción. A partir de los 950 °C, su conversión experimenta un aumento significativo, consumiéndose por completo a los 1100 °C para ratios de mezcla bajos, quedándose una concentración residual al final de la reacción para una ratio de mezcla de 2. Esto indica que el consumo de NH₃ es más eficiente cuanto más diluido se encuentre el amoniaco en la mezcla, ya que, la conversión completa se produce a menores temperaturas.

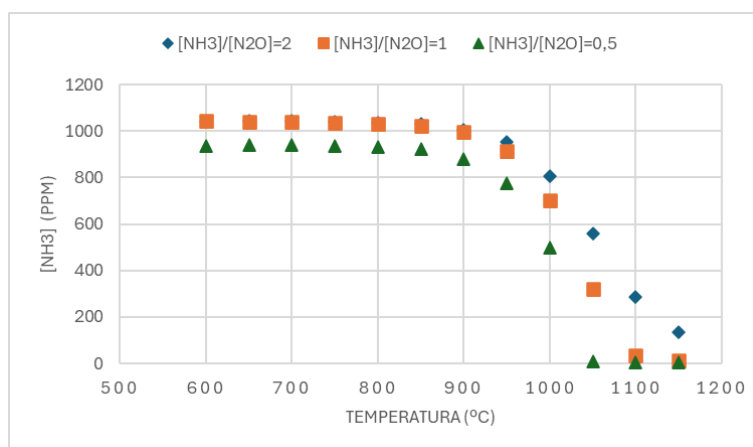


Figura 11. Concentración de salida de NH₃ en ppm frente a la temperatura en (°C), para $\lambda=0,5$, variando la ratio [NH₃]/[N₂O].

El comportamiento del N₂O (Figura 12) no presenta variaciones en su concentración a temperaturas bajas (600–900 °C), ya que a esta temperatura todavía no se produce la descomposición térmica del compuesto. A partir de los 950 °C, su concentración experimenta un descenso significativo, consumiéndose por completo a los 1100 °C para ratios de mezcla altos. Esto indica que una menor proporción de óxido nitroso en la mezcla favorece su descomposición térmica a altas temperaturas.

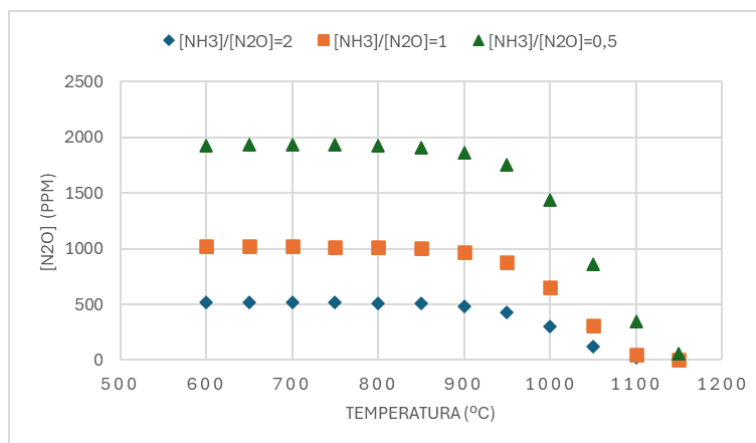


Figura 12. Concentración de salida de N_2O en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0,5$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

El NO (Figura 13) presenta concentraciones muy bajas en todo el intervalo de temperaturas y para todas las relaciones de mezcla. Sin embargo, a partir de los $1050^{\circ}C$, experimenta un aumento significativo en su concentración, llegando a alcanzar los 40 ppm en condiciones de relación NH_3/N_2O alta, donde la oxidación parcial del amoníaco y la descomposición del óxido nitroso pueden dar lugar a este compuesto.

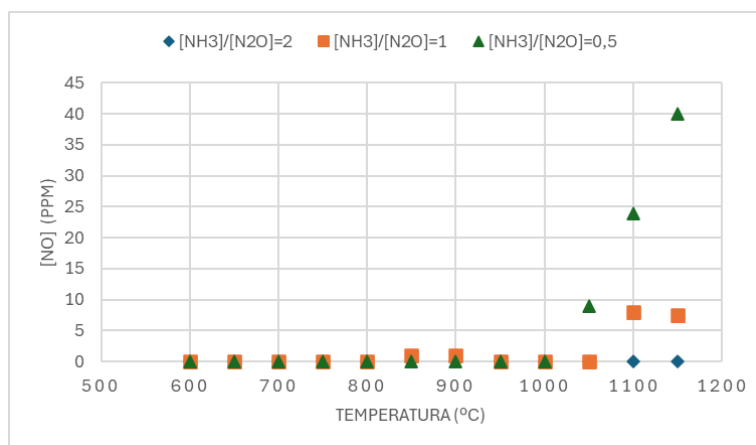


Figura 13. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura en ($^{\circ}C$), para $\lambda=0,5$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La concentración de oxígeno a la salida (Figura 14) muestra un comportamiento especial para ratios de mezcla bajos, es decir en mezclas con menor proporción de amoníaco, donde la concentración en la corriente de salida experimenta un máximo de formación a los $900^{\circ}C$, lo que indica que se puede estar formando oxígeno molecular por la descomposición de óxido nitroso. Para relación NH_3/N_2O alta, la concentración de oxígeno muestra poca variación con la temperatura, mostrando una ligera tendencia decreciente a partir de los $1000^{\circ}C$, donde el oxígeno se podría estar consumiendo por la oxidación del amoníaco y la descomposición del óxido nitroso.

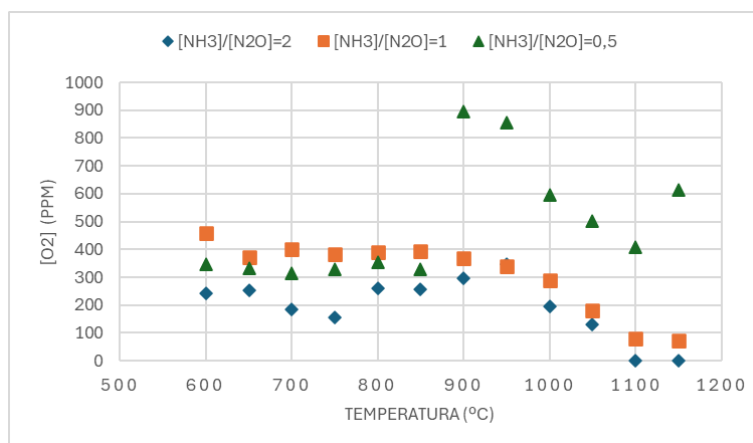


Figura 14. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0,5$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de nitrógeno molecular (Figura 15) aumenta significativamente al aumentar la temperatura, concretamente a partir de los 900 $^{\circ}C$, alcanzando valores de 2500 ppm para ratios altos de mezcla. Este comportamiento puede indicar que tanto la oxidación del NH_3 como la descomposición del N_2O tienden a formar N_2 como producto, favorecido por las condiciones reductoras del O_2 .

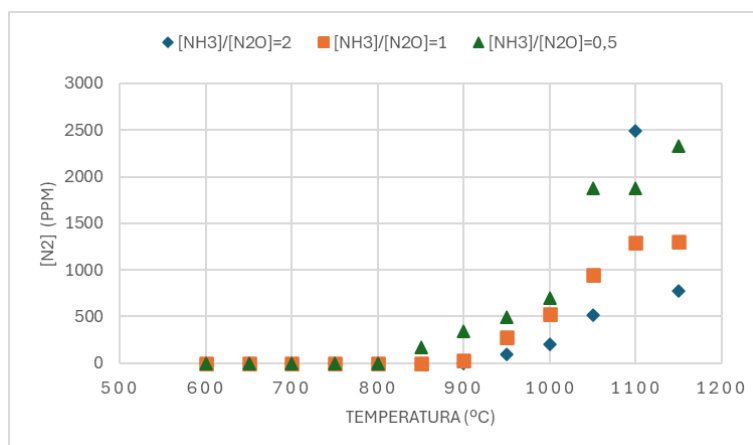


Figura 15. Concentración de salida de N_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0,5$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de H_2 (Figura 16) en condiciones reductoras se produce en mayor cantidad para mezclas con mayor proporción de amoníaco, alcanzando valores de 160 ppm. Su formación está asociada a la oxidación parcial del amoníaco en ausencia de suficiente oxígeno para su oxidación completa. Para relación NH_3/N_2O alta, la concentración de hidrogeno disminuye, llegando solo hasta valores de 100 ppm, lo que indica que el O_2 disponible se emplea más eficientemente en oxidar el amoníaco en vez de permitir su descomposición a H_2 .

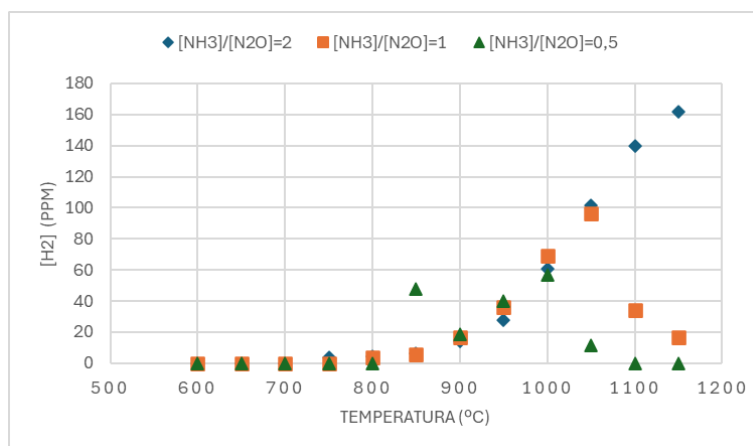


Figura 16. Concentración de salida de H_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=0,5$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

5.1.3. CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS ($\lambda = 1$):

Si el valor de λ es 1, se tienen condiciones estequiométricas, por lo que el oxígeno estequiométrico introducido es igual que la cantidad de oxígeno real. A continuación, se representan y se analizan los productos de reacción de los experimentos 8, 9 y 10 de Tabla 7.

Tabla 7. Experimentos en condiciones de estequiométricas.

EXP	$[NH_3]$ (ppm)	$[N_2O]$ (ppm)	$[NH_3]/[N_2O]$	λ
8	1000	500	2	1
9	1000	1000	1	1
10	1000	2000	0,5	1

La concentración de amoníaco a la salida del reactor (Figura 17) se mantiene constante a bajas temperaturas ($600\text{--}900\text{ }^{\circ}C$), donde todavía no ha empezado a reaccionar. A partir de esta temperatura, se produce una disminución significativa en su concentración, siendo más pronunciada para ratios bajos de mezcla, lo que indica una mayor eficiencia en la conversión de amoníaco en mezclas con exceso de N_2O . A partir de los $1100\text{ }^{\circ}C$, el NH_3 se consume por completo, mientras que, a bajas temperaturas, su conversión es limitada.

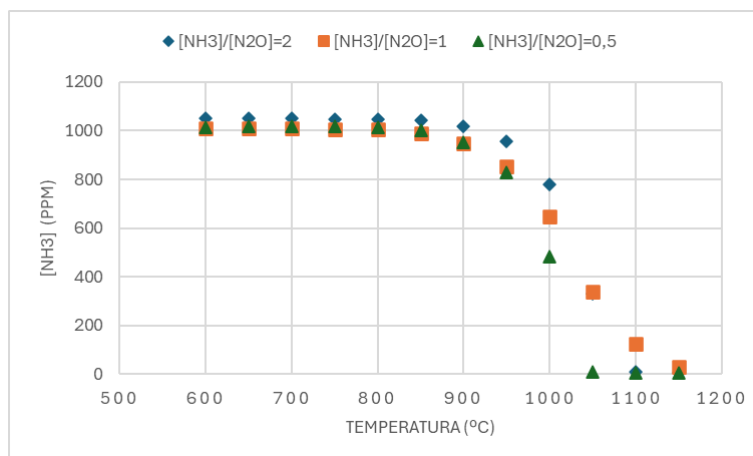


Figura 17. Concentración de salida de NH_3 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=1$, variando la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

El comportamiento en la concentración de N_2O (Figura 18) se mantiene estable hasta los 900 $^{\circ}\text{C}$, donde empieza a disminuir notablemente su concentración, mostrando un comportamiento similar para las tres relaciones $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ estudiadas. Las altas temperaturas favorecen la descomposición del N_2O .

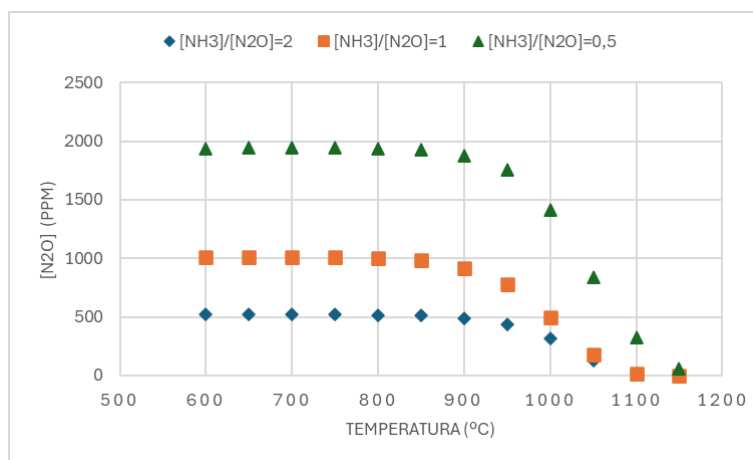


Figura 18. Concentración de salida de N_2O en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=1$, variando la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

La formación de NO (Figura 19) presenta concentraciones muy bajas (2 ppm) hasta los 1000 $^{\circ}\text{C}$. A partir de esta temperatura, la formación de NO experimenta un aumento significativo, alcanzándose los 36 ppm para ratios de mezcla bajos, donde hay exceso de N_2O en la mezcla. Esto indica que, en condiciones estequiométricas de oxígeno, la formación de monóxido de nitrógeno no se encuentra favorecida para relación $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ alta.

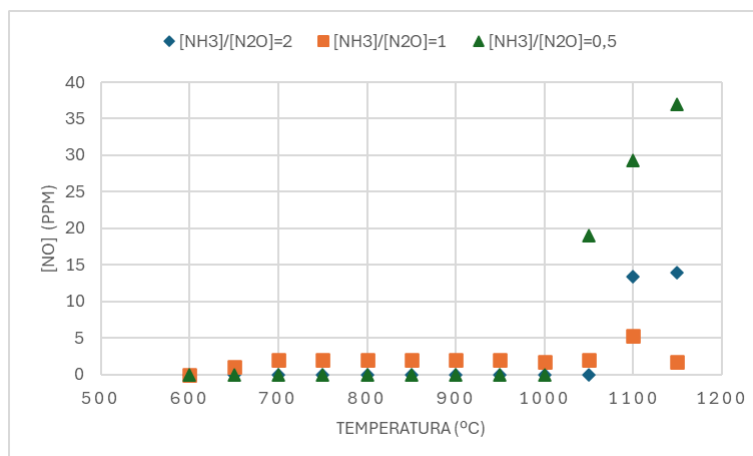


Figura 19. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda=1$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La concentración de O_2 a la salida (Figura 20) muestra un comportamiento especial para ratios de mezcla bajos, es decir, en mezclas con menor proporción de NH_3 , donde la concentración en la corriente de salida experimenta un máximo de formación a los 850 °C. Esto indica que se puede estar formando oxígeno molecular por la descomposición del N_2O . Para relaciones NH_3/N_2O altas, la concentración de oxígeno muestra poca variación con la temperatura, mostrando una ligera tendencia decreciente a partir de los 950 °C, donde el oxígeno se podría estar consumiendo por la oxidación del amoníaco.

En el caso particular de la relación $NH_3/N_2O = 0,5$, el perfil de O_2 muestra un comportamiento atípico, que podría deberse al exceso relativo de N_2O respecto al NH_3 en la mezcla. Parte del oxígeno generado por la descomposición del N_2O no estaría siendo completamente consumido, ya que la cantidad de amoníaco disponible para oxidarse es limitada al tener menor proporción en la mezcla.

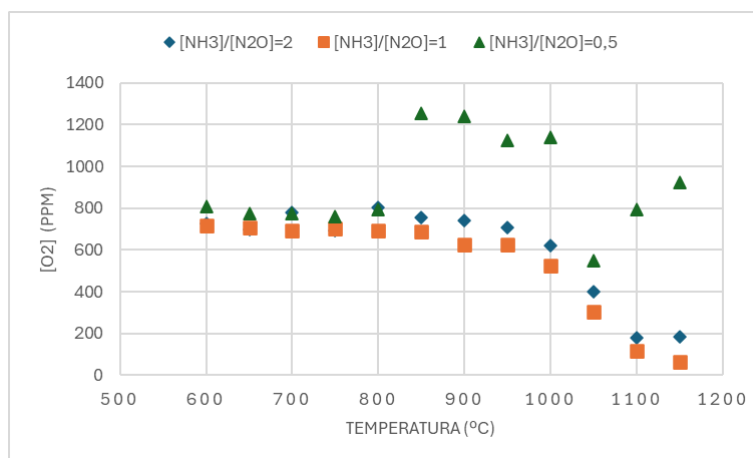


Figura 20. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda=1$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de N_2 (Figura 21) aumenta con la temperatura, produciéndose un aumento significativo a partir de los 950 °C. A partir de esta temperatura, su formación esta favorecida para NH_3/N_2O baja (exceso de N_2O) llegando a alcanzar los 2300 ppm. Esto indica que, en presencia de una mayor cantidad de N_2O , su descomposición se produce mayoritariamente a nitrógeno molecular.

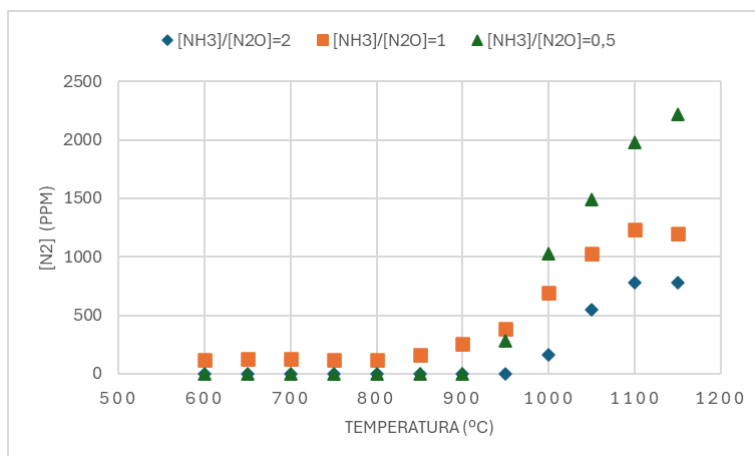


Figura 21. Concentración de salida de N_2 en ppm frente a la temperatura en (°C), para $\lambda=1$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La concentración de H_2 (Figura 22) se mantiene baja durante todo el rango de temperaturas. Sin embargo, a partir de los 900 °C experimenta un aumento en su formación. En este punto, su formación esta favorecida para condiciones de relación NH_3/N_2O alta, alcanzando los 200 ppm. Esto indica que, lo ya previsible, y es que la formación de H_2 incrementa al tenerse una oxidación prolongada de NH_3 .

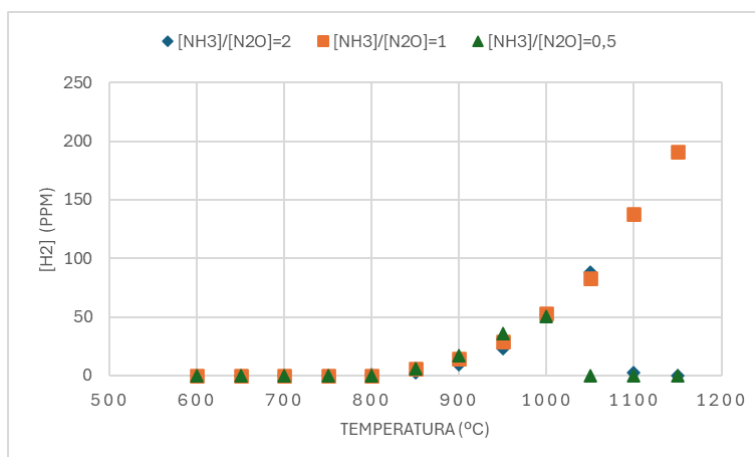


Figura 22. Concentración de salida de H_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda=1$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

5.1.4. CONDICIONES OXIDANTES ($\lambda = 3$):

Si el valor de λ es 3, la cantidad de oxígeno real introducido es mayor que la cantidad estequiométrica. A continuación, se representan y se analizan los productos de reacción de los experimentos 11, 12 y 13 de Tabla 8.

Tabla 8. Experimentos en condiciones oxidantes.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ
11	1000	500	2	3
12	1000	1000	1	3
13	1000	2000	0,5	3

La concentración de NH₃ (Figura 23) se mantiene constante en el intervalo de temperaturas de 600 a 900 °C, ya que a esta temperatura todavía no se produce reacción. A partir de los 950 °C, la concentración de amoníaco empieza a disminuir de forma significativa, acelerando su conversión. En Figura 22 se puede apreciar cómo este descenso de concentración se produce antes en mezclas con ratios bajos, donde el amoníaco se encuentra en la mezcla en menor proporción que el óxido nitroso. A partir de los 1000 °C, se produce la oxidación completa del amoníaco, favorecida por el exceso de oxígeno en la reacción.

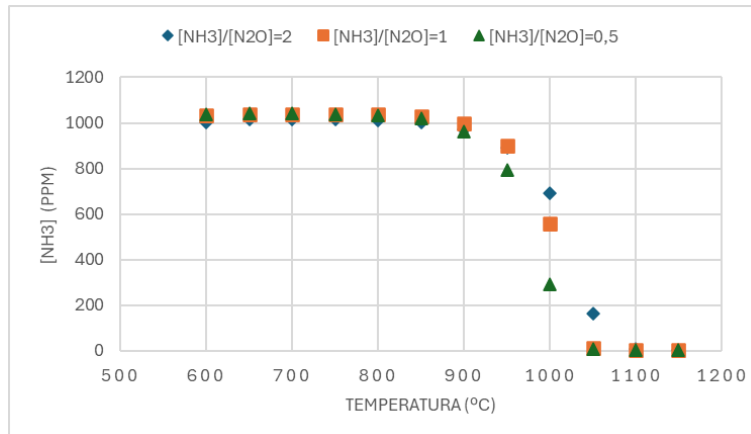


Figura 23. Concentración de salida de NH₃ en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda=3$, variando la ratio [NH₃]/[N₂O].

La concentración de N₂O (Figura 24) se mantiene estable en el rango de temperaturas de 600 a 900 °C. A partir de los 950 °C, comienza su descomposición térmica, produciéndose un descenso en su concentración, debido a las condiciones oxidantes del medio. Para ratios altos, el N₂O se consume por completo a los 1100 °C.

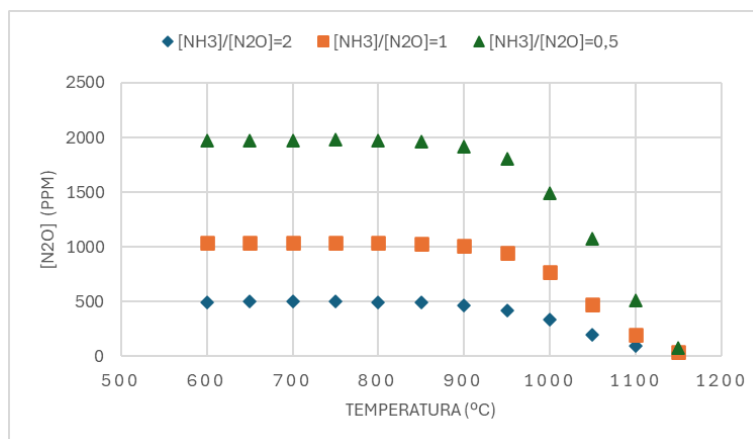


Figura 24. Concentración de salida de N_2O en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=3$, variando la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

La formación de monóxido de nitrógeno (Figura 25) no se produce hasta temperaturas cercanas a los 1050°C . Este aumento de concentración está favorecido para ratios bajos, alcanzando valores de hasta 140 ppm. Esto indica que la mayor disponibilidad de N_2O en la mezcla, y el exceso de oxígeno, favorece su aparición como producto intermedio a altas temperaturas.

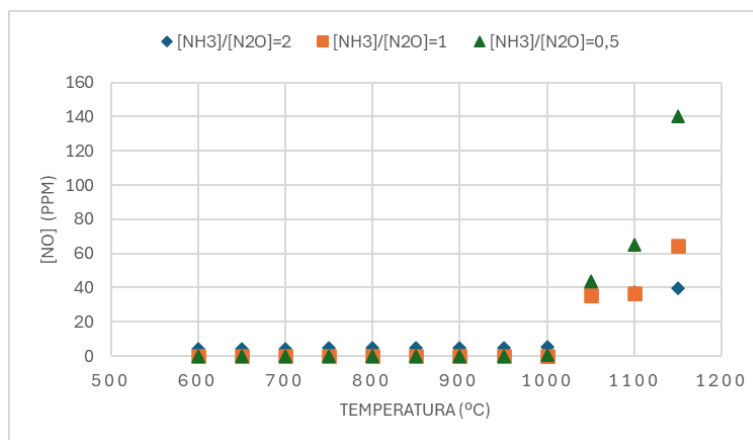


Figura 25. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=3$, variando la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

El O_2 (Figura 26) se va consumiendo progresivamente conforme aumenta la temperatura, lo que confirma su participación en la oxidación del amoníaco. Se puede apreciar en Figura 25 como las mezclas con ratios altos muestran un mayor consumo de oxígeno, presentándose menores concentraciones en la corriente de salida. Esto indica que el exceso de oxígeno ($\lambda = 3$) favorece una oxidación más eficiente del amoníaco.

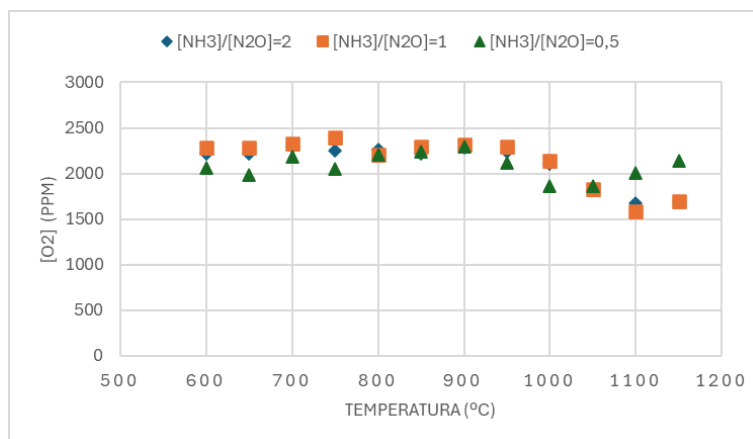


Figura 26. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=3$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de N_2 (Figura 27) comienza a observarse a partir de los $850^{\circ}C$, temperatura a partir de la cual su concentración aumenta notablemente. Este proceso se ve favorecido en condiciones de baja relación $[NH_3]/[N_2O]$, donde la mayor proporción de óxido nitroso y el exceso de oxígeno impulsan la conversión hacia N_2 . No obstante, incluso en relaciones molares elevadas, se detecta la formación de este compuesto, aunque en menor cantidad, alcanzando concentraciones cercanas a 800 ppm, frente a los aproximadamente 1400 ppm obtenidos en mezclas con bajo ratio de NH_3/N_2O .

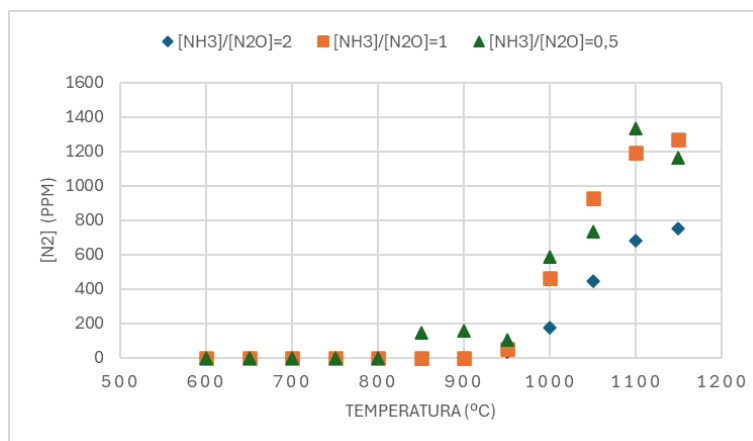


Figura 27. Concentración de salida de N_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=3$, variando la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de H_2 (Figura 28) es nula en temperaturas inferiores ($600-800^{\circ}C$). A partir de los $850^{\circ}C$, empieza a formarse este compuesto, alcanzándose máximo a los $1000^{\circ}C$. Posteriormente, vuelve a disminuir, dejando de formarse por completo a los $1100^{\circ}C$. La formación de H_2 está favorecida para ratios de mezcla bajos, donde hay menor cantidad disponible de amoníaco en la mezcla. El exceso de oxígeno en la mezcla podría estar limitando la formación de H_2 en la mezcla, que se consumiría rápidamente en reacciones secundarias de oxidación.

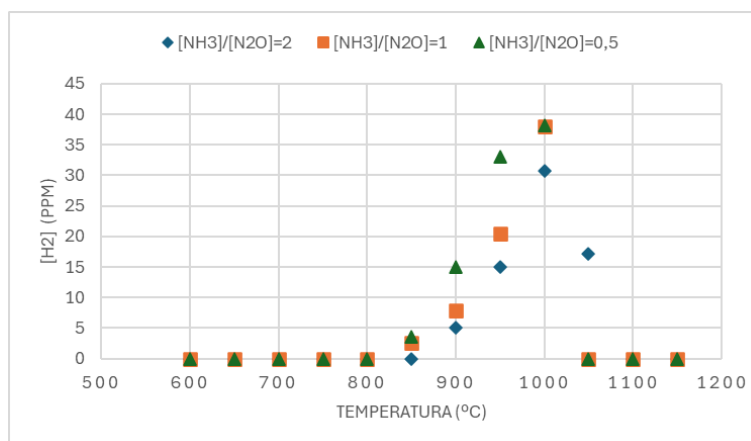


Figura 28. Concentración de salida de H₂ en ppm frente a la temperatura (°C), para $\lambda=3$, variando la ratio de mezcla $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

5.2 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXIGENO INTRODUCIDA (λ)

En este apartado se va a analizar cómo influye la cantidad de oxígeno introducida en la formación de los productos de reacción, para cada valor de relación estequiométrica de mezcla introducida de NH₃ y N₂O.

5.2.1. $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 0,5$

Una relación NH₃/N₂O de 0,5 indica que introducimos la mitad de concentración de amoníaco que de óxido nitroso. En este apartado se analizan los experimentos 4, 7, 10 y 13, en los cuales, se ha trabajado con una concentración inicial de 1000 ppm de NH₃ y 2000 ppm de N₂O.

Tabla 9. Experimentos con ratio de mezcla 0,5.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ
4	1000	2000	0,5	0
7	1000	2000	0,5	0,5
10	1000	2000	0,5	1
13	1000	2000	0,5	3

En Figura 29, se observa una elevada concentración de amoníaco en la corriente de salida a temperaturas bajas (600-800 °C), lo que indica que a esta temperatura aún no se produce la reacción. A medida que aumenta la temperatura, la conversión de amoníaco se acelera, produciéndose un descenso significativo en su concentración a partir de los 900 °C. En condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$), el amoníaco se consume por completo a partir de los 1000 °C, lo que indica que la reacción de oxidación es más eficiente en sistemas con exceso de O₂.

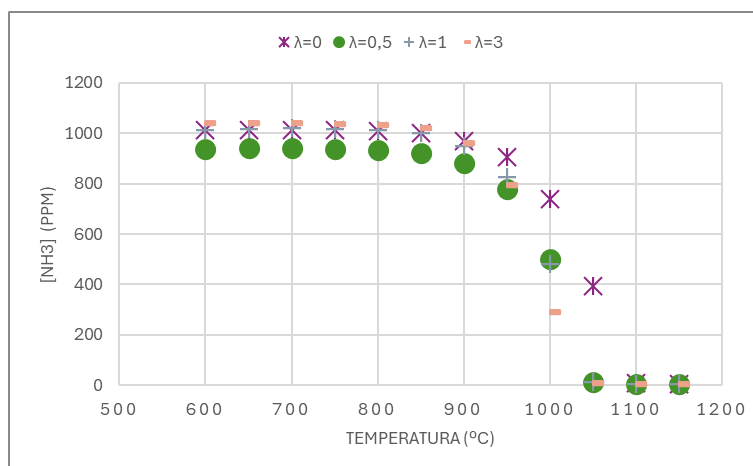


Figura 29. Concentración de salida de NH₃ en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=0,5, en función de λ .

El N₂O (Figura 30) presenta una concentración elevada y constante en el intervalo de 600 a 900 °C para todos los valores de λ , lo que indica que en este rango de temperaturas no se favorece su descomposición térmica. Sin embargo, a partir de los 1000 °C, se produce un descenso significativo en su concentración, siendo más notable en condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$), llegando a consumirse por completo a los 1050 °C para todos los valores de λ . Esto indica que el consumo de N₂O se ve favorecido por altas temperaturas y atmósferas oxidantes. Por ello, aparte de la descomposición térmica del compuesto, también habrá interacciones en presencia de una mayor concentración de O₂ que favorezcan el consumo de N₂O.

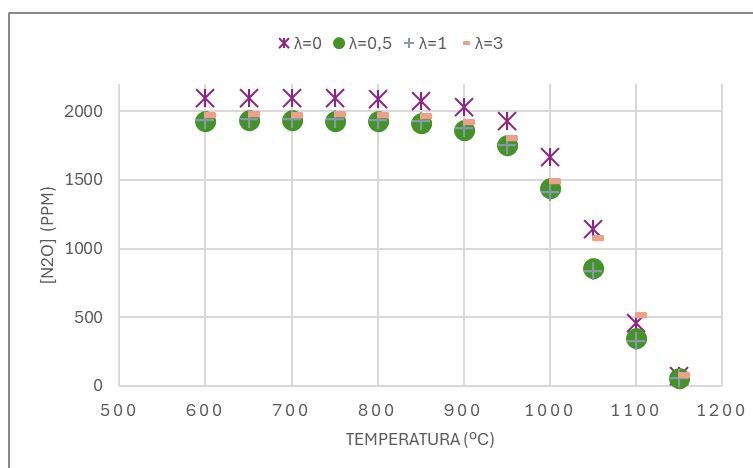


Figura 30. Concentración de salida de N₂O en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=0,5, en función de λ .

Las concentraciones formadas de NO (Figura 31) son muy bajas en todo el rango de temperaturas estudiado y para todos los valores de λ . A partir de los 1000 °C, se detectan

concentraciones más altas, concretamente en condiciones con mayor concentración de oxígeno ($\lambda = 1-3$), llegando a alcanzar concentraciones de casi 150 ppm.

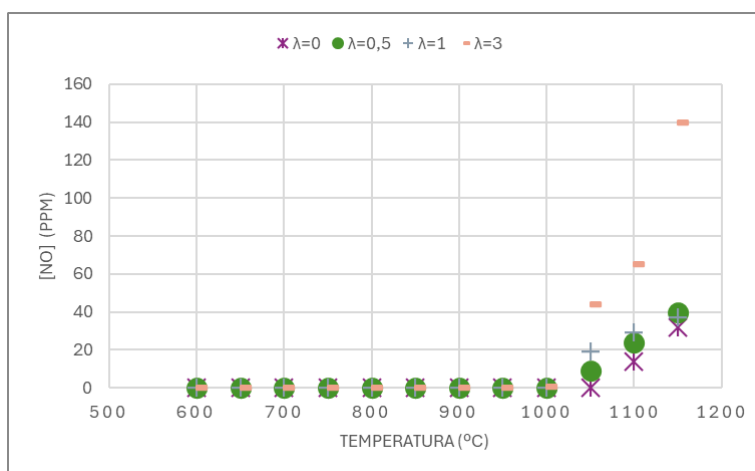


Figura 31. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=0,5$, en función de λ .

En el caso del oxígeno (Figura 32), se produce un comportamiento especial. Aunque en condiciones de pirolisis ($\lambda = 0$) no se introduce oxígeno en la reacción, se puede observar en la gráfica como se forma O_2 a partir de los 800 °C. Esto se atribuye a la descomposición térmica del N_2O , que forma O_2 , lo que se traduce en tener O_2 en la corriente de salida, intensificándose esta descomposición a mayores temperaturas. En condiciones de $\lambda = 0,5$, 1 y 3, se produce el mismo pico de concentración entre los 800 y 1000 °C. En estos casos, el oxígeno en la corriente de salida proviene tanto de la descomposición térmica del N_2O como del oxígeno añadido en la reacción, observándose concentraciones más altas cuanto mayor es λ .

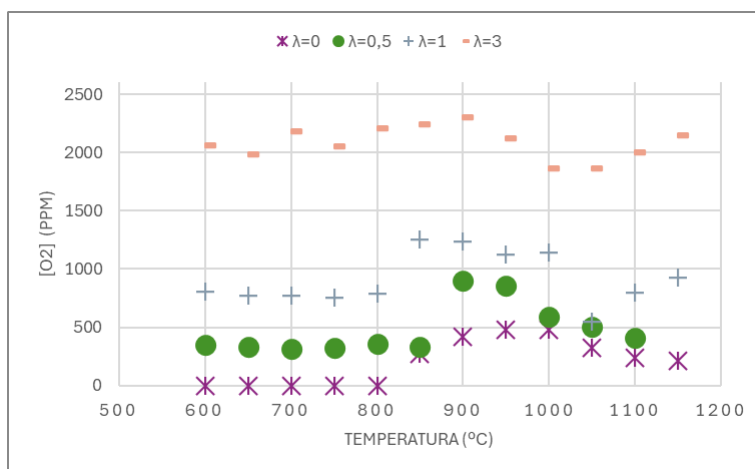


Figura 32. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=0,5$, en función de λ .

La formación de N_2 (Figura 33) aumenta conforme aumenta la temperatura, empezándose a formar a los 800 °C, y, alcanzando su máximo de concentración a los 1100 °C. Se puede observar cómo en condiciones oxidantes ($\lambda = 3$) la formación de nitrógeno es menos pronunciada, debido a que el amoníaco se oxida a NO. Sin embargo, en condiciones pobres de oxígeno ($\lambda = 0$, y 0,5), la formación de nitrógeno es mayor, lo que indica que su formación está favorecida a partir de la reducción del N_2O y de la descomposición de NH_3 en ambientes pobres de oxígeno.

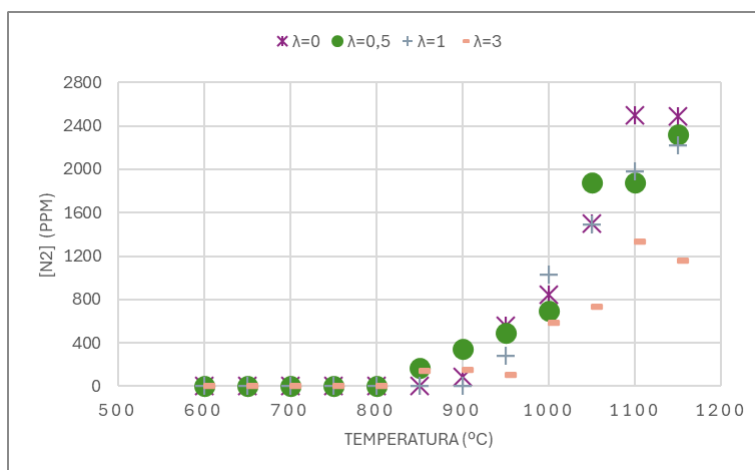


Figura 33. Concentración de salida de N_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $[NH_3]/[N_2O]=0,5$, en función de λ .

El comportamiento del H_2 (Figura 34) presenta variaciones significativas en función del valor de λ . En condiciones de pirolisis y reductoras ($\lambda = 0$, y 0,5), la concentración de H_2 alcanza su máximo entre los 950 y 1050 °C, lo que indica que el amoníaco se descompone parcialmente en hidrógeno en condiciones pobres en oxígeno. Cuando aumenta la cantidad de oxígeno introducida, ($\lambda = 1$ y 3), la formación de H_2 se reduce significativamente, hasta agotar su formación a los 1100 °C. Esto puede deberse a un consumo más acelerado del H_2 al tenerse un medio más rico en O_2 .

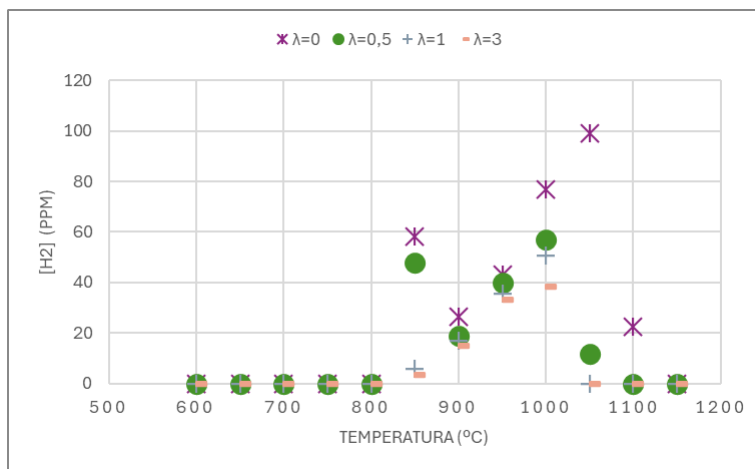


Figura 34. Concentración de salida de H_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $[NH_3]/[N_2O]=0,5$, en función de λ .

5.2.2. $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 1$

Una relación $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ de 1 indica que introducimos la misma concentración de amoníaco que de óxido nítrico. En este apartado se analizan los experimentos 3, 6, 9 y 12, en los cuales introducimos 1000 ppm de amoníaco y 1000 ppm de óxido nítrico.

Tabla 10. Experimentos con ratio de mezcla 1.

EXP	$[\text{NH}_3]$ (ppm)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (ppm)	$[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$	λ
3	1000	1000	1	0
6	1000	1000	1	0,5
9	1000	1000	1	1
12	1000	1000	1	3

La conversión de amoníaco (Figura 35) está limitada a bajas temperaturas (600-800 °C), especialmente en condiciones pobres de oxígeno. Esto indica una combustión incompleta. A medida que aumenta la temperatura, la conversión de amoníaco se acelera, observándose como la oxidación es más eficiente en condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$).

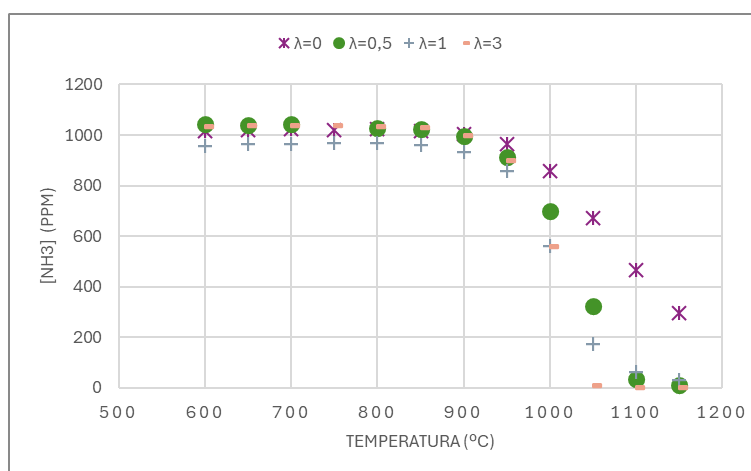


Figura 35. Concentración de salida de NH_3 en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=1$, en función de λ .

En el caso del N_2O (Figura 36), se observan concentraciones elevadas a bajas temperaturas, ya que todavía no es suficiente la energía proporcionada para darse la descomposición de este compuesto. Sin embargo, a temperaturas superiores a 1000 °C y con mayor disponibilidad de oxígeno, su concentración comienza a disminuir considerablemente, lo que indica que su descomposición está favorecida en atmósferas oxidantes y de elevadas temperaturas.

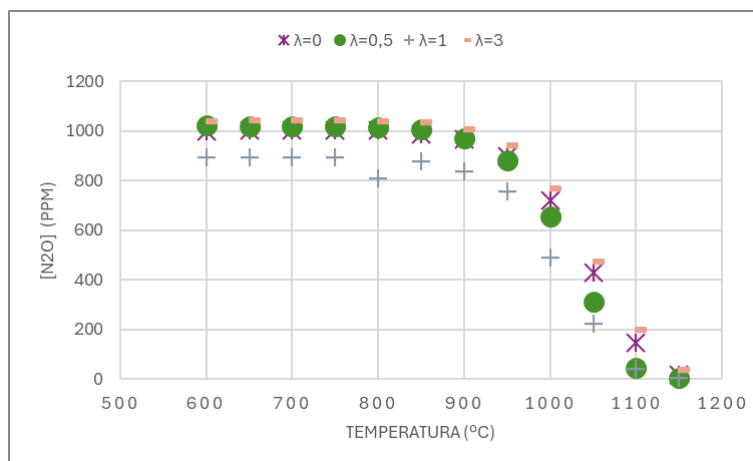


Figura 36. Concentración de salida de N_2O en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, en función de λ .

El O_2 (Figura 37) se consume progresivamente conforme aumenta la temperatura en condiciones de exceso de oxígeno, lo que evidencia su participación en la oxidación del amoníaco y en el consumo del óxido nitroso. En cambio, en condiciones de defecto de oxígeno, su concentración no presenta una variación significativa, lo que refleja su baja cantidad en la mezcla inicial de reacción. La formación de N_2 aumenta a la vez que aumenta la temperatura en todas las condiciones de reacción, comenzando a formarse a partir de los 800 $^{\circ}C$.

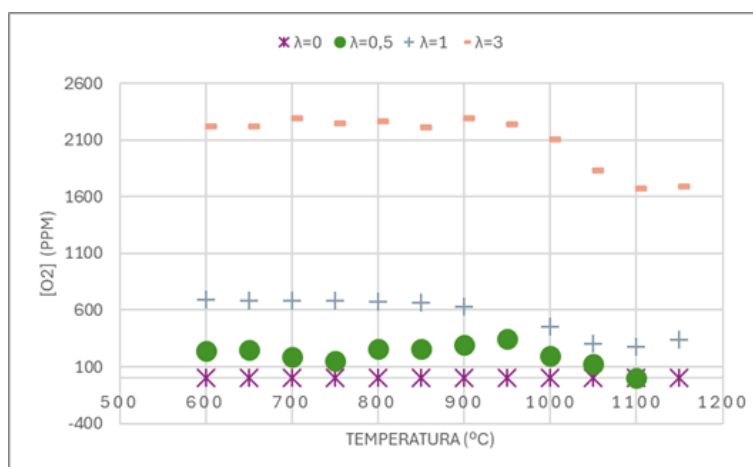


Figura 37. Concentración de salida de O_2 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, en función de λ .

La formación de N_2 (Figura 38) se ve favorecida en condiciones de defecto de oxígeno, debido a la conversión del NH_3 y N_2O en productos nitrogenados.

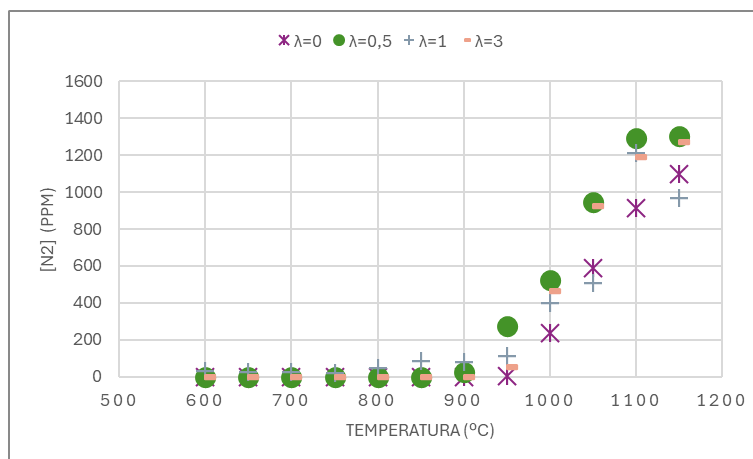


Figura 38. Concentración de salida de N₂ en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=1, en función de λ .

La formación de NO (Figura 39) se mantiene baja durante todo el rango de temperaturas estudiado, experimentando un aumento de su formación con la temperatura. Su formación está favorecida en condiciones estequiométricas y reductoras, alcanzando valores de 8 ppm. En condiciones oxidantes, se puede observar en Figura 38 que no se produce la formación de este compuesto.

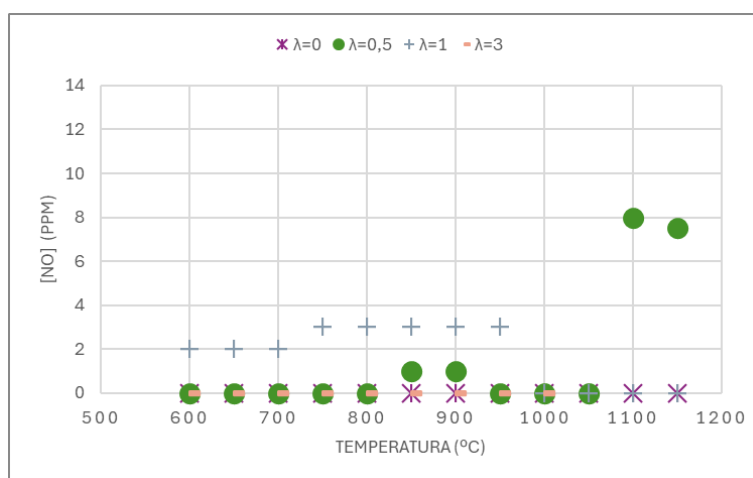


Figura 39. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=1, en función de λ .

La formación de H₂ (Figura 40) presenta concentraciones elevadas en condiciones reductoras, disminuyéndose su concentración al aumentar la cantidad de O₂ disponible. Esto indica que, en ausencia de O₂, el NH₃ forma hidrogeno, en lugar de oxidarse completamente. La concentración de H₂ alcanza valores bajos en condiciones estequiométricas y oxidantes, puesto que se consume en reacciones secundarias de oxidación.

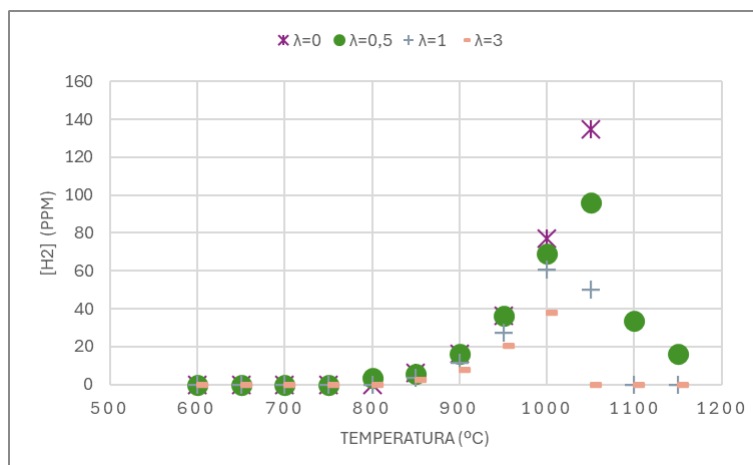


Figura 40. Concentración de salida de H₂ en ppm frente a la temperatura (°C) para [NH₃]/[N₂O]=1, en función de λ .

Estas Figuras muestran como la temperatura y la relación de oxígeno influyen directamente en la conversión de amoníaco, el consumo de óxido nitroso y la producción de diferentes emisiones. Los resultados experimentales nos indican como la combustión se ve optimizada en condiciones de exceso de oxígeno y a temperaturas superiores a 1000 °C.

5.2.3. [NH₃]/[N₂O] = 2

Una relación NH₃/N₂O de 2 indica que introducimos el doble de concentración de amoníaco que de óxido nitroso. En este apartado se analizan los experimentos 2, 5, 8 y 11, en los cuales, se introduce una concentración inicial de 1000 y 500 ppm para el NH₃ y N₂O, respectivamente.

Tabla 11. Experimentos con ratio de mezcla 2.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ
2	1000	500	2	0
5	1000	500	2	0,5
8	1000	500	2	1
11	1000	500	2	3

No se discierne un consumo notable de NH₃ (Figura 41) en las temperaturas iniciales (600-900 °C), poca reactividad a estas temperaturas. A partir de los 950 °C, se observa una disminución progresiva en la concentración del NH₃, lo que indica que el compuesto empieza a reaccionar con una mayor tasa de conversión a altas temperaturas. En Figura 39, se puede observar como la conversión de amoníaco es más eficiente en condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$), donde la concentración de NH₃ es nula a temperaturas superiores a 1050 °C.

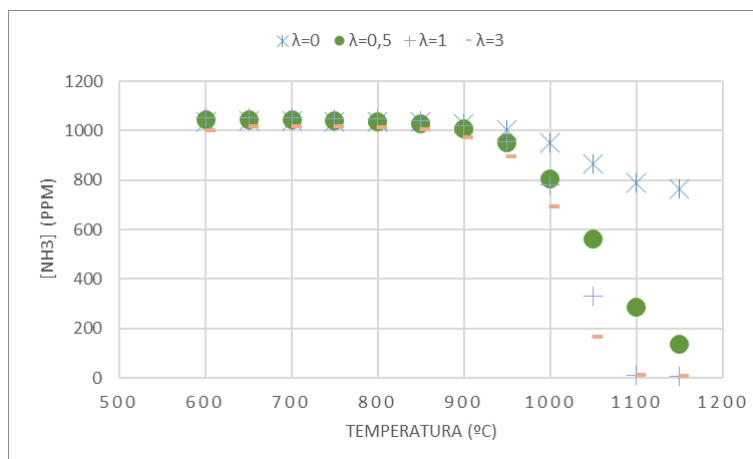


Figura 41. Concentración de salida de NH₃ en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=2, en función de λ .

En cuanto a Figura 42, correspondiente a la evolución de la concentración de N₂O en función de la temperatura, se puede observar como la concentración de N₂O se mantiene elevada a bajas temperaturas, lo que indica que no se descompone significativamente en esas condiciones. A partir de los 950°C, se produce una disminución significativa en su concentración, lo que indica que la descomposición térmica del óxido nitroso está teniendo lugar. Adicionalmente, se observa como el consumo es más lento en condiciones de pirolisis y defecto de oxígeno, lo que indica que la presencia de oxígeno favorece el consumo del óxido nitroso.

En Figura 43, correspondiente a la concentración de salida de oxígeno en función de la temperatura, se puede observar cómo en condiciones de pirolisis ($\lambda=0$). A medida que el valor de λ aumenta, la concentración de O₂ a la salida del reactor se incrementa, como se evidencia en Figura 42 En condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$), la concentración de O₂ se mantiene constante a altas temperaturas y por tanto no se consume completamente en la reacción.

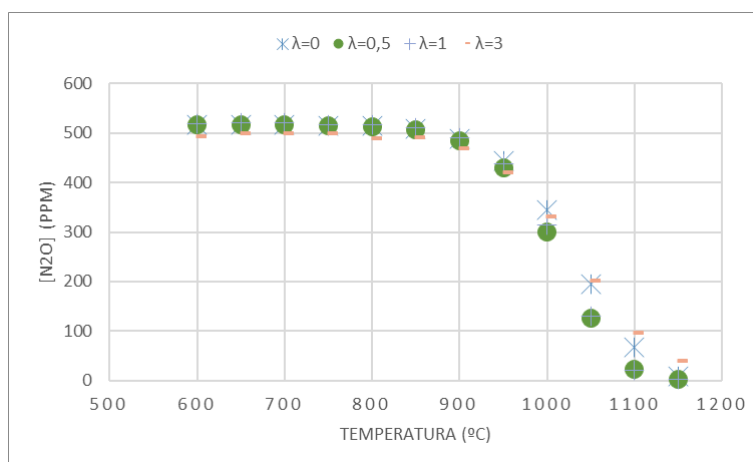


Figura 42. Concentración de salida de N₂O en ppm frente a la temperatura (°C), para [NH₃]/[N₂O]=2, en función de λ .

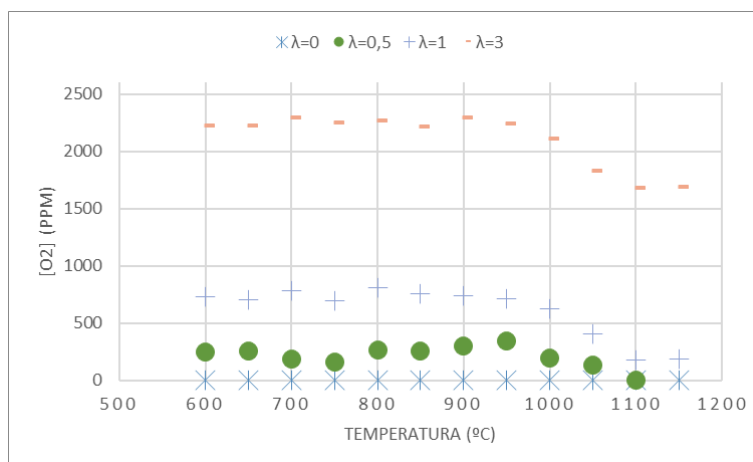


Figura 43. Concentración de salida de O₂ en ppm frente a la temperatura (°C) para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=2$, en función de λ .

Por otro lado, Figura 44 muestra el perfil de especies del N₂, teniéndose una tendencia inversa a la del amoníaco. A bajas temperaturas, no se produce la formación de nitrógeno, pero a medida que aumenta la temperatura, la concentración de N₂ se incrementa, lo que indica que la descomposición de amoníaco en la reacción favorece la formación de N₂ como producto mayoritario. La mayor producción de nitrógeno se produce en condiciones estequiométricas y de exceso de oxígeno, lo que indica que en estas condiciones se favorece la conversión completa del NH₃.

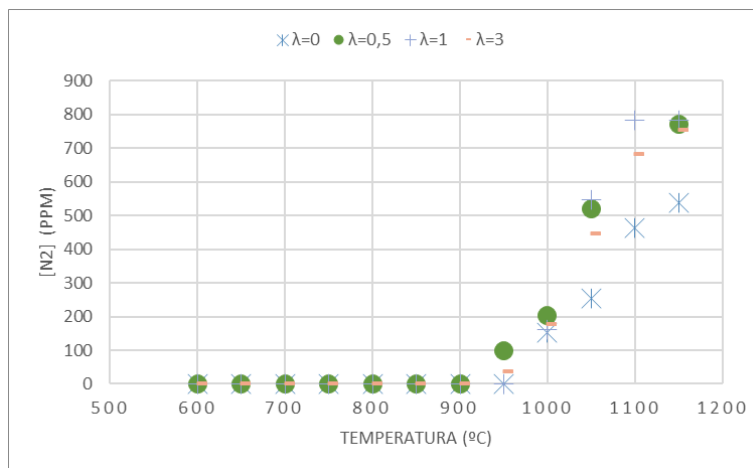


Figura 44. Concentración de salida de N₂ en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=2$, en función de λ .

Respecto al comportamiento del NO, en Figura 44, se aprecia que la concentración es muy baja a temperaturas inferiores a 900 °C, pero se incrementa significativamente a partir de los 1000 °C, especialmente en condiciones de exceso de oxígeno ($\lambda = 3$). Esto confirma la influencia del oxígeno en la formación de contaminantes nitrogenados. Este

aumento de concentración puede estar asociado a la intensificación de los mecanismos de formación de NO, los cuales se ven favorecidos por temperaturas elevadas y la presencia de especies reactivas en la mezcla.

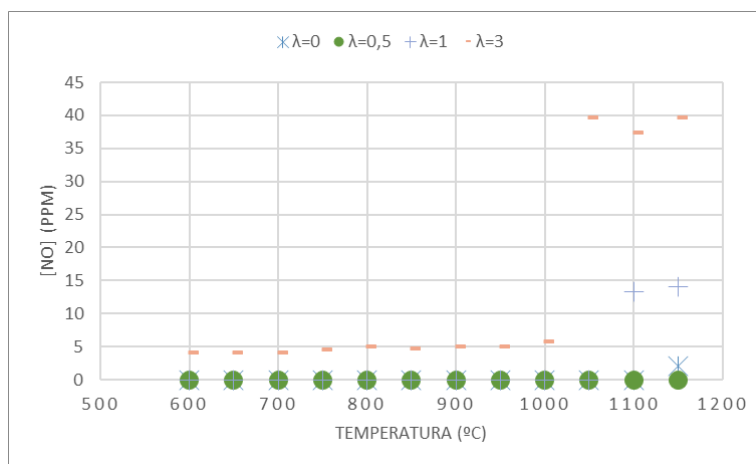


Figura 45. Concentración de salida de NO en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=2$, en función de λ .

Finalmente, en Figura 46, se observa cómo la concentración de H_2 es reducida a temperaturas inferiores a 900 °C. Sin embargo, a partir de esta temperatura, la concentración de H_2 aumenta considerablemente, especialmente en condiciones de pirólisis y defecto de oxígeno. Esto indica que en condiciones de reductoras se favorece la formación de hidrogeno como subproducto de la descomposición de amoniac, mientras que, en presencia de oxígeno, su formación es prácticamente nula. Esto no quiere decir que en presencia de O_2 no llegue a formarse H_2 , sino que su consumo se produce a mucha mayor velocidad en estas condiciones, no observándose a la salida del reactor.

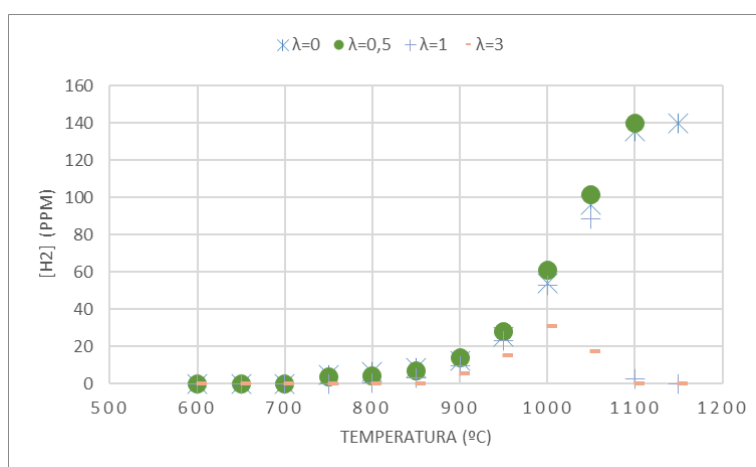


Figura 46. Concentración de salida de H_2 en ppm frente a la temperatura (°C), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=2$, en función de λ .

6. SIMULACIÓN DEL ESTUDIO CON ANSYS CHEMKIN-PRO

Para complementar el estudio experimental, se ha llevado a cabo la simulación de cada uno de los experimentos realizados en el laboratorio. Para ello, se ha utilizado un modelo cinético de reacción que ha desarrollado el grupo de investigación GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos) del instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón. La herramienta que permite realizar estas simulaciones es el software Ansys Chemkin-Pro.

Se lleva a cabo dichas simulaciones con el fin de comparar los resultados experimentales respecto a los cálculos llevados a cabo, y, poder validar el modelo cinético. Además de comprobar la precisión y rigurosidad del modelo diseñado, con el objetivo de contribuir a su mejora para futuros proyectos.

Para desarrollar esta comparación se ha escogido estudiar los siguientes casos:

- Influencia de la relación $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ cuando $\lambda = 1$.
- Influencia de la cantidad de oxígeno introducida cuando la relación de mezcla es $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 1$.

En las Figuras dispuestas a continuación, se representan los resultados experimentales junto con los resultados simulados. Los resultados experimentales se encontrarán representados siempre con símbolos, mientras que las simulaciones serán representadas con líneas.

6.1. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RATIO DE MEZCLA $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$

6.1.1. CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS ($\lambda = 1$):

Si el valor de λ es 1, se tiene condiciones estequiométricas, por lo que el oxígeno estequiométrico introducido es igual que la cantidad de oxígeno real. A continuación, se analizan las especies identificadas en los experimentos 8, 9 y 10 de la Tabla 3. Las condiciones de los experimentos se han especificado anteriormente en la Tabla 7.

Respecto al experimental, la concentración de NH_3 (Figura 47) permanece constante a bajas temperaturas, comenzando a consumirse a partir de los 800 °C. A partir de los 1000 °C, se produce la conversión completa para todos los casos. Comparando con los resultados simulados, se aprecia que los resultados de la conversión de amoníaco se anticipan a menores temperaturas y se consume por completo a los 950°C, lo que indica que el modelo cinético predice una mayor conversión frente al comportamiento observado experimentalmente.

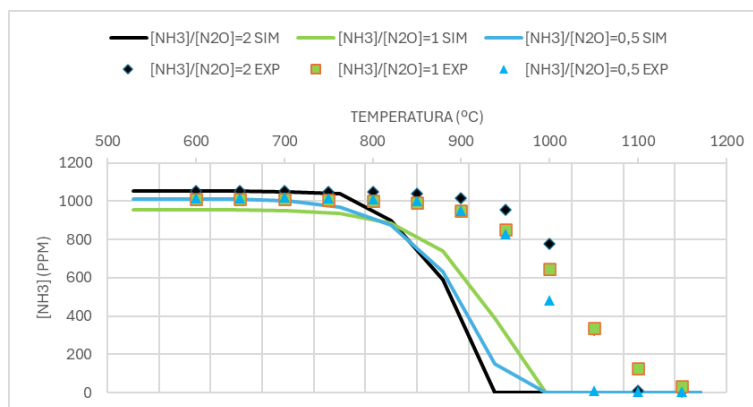


Figura 47. Concentración de salida de NH_3 en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda=1$, en función de la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

La concentración de N_2O (Figura 48) muestra una reducción progresiva con la temperatura, siguiendo una tendencia muy similar para todas las condiciones de mezcla estudiadas. El modelo simulado anticipa el comportamiento del N_2O respecto a los resultados experimentales, siendo esta diferencia más significativa en la relación de mezcla 0,5, donde la diferencia de conversión en la simulación es clara.

En la figura 49 se observa cómo la concentración de oxígeno disminuye al aumentar la temperatura, salvo el caso donde se introducen 2000 ppm de N_2O , que se produce un pico de concentración entre los 800 y 1000 $^{\circ}\text{C}$. Esto se debe a la descomposición térmica del N_2O . A menor contenido de N_2O en la mezcla, el consumo de oxígeno es más notable. Los resultados simulados siguen la misma tendencia que los resultados experimentales, prediciendo un consumo de oxígeno más anticipado. En el caso donde se introduce 2000 ppm de N_2O inicialmente, el modelo produce un mínimo de concentración alrededor de los 950 $^{\circ}\text{C}$ y luego experimenta un aumento de concentración. Este comportamiento no coincide con los resultados experimentales y podría deberse a un fallo de ajuste en el modelo cinético.

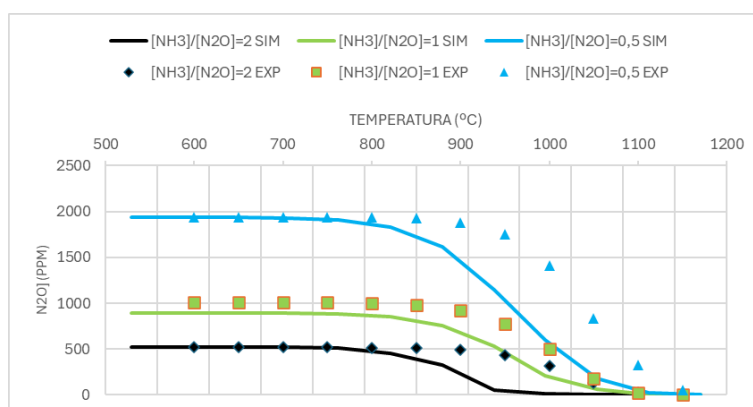


Figura 48. Concentración de salida de N_2O (ppm) frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $\lambda = 1$, en función de la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

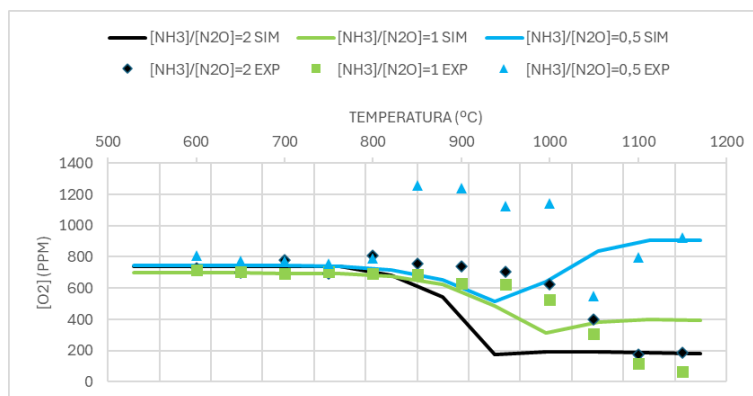


Figura 49. Concentración de salida de O_2 (ppm) frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=1$, en función de la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

En el caso de la formación de N_2 (Figura 50), se observa cómo aumenta su concentración a medida que aumenta la temperatura, alcanzando mayores valores para la relación de mezcla de 0,5, donde introducimos el doble de N_2O que de amoníaco. Este aumento de concentración coincide sobremano con el consumo de NH_3 . Los resultados simulados reproducen exactamente la misma tendencia, aunque se sobreestiman los valores de N_2 alcanzados a partir de los 800 $^{\circ}C$.

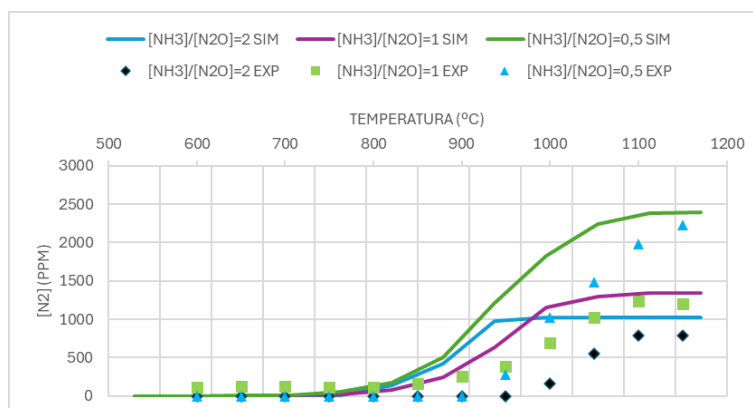


Figura 50. Concentración de salida de N_2 (ppm) frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $\lambda=1$, en función de la ratio $[NH_3]/[N_2O]$.

La formación de NO (Figura 51) experimenta un aumento en su formación como subproducto a partir de los 1000 $^{\circ}C$ experimentalmente, alcanzándose los mayores valores de concentración para ratios de mezcla bajos ($[NH_3]/[N_2O] = 0,5$). El modelo reproduce la misma tendencia, pero sobreestima la formación de NO para las tres relaciones de mezcla estudiadas, llegando a ser los valores simulados más del doble de los resultados experimentales.

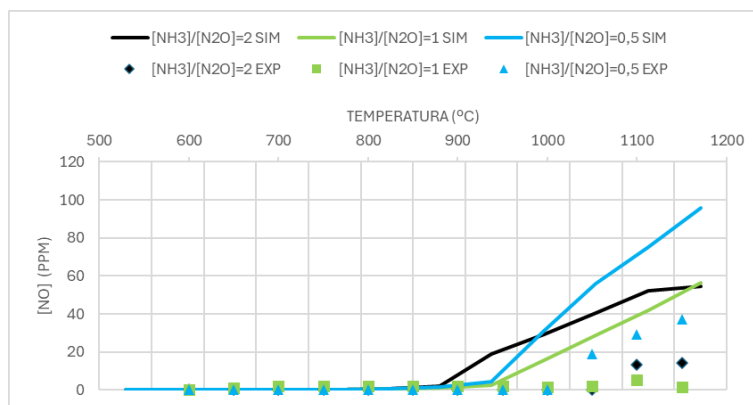


Figura 51. Concentración de salida de NO (ppm) frente a la temperatura (°C), para $\lambda=1$, en función de la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

La figura 52 muestra la formación de H_2 en función de la temperatura. Se puede observar en los resultados experimentales como su formación comienza a partir de los 900 °C y alcanza valores de hasta casi 200 ppm para una relación de mezcla de 1. Para relación de mezcla de 0,5 y de 2, a partir de los 1050 °C, ya no se produce la formación de este compuesto. Los resultados simulados no reproducen la misma tendencia de comportamiento, ya que para las tres relaciones de mezcla estudiadas se produce un pico de concentración en torno a los 900 °C y ya deja de formarse el compuesto. Además, los resultados de concentración simulados no alcanzan los valores de los resultados experimentales. Esta discrepancia podría deberse a limitaciones del modelo cinético, que no contempla adecuadamente las rutas de formación de H_2 a altas temperaturas.

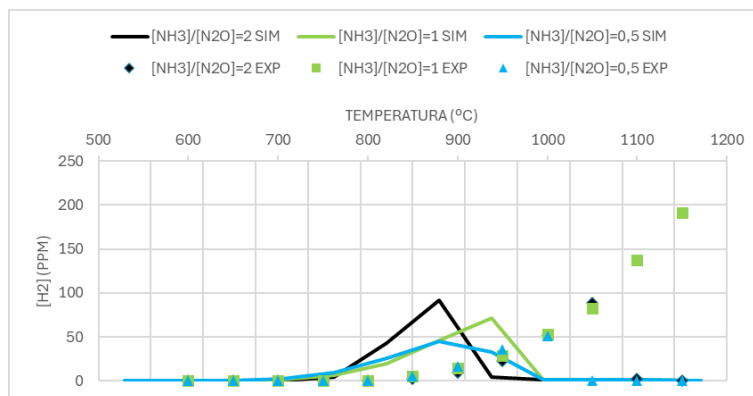


Figura 52. Concentración de salida de H_2 (ppm) frente a la temperatura (°C), para $\lambda=1$, en función de la ratio $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$.

En general, aunque el modelo cinético reproduce bien las tendencias generales de la concentración de cada compuesto, sobreestima la conversión de amoníaco, la formación de monóxido de nitrógeno y desestima la formación de hidrogeno, lo que indica que es necesario realizar ajustes en los parámetros cinéticos.

6.2. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE OXÍGENO INTRODUCIDA (λ)

6.2.1. $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}] = 1$

Una relación de 1 indica que se introduce la misma concentración inicial de ambos reactivos. En este apartado se analizan los experimentos 3, 6, 9 y 12, en los cuales se introducen 1000 ppm de NH_3 y N_2O . Las condiciones de los experimentos se han especificado anteriormente en la tabla 10.

La conversión de NH_3 (Figura 53) aumenta con la temperatura tanto en los experimentos como en la simulación, aunque en los resultados simulados se observa que el consumo ocurre a menores temperaturas, concretamente entre 800 y 1000 $^{\circ}\text{C}$.

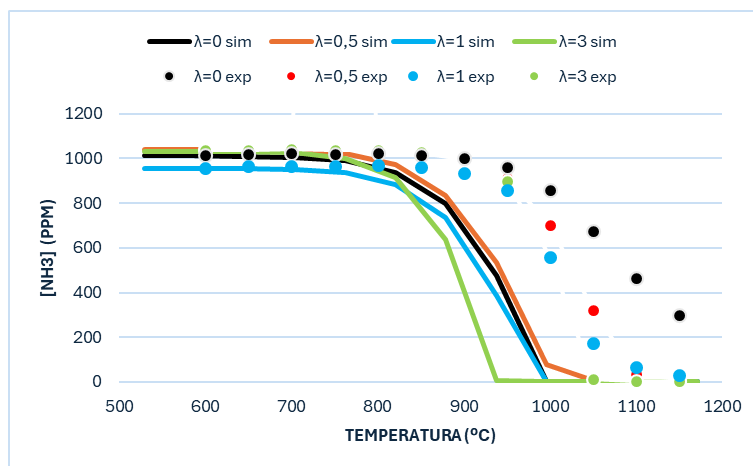


Figura 53. Concentración de salida de NH_3 , experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=1$, variando el valor de λ .

El N_2O (Figura 54) también muestra una reducción significativa de la concentración con la temperatura, acelerando su consumo a partir de los 1000 $^{\circ}\text{C}$ en los datos experimentales, mientras que en el experimento de simulación se observa una disminución más progresiva

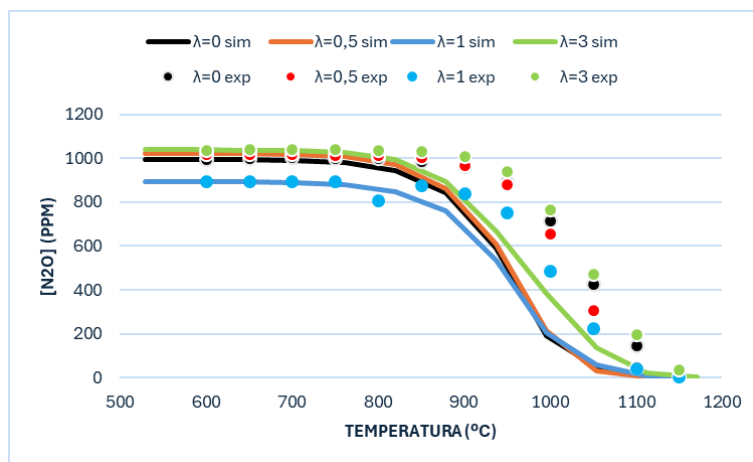


Figura 54. Concentración de salida de N_2O , experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]=1$, variando el valor de λ .

En cuanto al O_2 , (Figura 55) para condiciones de defecto de oxígeno, su consumo es total en ambos casos, aunque las concentraciones mostradas en las simulaciones exceden a las experimentales en condiciones oxidantes ($\lambda > 1$).

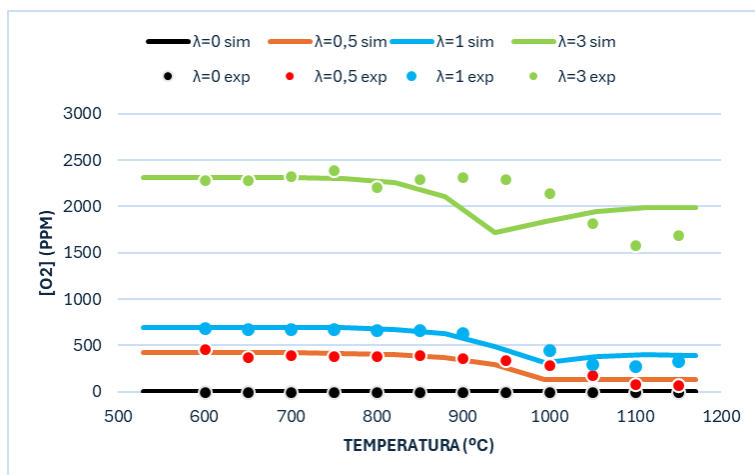


Figura 55. Concentración de salida de O_2 , experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, variando el valor de λ .

La formación de N_2 (Figura 56) muestra una tendencia creciente con la temperatura en ambos casos, aunque los resultados simulados muestran valores algo mayores que los resultados experimentales.

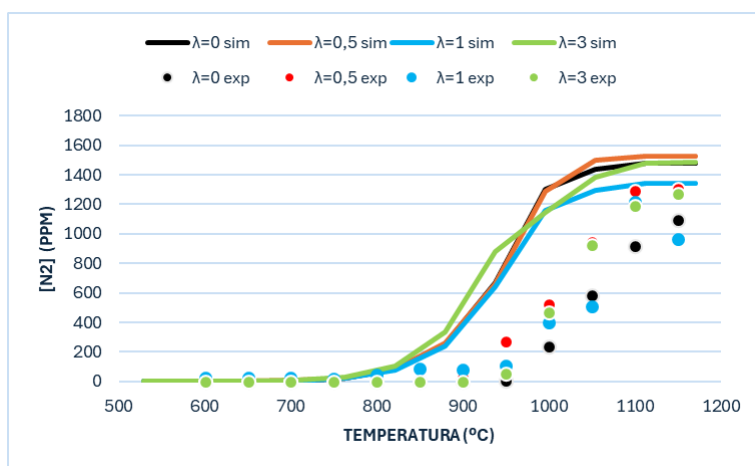


Figura 56. Concentración de salida de N_2 , experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura ($^{\circ}C$), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, variando el valor de λ .

La formación de NO (Figura 57) sigue un comportamiento similar en ambos casos, aumentando su concentración a partir de los $900^{\circ}C$, y, alcanzando un máximo alrededor

de los 1100 °C. Los resultados simulados muestran valores de NO considerablemente más altos. Esto indica que el modelo puede estar sobredimensionando la formación del NO.

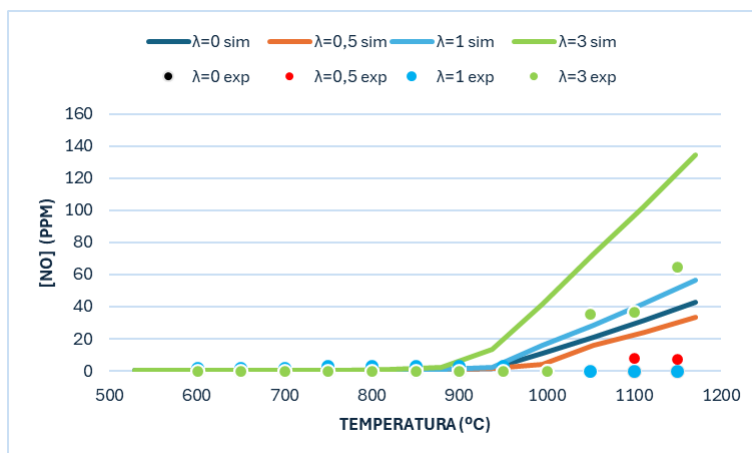


Figura 57. Concentración de salida de NO, experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura (°C), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, variando el valor de λ .

En el caso del H_2 (Figura 58), se observa cómo su concentración aumenta con la temperatura, estando favorecida en condiciones de ausencia y defecto de oxígeno, pero en los resultados simulados, se observa como su formación a temperaturas superiores a 1000 °C es nula en comparación con los resultados experimentales, lo que indica que el modelo puede estar simplificando las reacciones secundarias de formación de H_2 .

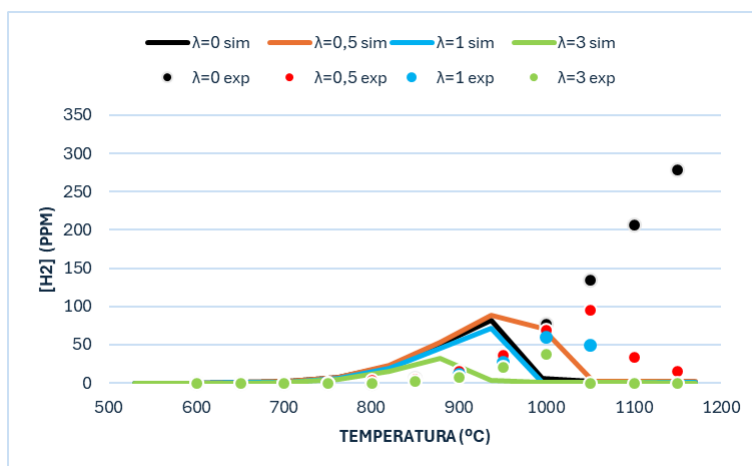


Figura 58. Concentración de salida de H_2 , experimental y simulada, en ppm frente a la temperatura (°C), para $[NH_3]/[N_2O]=1$, variando el valor de λ .

Aunque el modelo cinético reproduce bien las tendencias generales de la concentración de cada compuesto, sobreestima la conversión de NH_3 , la formación de NO e infravalora la formación de H_2 . Todo ello da a entender la necesidad de buscar nuevas interacciones

entre los compuestos identificados durante estos experimentos, así como la necesidad de buscar en bibliografía actualizaciones de las que ya se disponen.

7. BALANCES DE MATERIA

Durante cada experimento se han realizado los balances de materia correspondientes a los compuestos que contienen nitrógeno, con el fin de comprobar que lo cuantificado e identificado a lo largo de todos los experimentos es coherente. Los balances de materia también van a permitir identificar la posible formación de compuestos que no se estén teniendo en consideración durante el proceso experimental, sobre todo aquellos con cierta dificultad a la hora de detectarlos y cuantificarlos.

A continuación, se explica de manera detallada el balance realizado al nitrógeno en los experimentos que se llevan a cabo para este estudio. Para explicar la realización de estos balances, se van a tomar los experimentos 5, 8 y 11 como referencia. Se van a definir como los valores de referencia los correspondientes a los diferentes compuestos cuantificados a temperatura ambiente. Como temperaturas de referencia para explicar el cálculo de los balances se han escogido 600 °C, 900 °C y 1150 °C.

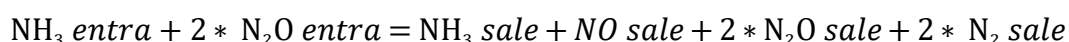
El cálculo del % de error se ha llevado a cabo mediante la siguiente ecuación;

$$\%Error = \frac{|Entra - Sale|}{Entra} * 100$$

Ecuación 10. Cálculo del % de error.

7.1 BALANCE DE MATERIA DEL EXPERIMENTO 6

Se introduce una cantidad real de 1048,74 ppm de NH₃ y 1048,80 ppm de N₂O, y reacciona con el resto de los reactivos para dar productos como NO y N₂:



Al llevar a cabo el experimento, esta igualdad del balance no se cumple del todo, podemos determinar el error experimental y comprobar que está dentro de un rango aceptable para dar por bueno el experimento.

Tabla 12. Concentraciones medidas en el experimento 6.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1042	457	131	1021	0	0
900	996	369	179	970	1	16
1150	11	71	1454	4	7	16

T = 600 °C

$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3146 \text{ ppm};$

$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 3349 \text{ ppm}$

$$\%Error = \frac{|3146 - 3349|}{3146} * 100 = 6,45\%$$

T = 900 °C

$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3146 \text{ ppm};$

$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 3297 \text{ ppm}$

$$\%Error = \frac{|3146 - 3297|}{3146} * 100 = 4,79\%$$

T = 1150 °C

$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3146 \text{ ppm};$

$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 2936 \text{ ppm}$

$$\%Error = \frac{|3146 - 2936|}{3146} * 100 = 6,67\%$$

En el experimento 6, realizado bajo condiciones reductoras, se observa que a 600 °C las concentraciones de NH_3 y N_2O apenas han variado respecto a los valores de entrada, lo que indica una conversión muy limitada, esto se debe a que el aporte térmico aportado no es suficiente para que de inicio a las distintas reacciones químicas. La cantidad de productos formados como N_2 , NO o H_2 no se detecta en gran cantidad, lo que concuerda con la escasa reactividad del sistema en este punto.

A 900 °C ya se empiezan a observar signos de reacción, disminuyendo la concentración de NH_3 y N_2O , y apareciendo pequeñas cantidades de NO y H_2 . Esto indica que la reacción está comenzando por efecto de la temperatura y que el sistema favorece la descomposición parcial de los reactivos.

A 1150 °C, se observa una conversión casi completa de NH_3 y N_2O , con un aumento significativo de N_2 como producto principal, junto con trazas de NO y H_2 , aunque en mucha menor cantidad. El balance de materia muestra un pequeño error experimental a partir de los 1000 °C, atribuible a incertidumbres en la medición de caudales y límites en la cuantificación de especies menores, lo que indica que podría estar apareciendo algún compuesto que no se esté tomando en consideración para la realización de estos balances de materia. Aun así, los resultados se consideran satisfactorios y coherentes con el resto de los experimentos.

7.2. BALANCE DE MATERIA AL EXPERIMENTO 9

Se introduce una cantidad real de 1063,72 ppm de NH_3 y 1063,75 ppm de N_2O , reaccionando con el resto de los reactivos para dar productos como NO y N_2 :

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

Al realizar el experimento, se observa que la igualdad del balance no se cumple completamente; sin embargo, es posible calcular el error experimental y verificar si se encuentra dentro de un margen aceptable para considerar válido el experimento.

Tabla 13. Temperaturas analizadas en el balance de materia del experimento 9.

	CONCENTRACIÓN (ppm)					
T, °C	NH_3	O_2	N_2	N_2O	NO	H_2
600	1010	716	117	1010	0	0
900	949	627	255	917	2	14
1150	32	65	1201	0	1	191

T= 600°C

$$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3191 \text{ ppm};$$

$$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 3267 \text{ ppm}$$

$$\%Error = \frac{|3191 - 3267|}{3191} * 100 = 2,38 \%$$

T= 900°C

$$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3191 \text{ ppm};$$

$$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 3297 \text{ ppm}$$

$$\%Error = \frac{|3191 - 3297|}{3191} * 100 = 3,32 \%$$

T= 1150°C

$$\text{NH}_3 \text{ entra} + 2 * \text{N}_2\text{O entra} = 3191 \text{ ppm};$$

$$\text{NH}_3 \text{ sale} + \text{NO sale} + 2 * \text{N}_2\text{O sale} + 2 * \text{N}_2 \text{ sale} = 2437 \text{ ppm}$$

$$\%Error = \frac{|3191 - 2437|}{3191} * 100 = 23,62 \%$$

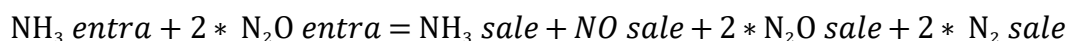
El experimento 9, desarrollado en condiciones estequiométricas, muestra a 600 °C una conversión limitada, similar a la del experimento 6. Las concentraciones de NH₃ y N₂O se mantienen casi constantes y no se detectan productos de oxidación. La baja temperatura no favorece la reactividad, como era esperable.

A 900 °C, ya se empieza a detectar un consumo progresivo de los reactivos y una formación más clara de N₂ y trazas de NO y H₂. El incremento de la temperatura activa las rutas de reacción, comenzando así la conversión parcial de los reactivos.

A 1150 °C, se produce una conversión significativa de los reactivos, con una elevada formación de N₂, así como cantidades apreciables de H₂ y NO. Aunque el balance no es exacto y se observa una ligera desviación a partir de los 950 °C, el error deberá estudiarse en posteriores análisis, mediante la revisión de los resultados experimentales y el estudio de las simulaciones llevadas a cabo.

7.3. BALANCE DE MATERIA AL EXPERIMENTO 12

Se introduce una cantidad real de 1047,95 ppm de NH₃ y 1047,90 ppm de N₂O, reaccionando con el resto de los reactivos para dar productos como NO y N₂:

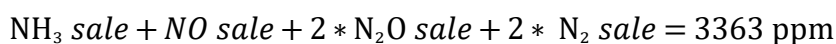
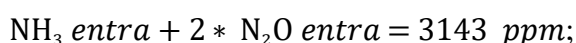


En la ejecución experimental, la conservación del balance no se cumple de manera exacta, lo cual permite cuantificar el error experimental. Este se analiza para verificar si se encuentra dentro del umbral de tolerancia establecido, validando así la fiabilidad de los resultados.

Tabla 14. Temperaturas analizadas en el balance de materia del experimento 12.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1035	2288	193	1040	0	0
900	998	2317	210	1008	0	7
1150	4	1691	1506	38	64	0

T = 600 °C



$$\%Error = \frac{|3143 - 3363|}{3143} * 100 = 6,99 \%$$

T = 900 °C

NH_3 *entra* + 2 * N_2O *entra* = 3143 ppm;

NH_3 *sale* + NO *sale* + 2 * N_2O *sale* + 2 * N_2 *sale* = 3435 ppm

$$\%Error = \frac{|3143 - 3435|}{3143} * 100 = 9,29 \%$$

T = 1150 °C

NH_3 *entra* + 2 * N_2O *entra* = 3143 ppm;

NH_3 *sale* + NO *sale* + 2 * N_2O *sale* + 2 * N_2 *sale* = 3158 ppm

$$\%Error = \frac{|3143 - 3158|}{3143} * 100 = 0,47 \%$$

Este experimento, llevado a cabo en condiciones oxidantes, presenta a 600 °C concentraciones de NH_3 y N_2O muy próximas a las iniciales, indicando ausencia de reacción. La elevada presencia de O_2 en la corriente de salida del reactor se corresponde con la alta relación del parámetro λ .

A 900 °C, comienzan a observarse productos como H_2 y una ligera formación de NO , además de una disminución progresiva de NH_3 y N_2O . Esto indica que la oxidación está iniciándose y la reacción se ve favorecida por el aumento de temperatura.

A 1150 °C, la conversión de NH_3 y N_2O es prácticamente completa, con una alta producción de N_2 , así como de NO y trazas de H_2 . En este caso, las condiciones oxidantes de exceso de O_2 favorecen la oxidación completa, lo cual se refleja en la composición de la corriente de salida. El balance presenta un pequeño desfase a partir de los 1050 °C, que se puede asociar tanto a errores experimentales como a la posible formación de especies no cuantificadas.

8. ANALISIS DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN Y PAH'S

La Figura 59 representa el proceso de formación de hollín y el crecimiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) a lo largo del tiempo, y, en función del peso molecular. Se observa que el proceso comienza con la formación del primer anillo aromático, que se origina a partir de la ciclación de compuestos hidrocarburos insaturados [6]. A medida que avanza la reacción, los PAH's comienzan a crecer mediante la formación de nuevas estructuras aromáticas. Este fenómeno se conoce como crecimiento por colisión, resultando en la formación de PAH's más grandes y con mayor grado de condensación [6-7].

A medida que estos compuestos aromáticos evolucionan, alcanzan tamaños entre 1 y 2 nm. A partir de este momento se producen procesos de nucleación que conducen a la agregación de estas estructuras en unidades más grandes. Una vez que se produce este fenómeno, las partículas de hollín formadas comienzan a aumentar tanto en masa como en tamaño, alcanzando dimensiones de 3 a 4 nm [7-8].

Posterior a esta fase, el hollín continúa con su evolución estructural, desarrollando configuraciones en cadena y resultando en estructuras carbonosas más organizadas. Durante este proceso, se producen compuestos aromáticos con cadenas alifáticas, que pueden contener oxígeno, afectando a la reactividad del hollín en condiciones específicas de operación. Finalmente, el hollín completamente formado puede alcanzar tamaños de la magnitud de 20 a 30 nm, resultando en una estructura compacta y organizada [8].

Esta evolución estructural está altamente influenciada por las condiciones de operación, especialmente la temperatura, ya que regula la velocidad de las reacciones de pirólisis y la conversión de PAH's en el hollín [6].

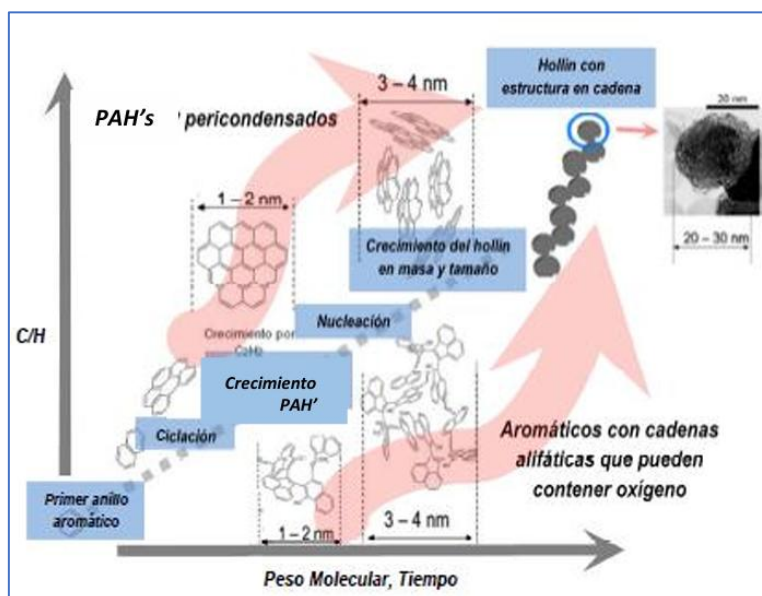


Figura 59. Formación de hollín y crecimiento de PAH's [6].

A continuación, se va a analizar el resultado obtenido en cada uno de los experimentos realizados, con el objetivo de llegar a una conclusión sobre este estudio. Adicionalmente, se ha estudiado las características morfológicas, así como el tamaño de partícula del hollín obtenido, mediante las técnicas microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las condiciones experimentales de las muestras obtenidas aparecen en la tabla 4.

8.1. CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN

El hollín generado en procesos de combustión y pirólisis presenta una estructura altamente compleja, cuya morfología y composición dependen de las condiciones de formación, como la temperatura, la presión y la naturaleza de los reactivos involucrados. Para comprender en profundidad sus propiedades fisicoquímicas, es fundamental analizar tanto su estructura a nivel micro y nanométrico como su composición química, aspectos que influyen en su reactividad, estabilidad térmica y comportamiento en aplicaciones tecnológicas y medioambientales [9].

La caracterización del hollín generado en pirólisis de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ permite evaluar la influencia de las condiciones experimentales en su formación, composición y estructura. Para ello, se han utilizado técnicas avanzadas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), que proporcionan información detallada sobre la morfología, el tamaño de partícula y la organización de las capas que componen las partículas de hollín. El análisis mediante SEM permite examinar la distribución y forma de las partículas de hollín a distintas temperaturas de reacción, mientras que el TEM proporciona información sobre la estructura interna y el grado de orden en la organización de los materiales carbonosos formados. Los resultados obtenidos en este estudio permiten entender mejor cómo la variación de las condiciones de formación afecta la microestructura del hollín, proporcionando información relevante para su control en procesos de combustión, y, en el desarrollo de materiales carbonosos con propiedades específicas [9-10].

8.1.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización muy utilizada en el análisis de materiales carbonosos, ya que permite obtener imágenes de alta resolución para realizar un análisis preciso de las partículas. Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con la superficie de las partículas de la muestra, proporcionando así información detallada sobre la morfología y la textura del material analizado.

En este estudio, el SEM se ha utilizado para caracterizar la evolución estructural del hollín obtenido a diferentes temperaturas tras la reacción de pirólisis: 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C. A continuación, se muestran las imágenes obtenidas al tiempo que se analizan los

cambios en la distribución, el tamaño y la forma de las partículas, así como la posible reestructuración de la muestra en función del aumento de la temperatura.

Las imágenes proporcionadas por el microscopio SEM de las muestras tratadas a 1000 °C (Figura 60) muestran una morfología predominante de partículas esféricas, con un tamaño relativamente uniforme y una distribución homogénea. Se observa la presencia de partículas individuales sin una gran tendencia a la aglomeración, lo que nos puede indicar que a esta temperatura las fuerzas de cohesión entre las partículas todavía no son lo suficientemente intensas como para promover una reestructuración significativa.

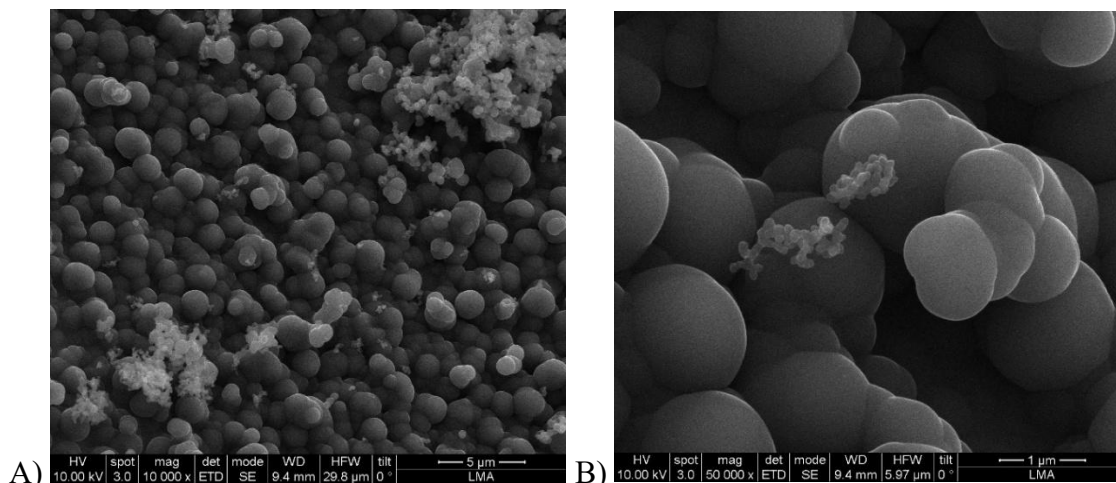


Figura 60. Micrografías obtenidas en el SEM de la muestra de hollín a 1000 °C. **A:** Imagen SEM a 1000 °C a escala 5 μm. **B:** Imagen SEM a 1000 °C a escala 1 μm.

Cuando la temperatura de pirólisis se incrementa a 1100 °C (Figura 61), las imágenes SEM nos muestran una tendencia de partículas más compactadas, con una mayor coalescencia entre ellas. Se observa una estructura más densa y una reducción en la porosidad de la muestra, lo que indica que se ha producido un proceso de reorganización estructural. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, las partículas tienden a unirse, lo que sugiere una modificación en la adhesión superficial y una posible transición hacia una estructura más definida y ordenada.

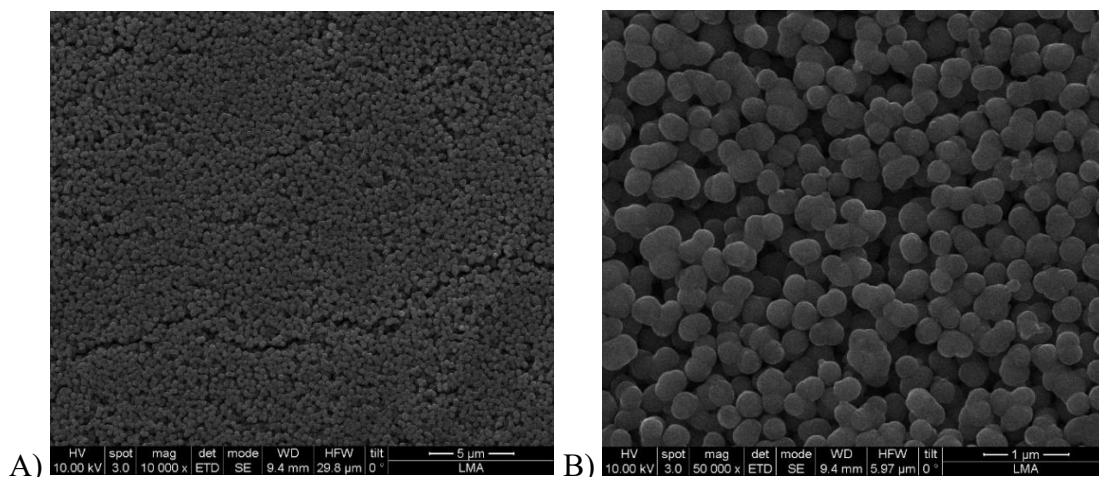


Figura 61. Micrografías obtenidas en el SEM de la muestra de hollín a 1100 °C. **A:** Imagen SEM a 1100 °C a escala 5 µm. **B:** Imagen SEM a 1100 °C a escala 1 µm.

Analizando la última temperatura de pirólisis, 1200 °C (Figura 62), se aprecian cambios morfológicos más marcados. Las imágenes SEM muestran una estructura más rugosa, con estructuras más irregulares y con una mayor tendencia a la agregación entre partículas. Este comportamiento indica un incremento en la ordenación de las capas de carbono y una posible grafitización parcial del hollín. Además, la reducción en el tamaño de los poros y el aumento en la compactación entre partículas puede estar asociado a una reorganización de la microestructura, favoreciendo una mayor estabilidad térmica del hollín a altas temperaturas. Esta última temperatura nos sugiere que, el aumento progresivo de la temperatura de reacción no solo induce una mayor compactación y ordenamiento, sino que también puede afectar a sus propiedades fisicoquímicas influyendo en su reactividad [11-12].

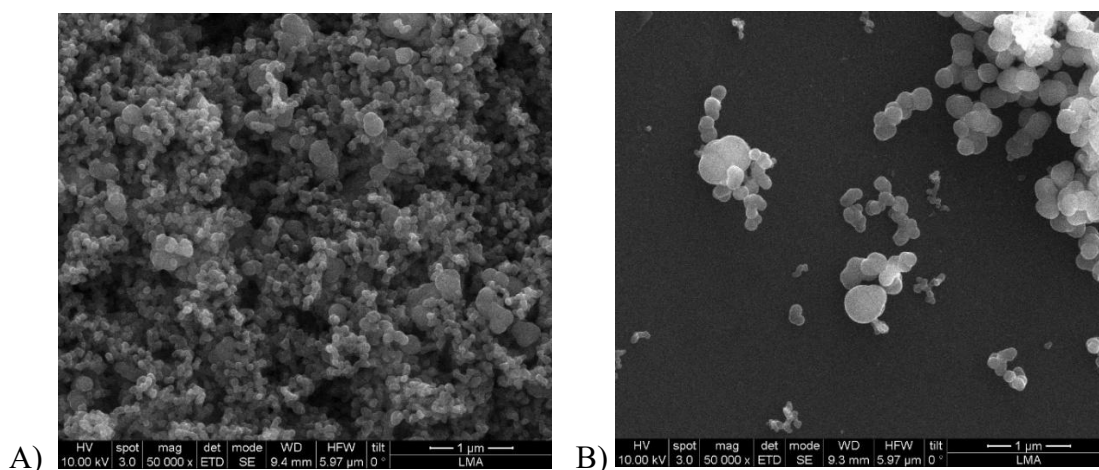


Figura 62. Micrografías obtenidas en el SEM de la muestra de hollín a 1200 °C. **A:** Imagen SEM a 1200 °C a escala 1 µm. **B:** Imagen SEM a 1200 °C a escala 1 µm.

Una vez analizadas las imágenes obtenidas mediante SEM, se ha calculado el diámetro medio de las partículas de Hollín utilizando el software ImageJ cita incluye. Esta herramienta permite procesar y analizar las imágenes obtenidas con el SEM, proporcionando mediciones precisas de las dimensiones de las partículas. Para realizar este análisis, se han tomado diferentes imágenes de las partículas, las cuales han sido procesada y segmentadas con el software Image J para realizar una estimación del diámetro medio de las partículas. Para cada temperatura se han medido al menos 100 partículas y se ha calculado el promedio y la desviación estándar. La incertidumbre asociada a las mediciones se ha estimado considerando la resolución del equipo SEM y la variabilidad de las mediciones entre imágenes.

A continuación, se adjunta la Tabla 15 con los diámetros correspondientes para cada una de las tres temperaturas estudiadas, lo que permite evaluar la distribución de tamaños y la homogeneidad de las partículas en función de las condiciones experimentales.

Tabla 15. Resultados experimentales del tamaño de partícula del hollín.

Temperatura (°C)	Intervalo del tamaño de partícula (µm)	Diámetro medio (µm) ± SEM
1000	5,3 – 98,2	35,6 ± 0,5
1100	27,1 – 52,0	36,5 ± 0,4
1200	12,2 – 99,1	32,5 ± 0,5

Para evaluar la precisión de los datos experimentales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se ha realizado una estimación estadística del error asociado al diámetro medio de las partículas de hollín. En cada una de las tres temperaturas de reacción analizadas (1000 °C, 1100 °C y 1200 °C), se tomaron múltiples mediciones de partículas individuales, y a partir de ellas se calcularon la media aritmética y la desviación estándar.

Dado que los valores de diámetro medio se expresan con una cifra decimal, se ha determinado también el error estándar de la media (SEM) para estimar la incertidumbre experimental. Este se ha obtenido dividiendo la desviación estándar entre la raíz cuadrada del número de mediciones realizadas en cada caso ($n \geq 100$). Por ejemplo, para la temperatura de 1000 °C, el diámetro medio fue de 35,6 µm con una desviación estándar de 4,6 µm, lo que proporciona un error estándar de $\pm 0,46$ µm. De forma análoga, para 1100 °C se obtuvo un diámetro medio de 36,5 µm con una desviación estándar de 3,8 µm (SEM = $\pm 0,38$ µm), y para 1200 °C un valor medio de 32,45 µm con una desviación estándar de 5,2 µm (SEM = $\pm 0,52$ µm).

Los resultados obtenidos en el SEM muestran una evolución significativa en la distribución de tamaño de partícula en función de la temperatura. A medida que la temperatura de reacción aumenta desde 1000 °C hasta 1200 °C, se observa una disminución progresiva del diámetro medio de las partículas de hollín, pasando de 35,59 µm a 32,45 µm. Esta reducción en el tamaño indica que, a temperaturas más elevada, el proceso de nucleación es más predominante que el de crecimiento de partícula, lo que se traduce en la formación de partículas más pequeñas con una menor tendencia a la agregación. Esto se debe a un mayor rendimiento en la reacción a precursores gaseosos,

que favorece la formación de nuevas nanopartículas en lugar del crecimiento de partículas existentes.

Observando la tabla 15, se aprecia que el intervalo del tamaño de partícula se reduce conforme aumenta la temperatura, esto indica una distribución más homogénea de las muestras obtenidas a temperaturas más altas, lo que podría deberse a una mejora en la coalescencia de las partículas primarias antes de su agregación. El incremento de la temperatura de reacción no solo disminuye el tamaño medio de las partículas de hollín, sino que también genera una distribución más uniforme, lo que influye en las propiedades fisicoquímicas del material resultante y puede afectar en la reactividad y aplicabilidad del hollín en diferentes procesos industriales y ambientales.

A continuación, se muestra un estudio estadístico realizado con el software Origin donde se representa un histograma para cada una de las tres temperaturas estudiadas.

La figura 63 representa la distribución del tamaño de las partículas de hollín obtenidas a tres temperaturas distintas; 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C. Analizando el histograma, se observa una disminución progresiva en el tamaño promedio de las partículas conforme aumenta la temperatura de reacción. A 1000 °C, la distribución está más centrada en el rango de valores de 35-40 μm , mientras que, a 1200°C, la mayoría de las partículas presentan un tamaño menor, con una mayor concentración en torno a los 25-35 μm . Se puede apreciar como el ensanchamiento de la distribución es más evidente a la temperatura de 1000 °C, lo que indica una mayor dispersión en el tamaño de partícula a esta temperatura. Conforme aumenta la temperatura, la distribución de tamaños se vuelve más estrecha, lo que indica una mayor uniformidad en la formación de partículas y una muestra más homogénea.

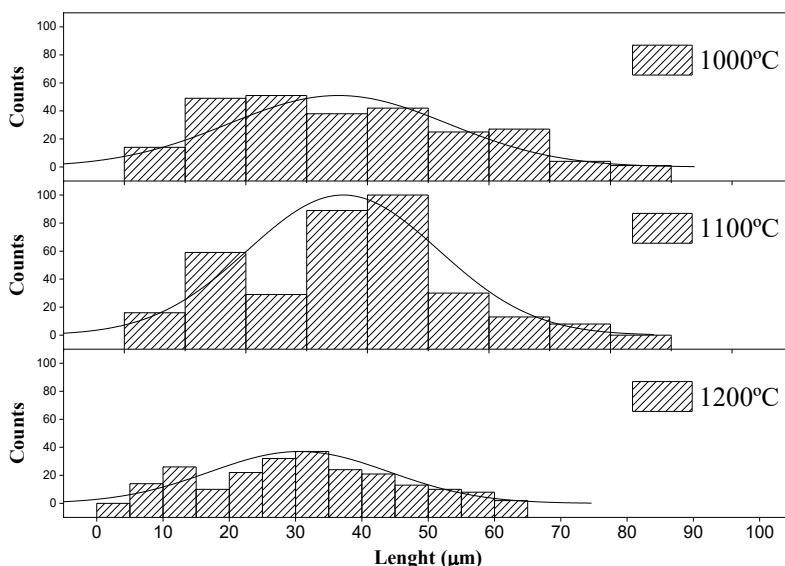


Figura 63. Histograma de las partículas muestreadas en SEM, para cada una de las tres temperaturas.

Se puede observar en el boxplot (Figura 64) que la curva de ajuste en cada muestra estudiada muestra un mejor ajuste a una distribución normal conforme aumenta la temperatura de reacción, lo que apoya la hipótesis mencionada anteriormente, de que la coalescencia y agregación de partículas esta más controlada a temperaturas superiores. La forma de cada una de las distribuciones respalda la idea de que, a temperaturas más altas, el mecanismo de nucleación predomina sobre el crecimiento de partículas, favoreciendo así la formación de partículas más pequeñas y, por consiguiente, una muestra más homogénea.

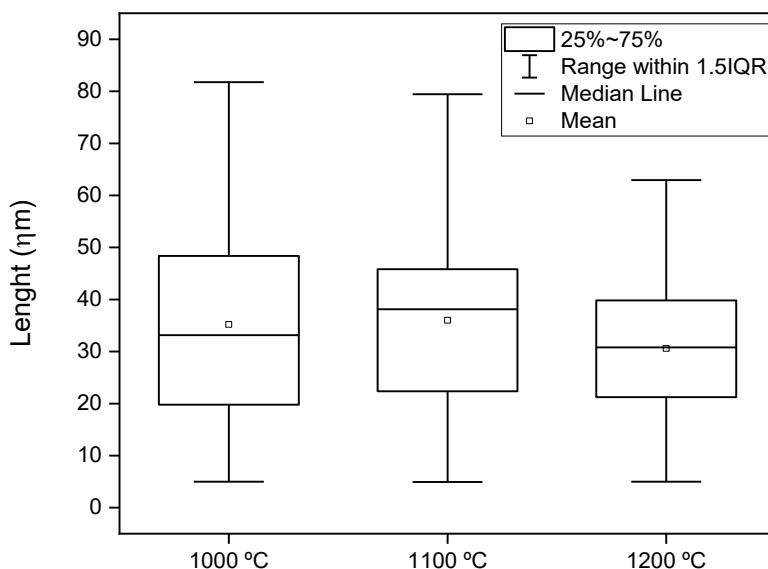


Figura 64. Boxplot de las muestras analizadas en SEM.

Se puede observar cómo se reduce el tamaño promedio de las partículas al aumentar la temperatura, así como se observa que la mediana de cada diagrama disminuye de izquierda a derecha, lo que indica que la mayoría de las partículas son más pequeñas a temperaturas más altas. El rango intercuartílico en el boxplot representa la dispersión del conjunto de datos, lo que también confirma que el rango de la distribución del tamaño de partículas disminuye con la temperatura. Esto concuerda con la observación del histograma de la figura tal, donde la distribución de tamaño se vuelve más homogénea al aumentar la temperatura. A 1200 °C, la longitud de los bigotes es menor en comparación con los bigotes a 1000 °C, lo que indica una menor variabilidad de los datos. También se puede apreciar como en las muestras a 1000 °C y 1200 °C, la media esta ligeramente por encima de la mediana, lo que indica una ligera asimetría en la distribución de tamaños de las muestras analizadas.

Una vez analizadas las gráficas, se puede apoyar la idea planteada anteriormente de que el aumento de temperatura de reacción disminuye el tamaño medio de las partículas de hollín y genera una distribución más uniforme, resultando en una muestra más homogénea y con menor dispersión en su distribución de tamaños. Esto indica que a temperaturas más altas hay un mayor predominio de la nucleación frente al crecimiento y agregación de partículas más grandes. Como resultado se obtiene una muestra con características más homogéneas, lo que puede llegar a ser de gran importancia para

aplicaciones industriales donde se requieren conjuntos de partículas de tamaño bien definido.

8.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica de caracterización muy utilizada en el análisis de muestras sólidas. Esta técnica permite analizar la estructura interna de los materiales a nivel nanométrico. A diferencia del SEM, que proporciona información sobre la morfología superficial, el TEM permite estudiar la disposición de los átomos y la organización de las capas de grafeno dentro del hollín.

En este estudio, se han obtenido imágenes TEM de muestras de hollín tratadas a 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C con el objetivo de evaluar la morfología y la estructura interna del material en función de la temperatura. Las imágenes obtenidas permiten identificar cambios en la organización y alineación de las capas de carbono, lo que permite analizar el grado de grafitización del hollín y la posible transición desde una estructura amorfa hacia una morfología más ordenada.

Las imágenes TEM de las muestras obtenidas a 1000 °C (Figura 65) muestran partículas con una estructura mayoritariamente amorfa. Se observa una disposición desordenada de las capas de carbono, sin una alineación definida. Este comportamiento es característico de materiales carbonosos que han sido sintetizados a temperaturas relativamente bajas, donde la energía térmica todavía no es lo suficientemente alta para inducir una reorganización significativa de la estructura interna del material.

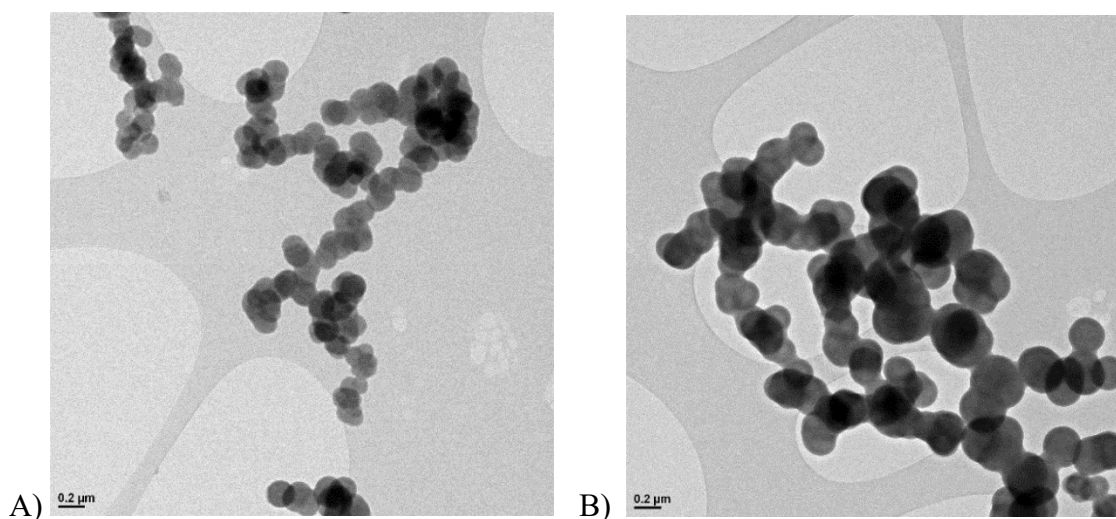


Figura 65. Micrografías obtenidas en el TEM de la muestra de hollín a 1000 °C. **A:** Imagen TEM a 1000 °C a escala 0,2 μm. **B:** Imagen TEM a 1000 °C a escala 0,2 μm.

A medida que aumenta la temperatura de reacción a 1100 °C (Figura 66), las imágenes TEM empiezan a indicar una ligera organización de las capas de grafeno. Se observan zonas en las que las capas empiezan a alinearse, lo que puede indicar el inicio de proceso

de grafitización. La muestra sigue presentando una estructura mayoritariamente amorfa, pero se aprecia la aparición de zonas más ordenadas y esto indica que el aumento de temperatura está facilitando la reestructuración de los átomos de carbono y a reducción de defectos en la red cristalina.

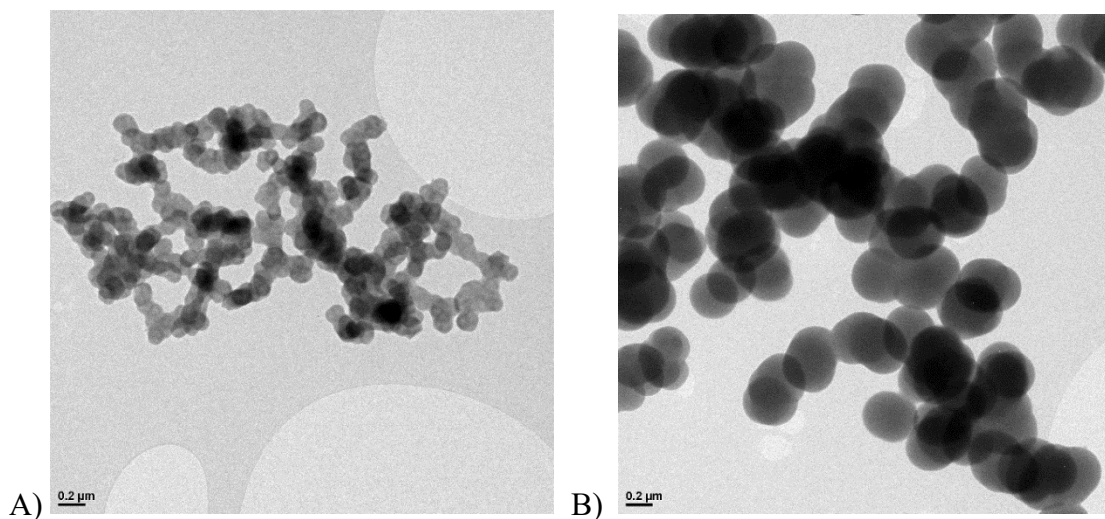


Figura 66. Micrografías obtenidas en el TEM de la muestra de hollín a 1100 °C. **A:** Imagen TEM a 1100 °C a escala 0,2 μm. **B:** Imagen TEM a 1100 °C a escala 0,2 μm.

Analizando la última temperatura de reacción, 1200 °C (Figura 67), las imágenes TEM muestran una estructura significativamente más ordenada, estando las capas de grafeno mejor definidas y mostrando una mayor tendencia a la grafitización. A esta temperatura, se observa una estructura más ordenada y alineada de las capas de carbono, aunque sin alcanzar todavía un estado completamente cristalino. El resultado de estas imágenes indica que el incremento de la temperatura favorece la transición desde una estructura amorfa hacia una configuración más ordenada, lo que conlleva una mayor estabilidad estructural del hollín. Esta última temperatura nos sugiere que la evolución estructural del hollín influye directamente en sus propiedades fisicoquímicas y en sus aplicaciones industriales, ya que un material con mayor grado de grafitización tiende a presentar una mejor conductividad térmica y eléctrica, así como una mayor resistencia a la oxidación [11-12].

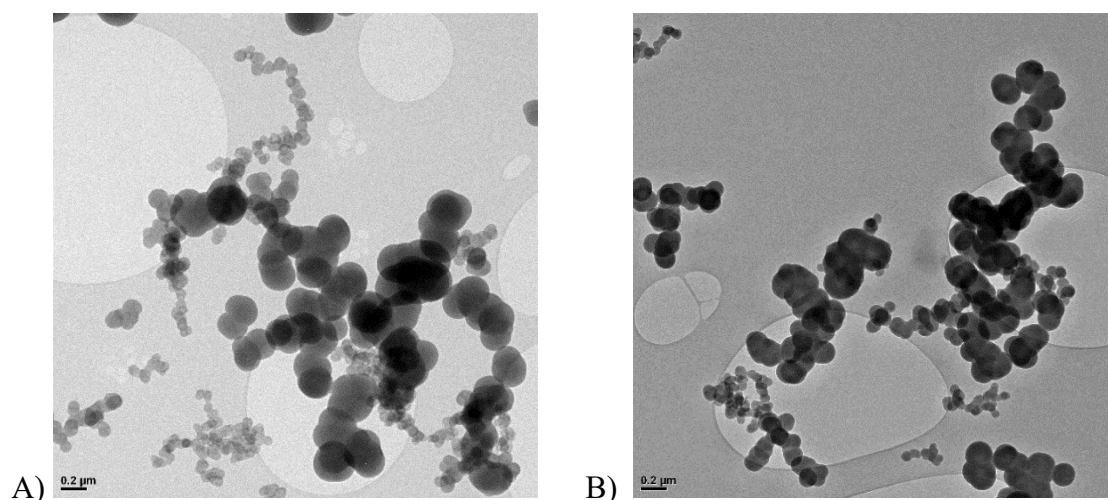


Figura 67. Micrografías obtenidas en el TEM de la muestra de hollín a 1200 °C. **A:** Imagen TEM a 1200 °C a escala 0,2 μm. **B:** Imagen TEM a 1200 °C a escala 0,2 μm.

8.2. FORMACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PAH

Como se ha mencionado anteriormente, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) juegan un papel fundamental en el mecanismo de formación de hollín. Estos compuestos pueden quedarse depositados en las paredes del reactor, adsorbidos en la superficie del hollín o incluso estar presentes en fase gaseosa, dependiendo de las condiciones de operación. La importancia de los PAH's radica en su impacto ambiental y en la salud humana, ya que muchos de ellos han sido clasificados por la United States Environmental Protection Agency (US-EPA) como contaminantes prioritarios debido a su elevada presencia en la atmósfera y su potencial cancerígeno, destacando el Benzo(a)Pireno como el más peligroso [13]. En el contexto de este estudio de pirólisis de una mezcla de $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$, se analiza la influencia de la temperatura en la formación de hollín y en la presencia de los 16 PAH's prioritarios indicados en la Figura 68 [13].

A continuación, se representan las siguientes gráficas para analizar la concentración de los PAH's presentes en las muestras de hollín obtenidas en los experimentos.

En la Figura 68 se muestra la concentración total obtenida de PAH's para cada temperatura estudiada, observándose la fuerte dependencia de la temperatura en la formación de estos compuestos. El máximo pico de concentración se alcanza a los 1000 °C, lo que refleja las condiciones favorables para la formación y estabilización de PAH's en el hollín. A medida que aumenta la temperatura a 1100 y 1200°C, los niveles de formación de PAH's sufren una disminución significativa, lo que indica una mayor eficiencia en la degradación térmica de PAH's provocadas por el aumento de temperatura. Esto podría estar influenciado por la presencia del N_2O como agente oxidante.

Sn	PAHs	PAH Abbreviation	Carcinogenicity Group	Toxicity Factor	Molecular Weight (g/mole)	Number of Rings	Structure
1	Naphthalene	NPH	D	0.001	128	2	
2	Acenaphthylene	ACY	D	0.001	152	3	
3	Acenaphthene	ACN	NA	0.001	154	3	
4	Fluorene	FLU	D	0.001	166	3	
5	Phenanthrene	PHN	D	0.001	178	3	
6	Anthracene	ATR	D	0.01	178	3	
7	Fluoranthene	FLT	D	0.001	202	4	
8	Pyrene	PYR	NA	0.001	202	4	
9	Benzo[a]anthracene	B[a]A	B2	0.1	228	4	
10	Chrysene	CRY	B2	0.01	228	4	
11	Benzo[b]fluoranthene	B[b]F	B2	0.1	252	5	
12	Benzo[k]fluoranthene	B[k]F	B2	0.1	252	5	
13	Benzo(a)pyrene	B[a]P	B2	1.0	252	5	
14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	I[123cd]P	B2	0.1	276	6	
15	Dibenzo[a,h]anthracene	D[ah]A	B2	1.0	278	5	
16	Benzo[g,h,i]perylene	B[ghi]P	D	0.01	276	6	

Figura 68. Lista de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) prioritarios y sus grupos carcinogénicos según la clasificación de la EPA de EE. UU. (1993). [13].

Tabla 16. Resultados de los PAH's totales obtenidos en las muestras de hollín.

Temperatura (°C)	PAH's totales (ppm)
1000	10980
1100	267
1200	36

La tabla 17 y la Figura 69 representan los resultados obtenidos en el experimento a 1000 °C. Se observa una concentración total muy alta de PAH's, alcanzando los 10980 ppm, siendo el más abundante el compuesto acenaphthene (ACN), con una concentración de 8644 ppm. Los fluorenos y naftalenos también presentan una concentración alta, alcanzando los 936 y 676 ppm, respectivamente. Los resultados indican que la reacción de pirólisis a 1000 °C favorece la formación y estabilización de PAH's de bajo y medio peso molecular, como se puede comprobar en la figura. También podemos observar la formación de benzo(a)pireno, alcanzando los 112 ppm, siendo este un compuesto prioritario por ser altamente cancerígeno y mostrando la peligrosidad de la muestra de hollín generada. La acumulación de estos compuestos en el hollín puede ser signo de una mayor adsorción en partículas sólidas bajo estas condiciones de reacción.

Tabla 17. Resultados de los PAH's obtenidos en la muestra de hollín a 1000°C.

Muestra de hollín obtenida a 1000°C			
PAH	Abreviaturas	Peso (mg)	Concentración (ppm)
Naphthalene	NAPH	348,02	676
Acenaphthylene	ACNY	185,69	304
Acenaphthene	ACN	5348,48	8644
Fluorene	FLUO	624,28	936
Phenanthrene	PHEN	0,35	0,49
Anthracene	ANTH	0,06	0,09
Fluoranthene	FANTH	0,21	0,26
Pyrene	PYR	4,81	5
Benzo(a)anthracene	B(a)A	0,33	0,36
Chrysene	CHR	0,08	0,09
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	36,65	36
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	16,65	16
Benzo(a)pyrene	B(a)P	114,33	112
Indeno(1,2,3-cd) pyrene	I(123-cd) P	73,13	65
Dibenz (a, h) anthracene	DB (ah)A	5,11	4
Benzo (g, h, i) perylene	B(ghi)P	195,89	176

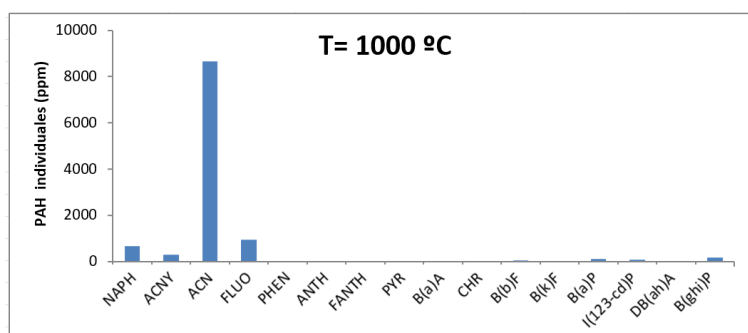


Figura 69. PAH's individuales en el hollín obtenido de la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ a 1000 °C.

La tabla 18 y la Figura 70 representan los resultados obtenidos en el experimento a 1100 °C. Se observa una reducción significativa en la concentración total de PAH's, con un valor total de 267 ppm, siendo los compuestos más abundantes el phenanthrene (PHEN) y el pyrene (PYR), con 65 y 53 ppm, respectivamente. Observando la figura, se puede ver que bajo estas condiciones de reacción se favorece la formación de compuestos de peso molecular intermedio, lo que indica que el aumento de temperatura descompone los PAH's más ligeros y no llegan a estabilizarse. En el caso del benzo(a)pireno, se forma en cantidades muy reducidas (12 ppm), lo que indica un menor riesgo toxico de la muestra de hollín generada bajo estas condiciones de reacción.

Tabla 18. Resultados de los PAH's obtenidos en la muestra de hollín a 1100°C.

Muestra de hollín obtenida a 1100°C			
PAH	Abreviaturas	Peso (mg)	Concentración (ppm)
Naphthalene	NAPH	0,65	1
Acenaphthylene	ACNY	22,65	37
Acenaphthene	ACN	9,15	14
Fluorene	FLUO	0,31	0,46
Phenanthrene	PHEN	47,16	65
Anthracene	ANTH	6,81	9
Fluoranthene	FANTH	31,66	39
Pyrene	PYR	43,71	53
Benzo(a)anthracene	B(a)A	1,22	1
Chrysene	CHR	3,48	3
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	2,97	2
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	1,10	1
Benzo(a)pyrene	B(a)P	12,52	12
Indeno(1,2,3-cd) pyrene	I(123-cd) P	7,39	6
Dibenz (a, h) anthracene	DB (ah)A	0,29	0,26
Benzo (g, h, i) perylene	B(ghi)P	19,27	17

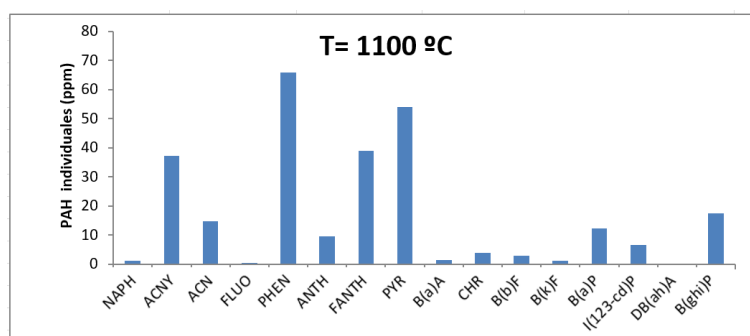


Figura 70. PAH's individuales en el hollín obtenido de la mezcla NH₃/N₂O/C₂H₄ a 1100 °C.

La tabla 19 y la Figura 71 representan los resultados obtenidos en el experimento a 1200 °C. Bajo estas condiciones de reacción, se produce una reducción drástica en la formación de PAH's, alcanzando una concentración total de 36 ppm. Se observa como los principales PAH's formados son los compuestos pyrene y benzo(ghi)perylene, con 21 y 7 ppm, respectivamente. El resto de los compuestos estudiados presentan concentraciones muy bajas, menores a 1 ppm, lo que indica una intensa degradación térmica de los PAH's obtenidos a esta temperatura. A la temperatura de 1200°C, predominan las reacciones de descomposición frente a las reacciones de formación de estructuras aromáticas complejas. La baja cantidad de benzo(a)pireno formada (0,74 ppm) disminuye significativamente el potencial cancerígeno de la muestra de hollín obtenida a esta temperatura, lo que es positivo desde el punto de vista ambiental. A esta temperatura, la formación de PAH's se ve inhibida por la degradación térmica provocada por el aumento de temperatura.

Tabla 19. Resultados de los PAH's obtenidos en la muestra de hollín a 1200 °C.

Muestra de hollín obtenida a 1200°C			
PAH	Abreviaturas	Peso (mg)	Concentración (ppm)
Naphthalene	NAPH	0,07	0,14
Acenaphthylene	ACNY	0,28	0,46
Acenaphthene	ACN	0,60	0,97
Fluorene	FLUO	0,02	0,03
Phenanthrene	PHEN	0,64	0,89
Anthracene	ANTH	0,21	0,29
Fluoranthene	FANTH	2,55	3
Pyrene	PYR	17,24	21
Benzo(a)anthracene	B(a)A	0,08	0,08
Chrysene	CHR	0,06	0,06
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	0,17	0,16
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	0,09	0,09
Benzo(a)pyrene	B(a)P	0,75	0,74
Indeno(1,2,3-cd) pyrene	I(123-cd) P	0,70	0,63
Dibenz (a, h) anthracene	DB (ah)A	0,05	0,05
Benzo (g, h, i) perylene	B(ghi)P	8,00	7

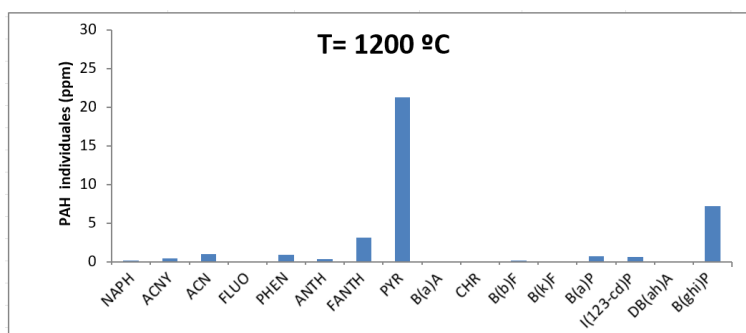


Figura 71. PAH's individuales en el hollín obtenido de la mezcla NH₃/N₂O/C₂H₄ a 1200 °C.

9. CONCLUSIONES

El presente Trabajo Fin de Máster ha permitido estudiar de forma detallada la interacción entre mezclas de NH_3 y N_2O en condiciones variadas de oxidación, analizando la conversión de los reactivos, la formación de productos y subproductos, y los mecanismos implicados en su reactividad, tanto mediante experimentación como por simulación cinética.

A partir de los resultados obtenidos, se pueden destacar las siguientes conclusiones principales:

1. Influencia de la temperatura en la conversión de reactivos:

- La conversión tanto del amoníaco como del óxido nitroso se ve fuertemente influenciada por la temperatura, comenzando la reactividad de ambos compuestos a partir de los 900 °C y completándose su conversión en la mayoría de los casos a partir de los 1050–1100 °C.
- La presencia de N_2O en la mezcla mejora significativamente la conversión de NH_3 en condiciones de pirólisis, donde el amoníaco puro presenta una conversión limitada.

2. Relación de mezcla $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$ y condiciones de oxidación (λ):

- Las condiciones de defecto de oxígeno ($\lambda < 1$) favorecen la formación de N_2 y H_2 , mientras que un exceso de oxígeno ($\lambda > 1$) promueve la conversión completa del amoníaco y una mayor formación de NO como subproducto.
- La mayor eficiencia en la oxidación del amoníaco se observa para relaciones molares bajas $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$ y altos valores de λ , mientras que relaciones molares altas con bajos valores de λ favorecen la generación de productos reductores como H_2 .

3. Generación de contaminantes:

- El NO se forma principalmente a partir de los 1000 °C, siendo su formación más intensa en condiciones estequiométricas y con exceso de oxígeno, particularmente cuando hay un exceso de N_2O en la mezcla (relaciones bajas de $[\text{NH}_3]/[\text{N}_2\text{O}]$). En condiciones de pirólisis, su formación es prácticamente nula.
- En el estudio de pirólisis de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$, se ha observado que la formación de hollín y PAH disminuye a medida que se incrementa la temperatura. A 1200 °C se detectan las menores concentraciones tanto de partículas sólidas como de compuestos aromáticos policíclicos, lo cual indica que temperaturas más elevadas favorecen la oxidación de precursores y reducen la acumulación de contaminantes carbonosos.

4. Utilidad del modelado cinético:

- Las simulaciones realizadas con el modelo cinético han permitido validar parcialmente los resultados experimentales, especialmente en lo referente a la conversión de NH_3 y N_2O en distintas condiciones de operación. Se observaron buenas correlaciones en los perfiles de consumo de reactivos y formación de productos principales, aunque con ciertas discrepancias en las concentraciones de NO y H_2 , lo que evidencia limitaciones en los mecanismos cinéticos actuales.
- Estas simulaciones han sido fundamentales para analizar el efecto de parámetros como la relación estequiométrica (λ) y la temperatura sobre la evolución del sistema. Asimismo, han servido para explorar condiciones adicionales que no fueron posibles de reproducir experimentalmente, aportando una visión más completa del comportamiento del sistema en un rango amplio de condiciones.

5. Aplicabilidad e impacto ambiental:

- Los resultados obtenidos son de gran utilidad para el diseño de estrategias de combustión más limpias y eficientes, especialmente en aplicaciones donde se utilice amoníaco como vector energético.
- El resultado de este estudio puede ser aplicado en el desarrollo de tecnologías de reducción de emisiones, en particular en procesos de Reducción No Catalítica Selectiva (SNCR), donde el uso de amoníaco y las condiciones de alta temperatura son críticas para controlar las emisiones de NO_x y N_2O , así como para prevenir la formación de partículas contaminantes en sistemas de combustión complejos.

En general, este trabajo contribuye significativamente a la comprensión de los procesos físicoquímicos involucrados en la conversión de mezclas $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, tanto desde el punto de vista experimental como computacional, abriendo la puerta a futuras investigaciones centradas en la optimización de condiciones de operación y en el diseño de tecnologías energéticas más sostenibles.

10. REFERENCIAS

- [1] WANG, Q., WANG, H., CHEN, H., LIAO, X., LIU, Z., HU, Z., SU, R., WANG, H., & WANG, B. (2024). NEW INSIGHTS INTO THE $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{AIR}$ SYSTEM: KEY STEPS IN N_2O EVOLUTION. PROCEEDINGS OF THE COMBUSTION INSTITUTE, 40, 105236. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.PROCI.2024.105236](https://doi.org/10.1016/j.proci.2024.105236)
- [2] ZHANG, H., MAO, J., WANG, J., NING, L., WANG, Z., & OMBRELLO, T. (2023). UNDERSTANDING NON-EQUILIBRIUM $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ CHEMISTRY IN PLASMA-ASSISTED LOW-TEMPERATURE NH_3 OXIDATION. COMBUSTION AND FLAME, 256, 112948. [10.1016/J.COMBUSTFLAME.2023.112948](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112948)
- [3] VALERA-MEDINA, A., XIAO, H., OWEN-JONES, M., DAVID, W. I. F., & BOWEN, P. J. (2018). AMMONIA FOR POWER. PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, 69, 63–102. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.PECS.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001)
- [4] OKEILADE, O. A., ZAMAN, S. F., & NI, B.-J. (2023). GREEN AMMONIA PRODUCTION TECHNOLOGIES: A REVIEW OF PRACTICAL PROGRESS. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 342, 118348. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JENVMAN.2023.118348](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118348)
- [5] SÁNCHEZ, N. E., SALAFRANCA, J., CALLEJAS, A., MILLERA, Á., BILBAO, R., & ALZUETA, M. U. (2013). QUANTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) FOUND IN GAS AND PARTICLE PHASES FROM PYROLYTIC PROCESSES USING GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY (GC–MS). FUEL, 107, 681–690. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.FUEL.2013.01.065](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065)
- [6] GRACIA, S. (2015). FORMACIÓN DE HOLLÍN Y PAHS EN LA PIROLÍISIS DE BUTANOL (TRABAJO DE FIN DE GRADO, ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA). [HTTPS://ZAGUAN.UNIZAR.ES/](https://zaguan.unizar.es/)
- [7] FACCINETTO, A., IRIMIEA, C., MINUTOLO, P., COMMODO, M., D'ANNA, A., NUNS, N., CARPENTIER, Y., PIRIM, C., DESGROUX, P., FOCSA, C. & MERCIER, X. EVIDENCE ON THE FORMATION OF DIMERS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN A LAMINAR DIFFUSION FLAME. COMMUNICATIONS CHEMISTRY 3, 112 (2020). [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S42004-020-00357-2](https://doi.org/10.1038/s42004-020-00357-2)
- [8] REIZER, E., VISKOLCZ, B., & FISER, B. (2022). FORMATION AND GROWTH MECHANISMS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS: A MINI-REVIEW. CHEMOSPHERE, 291, 132793. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132793](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132793)
- [9] SHI, Z., LYU, X., LUO, Y., WU, D., YANG, W., & LIANG, X. (2025). FOUR-STAGE OXIDATION MODEL OF SOOT BASED ON ANALYSIS OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES. CARBON TRENDS, 20, 100527. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CARTRE.2025.100527](https://doi.org/10.1016/j.cartre.2025.100527)
- [10] SORENSSEN, C. M. (2001). LIGHT SCATTERING BY FRACTAL AGGREGATES: A REVIEW. AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 35(2), 648–687. [HTTPS://DOI.ORG/10.1080/02786820117868](https://doi.org/10.1080/02786820117868)

- [11] VELÁSQUEZ, M., MONDRAGÓN, F., & SANTAMARÍA, A. (2013). CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOOT PRECURSORS AND SOOT PARTICLES PRODUCED IN HEXANE AND DIESEL SURROGATES USING AN INVERSE DIFFUSION FLAME BURNER. *FUEL*, 104, 681–690. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.FUEL.2012.04.033](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.033).
- [12] QASEM, M. A. A., ALQUAITY, A. B. S., AHMED, U., AL-MUTAIRI, E. M., & ABDUL JAMEEL, A. G. (2024). CHARACTERIZATION OF SOOT EMITTED FROM THE ATMOSPHERIC COMBUSTION OF DIETHYL ETHER–DIESEL BLENDS. *FUEL*, 358, 130149. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.FUEL.2023.130149](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130149).
- [13] DANDAJEH, H., TALIBI, M., LADOMMATOS, N., & HELLIER, P. (2019). INFLUENCE OF COMBUSTION CHARACTERISTICS AND FUEL COMPOSITION ON EXHAUST PAHS IN A COMPRESSION IGNITION ENGINE. *ENERGIES*, 12, 2575. [HTTPS://DOI.ORG/10.3390/EN12132575](https://doi.org/10.3390/en12132575)
- [14] DE GOÑI, Á. (2018). ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE AMONÍACO COMO ALTERNATIVA A COMBUSTIBLES BASADOS EN CARBONO (TRABAJO DE FIN DE GRADO, ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA DE ZARAGOZA). UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA. [HTTPS://ZAGUAN.UNIZAR.ES/RECORD/76546?LN=ES](https://zaguan.unizar.es/record/76546?LN=ES)
- [15] MONGE, F. (2011). OXIDACIÓN DE DIMETOXIMETANO EN UN REACTOR DE FLUJO (TRABAJO DE FIN DE MÁSTER, ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA DE ZARAGOZA). UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA. [HTTPS://ZAGUAN.UNIZAR.ES/RECORD/6489?LN=ES](https://zaguan.unizar.es/record/6489?LN=ES)
- [16] VITERI, F. (2017) PIRÓLISIS DE COMPUESTOS OXIGENADOS Y DE MEZCLAS ETILENO-COMPUESTOS DE AZUFRE: FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) Y HOLLÍN (TESIS DOCTORAL, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA).

ANEXOS

ANEXO 1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Este estudio ha sido llevado a cabo en el Edificio I+D de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza, concretamente en el laboratorio de reacciones de combustión que se encuentra en el bloque 4 de la primera planta, perteneciendo al grupo de investigación de Procesos Termoquímicos (GPT).

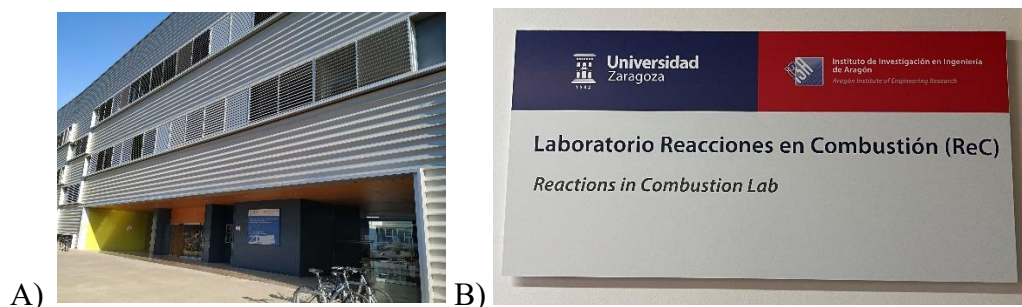


Figura 1. A) Edificio del instituto I+D de la Universidad de Zaragoza. B) Laboratorio dentro del edificio del instituto I+D de la Universidad de Zaragoza.

1.1. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$

Antes de nada, se deben determinar las condiciones de presión y temperatura en las que se va a realizar el experimento, ya que estas variables tienen influencia en los cálculos previos.



Figura 2. Estación de medida de presión y temperatura.

1.1.1. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

Las botellas presurizadas son las encargadas de proporcionar la alimentación del reactor. En este estudio se han utilizado las botellas de NH_3 , N_2O y O_2 , todas ellas diluidas en argón. Se utiliza argón con el fin de trabajar en una atmósfera inerte.

La botella de argón se encuentra en la planta baja del edificio y sube por su correspondiente tubería de acero inoxidable a través de las paredes del edificio. Por lo que la alimentación de argón se encuentra en una línea de pared.

Cada botella está compuesta por un manorreductor y un conducto de salida que conecta con los conductos de alimentación del reactor. El manorreductor se encuentra en su boca de salida y tiene como función reducir la presión del gas en el interior de la botella a una presión con la que se pueda trabajar en el resto de las partes de la instalación. Para el caso de este laboratorio, los controladores de flujo se deterioran a presiones superiores a 4 bares, por lo que se ajustarán los manorreductores con el fin de que no sobrepasen esta presión en ningún punto.

Una vez se alcance la presión de trabajo, los gases van por las líneas de tubería hasta el reactor. Estas tuberías se componen de poliuretano.



Figura 3. A) Botellas presurizadas en el laboratorio. B) Etiqueta de la botella de óxido nítrico.

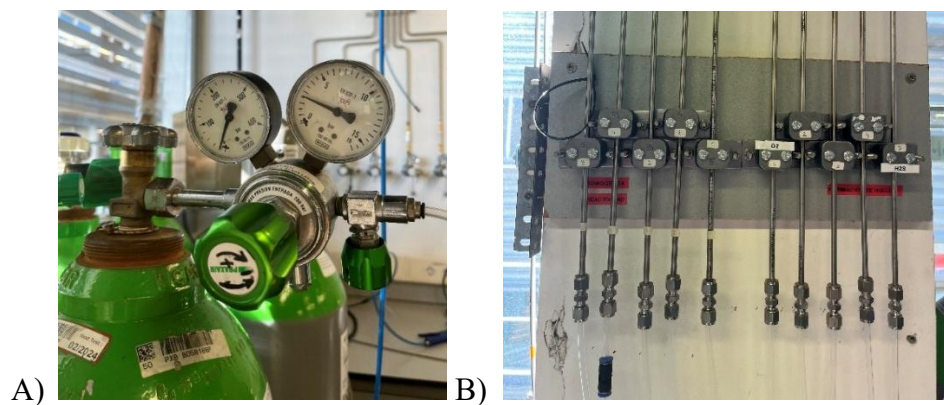


Figura 4. A). Manorreductor de las botellas presurizadas. B) Líneas de tuberías de los gases para conectar con la alimentación.



Figura 5. Tubería de argón.

Una vez que los gases salen de la botella, pasan por los controladores de caudal, los cuales ajustan el caudal necesario para el experimento mediante un software informático (Flow Vision). Este software se encuentra conectado con todos los controladores, permitiendo introducir el set point de caudal que será necesaria para cada caudal. Los controladores poseen un límite de caudal máximo, por lo que se debe seleccionar cuidadosamente según el caudal necesario para cada compuesto.

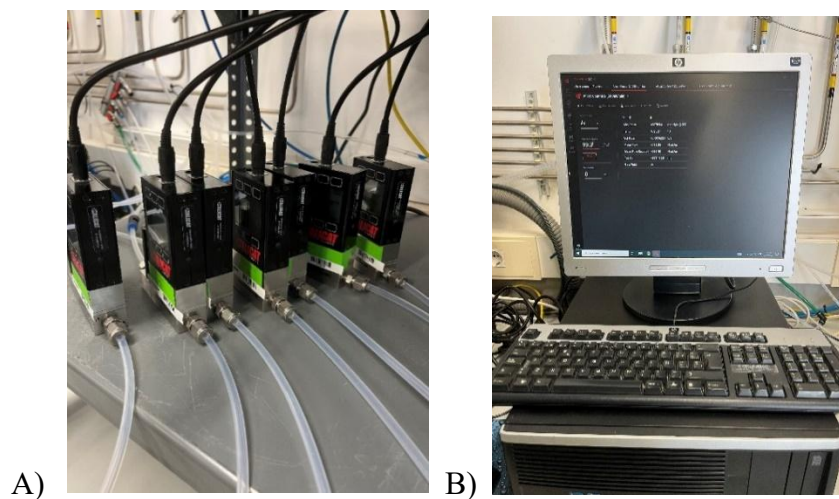


Figura 6. A) Controladores de caudal. B) Software informático en ordenador.

Por último, se encuentra un conjunto de válvulas manuales que determinarán el camino que seguirán los gases. Estas válvulas tienen dos posiciones, enviando los caudales al reactor homogéneo o a la campana extractora.



Figura 7. Cuadro de válvulas manuales.

1.1.2. SISTEMA DE REACCIÓN

El reactor es el componente más importante del sistema experimental. El laboratorio cuenta con un reactor tubular de flujo homogéneo de cuarzo. La zona de reacción tiene una longitud de 20 centímetros y un diámetro interno de 0,87 centímetros. El reactor se encuentra colocado verticalmente y este puesto en el interior de un horno que cuenta con 3 resistencias eléctricas, siendo estas las encargadas de calentar la zona de reacción con el fin de trabajar a diferentes temperaturas en condiciones isotermas.

A continuación, se puede ver en la figura un esquema detallado del reactor:

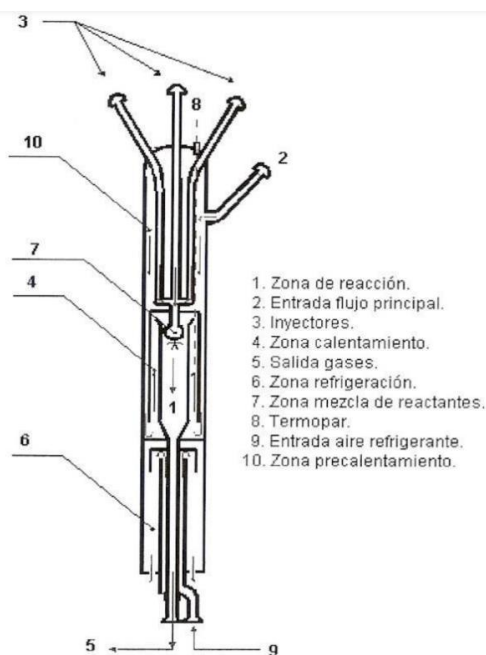


Figura 8. Esquema del reactor [14].

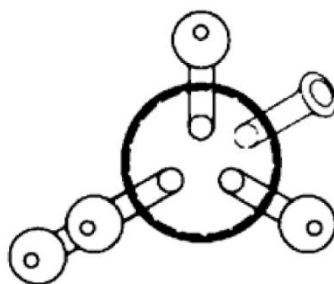


Figura 9. Cabezal del reactor vistas desde abajo [15].

En los experimentos llevados a cabo, el amoniaco, el óxido nitroso y el oxígeno se introducen por las entradas de la zona superior, mientras que el argón se introduce por la entrada lateral, que es la correspondiente al caudal mayoritario por ser este el gas de mayor caudal. El argón desciende por las paredes laterales y se precalienta antes de entrar

en contacto con el resto de los reactivos, poniéndose todos los gases en contacto en el mismo punto, consiguiéndose así que los gases alimentados se encuentren en una atmósfera de argón caliente y entren en la zona de reacción a la temperatura requerida para llevar a cabo la combustión.

El reactor se encuentra en el interior de un horno calefactor de tres resistencias de la marca Hobersal International Furnaces Group. Las tres resistencias están colocadas a lo largo de la zona de reacción, proporcionando la temperatura de trabajo necesaria.



Figura 10. Interior del horno de 3 resistencias.

La temperatura del horno se controla mediante un equipo de control contiguo al horno, el cual permite ajustar la temperatura de las tres zonas en las que están colocadas las resistencias.

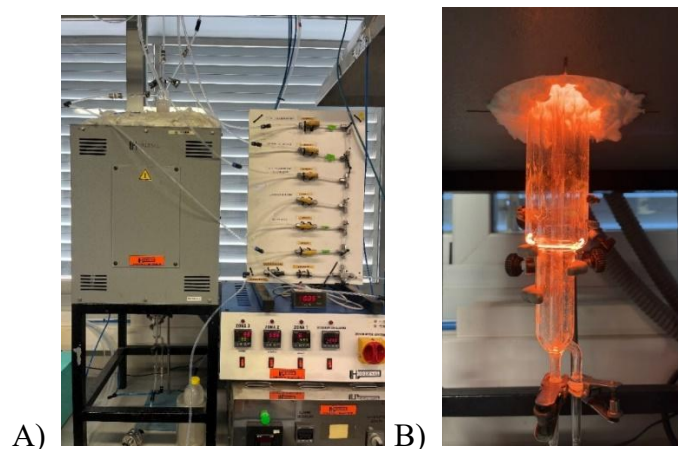


Figura 11. A) Reactor, horno calefactor y equipo de control de la temperatura del horno.
B) Reactor a una temperatura de 1000 °C.

Una vez que los gases salen de la zona de reacción, se baja la temperatura de la mezcla por contacto indirecto con aire, de tal forma que se detiene la reacción y los gases salen a una temperatura adecuada para la instalación experimental, evitando que se dañe algún elemento.

Al salir del reactor, los gases pasan por un filtro de sólidos, con el fin de retener los sólidos, que serán perjudiciales para los equipos de medición. Posteriormente, se utiliza un condensador para condensar todo el vapor de agua antes de que la mezcla de salida pase por los equipos de análisis, ya que la humedad podría dañar algunos de sus componentes electrónicos.



Figura 12. Condensador a la salida del reactor.

1.1.3. SISTEMA DE MEDICIÓN Y ANÁLISIS

Se han utilizado una serie de equipos para llevar a cabo tanto la medición de caudales necesarios para los experimentos como para el análisis de la mezcla de salida del reactor. A continuación, se detallan y se explica su funcionamiento.

- **Burbujímetro:** es un elemento indispensable en el estudio ya que permite medir el caudal volumétrico real de cada gas cuando salen de los controladores. Trabaja junto con los controladores de caudal y es necesario utilizar el burbujímetro para comprobar que el caudal que mide los controladores es el correcto.

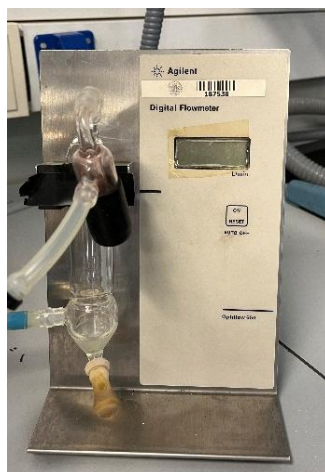


Figura 13. Burbujímetro.

- **Micro Cromatógrafo de gases:** este preciso equipo es el encargado de analizar la composición de la corriente de gases de salida del reactor. El cromatógrafo envía los datos al software informático EZ-chrom y mediante un cálculo de medición de áreas, proporcionando la concentración de los gases en la corriente de salida del reactor. El equipo tarda 1.83 minutos en analizar la concentración de una muestra y es capaz de analizar todos los gases excepto el óxido de nitrógeno (NO). El cromatógrafo es el Agilent Micro GC 990.

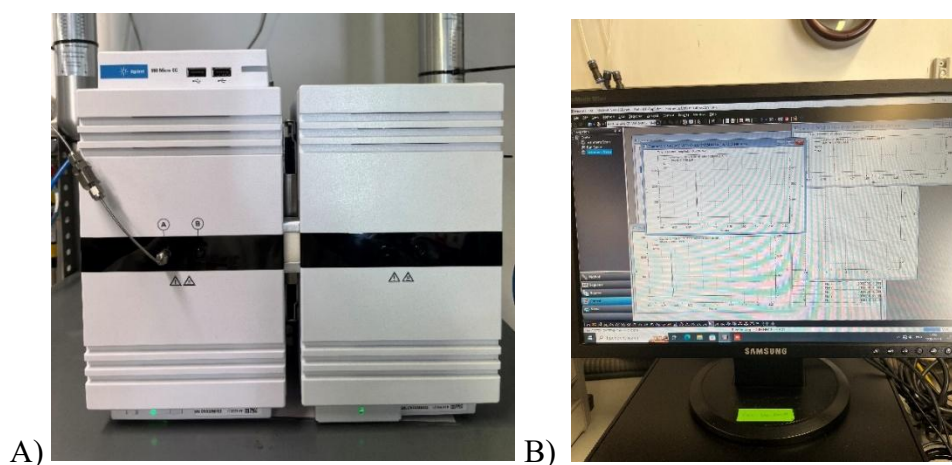


Figura 14. A) Cromatógrafo analizador de gases. B) Software informático que nos permite ver el análisis realizado por el cromatógrafo.

- **Analizador de amoníaco, óxido nitroso y óxido de nitrógeno:** este equipo es un analizador de gases en continuo, permitiendo medir la concentración de NH_3 , N_2O y NO en la corriente de gases de salida del reactor. Este equipo trabaja mediante un sistema de radiación infrarroja que permite detectar la cantidad de energía que

absorbe el gas y determinar su concentración. El equipo es de la marca ABB Measure Analytics, modelo AO2020.



Figura 15. Equipo analizador del gas NH_3 , N_2O y NO

1.1.4. SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE GASES

Por último, la instalación cuenta con dos campanas extractoras que son las encargadas de proporcionar la seguridad del aire que se respira en el laboratorio. Estas campanas son necesarias, ya que se está trabajando con amoníaco y se produce una combustión donde se producen gases contaminantes. Las campanas, de la marca Flores Valles, captan los gases corrosivos e irritantes y los extraen fuera del laboratorio, de tal forma que evita la exposición del personal a un posible ambiente nocivo para la salud de los usuarios.



Figura 16. Campanas extractoras del laboratorio.

1.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$

Puesto que el sistema de alimentación, el sistema de medición y análisis y el sistema de extracción es análogo al proceso experimental detallado en el apartado 10.1, aquí se va a explicar el sistema de reacción y el método analítico para la cuantificación de los PAH.

1.2.1. Sistema de reacción

Para llevar a cabo los experimentos de pirólisis se ha utilizado un reactor tubular de flujo laminar de cuarzo. El reactor se puede dividir en tres zonas; la cabeza, el cuerpo y una sonda inferior móvil. La cabeza y el cuerpo están acoplados en una misma estructura, mientras que la sonda inferior se desmonta y es movable, lo que facilita la limpieza del reactor y la recogida de las muestras de hollín producido durante la reacción.

La alimentación de los gases reactivos se produce a través de dos entradas independientes, las cuales se encuentran en la cabeza del reactor. A su vez, la cabeza del reactor cuenta con un doble encamisado que permite la entrada de aire de refrigeración para su enfriamiento y así evitar que pirólisis se produzca antes de alcanzar la zona de reacción. El cuerpo del reactor es un tubo de cuarzo con 800 mm de longitud y 45 mm de diámetro interno, cuya salida se conecta a la sonda móvil mediante una rosca de poliamida con una junta tórica. Al igual que la cabeza, la sonda móvil tiene un doble encamisado que permite la circulación de aire de refrigeración para su enfriamiento.

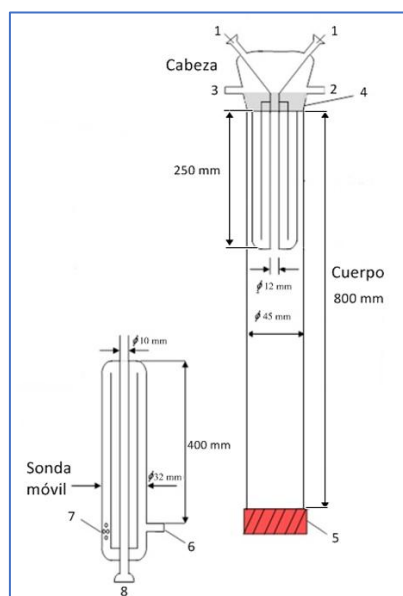


Figura 16. esquema del reactor usado en los experimentos de pirólisis. [16]

El reactor de cuarzo está dispuesto en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical cerrado modelo ST16VC-1 de 5 kW de potencia fabricado por la marca Forns Hobersal S.L. y que permite alcanzar temperaturas de hasta 1500 K. La temperatura se regula con

un sistema de controlador proporcional integral derivativo (PID) fabricado por la misma casa.

1.2.2. Sistema de recogida de hollín y PAH:

El hollín formado durante la reacción en el reactor se queda retenido en el filtro de partículas que se encuentra acoplado en la parte inferior del reactor. Este sistema de recogida está compuesto por un porta filtros de cuarzo que contiene en su interior un filtro de microfibra de vidrio. El componente encargado de la unión del cuerpo del reactor con el porta filtros es una rosca con una junta tórica. El filtro es de la casa WATHMAN y sus dimensiones son de 30 mm de diámetro externo, 100 mm de longitud con un espesor de 1.7 mm y 0.8 μm de diámetro de poro.

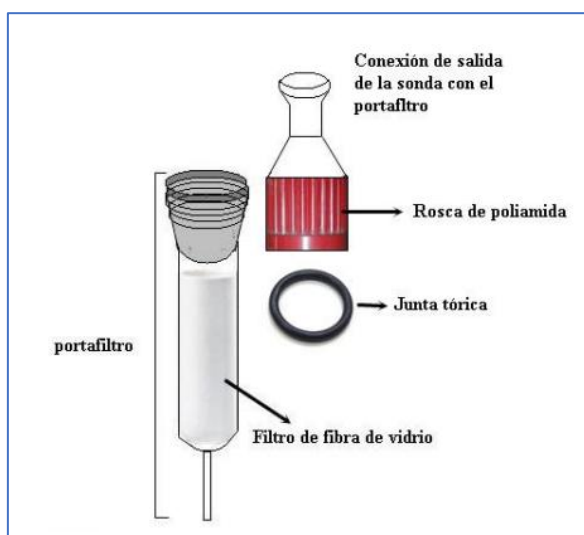


Figura 17. Sistema de recogida de hollín [16].

El sistema de recogida de hollín está formado por un tubo de 300 mm de longitud y 80 mm de diámetro interno. En este tubo es el encargado de la adsorción de los PAH formados durante la reacción. Para conseguir la correcta adsorción de los PAH, se introducen 3 g de resina de adsorción, y separado por lana de cuarzo, 2 g de resina testigo. La resina testigo sirve para asegurar que todos los PAH's hayan sido previamente adsorbidos en la resina de adsorción.

El componente final de este sistema de recogida es colocar un porta filtros metálico con un filtro de partículas en su interior de soporte de nylon de 0.47 de diámetro externo y 0.7 μm de tamaño de poro de la marca ALBET. De esta manera, se evita dañar el sistema de análisis con el posible paso de partículas.

Es preciso recoger también los PAH que se han quedado adsorbidos en las paredes del reactor, por lo que, una vez enfriado el reactor, se procede al lavado del reactor y de la sonda móvil (tubo) con 150 ml de diclorometano, quedando los PAH en esta disolución denominada "lavado".

1.2.3. Extracción y concentración de PAH:

Una vez recogido el hollín y los PAH, el siguiente paso es continuar con el análisis de estos compuestos. Los PAH's se adsorben en el hollín, quedando retenidos en el filtro de adsorción junto con este. También se encuentran en las corrientes gaseosas, donde son capturados por la resina de adsorción y el testigo, mientras que una parte se adhiere a las paredes del reactor, de donde se recuperan mediante un lavado con 150 mL de diclorometano. Las muestras de hollín y resinas se someten a un proceso de extracción y concentración, mientras que la muestra obtenida del lavado del reactor solo se concentra. Posteriormente, todas las muestras concentradas se analizan mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

El método utilizado para la extracción de PAH's es la extracción Soxhlet, el cual tiene como referencia la técnica 3540C de la EPA para compuestos orgánicos semivolátiles contenidos en matrices sólidas, asegurando el contacto entre la matriz a extraer y el disolvente.

Las muestras sólidas del filtro de hollín, resida de adsorción y resina testigo se introducen en un cartucho de celulosa, el cual se prepara para llevar a cabo la extracción de la siguiente manera.

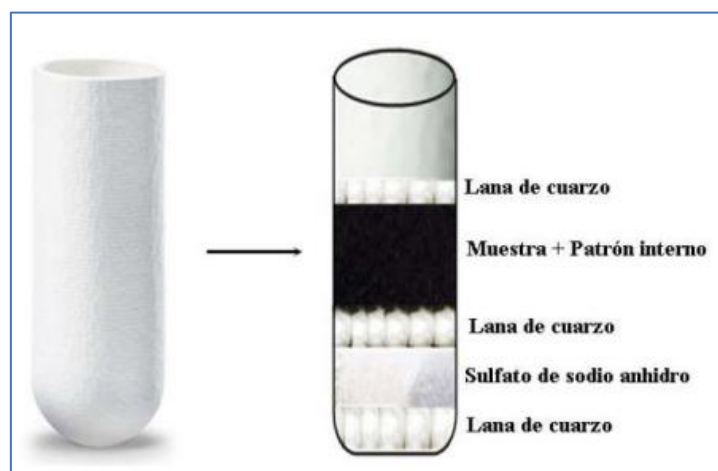


Figura 18. Cartucho de celulosa para llevar a cabo la extracción [16].

En primer lugar, se coloca en el fondo lana de cuarzo y se adicionan 3 gramos de sulfato de sodio anhidrido para eliminar la humedad de la muestra sólida. Seguidamente se vuelve a poner lana de cuarzo y se introduce la muestra sólida. A la muestra sólida se le adicionan 10 μL de una disolución patrón interno 4000 mg/l de seis estándares deuterados (1,4- diclorobenceno-d4, acentafteno-d10, criseno-d12, naftaleno-d8, perileno-d12 y fenantreno-d10), disueltos en benceno-diclorometano). Este patrón interno se adiciona con el objetivo de evaluar la pérdida de PAH's debido al calor producido en la extracción Soxhlet. Por último, el cartucho se cubre con lana de cuarzo para evitar la pérdida de la muestra sólida durante la extracción.

Finalizado este proceso obtenemos 3 cartuchos (hollín, resina de adsorción y resina testigo) y cada cartucho es colocado en el interior de los dedos del extractor Soxhlet. Se añaden 250 mL de diclorometano a cada matraz que contiene los tres cartuchos y se procede con la extracción. Se dispone el equipo de forma que la manta calefactora esté a una temperatura de 227 °C, utilizando un baño de refrigeración de agua con etilenglicol a una temperatura de 281 K. El equipo dispone de una bomba de recirculación para llevar a cabo la refrigeración.



Figura 19. Sistema de extracción de PAH's.

El proceso de extracción tiene una duración de 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de operación, se apaga el equipo y se obtienen los extractos de las muestras sólidas, los cuales se concentran en un rotavapor junto con la disolución lavado, hasta obtener un volumen de aproximadamente 25 mL. Con la excepción del extracto de la muestra de la resina testigo, que se concentra hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. Esta misma muestra, se concentra hasta un volumen de 1,5 mL utilizando una corriente de nitrógeno, para evitar su dilución.

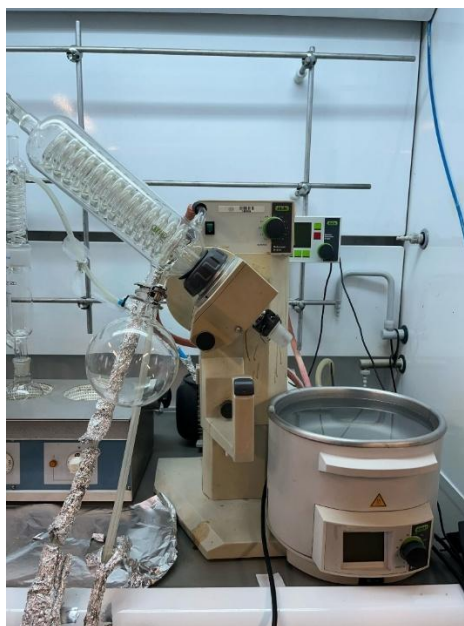


Figura 20. Sistema de concentración de muestras con rotavapor.

Finalmente, se toman 1,5 mL de las muestras concentradas y se llevan a unos viales ambar, en los cuales se añade 10 μL de patrón interno (excepto en el concentrado de la resina testigo) y 5 μL de patrón de recuperación de antraceno- d_{10} con una concentración de 2000 mg/L. El objetivo de la adición de este patrón es determinar las variaciones significativas en la señal del cromatógrafo como respuesta de una posible contaminación en la columna o efecto matriz 52 de la muestra.

1.2.4. Cuantificación de PAH

El análisis y cuantificación de PAH se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases acoplado un espectrómetro de masas. De esta forma, el equipo permite separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas. El método utilizado de cuantificación de PAH's se basa en el método de la EPA número 8270D para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases acoplados a masas y análisis de compuestos tóxicos en el ambiente.

El cromatógrafo de gases (GC) utilizado es de Agilent modelo 7890, equipado con una columna capilar DB-17Ms de sílice, de 60 m de longitud y con un diámetro de 0.25 mm y espesor de película de 0.25 μm . Acoplado al cromatógrafo de gases, se encuentra el espectrómetro de masas (MS) 5975C con analizador cuádruplo y detector multiplicador de electrones.

Las muestras se inyectan en el modo splitless con un volumen de 1 μL , utilizando helio como gas portador. Todos los análisis se llevan a cabo en el modo de control de iones seleccionados (SIM) del espectrómetro de masas, lo que permite mejorar la selectividad y sensibilidad del método. El equipo se calibra empleando una solución estándar diluida que contiene los 16 PAH's que han sido estudiados en este trabajo. La identificación de

los PAH's en los cromatogramas se realiza mediante la comparación de sus tiempos de retención y la consulta de la biblioteca de espectros de masas NIST 2.0.

Una vez obtenida la solución estándar, se realizan curvas de calibración y se obtienen los factores de respuesta de acuerdo con el método 8270D de la EPA. Estos factores de respuesta son los encargados de proporcionarnos la masa de cada PAH's.



Figura 21. Equipo MS-GC (espectrometría de masas acoplado a cromatógrafo de gases).

ANEXO 2. PERFIL DE TEMPERATURAS

El primer paso para realizar el estudio fue hacer un perfil de temperaturas específico para llevar a cabo los experimentos. Como el horno calefactor consta de tres resistencias, tenemos tres zonas de reacción y se deben asegurar condiciones isotermas en cada una de ellas. Se ha considerado que una zona se encuentra en condiciones isotermas cuando las temperaturas no varían en esa zona más de 5 °C.

Realizar el perfil de temperaturas consiste en introducir un caudal de argón por cada una de las 4 entradas del reactor y se va midiendo la temperatura a lo largo del reactor con un termopar tipo K, que tienen una entrada específica en el reactor. Se miden las temperaturas cada 2 cm tomando como el valor inicial la parte inferior de la zona de reacción hasta una longitud total de 20 cm. También es necesario abrir el aire de refrigeración.

Con el equipo de control de temperatura del horno, se va ajustando las consignas de los 3 controladores para las 3 zonas de medición de temperatura de manera que se consiga tener la zona medida con temperaturas homogéneas para conseguir estar en condiciones isotermas.

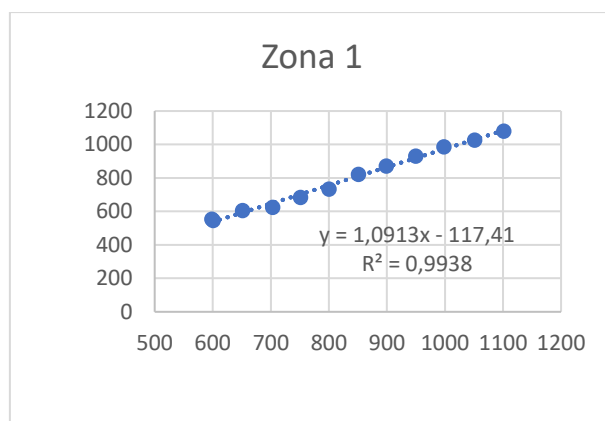


Figura 22. Recta de calibrado por la temperatura de la zona baja del horno.

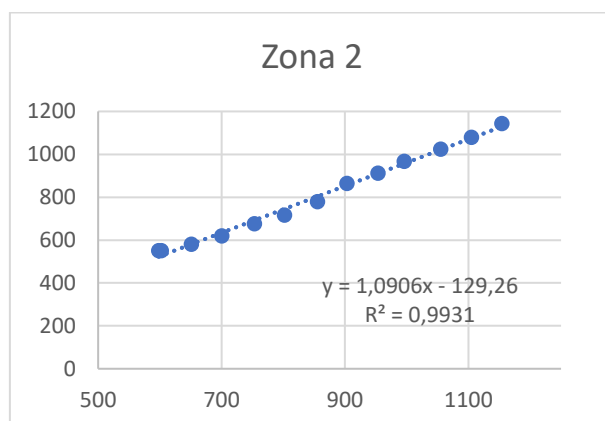


Figura 23. Recta de calibrado por la temperatura de la zona media del horno.

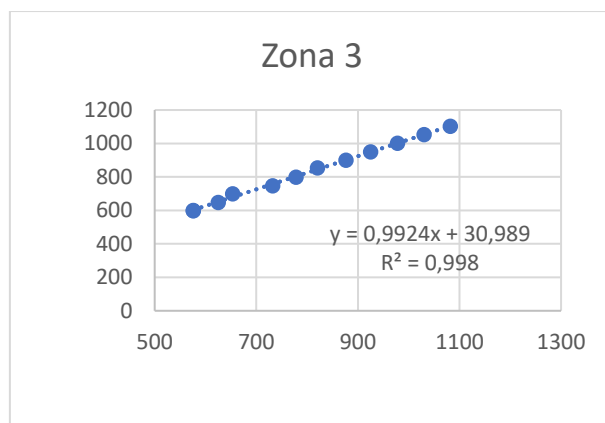


Figura 24. Recta de calibrado por la temperatura de la zona alta del horno.

A continuación, se muestra en la Tabla 1 los sets points de las tres resistencias para alcanzar las temperaturas objetivo dentro del rango de ± 10 °C.

Tabla 1. Set points del controlador de temperatura del horno eléctrico.

Temperatura (°C)	zona 3	zona 2	zona 1
600	576	550	546
650	625	580	604
700	653	619	623
750	732	675	684
800	778	715	733
850	820	779	820
900	876	863	870
950	925	912	930
1000	978	967	985
1050	1030	1023	1025
1100	1082	1078	1080
1150	1150	1142	1142

ANEXO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MEZCLAS NH₃/N₂O

A continuación se adjuntan los resultados experimentales de cada uno de los 16 experimentos llevados a cabo en este estudio.

En las tablas siguientes se expresa la concentración medida en ppm de cada compuesto a las diferentes temperaturas de operación. Las concentraciones reales en ppm y el tiempo de residencia en segundos se calculan con la ecuación tal y la ecuación tal, detalladas en el apartado 4.3.1. Se incluyen también las concentraciones teóricas y la relación de mezcla establecida en cada experimento, estando indicada esta información en la tabla tal en el apartado 4.2. Tabla 18. Set experimental con las concentraciones reales de NH₃ y N₂O y el tiempo de residencia

Experimento 1

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃
- Concentraciones reales: 1069,57 ppm NH₃
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 0
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{191,11}{T(K)}$$

Tabla 2. Resultados experimentales del experimento 1.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1019	0	333	0	2	0
650	1019	0	350	0	2	0
700	1016	0	345	0	2	157
750	1017	0	285	0	3	169
800	1016	0	258	0	3	495
850	1012	0	219	0	3	437
900	1016	0	204	0	3	285
950	1013	0	149	0	3	1
1000	1012	0	37	0	2	0
1050	1010	0	4	0	3	0
1100	1007	0	0	0	3	0
1150	1001	0	0	0	3	0

Experimento 2

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 500 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1059,56 ppm NH₃ + 529,80 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 2
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{191,11}{T(K)}$$

Tabla 3. Resultados experimentales del experimento 2.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1036	0	0	517	0	0
650	1041	0	0	517	0	0
700	1040	0	0	517	0	0
750	1038	0	0	516	0	5
800	1038	0	0	514	0	6
850	1038	0	0	509	0	8
900	1026	0	0	489	0	12
950	1005	0	0	444	0	25
1000	950	0	152	344	0	54
1050	866	0	255	194	0	96
1100	789	0	464	67	0	135
1150	763	0	538	7	2	140

Experimento 3

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1048,74 ppm NH₃ + 1048,80 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 1
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{191,11}{T(K)}$$

Tabla 4. Resultados experimentales del experimento 3.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1017	0	0	999	0	0
650	1021	0	0	1003	0	0
700	1023	0	0	1004	0	0
750	1020	0	0	1003	0	0
800	1025	0	0	1001	0	0
850	1015	0	0	987	0	6
900	1003	0	0	965	0	16
950	963	0	3	896	0	36
1000	859	0	235	719	0	77
1050	673	0	587	427	0	135
1100	465	0	915	147	0	207
1150	298	0	1098	17	0	279

Experimento 4

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 2000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1068,19 ppm NH₃ + 2136,3 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 0,5
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,85}{T(K)}$$

Tabla 5. Resultados experimentales del experimento 4.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1012	0	0	2095	0	0
650	1013	0	0	2095	0	0
700	1014	0	0	2094	0	0
750	1011	0	0	2092	0	0
800	1010	0	0	2089	0	0
850	1000	274	0	2076	0	58
900	971	422	83	2030	0	26
950	907	479	555	1931	0	43
1000	739	477	840	1669	0	77
1050	394	329	1502	1142	0	99
1100	10	237	2495	461	14	22
1150	4	213	2485	74	32	0

Experimento 5

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 500 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1059,56 ppm NH₃ + 529,80 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 2
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{191,11}{T(K)}$$

Tabla 6. Resultados experimentales del experimento 5.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1042	243	0	516	0	0
650	1042	253	0	517	0	0
700	1042	186	0	517	0	0
750	1039	156	0	515	0	4
800	1037	259	0	512	0	4
850	1029	258	0	507	0	7
900	1007	297	0	484	0	14
950	952	346	99	429	0	28
1000	806	194	204	301	0	61
1050	560	128	520	126	0	101
1100	285	0	2495	23	0	140
1150	136	0	772	2	0	162

Experimento 6

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1048,74 ppm NH₃ + 1048,80 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 1
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{191,11}{T(K)}$$

Tabla 7. Resultados experimentales del experimento 6.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1043	457	0	1022	0	0
650	1041	373	0	1020	0	0
700	1042	401	0	1020	0	0
750	1136	382	0	1017	0	0
800	1029	390	0	1014	0	3
850	1023	395	0	1005	1	6
900	997	369	27	970	1	16
950	914	339	274	880	0	36
1000	700	288	522	656	0	69
1050	322	182	945	310	0	96
1100	35	79	1292	46	8	34
1150	11	72	1302	4	8	16

Experimento 7

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 2000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1068,19 ppm NH₃ + 2136,3 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 0,5
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,85}{T(K)}$$

Tabla 8. Resultados experimentales del experimento 7.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	937	349	0	1930	0	0
650	940	334	0	1933	0	0
700	939	313	0	1933	0	0
750	937	328	0	1931	0	0
800	932	356	0	1927	0	0
850	923	330	171	1912	0	48
900	881	897	344	1862	0	19
950	777	855	497	1752	0	40
1000	500	595	695	1437	0	57
1050	11	502	1875	858	9	12
1100	4	409	1876	348	24	0
1150	3	612	2325	60	40	0

Experimento 8

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 500 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1074,63 ppm NH₃ + 537,3 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 2
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,59}{T(K)}$$

Tabla 9. Resultados experimentales del experimento 8.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1052	725	0	520	0	0
650	1052	700	0	520	0	0
700	1052	782	0	520	0	0
750	1048	692	0	517	0	0
800	1046	806	0	516	0	0
850	1041	754	0	510	0	3
900	1018	739	0	491	0	9
950	956	707	0	437	0	23
1000	779	623	160	313	0	52
1050	330	402	545	130	0	88
1100	12	178	782	20	13	2
1150	6	187	783	3	14	0

Experimento 9

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1063,72 ppm NH₃ + 1063,65 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 1
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{189,06}{T(K)}$$

Tabla 10. Resultados experimentales del experimento 9.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1010	716	118	1011	0	0
650	1011	707	126	1012	1	0
700	1011	691	125	1013	2	0
750	1007	705	119	1009	2	0
800	1004	696	115	1002	2	0
850	991	690	163	982	2	5
900	949	627	255	918	2	15
950	853	627	387	777	2	29
1000	646	526	693	500	2	53
1050	339	305	1027	180	2	83
1100	127	118	1232	19	5	138
1150	32	65	1202	0	2	191

Experimento 10

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 2000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1066 ppm NH₃ + 2131,95 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 0,5
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,59}{T(K)}$$

Tabla 11. Resultados experimentales del experimento 10.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1014	809	0	1938	0	0
650	1017	773	0	1942	0	0
700	1019	773	0	1942	0	0
750	1017	759	0	1941	0	0
800	1013	793	0	1937	0	0
850	1002	1256	0	1924	0	6
900	951	1239	0	1875	0	17
950	828	1124	281	1752	0	36
1000	482	1141	1028	1412	0	51
1050	11	552	1490	835	19	0
1100	6	796	1982	326	29	0
1150	4	923	2223	56	37	0

Experimento 11

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 500 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1074,63 ppm NH₃ + 537,3 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 2
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{189,06}{T(K)}$$

Tabla 12. Resultados experimentales del experimento 11.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1077	2180	0	524	2	0
650	1077	1955	0	520	2	0
700	1078	2166	0	521	2	19
750	1078	2080	0	520	2	19
800	1076	2203	0	518	2	20
850	1074	2217	12	514	2	19
900	1050	2290	14	497	2	22
950	978	2159	101	448	3	15
1000	719	1970	304	342	3	39
1050	122	1519	753	184	33	0
1100	4	1584	836	65	22	0
1150	2	1571	883	14	39	0

Experimento 12

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1047,95 ppm NH₃ + 1047,90 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 1
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,59}{T(K)}$$

Tabla 13. Resultados experimentales del experimento 12.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1035	2289	0	1040	0	0
650	1038	2290	0	1042	0	0
700	1040	2332	0	1043	0	0
750	1040	2393	0	1042	0	0
800	1037	2209	0	1040	0	0
850	1030	2297	0	1033	0	3
900	998	2317	0	1008	0	8
950	901	2292	52	943	0	20
1000	560	2142	466	768	0	38
1050	11	1827	926	472	36	0
1100	5	1587	1190	197	37	0
1150	4	1691	1270	38	65	0

Experimento 13

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 2000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1066 ppm NH₃ + 2131,95 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O]=0,5
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{190,59}{T(K)}$$

Tabla 14. Resultados experimentales del experimento 13.

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1039	2061	0	1973	0	0
650	1042	1985	0	1977	0	0
700	1042	2182	0	1971	0	0
750	1038	2056	0	1979	0	0
800	1034	2212	0	1974	0	0
850	1022	2241	143	1964	0	4
900	963	2301	155	1920	0	15
950	795	2119	104	1801	0	33
1000	292	1861	585	1490	1	38
1050	8	1862	731	1076	44	0
1100	5	2005	1336	513	65	0
1150	4	2145	1162	81	140	0

3.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$

A continuación, se muestran los 3 experimentos realizados para el análisis de la formación de hollín junto con sus resultados.

Tabla 15. Condiciones de operación reales de la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$.

	Experimento 1 (1000 °C)		Experimento 2 (1100 °C)		Experimento 3 (1200 °C)	
	Concentración (ppm)	Caudal real (ml/min)	Concentración (ppm)	Caudal real (ml/min)	Concentración (ppm)	Caudal real (ml/min)
NH_3	60000	323,97	60000	312,68	60000	317,82
N_2O	1000	72,03	1000	69,51	1000	70,66
C_2H_4	30000	231,52	30000	223,45	30000	227,12
Ar	-	452,92	-	437,13	-	444,3
Total	91000	627,53	91000	605,65	91000	615,6

Tabla 16. Resultados experimentales de la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ (1).

T(°C)	CONCENTRACIÓN (ppm)						
	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NO}]$	$[\text{N}_2\text{O}]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{CO}]$
1000	48771	28	258	13	4930	105456	18229
1100	44775	4	1588	6	4070	119737	221353
1200	24801	16	412	12	2754	82731	55005

Tabla 17. Resultados experimentales de la mezcla $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ (2).

T(°C)	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	$[\text{CO}_2]$	$[\text{C}_2\text{H}_2]$	$[\text{C}_2\text{H}_4]$	$[\text{C}_2\text{H}_6]$	$[\text{CH}_4]$	$[\text{C}_2\text{H}_6]$
1000	0	2485	1003	8	8130	-
1100	0	1533	616	3	2147	251
1200	0	555	194	1	1101	4

Tabla 18. Peso de hollín obtenido en cada experimento.

Nº Experimento	Peso de hollín obtenido (g)
1	0,377
2	0,387
3	0,219

ANEXO 4. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD

Como material adicional a este estudio y para demostrar la validez de los resultados experimentales obtenidos, se ha llevado a cabo la repetición del experimento 8. La repetición del experimento se ha realizado en el mismo reactor con las mismas condiciones de concentración y temperatura.

Tabla 19. Condiciones experimentales del experimento 8 y del experimento de repetibilidad.

EXP	[NH ₃] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	[NH ₃]/[N ₂ O]	λ	T(°C)
9	1000	1000	1	1	600-1150
9R	1000	1000	1	1	600-1150

Resultado experimental:

Experimento 9R.

- Concentraciones teóricas: 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm N₂O
- Concentraciones reales: 1070,96 ppm NH₃ + 1071 ppm N₂O
- Relación de mezcla: [NH₃]/[N₂O] = 1
- Tiempo de residencia:

$$\tau(s) = \frac{189,06}{T(K)}$$

Tabla 20. Resultados experimentales del experimento 9 de repetibilidad

T, °C	CONCENTRACIÓN (ppm)					
	NH ₃	O ₂	N ₂	N ₂ O	NO	H ₂
600	1020	716	101	1018	0	0
650	1022	741	96	1018	0	0
700	1023	763	103	1015	0	0
750	1019	758	101	1012	0	0
800	1015	737	111	1004	0	0
850	1006	761	109	986	0	7
900	969	749	193	929	0	10
950	876	544	329	805	0	24
1000	653	589	628	547	0	45
1050	299	368	1002	217	0	65
1100	54	166	1228	12	0	30
1150	65	82	1244	0	1	92

Para comprobar la validez de los resultados experimentales, se pueden representar en la misma gráfica los resultados del experimento 9 y los resultados del experimento 9R, obtenidos para cada compuesto, de tal forma que se puede apreciar la similitud entre ellos y por tanto confirmar la validez de los resultados.

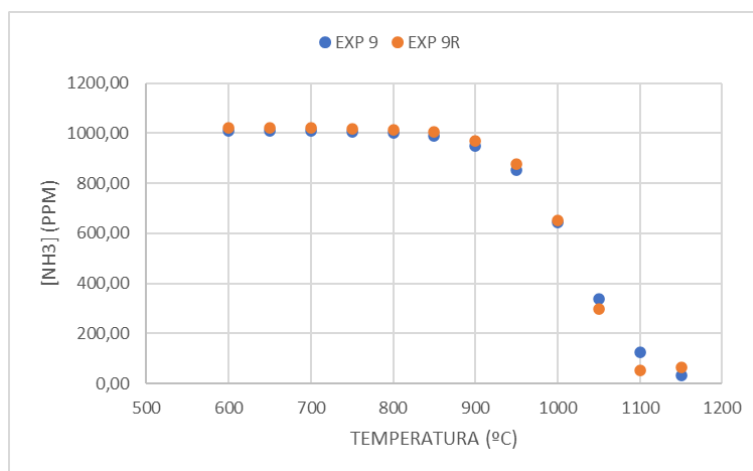


Figura 25. Comparación de la concentración de NH_3 para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

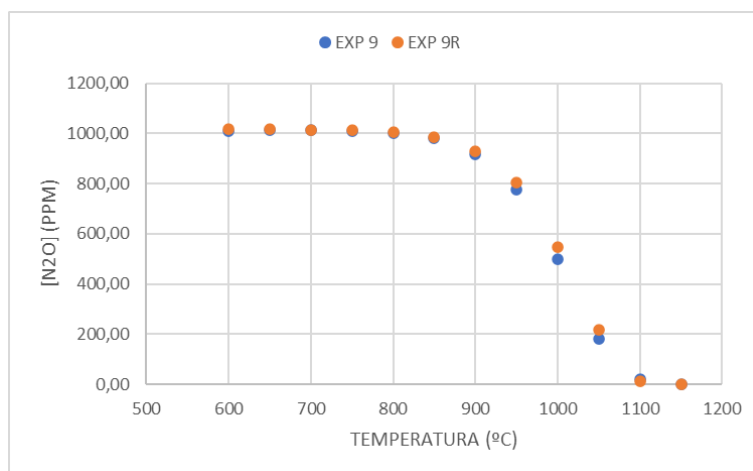


Figura 26. Comparación de la concentración de N_2O para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

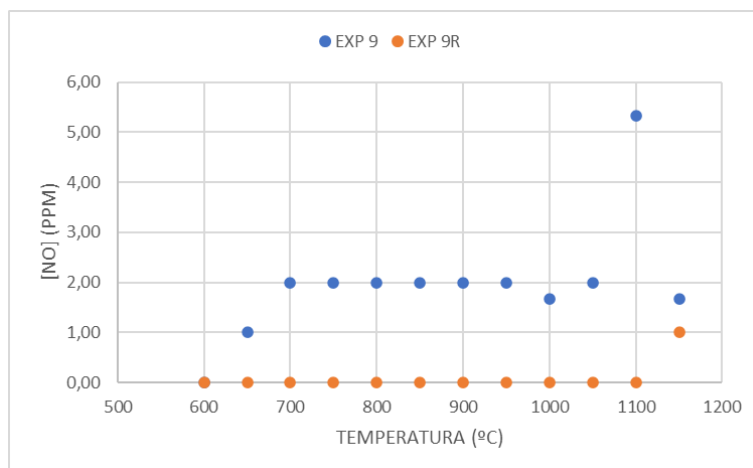


Figura 27. Comparación de la concentración de NO para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura (°C).

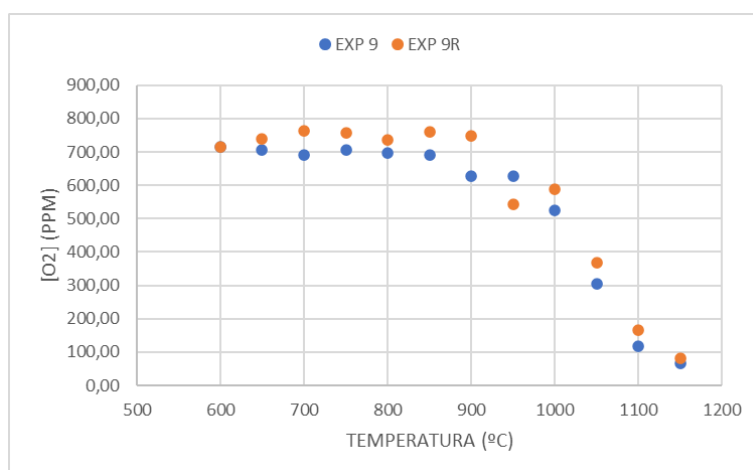


Figura 28. Comparación de la concentración de O₂ para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura (°C).

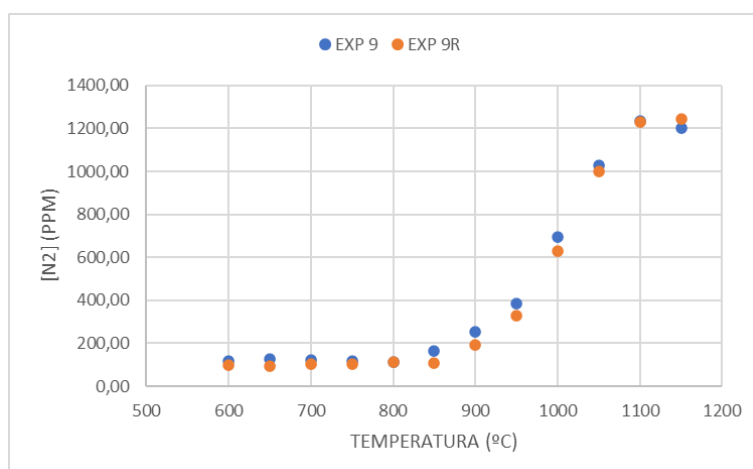


Figura 29. Comparación de la concentración de N₂ para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura (°C).

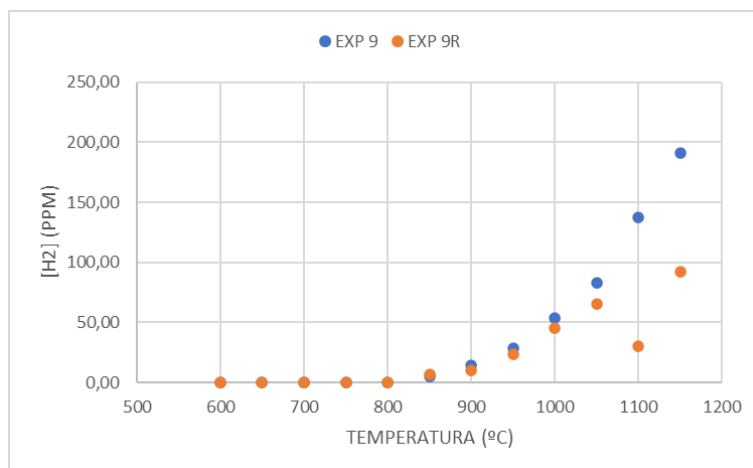


Figura 30. Comparación de la concentración de H₂ para el experimento 9 y para el experimento de repetibilidad, frente a la temperatura (°C).