
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Centro Politécnico Superior

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Universidad
Zaragoza

**INFLUENCIA DEL SO₂ EN EL PROCESO
DE OXIDACIÓN DE COMBUSTIBLES
GASEOSOS EN CONDICIONES DE
OXI-COMBUSTIÓN**

**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA**

María Martínez Mir

**Director: Jorge Giménez López
Ponente: Dra. M^a Ujué Alzueta Ania**

Mayo 2011

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dar las gracias al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y a la Dra. María Ujué Alzueta Ania, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto y a quien le agradezco toda la ayuda que me ha prestado.

Un agradecimiento muy especial a mi director de proyecto, Jorge Giménez López, por la dedicación, la paciencia, el apoyo y el excelente trato recibido.

Por último, quería agradecer a mis padres, Fina y Javier, su apoyo incondicional y su confianza en mí, porque con su comprensión y sus consejos han sabido orientarme, y gracias a ellos he conseguido llegar hasta aquí.

María Martínez Mir
Zaragoza, mayo de 2011

INFLUENCIA DEL SO₂ EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN DE COMBUSTIBLES GASEOSOS EN CONDICIONES DE OXI-COMBUSTIÓN

Resumen

El CO₂ es el gas que más contribuye al Cambio Climático. La oxi-combustión es una tecnología de captura de CO₂ muy prometedora, y en ella el combustible se quema con O₂ puro en lugar de utilizar aire, junto con parte de los gases de salida que se recirculan para diluir el O₂ y controlar la temperatura de la caldera. De esta forma, a la salida se tendrá una corriente muy concentrada en CO₂ que puede ser capturado, almacenado o utilizado directamente. En el gas de salida, también pueden aparecer algunos contaminantes, como el SO₂ o los NO_x entre otros, que si son recirculados, pueden afectar en gran medida al proceso de combustión. En este contexto, el objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del SO₂ en el proceso de oxidación de CO en condiciones de oxi-combustión.

Los experimentos se realizan en un reactor de flujo pistón a escala de laboratorio. Se pretende estudiar el efecto de la presencia de SO₂ analizando la influencia de las variables más importantes del proceso como la temperatura, la estequiometría y las concentraciones de CO₂, SO₂, CO y NO. Algunos de los experimentos más relevantes se realizan diluidos en N₂ en lugar de CO₂ para analizar la influencia de la atmósfera de reacción. Los experimentos se simulan utilizando un modelo de reactor de flujo pistón con el software de cinética química Chemkin-Pro. Se utiliza un mecanismo de reacción desarrollado por el propio grupo de investigación, obteniendo una buena correspondencia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo cinético en todos los casos.

Se detecta una importante inhibición de la oxidación de CO en atmósfera de CO₂ en comparación con el caso de N₂, por la competencia entre el CO₂ y O₂ por radicales H. El efecto inhibidor del CO₂ es mayor cuanto mayor es su concentración. A mayor concentración de CO, mayor porcentaje de conversión del mismo para una temperatura dada. El NO en cualquier concentración inhibe la reacción de oxidación en ausencia de SO₂, y su efecto inhibidor es mayor cuanto mayor es su concentración. En presencia de SO₂, el NO en bajas concentraciones favorece la reacción, mientras que la inhibe con mayores concentraciones.

El efecto inhibidor del SO₂ en atmósfera de CO₂ se debe a que favorece los mecanismos de recombinación de radicales. En condiciones reductoras, la eliminación de radicales se rige por la interconversión: SO₂ → HOSO → SO₂. El efecto inhibidor del SO₂ es menor en atmósfera de CO₂ que en N₂ a estas estequiometrías. Sin embargo cuando se dan condiciones pobres en combustible, su efecto parece ser similar en ambas atmósferas, con independencia de la concentración de CO₂, debido a la importancia cada vez mayor de la reacción de recombinación SO₂+O para dar SO₃. Se produce una mayor inhibición de la oxidación de CO con un aumento en la concentración de SO₂, aunque las diferencias disminuyen a medida que los niveles de concentración de SO₂ aumentan. En presencia de NO, el efecto inhibidor del SO₂ queda casi anulado.

ÍNDICE

Capítulo 1. <u>Introducción y Objetivos</u>	1
Capítulo 2. <u>Antecedentes</u>	3
2.1. <u>Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)</u>	3
2.2. <u>Oxi-combustión</u>	4
2.1.1. Diferencias entre la oxi-combustión y la combustión con aire	4
2.1.2. Emisiones de SO ₂	5
2.3. <u>Influencia del SO₂ en la oxidación de combustibles</u>	6
Capítulo 3. <u>Metodología Experimental</u>	8
3.1. <u>Descripción del sistema experimental</u>	8
3.1.1. Sistema de alimentación de gases	9
3.1.2. Sistema de reacción	9
3.1.3. Sistema de detección y análisis de gases	9
3.2. <u>Planteamiento de los experimentos</u>	10
Capítulo 4. <u>Ánalysis de resultados</u>	14
4.1. <u>Influencia de la temperatura</u>	14
4.2. <u>Influencia de la relación estequiométrica</u>	16
4.3. <u>Influencia de la concentración de CO₂</u>	18
4.4. <u>Influencia de la concentración de SO₂</u>	19
4.5. <u>Influencia de la concentración de CO</u>	20
4.6. <u>Influencia de la concentración de NO</u>	21
4.7. <u>Influencia de la presencia/ausencia de SO₂</u>	24
Capítulo 5. <u>Modelado cinético</u>	29
5.1. <u>Software y modelo utilizados</u>	29
5.2. <u>Comparación entre datos experimentales y teóricos</u>	30
5.3. <u>Principales caminos de reacción</u>	32
Capítulo 6. <u>Conclusiones</u>	36

ANEXOS

Anexo A. Estudio bibliográfico	44
A.1. <u>Introducción</u>	44
A.2. <u>Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)</u>	45
A.2.1. Post-combustión	46
A.2.2. Pre-combustión	46
A.2.3. Oxi-combustión	47
A.2.4. Chemical Looping	48
A.3. <u>Oxi-combustión</u>	49
A.3.1. Estudios previos a escala piloto	50
A.3.2. Factores del proceso que afectan a la concentración de SO ₂	51
 Anexo B. Metodología Experimental	54
B.1. <u>Instalación experimental</u>	54
B.2. <u>Sistema de alimentación</u>	55
B.2.1. Gases	55
B.2.2. Medidores de flujo másico	57
B.2.3. Flujómetro digital	58
B.2.4. Sistema de inyección de agua	58
B.2.5. Conducciones	60
B.3. <u>Sistema de reacción</u>	61
B.3.1. Reactor de flujo pistón	61
B.3.2. Horno eléctrico	63
B.4. <u>Sistema de detección y análisis de gases</u>	64
B.4.1. Micro-Cromatógrafo de gases Agilent 3.000	64
B.4.2. Espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infra-Red)	67
B.4.3. Analizador de NO/NO ₂	69

Anexo C. <u>Perfil de Temperaturas</u>	71
C.1. <u>Perfil de temperaturas</u>	71
Anexo D. <u>Procedimiento Experimental</u>	75
D.1. <u>Introducción</u>	75
D.2. <u>Procedimiento experimental</u>	75
D.2.1. Preparación de los equipos	75
D.2.2. Realización de los experimentos	76
Anexo E. <u>Resultados experimentales</u>	79
E.1. <u>Introducción</u>	79
E.2. <u>Resultados de la oxidación de CO en N₂, con distintas rel. estequiométricas</u>	79
E.3. <u>Resultados de la oxidación de CO en CO₂, con distintas rel. estequiométricas</u>	80
E.4. <u>Resultados de la oxidación de CO con distintas concentraciones de CO₂</u>	81
E.5. <u>Resultados de la oxidación de CO con distintas concentraciones de NO</u>	83
E.6. <u>Resultados de la oxidación de CO con distintas concentraciones de SO₂</u>	85
E.7. <u>Resultados de la oxidación de CO con distintas concentraciones de CO</u>	87
Anexo F. <u>Software Chemkin-Pro</u>	89
F.1. <u>Introducción</u>	89
F.2. <u>Estructura del programa</u>	89
Anexo G. <u>Mecanismo de reacción</u>	94
G.1. <u>Mecanismo de reacción</u>	94
G.2. <u>Reacciones</u>	95
Anexo H. <u>Comparación entre datos experimentales y teóricos</u>	106
H.1. <u>Experimentos con distintas estequiométrías, en atmósfera de CO₂ y de N₂</u>	106
H.2. <u>Experimentos con distintas [CO₂], en condiciones reductoras y oxidantes</u>	107
H.3. <u>Experimentos con distintas concentraciones de SO₂</u>	108
H.4. <u>Experimentos con distintas concentraciones de CO</u>	110
H.5. <u>Experimentos con distintas concentraciones de NO</u>	110

MEMORIA

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Uno de los problemas medioambientales que más preocupa actualmente es el cambio climático. Por esta razón y con el propósito de reducir las emisiones de gases a la atmósfera, existen distintas iniciativas internacionales, como por ejemplo el “Protocolo de Kyoto”, que tiene como objetivo la disminución de las emisiones de gases que provocan el calentamiento global, siendo el CO₂ el gas que más contribuye a este efecto tan negativo para el Medio Ambiente. Por esta razón, es muy importante desarrollar y llevar a cabo distintos métodos que limiten las emisiones de dicho gas a la atmósfera. Una de las formas mediante la cual esto se puede conseguir es la “captura y secuestro de CO₂”.

Uno de los procesos que se pueden señalar para la captura de CO₂ es el de oxi-combustión, que se sitúa como una tecnología muy prometedora. En la oxi-combustión el combustible se quema con O₂ puro en lugar de utilizar aire, junto con parte de los gases de salida que se recirculan para diluir el O₂ y controlar la temperatura de la caldera. De esta forma, a la salida se tendrá una corriente muy concentrada en CO₂ y H₂O. Una vez separada el agua, el CO₂ puede ser capturado, almacenado o utilizado directamente. En el gas de salida, también pueden aparecer algunos contaminantes, como el SO₂ o los NO_x entre otros, que si son recirculados, pueden afectar en gran medida al proceso de combustión. Estudios en combustión con aire indican que generalmente el SO₂ actúa como inhibidor de la oxidación del combustible, pero no se conocen datos para las nuevas condiciones de oxi-combustión.

En este contexto, el objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del SO₂ en el proceso de oxidación de CO en condiciones de oxi-combustión. Se elige el CO por ser el combustible más sencillo. Se realiza un estudio tanto experimental como de modelado cinético.

Los experimentos se realizan en un reactor cerámico de flujo pistón, a escala de laboratorio. Se pretende estudiar el efecto de la presencia de SO₂ en la oxidación de CO, analizando la influencia de las variables más importantes del proceso como la temperatura (entre 500 y 1.500°C), la estequiometría (incluyendo condiciones

reductoras, estequiométricas y oxidantes), la concentración de CO₂ (25-75%), la concentración de SO₂ (500-10.000 ppm), la concentración de CO (500-4.000 ppm) y la presencia de NO (0-2.500 ppm). Algunos de los experimentos más relevantes se realizan en las mismas condiciones pero diluidos en N₂ en lugar de CO₂ para analizar la influencia de la atmósfera de reacción.

Los experimentos se simulan utilizando un modelo de reactor de flujo pistón con un software comercial de cinética química, Chemkin-Pro, que permite calcular la evolución en el tiempo de una mezcla homogénea de gases reactantes en un sistema cerrado en función de las condiciones termodinámicas impuestas. De esta forma se pueden comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos mediante el mecanismo cinético químico detallado de reacción, pudiéndose llegar a determinar las rutas de reacción por las que transcurre el proceso de reacción.

El desarrollo de la presente memoria se desglosa en seis capítulos. En el *Capítulo 1. Introducción*, se aborda el contexto en el cual se encuadra el proyecto y la motivación que ha llevado a su realización, así como los principales objetivos. En el *Capítulo 2. Antecedentes*, se presenta un resumen de las distintas alternativas para la captura de CO₂. Centrándose en la oxi-combustión, se comentan las emisiones y las diferencias con la combustión en aire. Finalmente, se estudia la influencia del SO₂ en la oxidación de CO. En el *Capítulo 3. Metodología Experimental*, se describe brevemente la instalación experimental, las condiciones de los experimentos realizados y las variables más importantes en los experimentos. En el *Capítulo 4. Resultados Experimentales*, se analiza la influencia de las principales variables de operación que son la temperatura, la estequometría, la concentración de CO₂, la concentración de SO₂, la concentración de CO, la concentración de NO y la presencia/ausencia de SO₂. En el *Capítulo 5. Modelado Cinético*, se explica el mecanismo cinético utilizado, se realiza la comparación entre los resultados experimentales y los teóricos obtenidos mediante simulación, y se determinan los principales caminos de reacción. Por último, en el *Capítulo 6. Conclusiones*, se resumen los aspectos principales que se concluyen en este estudio.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

Este capítulo presenta una breve revisión de los principales estudios relacionados con el presente proyecto, incluyendo: las distintas técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ haciendo especial hincapié en el proceso de oxi-combustión, las emisiones de SO₂ y su influencia en procesos de combustión. En el Anexo A se encuentra información más detallada relativa a este apartado.

2.1. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC)

Este proceso consiste en la separación del CO₂ del resto de gases, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera en depósitos geológicos. Por tanto, el objetivo de la captura de CO₂ es obtener un flujo muy concentrado en CO₂ para posteriormente ser almacenado de forma permanente [Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático; Wall y cols., 2007].

Las tecnologías de captura de CO₂ pueden clasificarse en función de la etapa donde se produce la separación del CO₂. Así, podemos clasificar las opciones de captura en [Abanades, 2007; Wall y cols., 2007]:

- **Post-combustión.** En este sistema, el CO₂ se separa de los gases de combustión producidos en la combustión del combustible primario (carbón, gas o biomasa) con aire. El CO₂ se absorbe usando agentes químicos activos que son regenerados calentándose para libertar el CO₂, como las aminas monoetanolamina (MEA) y metildietilamina (MDEA).
- **Pre-combustión.** En estos sistemas, el combustible debe transformarse antes de su combustión en un combustible de bajo o nulo contenido en carbono (hidrógeno). Esto se consigue mediante reacciones de gasificación en etapas con vapor de agua, que generan finalmente un gas rico en H₂ y CO₂. El H₂ se quema después en una turbina de gas para regenerar calor y potencia.
- **Oxi-combustión.** En la oxi-combustión [Buhre y cols., 2005], el aire se sustituye por oxígeno (con una pureza de aproximadamente 95%) en la combustión del combustible. En este proceso, se obtiene un gas de combustión

que contiene principalmente CO₂ y H₂O, parte del cual se recircula (aproximadamente 50-60%) a la entrada del combustor con objeto de diluir el oxígeno de alimentación y controlar así la temperatura de la caldera y la transferencia de calor.

- Se están desarrollando también otras tecnologías como el **Chemical Looping** que implica la combustión de un combustible con un óxido metálico, que se reduce a metal y produce únicamente CO₂ y H₂O.

Comparando las tecnologías con y sin captura de CO₂ se verifica una reducción de la eficacia (7-10%) [Wall y cols., 2007] para los casos de sistemas con CAC. No obstante, varios estudios tecno-económicos [Programa IEA Greenhouse Gas R&D; Singh y cols., 2003; Davison y cols., 2006] muestran que la CAC es una opción viable.

2.2. OXI-COMBUSTIÓN

Varios estudios han demostrado la viabilidad de la oxi-combustión como una tecnología aplicable a centrales eléctricas para recuperación de CO₂ [Molburg y cols., 2001; Wang y cols., 1988].

2.2.1. Diferencias entre la oxi-combustión y la combustión con aire

La oxi-combustión se diferencia de la combustión tradicional con aire en muchos aspectos, como los que se muestran a continuación [Stanger y cols., 2011]:

- El comburente es O₂ prácticamente puro en lugar de aire.
- Para alcanzar una temperatura adiabática de llama similar al caso del aire, la concentración requerida de O₂ en los gases que pasan al quemador es generalmente del 30%, mientras que para el aire es del 21%. Además es necesario reciclar aproximadamente el 60% del gas de combustión.
- Elevadas concentraciones de CO₂ y H₂O en los gases de combustión
- El volumen de gases que fluyen a través del horno se reduce ligeramente, mientras que el volumen del gas de combustión después del reciclo se reduce en un 80%.

- Aumenta la densidad del gas de combustión puesto que el peso molecular del CO₂ es mayor al del N₂.
- Sin eliminación de algunas especies en la corriente de recirculación, como los gases corrosivos de azufre, su concentración aumenta.
- La oxi-combustión combinada con el secuestro del CO₂ requiere operaciones unitarias adicionales, como la unidad de separación de aire y la compresión del gas de combustión lo que convierte a esta tecnología en menos eficiente por unidad de energía producida que una planta convencional.

2.2.2. Emisiones de SO₂

Se ha comprobado [Buhre y cols., 2005] que la oxi-combustión puede disminuir las emisiones de SO₂ en comparación con la combustión con aire. Croiset y cols. (2001) observaron que la conversión del azufre del carbón a SO₂ se redujo del 91% para el caso de la combustión con aire a alrededor del 64% durante la oxi-combustión. La razón que sugerían era que las altas concentraciones de SO₂ en los gases de combustión durante la oxi-combustión podían dar lugar a la retención de mayor cantidad de azufre en las cenizas o formar depósitos en el horno. Se sabe que la concentración de SO₂ en oxi-combustión es superior a la de la combustión con aire debido a la recirculación de los gases de combustión, que produce acumulación de SO₂ en el sistema. La disminución de las emisiones de SO₂ en la región rica en combustible también puede ser debida en parte por la formación de otras especies como H₂S, COS y CS₂ y la reducción del SO₂ en atmósfera reductora.

Contrariamente a las observaciones experimentales, los modelos termodinámicos han sugerido que las emisiones de SO_x no se verían afectadas durante la oxi-combustión, siendo gobernadas únicamente por la concentración de oxígeno [Zeng y cols., 2003]. Como los cálculos termodinámicos asumen que el equilibrio está establecido, los resultados contradictorios de estos estudios sugieren que la formación de SO_x tanto en oxi-combustión como en combustión con aire no ha alcanzado el equilibrio y se rige por las limitaciones de velocidad.

La posible corrosión del horno y de los sistemas de transporte de CO₂ debido a las altas concentraciones de SO₃ en los gases de combustión, que aumentan debido a que una fracción más alta de SO₂ se oxida a SO₃ por la acumulación de SO₂ en el sistema, puede dar lugar a la necesidad de desulfuración de los gases de combustión recirculados en la oxi-combustión [Buhre y cols., 2005].

2.3. INFLUENCIA DEL SO₂ EN LA OXIDACIÓN DE COMBUSTIBLES

Se sabe que el SO₂ interactúa con el grupo de radicales disponibles durante la combustión afectando al comportamiento de la combustión. Se ha documentado que la presencia de SO₂ inhibe la oxidación del combustible al catalizar la recombinación de radicales en estudios de reactores de flujo pistón [Glarborg y cols., 1996] y de mezcla perfecta [Dagaut, 2003; Durie y cols., 1971; Zachariah y cols., 1987] y también que tiene un impacto significativo en el comportamiento de la llama y en los límites de explosión [Webster y cols., 1965]. Se reconoce que el mecanismo de eliminación de radicales es del tipo:



donde X e Y pueden ser H, O ó OH. En condiciones con poco combustible, la inhibición se rige por la recombinación de los radicales O que conlleva la formación de SO₃ [Glarborg, 2007], mientras que en condiciones ricas en combustible y estequiométricas la interacción del SO₂ con el grupo de radicales es más compleja y pronunciada [Rasmussen y cols., 2007]. Dependiendo de las condiciones de operación, se ha demostrado que el SO₂ también mejora la conversión de CO [Alzueta y cols., 2001].

De esta manera, en una estrecha gama de condiciones de operación próximas a las estequiométricas, el SO₂ promueve la oxidación de CO a través del siguiente mecanismo de ramificación de cadena:



mientras que en condiciones reductoras, la presencia de SO_2 causa la inhibición de la tasa de oxidación del combustible.

A pesar de la importancia de la química del azufre en varios sistemas de combustión y de la creciente importancia de la tecnología de oxi-combustión, el efecto del SO_2 sobre el comportamiento de la oxidación de combustible en una atmósfera de CO_2 no se ha abordado todavía. La variación en la atmósfera de combustión junto con una concentración mayor de SO_2 presente en la oxi-combustión puede modificar el efecto que tiene el SO_2 en las características descritas de la combustión con aire tradicional.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El estudio experimental ha sido realizado en el laboratorio ReC (Reacciones en Combustión) del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas. Esta instalación se encuentra descrita de forma más detallada en el Anexo B.

En la Figura 3.1 se muestra el sistema experimental que ha sido utilizado. Este sistema puede dividirse en tres partes principales que son el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

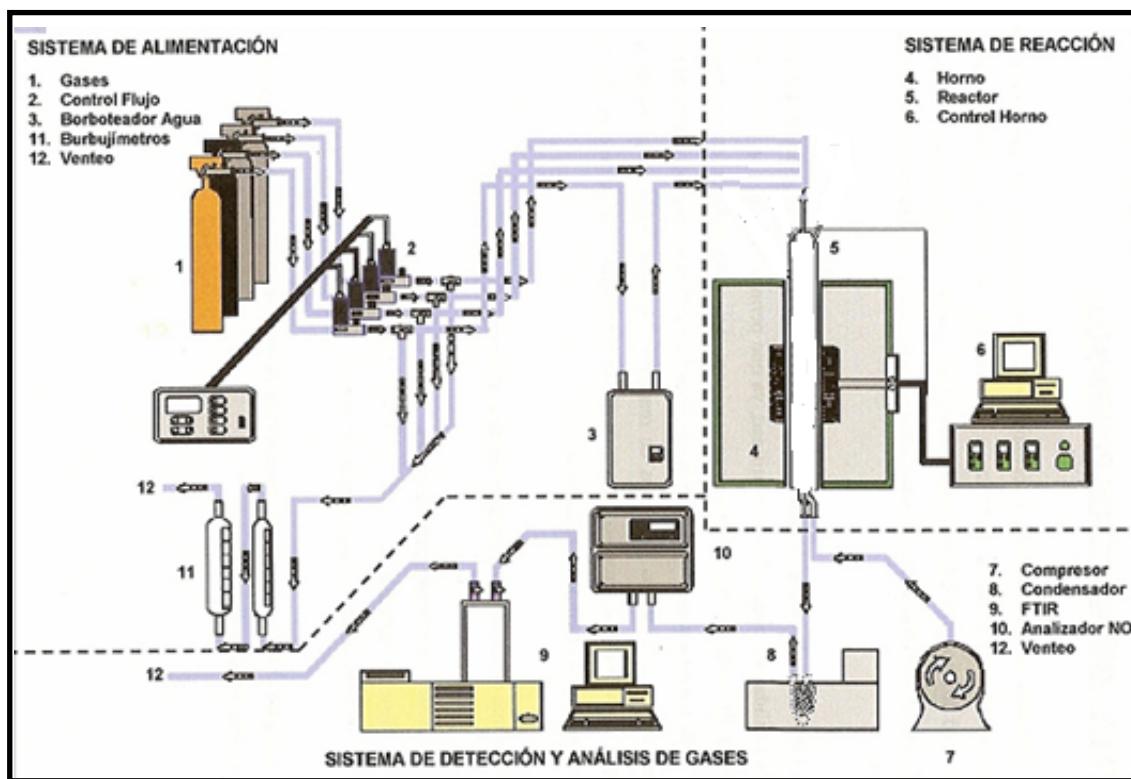


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental

3.1.1. Sistema de alimentación de gases

En el sistema de alimentación de gases se incluyen las botellas de gases a presión, los medidores de flujo másico, el flujómetro digital, el sistema de inyección de agua y las conducciones.

3.1.2. Sistema de reacción

La reacción tiene lugar en un reactor cerámico de 40 mm de diámetro interno y 1 m de largo, que dispone de una única entrada de gases y que opera en condiciones de flujo pistón. El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical que cuenta con una zona calefactora que permite calentar el reactor.

Para conocer la temperatura exacta a lo largo del reactor, se necesita elaborar un perfil de temperaturas bien definido para el horno, como se explica en el Anexo C.

3.1.3. Sistema de detección y análisis de gases

La concentración de los gases de salida del reactor deberá ser detectada y analizada. Previamente, el gas de salida se refrigerará utilizando aire comprimido. Entre los equipos que integran el sistema de detección y análisis en continuo de gases, y que son utilizados para la realización de los experimentos, se encuentran un Micro-Cromatógrafo de gases, un Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) y un analizador de NO.

En la Tabla 3.1 se reflejan los distintos compuestos analizados y el equipo utilizado para su medida.

Gas analizado	Equipo de análisis
Dióxido de azufre (SO ₂)	Espectrómetro FTIR
Monóxido de carbono(CO)	Micro-Cromatógrafo de gases
Dióxido de carbono (CO ₂)	Micro-Cromatógrafo de gases
Monóxido de nitrógeno (NO)	Analizador de NO

Tabla 3.1. Gases y equipos de análisis utilizados en los experimentos

3.2. PLANTEAMIENTO DE LOS EXPERIMENTOS

El objetivo del presente proyecto es el estudio de la influencia del SO₂ en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos, en condiciones de oxi-combustión. Se estudia la oxidación de CO por ser el combustible más sencillo.

Se pretende hacer un análisis de la influencia de las principales variables de operación del proceso como son la temperatura, la estequiometría, la concentración de CO₂, la concentración de SO₂, la concentración de CO, la concentración de NO y la presencia/ausencia de SO₂.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor cerámico de flujo pistón, a temperaturas comprendidas en un intervalo entre 500 y 1500°C, y para diferentes estequiométrias, desde condiciones ligeramente reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$), hasta condiciones oxidantes ($\lambda=2$) y muy oxidantes ($\lambda=10$).

Se han realizado **54 experimentos**, donde se utiliza el CO como combustible con una concentración inicial de 2.000 ppm en todos los casos excepto en 6 experimentos donde lo que interesa es ver cómo afecta su concentración. La concentración inicial del SO₂ es 1.000 ppm en 25 experimentos, 0 ppm en 20 experimentos y variable en el resto. Con esto se pretende poder analizar la influencia de su presencia/ausencia y de su concentración. Se trabaja con NO en 18 experimentos para ver cómo influye su concentración a diferentes estequiométrias. En 8 experimentos se utiliza una atmósfera de N₂, y en los 46 restantes un 75% de CO₂ para representar

condiciones típicas de oxi-combustión. En 8 experimentos se varía la concentración de CO₂ para ver su impacto en la combustión.

La concentración de O₂ varía entre 700 y 10.000 ppm, dependiendo de la estequiometría considerada. Se añade un 25% de N₂ en todos los casos. Una corriente de 250 ml (STP)/min de CO₂ o N₂ (para los experimentos de oxi-combustión y aire respectivamente) se satura de agua al pasar por un borboteador a temperatura ambiente, por lo que se añaden aproximadamente 6.000 ppm de H₂O (cálculo que aparece en el Anexo B). El balance se completa con N₂ o con CO₂, hasta una obtener un caudal total de entrada aproximado de 1.000 ml (STP)/min.

El parámetro utilizado para describir la estequiometría y cuantificar la cantidad de oxígeno necesaria en cada experimento es la relación de exceso de oxígeno (λ), es decir, el cociente entre la relación de oxígeno/combustible_real y la relación de oxígeno/combustible_estequiométrico (Ec.3.1). Cuando $\lambda>1$, los reactivos forman una mezcla oxidante o pobre en combustible, mientras que cuando $\lambda<1$ los reactivos forman una mezcla reductora o rica en combustible.

$$\lambda = \frac{O_2(\text{real})}{O_2(\text{estequiométrico})} \quad (\text{Ec.3.1})$$

La cantidad estequiométrica de oxígeno es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. El producto obtenido de la combustión del monóxido de carbono (CO) es dióxido de carbono (CO₂) (R.3.1).



El parámetro λ queda definido para la oxidación de monóxido de carbono en la ecuación Ec.3.2. De esta forma, se pude calcular la concentración de oxígeno O₂.

$$\lambda_{CO} = \frac{[O_2]_{\text{real}}}{\frac{1}{2}[CO]_{\text{estequiométrico}}} \quad (\text{Ec.3.2})$$

En el Anexo D se explica el procedimiento general para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa necesaria, la forma de extraer los resultados y la propia descripción del experimento. Además, en el Anexo E se incluyen los resultados numéricos de todos los experimentos y su representación gráfica en el Capítulo 4 y en el Anexo H. Las condiciones iniciales detalladas de cada uno de los experimentos realizados se muestran en la Tabla 3.2.

Experimentos	λ	[CO] ppm	[O ₂] ppm	[SO ₂] ppm	[NO] ppm	[N ₂] ppm	[CO ₂] ppm	[H ₂ O] ppm
A-1	0,7	2.000	700	1.000	0	990.300	0	6.000
A-2	1	2.000	1.000	1.000	0	990.000	0	6.000
A-3	2	2.000	2.000	1.000	0	989.000	0	6.000
A-4	10	2.000	10.000	1.000	0	981.000	0	6.000
B-1	0,7	2.000	700	0	0	991.300	0	6.000
B-2	1	2.000	1.000	0	0	991.000	0	6.000
B-3	2	2.000	2.000	0	0	990.000	0	6.000
B-4	10	2.000	10.000	0	0	982.000	0	6.000
C-1	0,2	2.000	200	1.000	0	240.800	750.000	6.000
C-2	0,7	2.000	700	1.000	0	240.300	750.000	6.000
C-3	1	2.000	1.000	1.000	0	240.000	750.000	6.000
C-4	2	2.000	2.000	1.000	0	239.000	750.000	6.000
C-5	10	2.000	10.000	1.000	0	231.000	750.000	6.000
D-1	0,7	2.000	700	0	0	241.300	750.000	6.000
D-2	1	2.000	1.000	0	0	241.000	750.000	6.000
D-3	2	2.000	2.000	0	0	240.000	750.000	6.000
D-4	10	2.000	10.000	0	0	232.000	750.000	6.000
E-1	0,7	2.000	700	1.000	0	740.300	250.000	6.000
E-2	0,7	2.000	700	1.000	0	440.300	550.000	6.000
E-3	0,7	2.000	700	0	0	741.300	250.000	6.000
E-4	0,7	2.000	700	0	0	441.300	550.000	6.000
E-5	2	2.000	2.000	1.000	0	739.000	250.000	6.000
E-6	2	2.000	2.000	1.000	0	439.000	550.000	6.000
E-7	2	2.000	2.000	0	0	740.000	250.000	6.000
E-8	2	2.000	2.000	0	0	440.000	550.000	6.000

Tabla 3.2.A. Condiciones de los experimentos realizados con un $t_r = 343/T_{reactor}$ [K.min], en un intervalo de temperaturas entre 500 y 1.500°C y con un caudal total de entrada aproximado de 1.000 ml (STP)/min.

Experimentos	λ	[CO] ppm	[O ₂] ppm	[SO ₂] ppm	[NO] ppm	[N ₂] ppm	[CO ₂] ppm	[HO ₂] ppm
F-1	1	2.000	1.000	1.000	400	239.600	750.000	6.000
F-2	1	2.000	1.000	1.000	750	239.250	750.000	6.000
F-3	1	2.000	1.000	1.000	1.000	239.000	750.000	6.000
F-4	1	2.000	1.000	1.000	1.500	238.500	750.000	6.000
F-5	1	2.000	1.000	1.000	2.500	237.500	750.000	6.000
G-1	1	2.000	1.000	0	400	240.600	750.000	6.000
G-2	1	2.000	1.000	0	750	240.250	750.000	6.000
G-3	1	2.000	1.000	0	1.000	240.000	750.000	6.000
G-4	1	2.000	1.000	0	1.500	239.500	750.000	6.000
G-5	1	2.000	1.000	0	2.500	238.500	750.000	6.000
H-1	1	2.000	1.000	500	0	240.500	750.000	6.000
H-2	1	2.000	1.000	1.500	0	239.500	750.000	6.000
H-3	1	2.000	1.000	2.500	0	238.500	750.000	6.000
H-4	1	2.000	1.000	5.000	0	236.000	750.000	6.000
H-5	1	2.000	1.000	10.000	0	231.000	750.000	6.000
I-1	1	500	1.000	1.000	0	241.500	750.000	6.000
I-2	1	1.000	1.000	1.000	0	241.000	750.000	6.000
I-3	1	4.000	1.000	1.000	0	238.000	750.000	6.000
J-1	1	500	1.000	0	0	242.500	750.000	6.000
J-2	1	1.000	1.000	0	0	242.000	750.000	6.000
J-3	1	4.000	1.000	0	0	239.000	750.000	6.000
K-1	0,7	2.000	700	1.000	400	239.000	750.000	6.000
K-2	0,7	2.000	700	1.000	750	238.650	750.000	6.000
K-3	0,7	2.000	700	1.000	1.500	237.900	750.000	6.000
K-4	0,7	2.000	700	1.000	2.500	236.900	750.000	6.000
L-1	1	2.000	1.000	400	1.000	239.000	750.000	6.000
L-2	1	2.000	1.000	750	1.000	238.650	750.000	6.000
L-3	1	2.000	1.000	1.500	1.000	237.900	750.000	6.000
L-4	1	2.000	1.000	2.500	1.000	236.900	750.000	6.000

Tabla 3.2.B. Condiciones de los experimentos realizados con un $t_r = 343/T_{reactor}$ [K.min], en un intervalo de temperaturas entre 500 y 1.500°C y con un caudal total de entrada aproximado de 1.000 ml (STP)/min.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

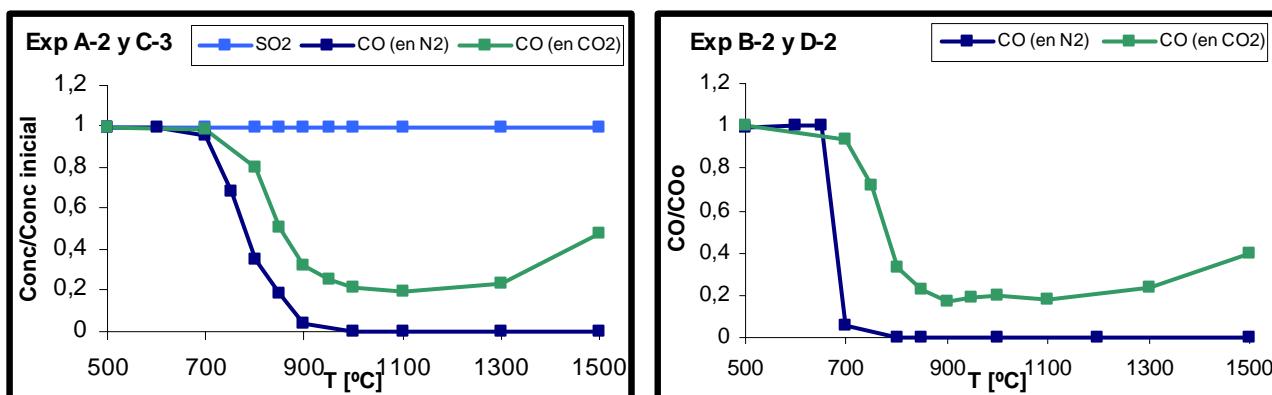
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en los 54 experimentos realizados, que aparecen detallados en las Tablas 3.2.A y 3.2.B. Los resultados se dividen en siete apartados, cada uno de los cuales aborda los experimentos desde el punto de vista del análisis de la influencia de una de las variables de operación más importante: temperatura, estequiometría, concentración de CO₂, concentración de SO₂, concentración de CO, concentración de NO, y presencia/ausencia de SO₂ en la corriente de entrada. Los resultados completos de los mismos se muestran en el Anexo E.

4.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura en la formación y la desaparición de CO y SO₂ en un intervalo de temperatura de 500-1.500 °C. Como ejemplo, se toman los experimentos de oxidación de monóxido de carbono en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) en dilución de N₂ con SO₂ (A-2) y sin SO₂ (B-2), y en dilución de CO₂ con SO₂ (C-3) y sin SO₂ (D-2). No obstante, los perfiles presentan la misma tendencia para el resto de estequiometrías analizadas.

Los perfiles de concentración del CO y SO₂ en dilución de N₂ y de CO₂ se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2.



Figuras 4.1 y 4.2. Influencia de la temperatura en la concentración de CO y SO₂. Experimentos A-2 y B-2: oxidación de CO en dilución de N₂, con SO₂ y sin SO₂. Experimentos C-3 y D-2: oxidación de CO en dilución de CO₂, con SO₂ y sin SO₂.

En primer lugar puede observarse que la influencia de la temperatura sobre la concentración de SO₂ es nula, ya que se mantiene constante en todo el intervalo de temperaturas, siendo la concentración a la salida del reactor prácticamente la que se ha introducido de este compuesto.

En cuanto a la concentración de CO se observan dos tendencias claras, dependiendo de la dilución en la que se haya realizado el experimento. Cuando se lleva a cabo en dilución de N₂, la oxidación del CO empieza a aproximadamente 650-700 °C hasta los 800-900 °C, temperatura a la cual ha reaccionado completamente. El perfil de concentración de CO disminuye de forma exponencial hasta alcanzar el cero de concentración, valor en el que permanece a temperaturas elevadas.

Cuando el experimento se realiza en dilución de CO₂ la forma del perfil de concentración es diferente. La oxidación del CO comienza en torno a los 750 °C y la concentración disminuye hasta un mínimo que se alcanza aproximadamente a los 900-1.000 °C. Luego vuelve a aumentar a las temperaturas de estudio más altas.

Como puede observarse la oxidación de CO está mucho más inhibida cuando el experimento se realiza en dilución de CO₂ que en dilución de N₂. El efecto inhibidor de la oxidación de combustible en presencia de CO₂ se encuentra explicado en trabajos anteriores [e.g. Giménez-López y cols., 2010] y se debe a la competencia entre el CO₂ y el O₂ por los átomos de H:



En presencia de altas concentraciones de CO₂, el aumento de importancia de la reacción (R.4.1) consume más radicales H. Cuanto más baja sea la disponibilidad de hidrógeno atómico, la formación de radicales a través de la reacción de ramificación de cadena (R.4.2) disminuye, lo que reduce la tasa de combustión de CO. Las reacciones de consumo de CO son:



4.2. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

En este apartado se estudia la influencia de la estequiometría en la concentración de CO. Se analizan las siguientes condiciones: muy reductoras con $\lambda=0,2$, reductoras con $\lambda=0,7$, estequiométricas con $\lambda=1$, oxidantes con $\lambda=2$ y muy oxidantes con $\lambda=10$. Para el análisis, se toman experimentos realizados en dilución de CO_2 , con y sin SO_2 .

En la Figura 4.3 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura, en dilución de CO_2 y en presencia de SO_2 , para las distintas estequiometrías estudiadas. Al inicio de los experimentos, con bajas temperaturas (500-750 °C) y abundancia de O_2 , el CO se oxida y forma CO_2 (R.4.4). Llega un momento (900-1.000 °C) en el que la concentración de CO deja de disminuir y empieza a aumentar, debido a la elevada concentración de CO_2 , que reacciona con el hidrógeno atómico a altas temperaturas conduciendo a la formación de CO (R.4.1). Se puede observar por tanto, que para bajas temperaturas la reacción R.4.4 predomina, pero a mayores temperaturas la reacción R.4.1 comienza a ser más competitiva y está más favorecida.

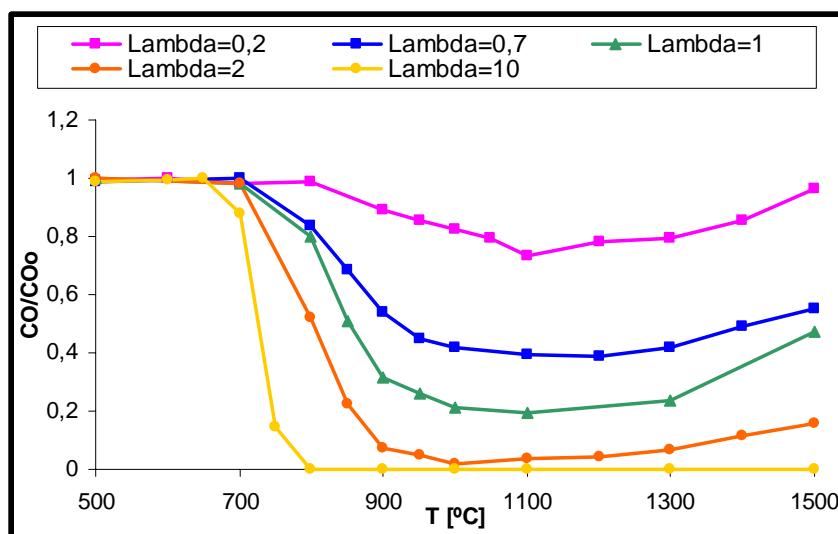
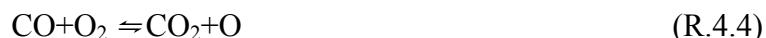


Figura 4.3. Influencia de la estequiometría en la concentración de CO, en CO_2 con SO_2
Experimentos C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5.

Se puede observar que cuanto más oxígeno hay disponible, mayor es la conversión del combustible para una temperatura dada debido a la elevada

concentración de O_2 para oxidarlo, es decir, hay más radicales disponibles para interaccionar con el combustible. Esto indica que el intervalo de temperaturas en el que se produce la conversión del monóxido de carbono se desplaza a mayores temperaturas a medida que disminuye el valor de λ .

Como ya se ha señalado en el apartado de influencia de la temperatura, la forma en que varía la concentración de CO con la temperatura es similar para las distintas condiciones estudiadas. El inicio de la oxidación de CO es dependiente de la estequiométría. Para condiciones muy oxidantes ($\lambda=10$) y oxidantes ($\lambda=2$) la oxidación comienza a menores temperaturas, y conforme la cantidad de oxígeno disponible es menor, el inicio se va desplazando a mayores temperaturas. A medida que disminuye el valor de λ , se observa como el mínimo de CO se da a temperaturas más altas, aunque la concentración correspondiente a este mínimo es mayor cuanto menor es la estequiometría. Se observa que sólo se alcanza la conversión total de CO para lambdas altas. Incluso para el valor estequiométrico no se alcanza la conversión completa.

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura, en dilución de CO_2 y en ausencia de SO_2 , para las distintas estequiométrías estudiadas. Como puede observarse, la tendencia de las curvas es muy similar al caso anterior en el que los experimentos se han realizado en presencia de SO_2 , aunque la concentración de CO deja de disminuir y empieza a aumentar a menores temperaturas.

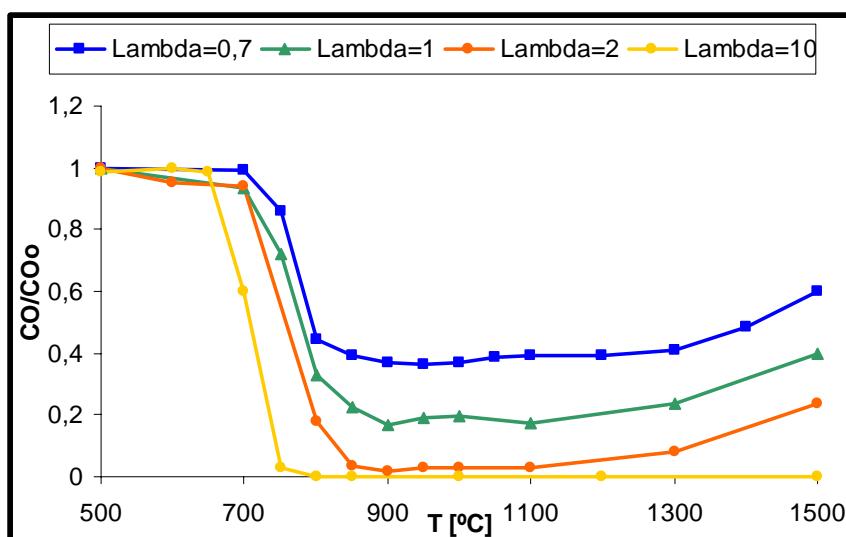


Figura 4.4. Influencia de la estequiometría en la concentración de CO, en CO_2 sin SO_2
Experimentos D-1, D-2, D-3 y D-4.

4.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CO₂

En este apartado se estudia la influencia que tiene la concentración de CO₂ (que varía entre 0 y 75%) en presencia y ausencia de SO₂, analizándola en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$). En el Capítulo 3, en la Tabla 3.2.A y 3.2.B, aparecen detallados los experimentos llevados a cabo para poder realizar este estudio (A-1, B-1, E-1, E-2, E-3, E-4, C-2 y D-1).

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura, en presencia y ausencia de SO₂ respectivamente, para las distintas concentraciones de CO₂ estudiadas y en condiciones reductoras.

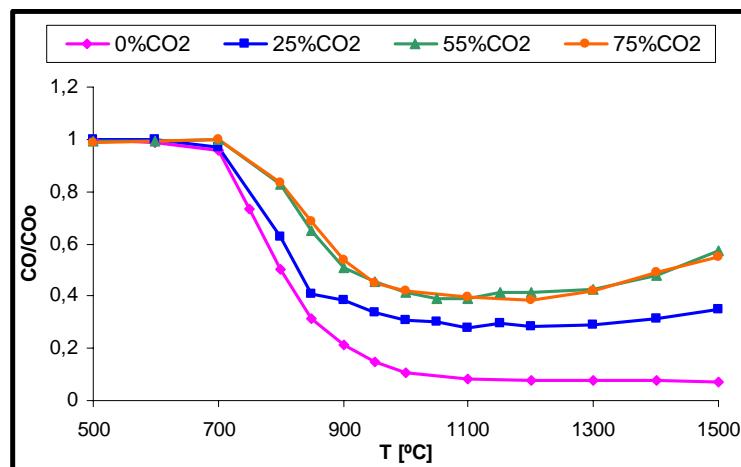


Figura 4.5. Influencia de la concentración de CO₂ en la concentración de CO, en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y en presencia de SO₂. Experimentos A-1, E-1, E-2 y C-2.

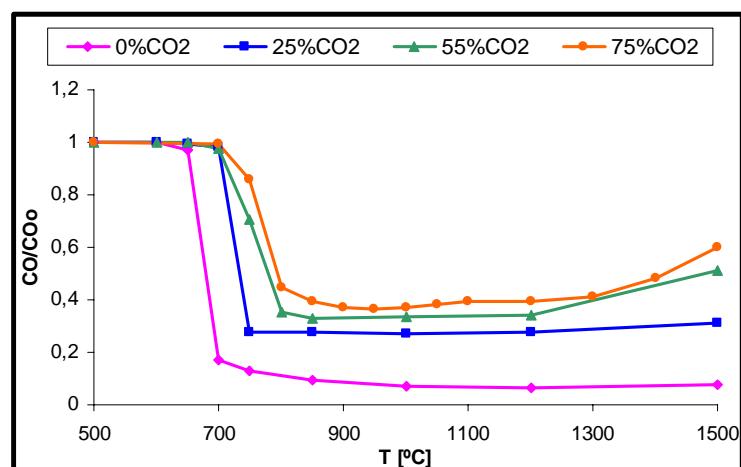


Figura 4.6. Influencia de la concentración de CO₂ en la concentración de CO, en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y sin SO₂. Experimentos B-1, E-3, E-4 y D-1.

Como se ha comentado en apartados anteriores, el CO₂ tiene un efecto inhibidor en la oxidación de CO. Se observa que cuando se introduce un 25% de CO₂ la reacción de oxidación de CO está más inhibida que cuando se trabaja con un 0%. Cuando se aumenta el CO₂ hasta el 55 o el 75% la reacción está aún más inhibida, aunque se puede apreciar que prácticamente no existe diferencia entre ambas o, si existe, es pequeña. Por ello se puede afirmar que a partir del 55% de CO₂, con y sin SO₂, un aumento de su concentración no genera un efecto notable en la oxidación de CO.

Además se ha comprobado que en condiciones oxidantes ($\lambda=2$) la tendencia es similar, aunque se observa una influencia mucho menor de la concentración de CO₂ en el efecto inhibidor del SO₂.

4.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE SO₂

En este apartado se estudia la influencia de la concentración de SO₂ en la concentración de CO. Se analiza la influencia, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), de las siguientes concentraciones: 0, 500, 1.000, 1.500 2.500, 5.000 y 10.000 ppm. En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura para las distintas concentraciones de SO₂ estudiadas en condiciones estequiométricas.

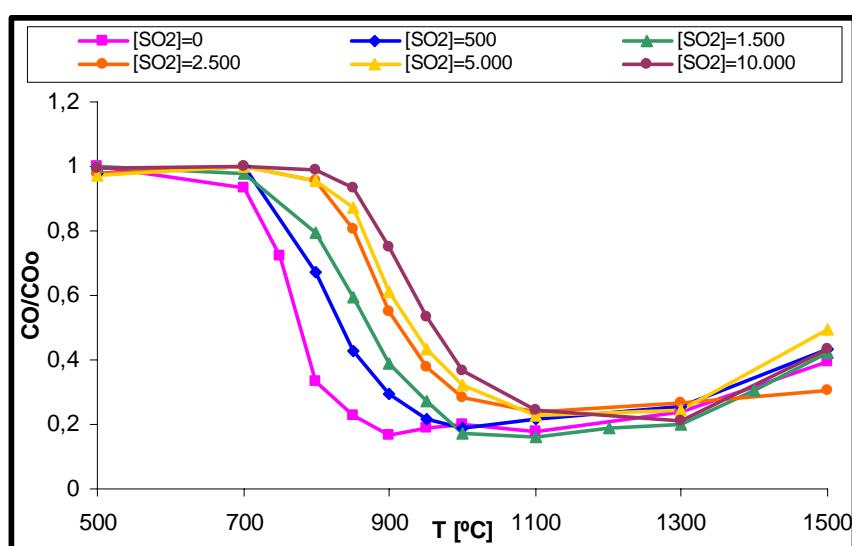


Figura 4.7. Influencia de la concentración de SO₂ en la concentración de CO, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$). Experimentos D-2, H-1, C-3, H-2, H-3, H-4 y H-5.

La presencia de SO_2 en el medio de combustión, incluso en pequeñas cantidades, produce una inhibición de la oxidación de CO, que es mayor a medida que aumenta la concentración de SO_2 , debido a que la mayor disponibilidad de SO_2 facilita el desarrollo de mecanismos de recombinación del SO_2 con otros radicales disponibles. Sin embargo, el aumento del efecto inhibidor con la concentración de SO_2 es mucho menos pronunciado para los niveles más altos de concentración de SO_2 . Los mecanismos de recombinación de radicales que provocan esta inhibición se explican detalladamente en el capítulo siguiente.

4.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CO

En este apartado se estudia la influencia de la cantidad de combustible en la oxidación y la evolución de su concentración. Se analiza la influencia, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO_2 , de las siguientes concentraciones: 500, 1.000, 2.000 y 4.000 ppm.

En la Figuras 4.8 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura para las distintas concentraciones de combustible introducido, en condiciones estequiométricas y en presencia de SO_2 . Puede apreciarse la tendencia de la oxidación del CO en dilución de CO_2 comentada anteriormente en otros apartados.

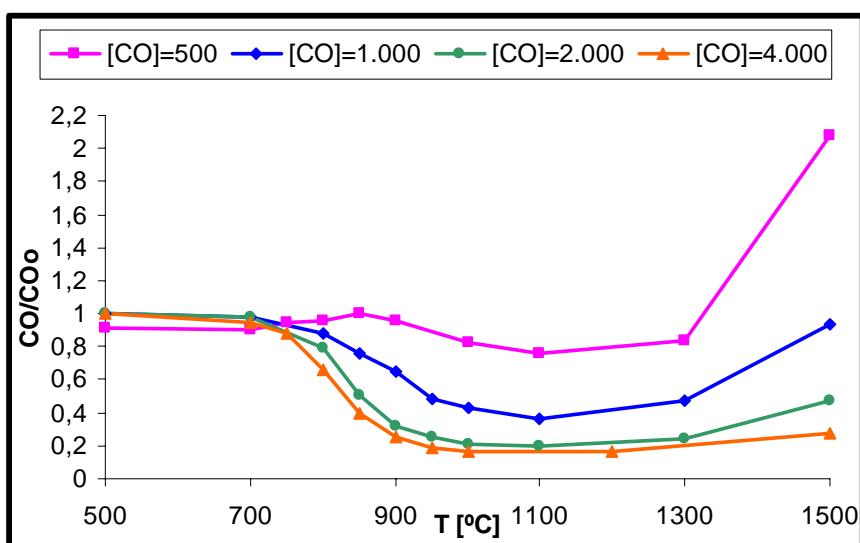


Figura 4.8. Influencia de la concentración de CO, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO_2 . Experimentos I-1, I-2, C-3 e I-3.

Cuanto mayor es la concentración del combustible (CO), mayor es el porcentaje de conversión del mismo para una temperatura dada. No obstante, este efecto se hace más pequeño cuanto mayor es la concentración de CO inicial. Como se ha comprobado, los experimentos realizados en ausencia de SO₂ siguen la misma tendencia y no existen grandes diferencias entre ellos.

4.6. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NO

Hasta este momento se ha estudiado la influencia de los principales parámetros que afectan a la reacción de combustión de CO. Puesto que el NO es uno de los contaminantes que se forma mayoritariamente, junto con el SO₂, resulta interesante estudiar el efecto de la presencia de NO en la oxidación de CO.

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de NO en la evolución de la concentración de CO durante su oxidación, en presencia/ausencia de SO₂ y en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y oxidantes ($\lambda=1$). Además se analiza la influencia de la concentración de SO₂ en presencia de NO, en condiciones estequiométricas.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura para las distintas concentraciones de NO estudiadas, en condiciones estequiométricas, en presencia y ausencia de SO₂ respectivamente.

En la Figura 4.9 se observa que los resultados de la reacción que ocurre en ausencia de NO dividen en dos la representación gráfica. Por debajo de ella se encuentran los resultados de los experimentos realizados con una concentración de NO menor o igual a 1.000 ppm mientras que por encima se encuentran los resultados de los experimentos realizados con concentraciones de NO mayores de 1.000 ppm. De esto puede deducirse que en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO₂, el NO en concentraciones bajas (relación SO₂/NO>1) favorece la reacción de oxidación de CO mientras que la inhibe con mayores concentraciones.

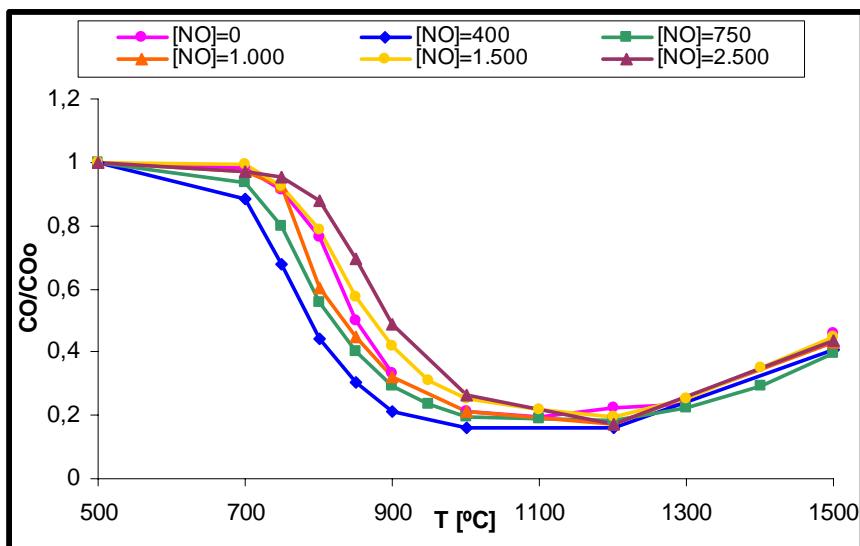


Figura 4.9. Influencia de la concentración de NO en la concentración de CO, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO_2 . Experimentos C-3, F-1, F-2, F-3, F-4 y F-5.

Cuando la reacción de oxidación sucede en las mismas condiciones pero en ausencia de SO_2 , Figura 4.10, se observa como la presencia de NO en cualquier concentración inhibe la reacción aunque cuanto mayor es esta concentración mayor es el efecto inhibidor.

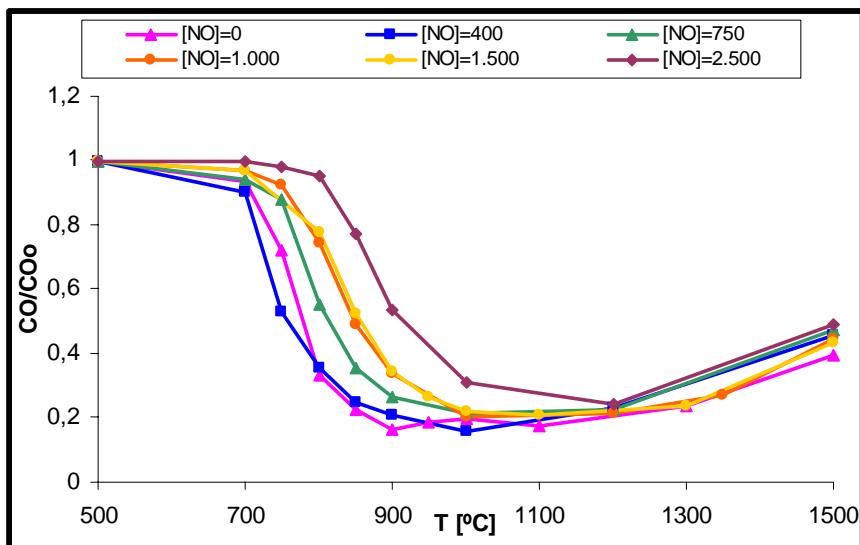


Figura 4.10. Influencia de la concentración de NO en la concentración de CO, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y sin SO_2 . Experimentos D-2, G-1, G-2, G-3, G-4 y G-5.

A continuación se analiza este mismo caso pero en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), por lo que la Figura 4.11 muestra los perfiles de concentración de CO para las distintas concentraciones de NO en estas condiciones y en presencia de SO_2 . La

tendencia es similar a la observada en condiciones estequiométricas aunque las diferencias son menores ya que la cantidad de oxígeno y por tanto de radicales disponibles es menor. Se suman el efecto de la menor disponibilidad de oxígeno y el de la presencia de NO.

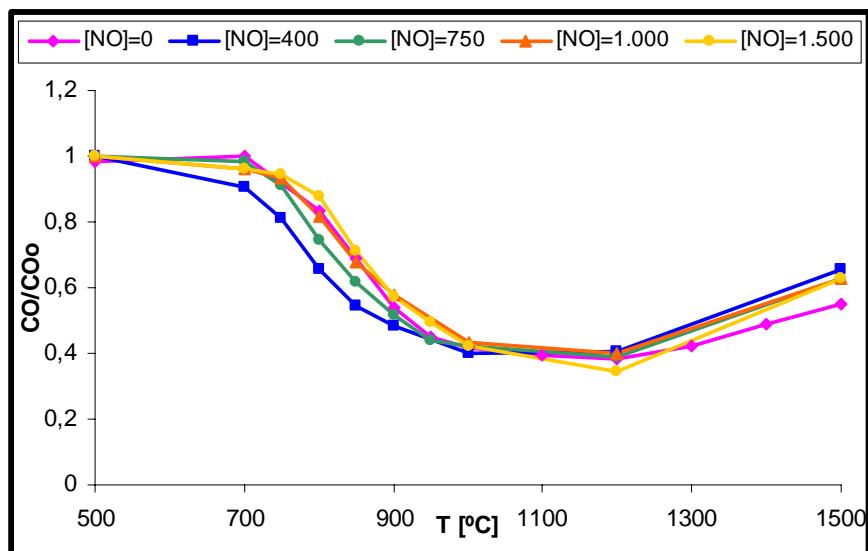


Figura 4.11. Influencia de la concentración de NO en la concentración de CO, en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y en presencia de SO_2 . Experimentos C-2, K-1, K-2, K-3 y K-4.

En la Figura 4.12 se muestran los perfiles de concentración de CO respecto de la temperatura para distintas concentraciones de SO_2 , en condiciones estequiométricas y en presencia de NO.

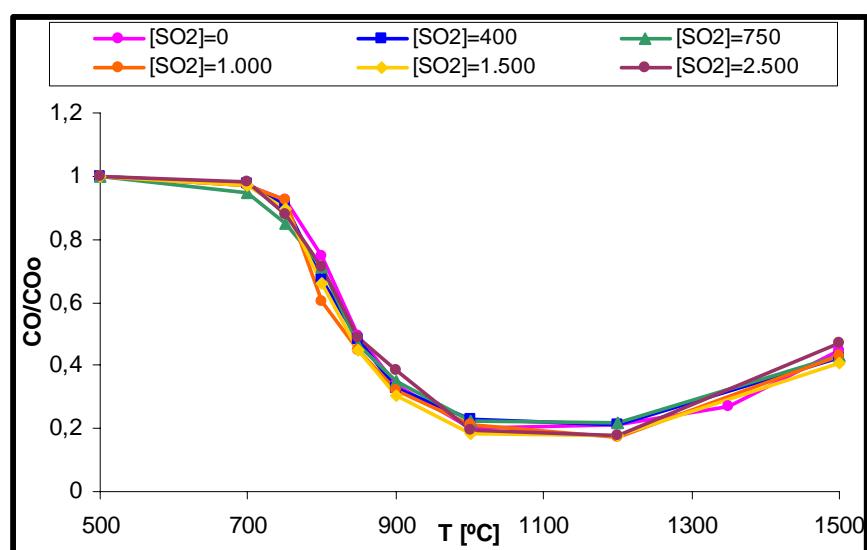


Figura 4.12. Influencia de la concentración de SO_2 en la concentración de CO, en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de NO. Experimentos F-3, L-1, L-2, L-3 y L-4.

Parece claro que existen interacciones SO₂-NO, aunque existe mucha incertidumbre al respecto [Glarborg y cols., 2007]. En presencia de NO el efecto inhibidor del SO₂ queda anulado puesto que la reacción de oxidación de CO ocurre prácticamente igual con una concentración de SO₂ variable en el intervalo analizado (0 a 2.500 ppm).

4.7. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA/AUSENCIA DE SO₂

En este apartado se estudia la influencia de la presencia/ausencia de SO₂ en la evolución de la concentración de CO durante su oxidación. Se analiza esta influencia para distintas estequiométrías y concentraciones de CO₂, CO y NO.

En la Figura 4.13 se muestran los perfiles de concentración de CO en presencia/ausencia de SO₂, para distintas condiciones estequiométricas (lambda 0,7 a 10) y en atmósfera de CO₂ [a la izquierda] y en atmósfera de N₂ [a la derecha].

Se observa que la presencia del SO₂ inhibe la oxidación de CO para ambas atmósferas y para todas las estequiométrías, a pesar de que la conversión de CO a altas temperaturas es casi independiente de la existencia de SO₂.

Aunque esta inhibición está detectada para todas las estequiométrías, se observa que el efecto inhibidor es insignificante en las condiciones más oxidantes llevadas a cabo ($\lambda=10$). Se puede esperar entonces que en las instalaciones de oxi-combustión la presencia de SO₂ tenga un leve efecto en la oxidación del combustible ya que normalmente estos procesos se realizan con un gran exceso de oxígeno, aunque puede haber determinadas zonas de la caldera de combustión en las que se encuentren condiciones más reductoras.

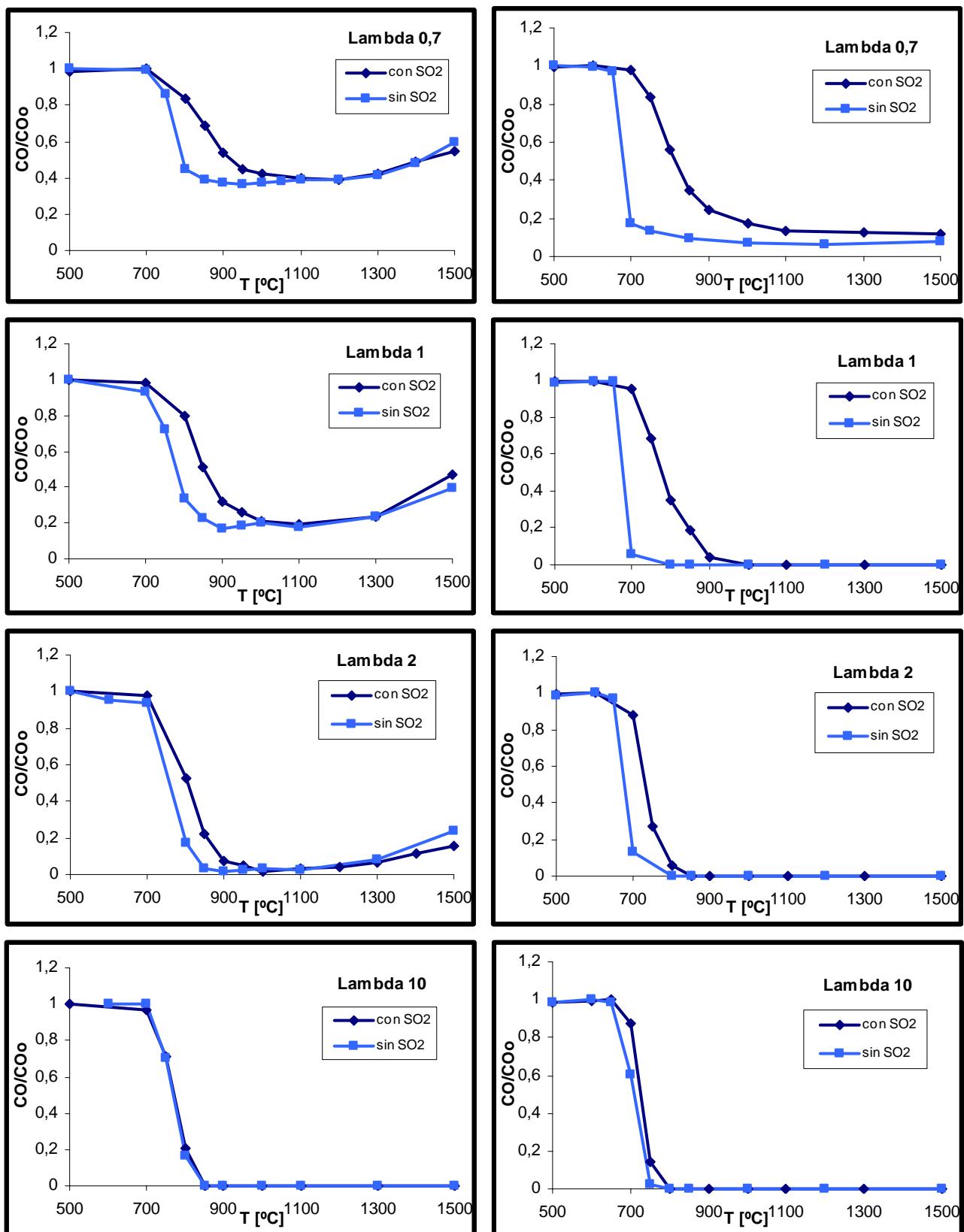


Figura 4.13. Influencia de la presencia/ausencia de SO_2 para distintas condiciones estequiométricas ($\lambda=0,7$ a $\lambda=10$) en dilución de CO_2 y en dilución de N_2 . Experimentos (CO_2): A-1, B-1, A-2, B-2, A-3, B-3, A-4 y B-4. Experimentos (N_2): C-2, D-1, C-3, D-2, C-4, D-3, A-4 y B-4.

Comparando ambas atmósferas de combustión, el efecto inhibidor de la presencia de SO_2 es más pronunciado en N_2 que en CO_2 . Para aclarar esta tendencia, se representa en la Figura 4.14 la influencia de la presencia de SO_2 en la oxidación de CO como una función de la concentración de CO_2 (0-75%) para condiciones reductoras ($\lambda=0.7$).

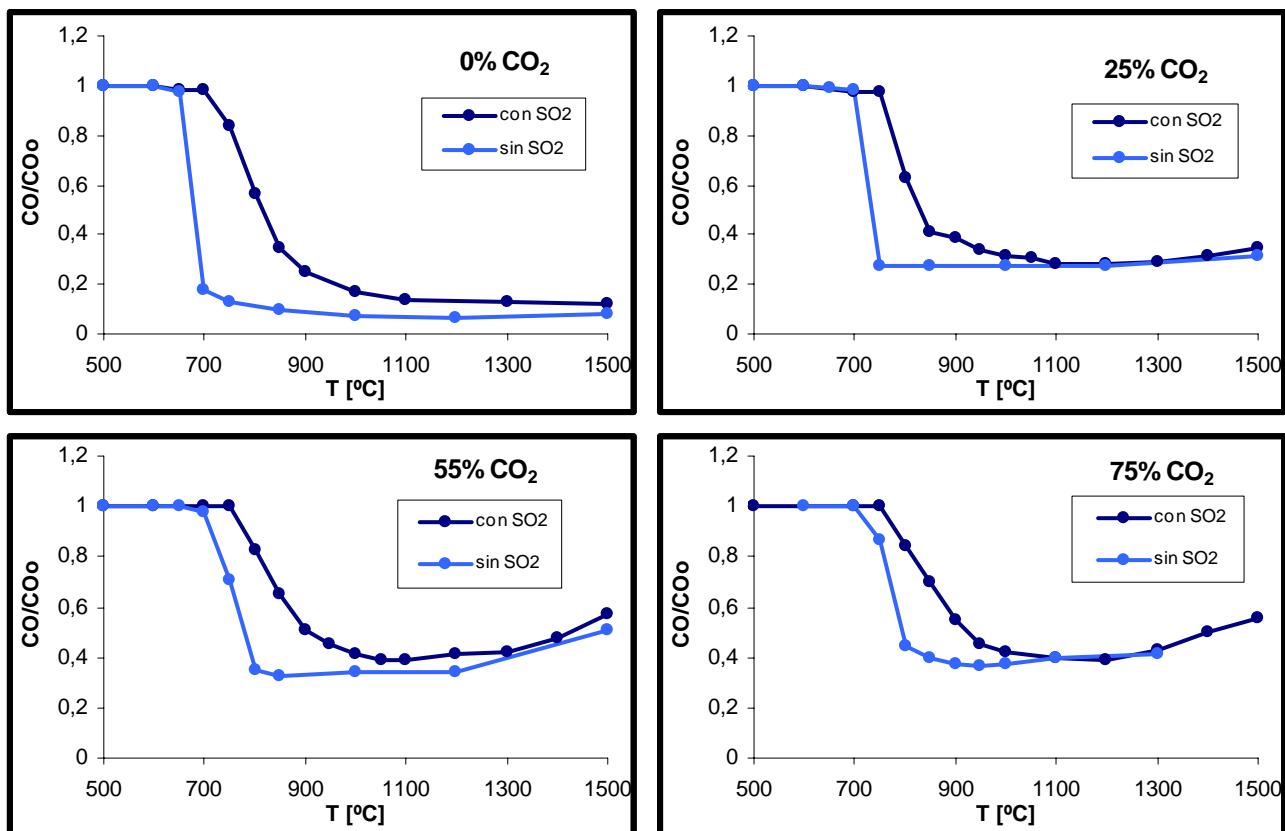


Figura 4.14. Influencia de la presencia/ausencia de SO_2 para distintas concentraciones de CO_2 (0 a 75%) en condiciones oxidantes ($\lambda=0,7$). Experimentos A-1, B-1, E-1, E-3, E-2, E-4, C-2 y D-1.

Puede apreciarse como el aumento de la concentración de CO_2 del 0 al 75%, manteniendo igual el resto de condiciones, produce una apreciable disminución del efecto inhibidor del SO_2 . Se observa que las diferencias entre la ausencia y la presencia de SO_2 en la oxidación de CO en estas condiciones son más pronunciadas para bajos valores de concentración de CO_2 .

Para completar este estudio se han realizado los mismos experimentos pero en condiciones oxidantes con $\lambda=2$ (exp. A-3, B-3, E-5, E-7, E-6, E-8, C-4 y D-4) y se ha comprobado que el incremento en la concentración de CO_2 produce una disminución del

efecto inhibidor del SO_2 , pero muy leve, pudiéndose considerar que este efecto en estas condiciones es prácticamente independiente de la concentración de CO_2 .

En la Figura 4.15 se representa la influencia del SO_2 en la oxidación de CO como una función de la concentración de CO (entre 500 y 4.000 ppm), en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$). Se observa que el aumento de dicha concentración produce un incremento en el efecto inhibidor del SO_2 .

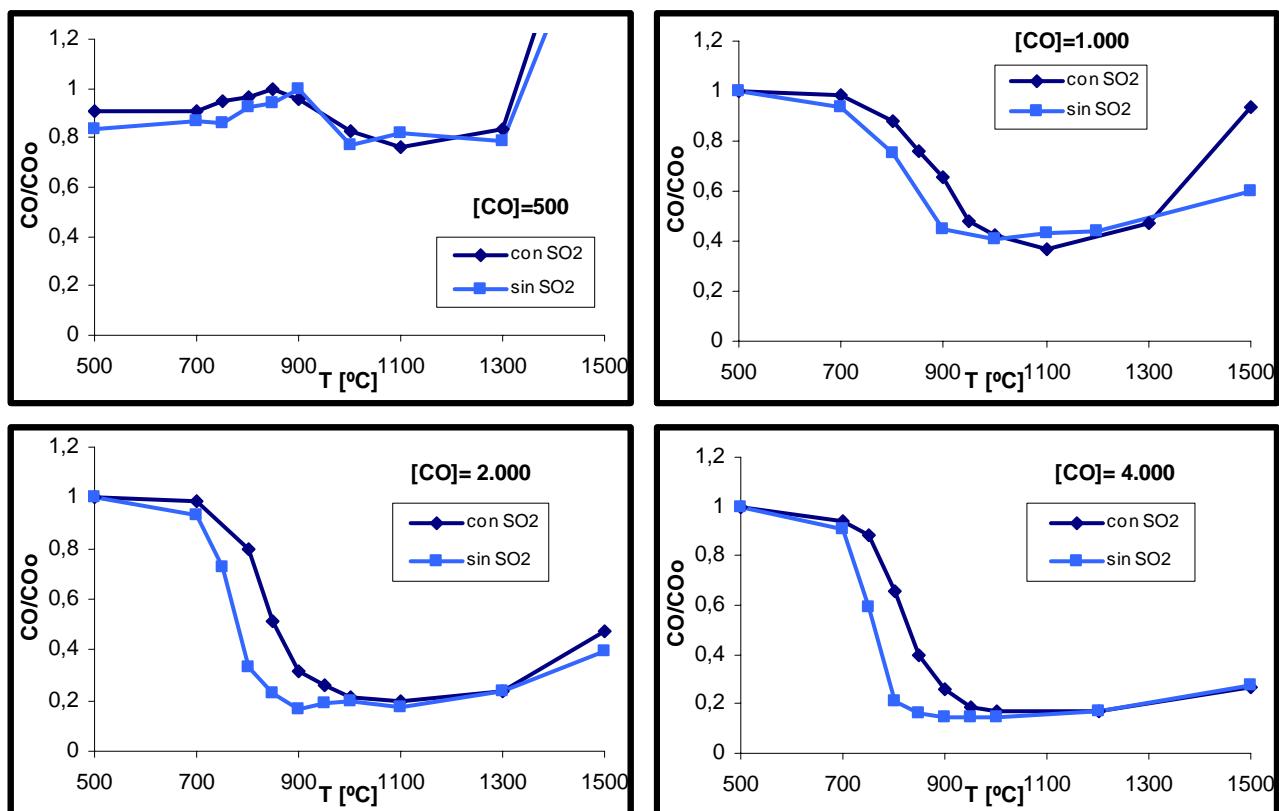


Figura 4.15. Influencia de la presencia/ausencia de SO_2 para distintas concentraciones de CO (500 a 4.000 ppm) en condiciones estequiométricas. Experimentos I-1, J-1, I-2, J-2, C-3, D-2, I-3 y J-3.

Para la concentración más baja de CO prácticamente no hay diferencia entre los resultados del experimento realizado en presencia de SO_2 y el realizado sin él. A medida que aumenta la concentración de combustible, el efecto inhibidor aumenta hasta llegar a 2.000 ppm de CO . Entre esa concentración y 4.000 ppm no hay diferencia en la inhibición. Por ello puede afirmarse que a elevadas concentraciones de CO , el efecto inhibidor del SO_2 prácticamente no depende de la concentración de combustible.

En la Figura 4.16 se muestran los perfiles de concentración de CO en presencia/ausencia de SO₂, para distintas concentraciones de NO (entre 0 y 2.500 ppm) y en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$). Sólo se observa claramente el efecto inhibidor del SO₂ cuando la concentración del NO es 0 ppm, es decir, en ausencia de NO. Tanto a bajas como a altas concentraciones de NO el efecto inhibidor del SO₂ es prácticamente nulo. Esto se debe a las interacciones SO₂-NO existentes. Puede apreciarse también que cuanto mayor es la concentración de NO, se llega incluso a favorecer la conversión de CO en presencia de SO₂, aunque las diferencias son muy pequeñas y entrarían dentro el error experimental.

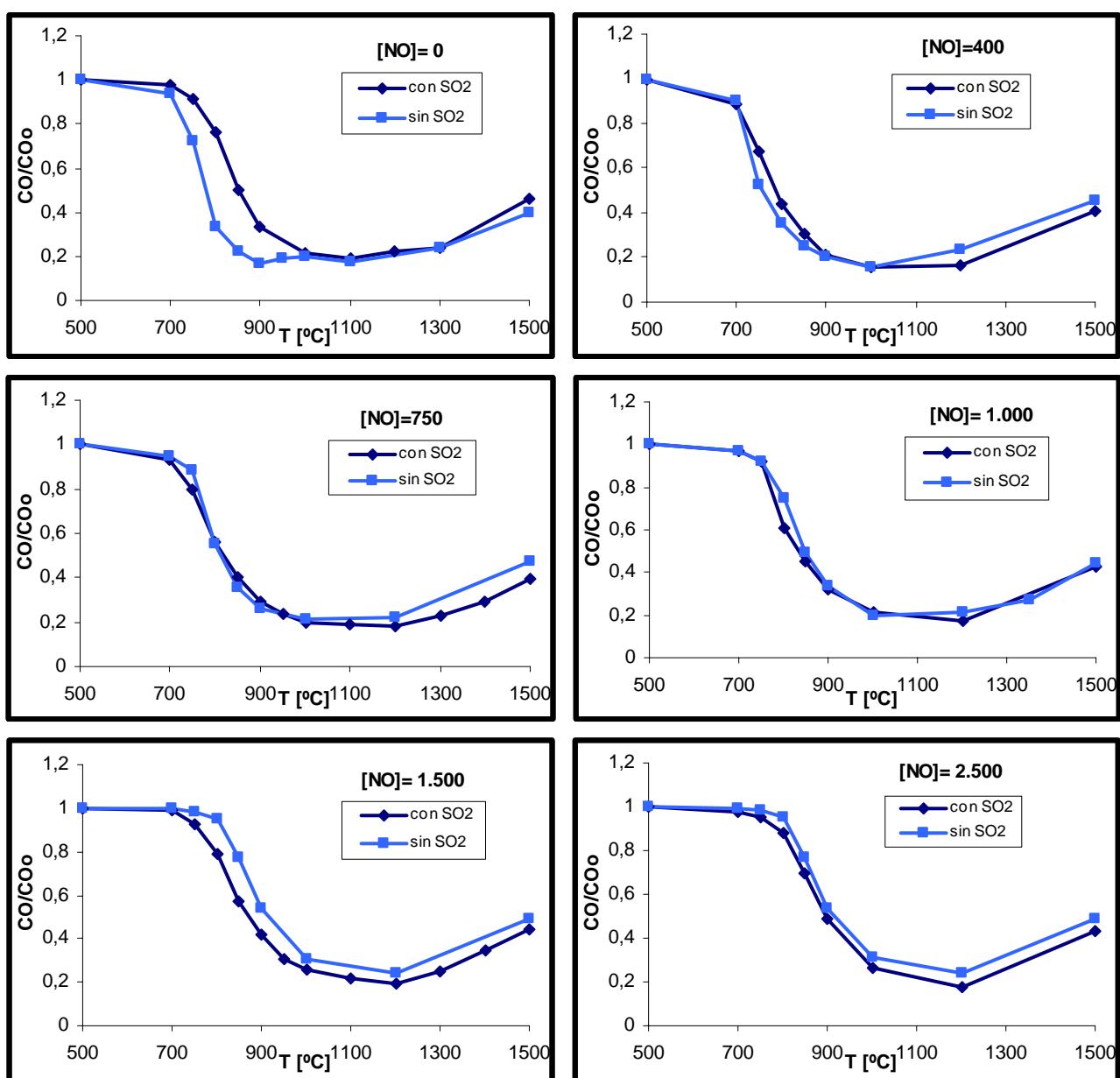


Figura 4.16. Influencia de la presencia/ausencia de SO₂ para distintas conc. de NO (0 a 2.500 ppm) en condiciones estequiométricas. Exp. C-3, D-2, F-1, G-1, F-2, G-2, F-3, G-3, F-4, G-4, F-5, G-5.

CAPÍTULO 5

MODELADO CINÉTICO

5. MODELADO CINÉTICO

En esta sección se muestran algunos de los resultados de simulación del mecanismo cinético-químico utilizado para modelar la oxidación de monóxido de carbono en condiciones de oxi-combustión. Los datos obtenidos en la simulación se comparan con los resultados experimentales, y se muestran los principales caminos de reacción para la oxidación.

5.1. SOFTWARE Y MODELOS UTILIZADOS

El software utilizado para realizar las simulaciones es el modelo de Reactor de Flujo Pistón perteneciente al programa de cinética química CHEMKIN-PRO. Este software permite calcular la evolución en el tiempo de una mezcla homogénea de gases reactantes en un sistema cerrado. Además, ofrece la posibilidad de realizar análisis de velocidad de reacción, mediante la herramienta *Reaction Path Analyzer Tool*. Una información más detallada sobre este software se encuentra en el Anexo F [Chemkin-pro, 2009].

El modelo cinético utilizado en este estudio fue desarrollado por Alzueta y cols. (2001) para representar la oxidación de CO con aire en presencia de SO₂. Sin embargo, las constantes de velocidad de reacción del subconjunto del azufre han sido actualizadas por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), de acuerdo con los últimos estudios publicados. Las constantes inversas se obtuvieron de las constantes directas y los datos termodinámicos se tomaron de la misma fuente que el mecanismo. El mecanismo completo actualizado aparece en el Anexo G.

5.2. COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS

La simulación se realiza en las condiciones reales a las que tienen lugar los experimentos (temperatura, presión, flujo total, concentración de reactantes y tiempo de residencia). La simulación en CHEMKIN-PRO permite un análisis según dos modelos:

- **Con perfiles de temperatura:** se introduce el perfil de temperaturas completo a lo largo de todo el reactor (calculado en el Anexo C) para cada temperatura a la que se realiza la simulación.
- **A temperatura constante:** se supone una temperatura constante en la zona de reacción (zona isoterma), que se ha considerado de una longitud de 15 cm. Con ello, se supone que las zonas anterior y posterior están a muy baja temperatura y por tanto se considera que no hay reacción. Este modelo es menos preciso pero agiliza la resolución computacional.

En la Figura 5.1 se muestran los datos obtenidos para dos experimentos, realizados en las mismas condiciones pero el primero en presencia y el segundo en ausencia de SO_2 , simulados con ambos modelos.

Se observa que los resultados que más se ajustan a los experimentales son los que proporciona la simulación con perfiles.

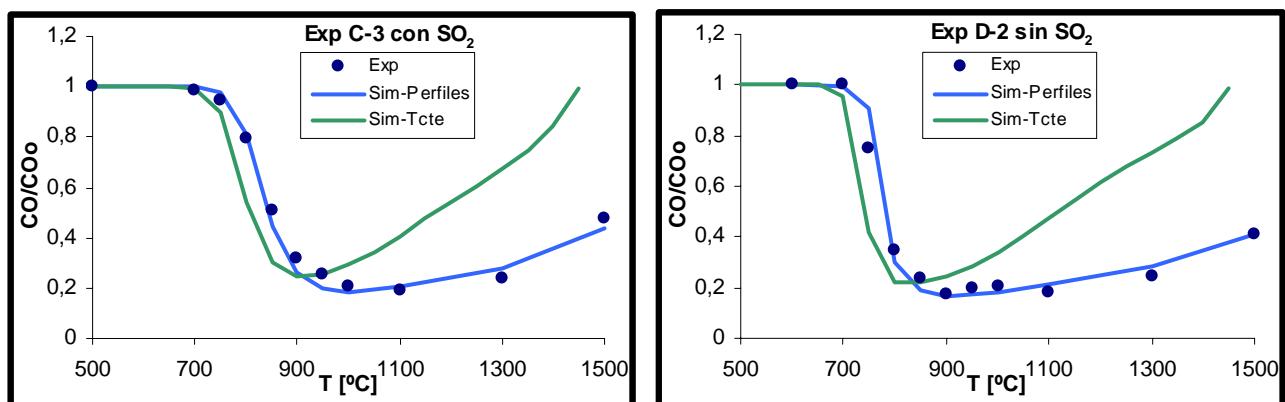


Figura 5.1. Resultados experimentales y de simulación con los modelos de perfiles y de temperatura constante, de los experimentos C-3 y D-2. ($\lambda=1$, 75% de CO_2 y en presencia/ausencia de SO_2)

Se verifica que en la mayoría de los casos introduciendo los perfiles de temperatura se obtienen mejores resultados que considerando una zona isoterma, por ello, la simulación del resto de experimentos se lleva a cabo mediante el modelo con perfiles. A continuación, se muestran sólo algunos ejemplos de la comparación entre los datos simulados con el modelo elegido y los obtenidos experimentalmente. Los demás aparecen en el Anexo H.

Las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 muestran la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura. En todas ellas se observa que el modelo se ajusta de manera bastante precisa a los datos experimentales registrados, por lo que se confirma la tendencia.

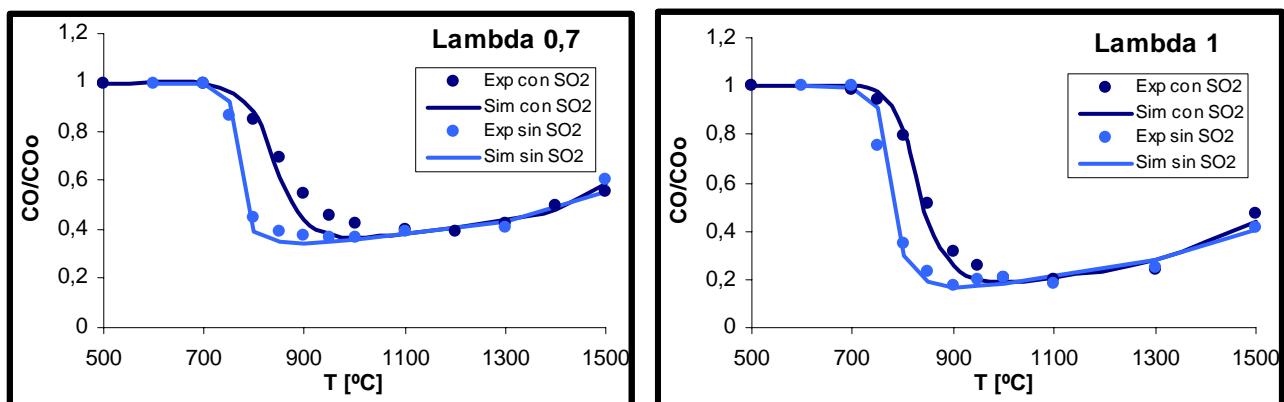


Figura 5.2. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en atmósfera de CO_2 , con distintas estequiométrias. Experimentos C-2, D-1, C-3 y D-2.

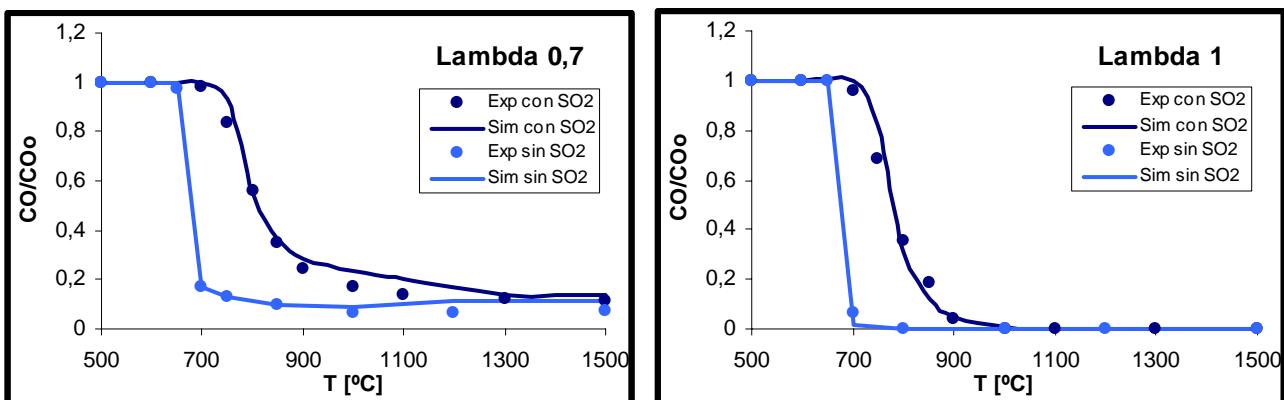


Figura 5.3. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en atmósfera de N_2 , con distintas estequiométrias. Experimentos A-1, B-1, A-2 y B-2.

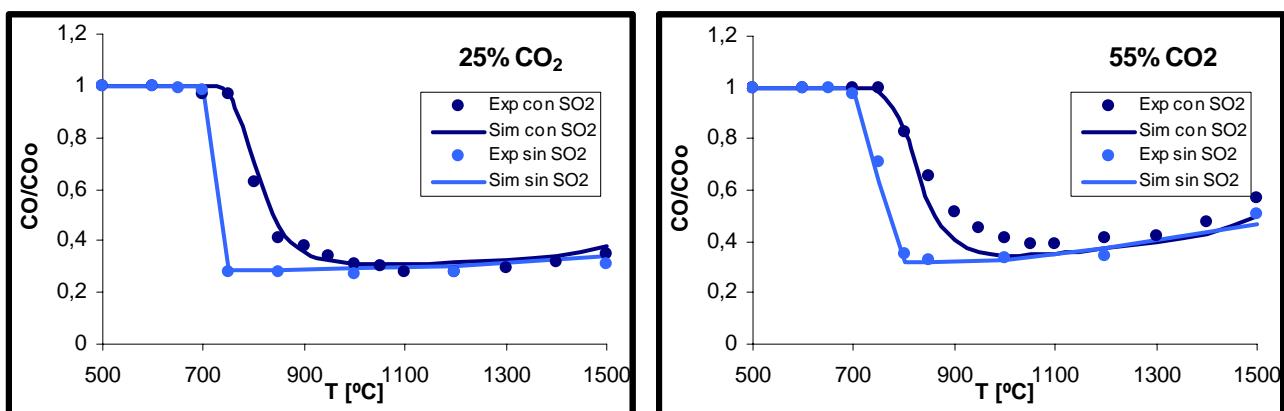


Figura 5.4. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), con distintas concentraciones de CO_2 . Experimentos E-1, E-2, E-3 y E-4.

5.3. PRINCIPALES CAMINOS DE REACCIÓN

Los principales caminos de reacción del SO_2 que involucra la recombinación de radicales han sido determinados a través del análisis de velocidad de reacción y se resumen en la Figura 5.7 en función de la estequiometría. Las líneas continuas indican los caminos importantes en la gama de estequiometrías investigadas, mientras que las líneas discontinuas indican los caminos importantes sólo en condiciones reductoras. Las líneas continuas en negrita representan los caminos de reacción más importantes.

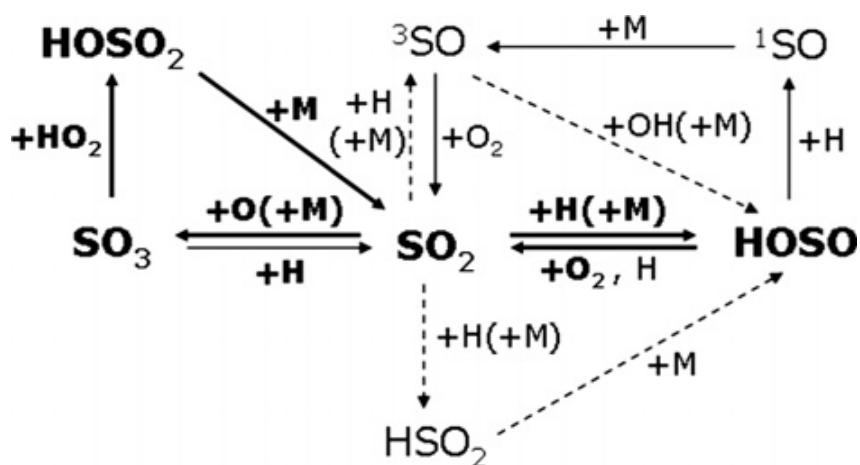


Figura 5.7. Principales caminos de reacción del mecanismo de recombinación de radicales catalizado por el SO_2

En condiciones pobres en combustible, el efecto inhibidor del SO_2 en la oxidación de CO se atribuye principalmente a la recombinación de los átomos de

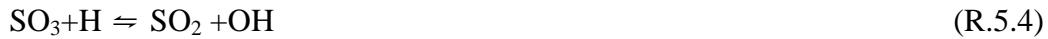
oxígeno con el SO_2 , debido a que los radicales O son los radicales predominantes en presencia de altas cantidades de O_2 :



El SO_3 reacciona principalmente con HO_2 que conduce a HOSO_2 , el cual se descompone de nuevo a SO_2 :



Pequeñas cantidades de SO_3 también son capaces de reaccionar con los átomos de H:



El resultado de las reacciones (R.5.1) y (R.5.3) es $\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$, y de las reacciones (R.5.1) y (R.5.4) es $\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH}$, que corresponde a una reducción neta del grupo de radicales. Sin embargo, no es una fuerte inhibición, ya que los radicales OH formados en ambas reacciones globales puede reaccionar fácilmente con el CO a través de la reacción $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$, contribuyendo al proceso de oxidación y por lo tanto reduciendo el efecto inhibidor.

A medida que disminuye la concentración de oxígeno y que las condiciones se hacen más reductoras, la recombinación del SO_2 con H se hace más importante debido a la importancia cada vez mayor de átomos de hidrógeno como portadores de la cadena:



El consumo principal de HOSO tiene lugar por la reacción con el O_2 :



La secuencia de la reacción (R.5.5) y (R.5.6) es equivalente a $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, lo que implica una inhibición significativa en el proceso de oxidación, debido al consumo de oxígeno molecular porque el HO_2 es un radical mucho menos reactivo comparado

con otros radicales. Por lo tanto, la inhibición en condiciones ricas en combustible es mayor que el efecto inhibidor en condiciones pobres en combustible, como se ha observado experimentalmente. En menor medida, la especie HOSO es capaz de reaccionar con los radicales H mediante dos reacciones diferentes:



La formación de ${}^1\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$ es la formación principal de producto, y el SO primario se convierte completamente al estado terciario (${}^3\text{SO}$):



El ${}^3\text{SO}$ reacciona rápidamente con O_2 :



La secuencia (R.5.5)+(R.5.7)+(R.5.9)+(R.5.10) se convierte en la cadena de propagación, $\text{H} + \text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}$, disminuyendo la eficiencia del ciclo de eliminación de radicales.

La secuencia a través del canal de productos $\text{SO}_2 + \text{H}_2$ (R.5.5) y (R.5.8) resulta en la cadena de terminación $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ y contribuye por lo tanto a la reducción de radicales disponibles, pero este canal de productos tiene poca importancia en las condiciones estudiadas.

A pesar de que el mecanismo de recombinación de SO_2 se rige por la formación de HOSO en condiciones ricas en combustible, el impacto del SO_2 en el grupo de radicales disponibles es más complejo en estas condiciones. Menores cantidades de la reacción de $\text{SO}_2 + \text{H}$ pueden llevar también a otros productos:



El aducto HSO_2 es muy inestable y se convierte rápidamente en el isómero HOSO:



Además de su reacción con el O_2 , el ${}^3\text{SO}$ formado también es capaz de reaccionar con el OH produciendo el aducto HOSO en condiciones reductoras, que se convertiría nuevamente a SO_2 , como se ha visto anteriormente:



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio experimental y de modelado cinético de la influencia de la presencia de SO₂ en la oxidación de CO en atmósfera de CO₂, en un reactor de flujo, en un intervalo de temperaturas de 500-1.500 °C y para diferentes estequiométrías. Se ha realizado la comparación de esos datos con los resultados de combustión tradicional en una atmósfera de N₂ y en condiciones similares. Además se ha analizado la influencia de la concentración de CO₂, CO, SO₂ y NO, y se han identificado los principales caminos de reacción de los mecanismos de recombinación de radicales catalizados por el SO₂.

En las simulaciones se utiliza un mecanismo cinético detallado desarrollado por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales para todas las condiciones de operación estudiadas.

Se detecta una importante inhibición de la oxidación de CO en atmósfera de CO₂ en comparación con el caso de N₂, porque la competencia entre el CO₂ y O₂ por los radicales H reduce la formación de precursores de cadena mediante la reacción O₂+H=O+OH. Por lo tanto, para los distintos valores de estequiometría y temperatura estudiados, la conversión de CO siempre es mayor en atmósfera de N₂.

El efecto inhibidor del CO₂ es mayor cuanto mayor es su concentración, aunque puede observarse que a partir de un 55% de CO₂, no se aprecia el efecto de un aumento de la concentración de CO₂ en la oxidación de CO. Esto sucede tanto en presencia y en ausencia de SO₂, y en condiciones reductoras. En condiciones oxidantes la tendencia es similar pero se observa una influencia mucho menor de la concentración de CO₂ en el efecto inhibidor del SO₂.

Se ha observado que la presencia de SO₂ inhibe la oxidación de CO, tanto en atmósfera de CO₂ como en N₂ y para todas las estequiométrías del intervalo analizado, a pesar de que la inhibición es menor cuanto más oxidantes son las condiciones. El efecto inhibidor del SO₂ en la oxidación de CO en atmósfera de CO₂ se debe a mecanismos de

recombinación de radicales. En condiciones reductoras, la eliminación de radicales se rige por la interconversión: $\text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO} \rightarrow \text{SO}_2$. El efecto inhibidor del SO_2 es menor en atmósfera de CO_2 que en N_2 a estas estequiométrías. Sin embargo cuando se dan condiciones pobres en combustible, el efecto inhibidor del SO_2 parece ser similar en ambas atmósferas, con independencia de la concentración de CO_2 , debido a la importancia cada vez mayor de la reacción de recombinación SO_2+O para dar SO_3 .

Se produce una mayor inhibición de la oxidación de CO con un aumento en la concentración de SO_2 , aunque las diferencias disminuyen a medida que los niveles de concentración de SO_2 aumentan.

Cuanto mayor es la concentración del combustible CO, mayor es el porcentaje de conversión del mismo para una temperatura dada. No obstante, este efecto se hace más pequeño cuanto mayor es la concentración de CO inicial. Puede observarse la misma tendencia en el proceso con y sin SO_2 .

Por último, se ha observado que la presencia de NO afecta de manera diferente en presencia y en ausencia de SO_2 . El NO en cualquier concentración inhibe la reacción de oxidación de CO cuando en el medio de combustión no hay SO_2 , y su efecto inhibidor es mayor cuanto mayor es su concentración. En presencia de SO_2 , el NO en concentraciones comparativamente bajas favorece la reacción de oxidación de CO, mientras que la inhibe con mayores concentraciones. En presencia de NO el efecto inhibidor del SO_2 queda anulado.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

Abanades, J.C. *Tecnologías de Captura de CO₂*. XII Congreso Internacional de Energía y Recursos, Oviedo, 2007.

Alzueta, M.U., Bilbao, R., Glarborg, P. *Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂*. Combustion and Flame, Volumen 127, 2001, Páginas 2.234-2.251.

Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P., Wall, T.F. *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*. Progress in Energy and Combustion Science, Volumen 31, 2005, Páginas 283–307.

Châtel-Pélage, F., Marin, O., Perrin, N., Carty, R., Philo, G.R., Farzan, H. y cols. *A pilot-scale demonstration of oxy-combustion with flue gas recirculation in a pulverized coal-fired boiler*. 28th international conference on coal utilization & fuel systems, Clearwater, Florida, 2003.

Chemkin-Pro. Release 15082. Reaction Design: San Diego, 2009.

Chui, E.H., Douglas, M.A., Tan, Y. *Modeling of oxy-combustion for a western Canadian sub-bituminous coal*. Fuel, Volumen 82, 2003, Páginas 1.201-1.210.

Croiset, E., Thambimuthu, K.V., Palmer, A. *Coal combustion in O₂/CO₂ mixtures compared with air*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Volumen 78. 2000. Páginas 402-407.

Croiset, E., Thambimuthu, K.V. *NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion*. Fuel, Volumen 80, 2001, Páginas 2.117-2.121.

Dagaut, P., Lecomte, F., Mieritz, J., Glarborg, P.. *Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO-H₂ mixtures*. International Journal of Chemical Kinetics, Volumen 35, 2003, Páginas 564-575.

Davison, J. *Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂*. Energy, Volumen 32, 2006, Páginas 1.163-1.176.

Durie, R.A. Johnson, G.M. Smith, M.Y. *The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames.* Combustion and Flame, Volumen 17, 1971, Páginas 197-203.

Fleig, D., Norman, F., Andersson, K., Johnsson, F., Leckner, B. *The fate of sulphur during oxy-fuel combustion of lignite.* Energy Procedia, Volumen 1, 2009, Páginas 383-390.

Giménez-López, J., Millera, A., Bilbao, R., Alzueta, M.U. *HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study.* Combustion and Flame, Volumen 157, Issue 2, 2010, Páginas 267-276.

Glarborg, P., Kubel, D., Dam-Johansen, K. *Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions.* International Journal of Chemical Kinetics, Volumen 28, 1996, Páginas 773-790.

Glarborg, P. *Hidden interactions-Trace species governing combustion and emissions.* Proceedings of the Combustion Institute, Volumen 31, 2007, Páginas 77-98.

Hu, Y., Naito, S., Kobayashi, N., Hasatani, M. *CO₂, NO_x and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases.* Fuel, Volumen 79, 2000, Páginas 1.925-1.932.

Kakaras, E., Koumanakos, A., Doukelis, A., Giannakopoulos, D., Vorrias. I. *Oxy-fuel boiler design in a lignite-fired power plant.* Fuel, Volumen 86, 2007, Páginas 2.144-2.150.

Molburg, J.C., Doctor, R.D., Brockmeier, N. *CO₂ capture from PC boilers with O₂-firing,* Eighteenth annual international Pittsburgh coal conference, Newcastle, NSW, Australia, 2001, Páginas 4-7.

Rasmussen, C.L., Glarborg, P., Marshall, P. *Mechanisms of radical removal by SO₂.* Proceedings of the Combustion Institute, Volumen 31, 2007, Páginas 339-347.

Sangras, R., Châtel-Pélage, F., Pranda, P., Farzan, H., Vecci, S.J., Lu, Y. y cols. *Oxy-combustion process in pulverized coal-fired boilers: a promising technology for CO₂ capture.* The 29th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, Florida, 2004, Páginas 18-22.

Singh, D., Croiset, E., Douglas, P.L., Douglas, M.A. *Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion.* Energy Conversion and Management, Volumen 44, 2003, Páginas 3.073-3.091.

Stanger, W., Wall, T. *Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage.* Progress in Energy and Combustion Science, Volumen 37, 2011, Páginas 69-88.

Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M.A., Thambimuthu, K.V. *Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas.* Fuel, Volumen 85, 2006, Páginas 507-512.

Wall, F.F. *Combustion processes for carbon capture.* Proceeding of the Combustion Institute, Volumen 31, 2007, Páginas 31-47.

Wang, C.S., Berry, G.F., Chang, K.C., Wolsky, A.M. *Combustion of pulverized coal using waste carbon dioxide and oxygen.* Combustion and Flame, 1988, Páginas 301-310.

Webster, P. Walsh, A.D. *The effect of sulfur dioxide on the second pressure limit of explosion of hydrogen-oxygen mixtures.* Symposium (International) on Combustion, Volumen 10, 1965, Páginas 463-472.

Weller, A.E., Rising, BW., Boiarski, A.A., Nordstorm R.J., Barrett, R.E., Luce, R.G. *Experimental evaluation of firing pulverized coal in a CO₂/O₂ atmosphere.* 1985. Argonne National Laboratory Report: ANL/CNSV-TM-168. Página 342.

Woycenko, D.M., Van de Kamp, W.L., Roberts, P.A. *Combustion of pulverized coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas*, in summary of the APG research program, JOU2-CT92-0093, IFRF Doc F98/Y/4, 1995.

Zachariah, M.R., Smith, O.I. *Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in H₂/O₂/SO₂ flames.* Combustion and Flame, Volumen 69, 1987, Páginas 125-139.

Zheng, L. Furimsky, E. *Assessment of coal combustion in O_2+CO_2 by equilibrium calculations.* Fuel Processing Technology, Volumen 81, 2003, Páginas 23-34.

Otras fuentes

IPCC, Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático; <http://www.ipcc.ch/>

WEC, World Energy Council; <http://www.worldenergy.org/wec-geis/edc/scenario.asp/>

Programa IEA Greenhouse Gas R&D; www.iea-green.org.uk

ANEXOS

ANEXO A

ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Anexo A. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

A.1. INTRODUCCIÓN

Durante la última década, el papel del carbón como una fuente de energía de futuro ha ganado interés por su estabilidad probada en el suministro y el coste, así, el carbón permanecerá en una posición importante en el futuro próximo. La mayor parte de los escenarios del uso de energía mundial prevé un aumento sustancial de las emisiones de CO₂ a lo largo del siglo si no se adoptan medidas específicas para mitigar el cambio climático. Asimismo, sugieren que el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo.

La reducción de emisiones necesaria para estabilizar la concentración atmosférica de CO₂ dependerá tanto del nivel de las emisiones futuras como del objetivo perseguido de concentración de CO₂ a largo plazo. El Tercer Informe de Evaluación (TIE) del IPCC establece que, según el escenario que se considere, a lo largo de este siglo habría que evitar las emisiones acumulativas de cientos, o incluso miles, de gigatoneladas de CO₂ para estabilizar la concentración de CO₂ a un nivel de entre 450 y 750 ppmv.

Las emisiones de CO₂ proceden principalmente de la quema de combustibles fósiles, tanto en grandes unidades de combustión, por ejemplo las utilizadas para la generación de energía eléctrica, como en fuentes menores distribuidas, por ejemplo los motores de los automóviles y los quemadores utilizados en edificios residenciales y comerciales. Las emisiones de CO₂ también se originan en ciertos procesos industriales y de extracción de recursos, así como en la quema de bosques.

Existen varias posibilidades para la reducción de emisiones de CO₂ en procesos de combustión, tales como [Wall y cols., 2007; Singh y cols., 2003]:

- Reducción de la demanda de energía mediante el aumento de la eficacia de las plantas de energía.
- Introducción de ciclos combinados, como IGCC.

- La descarbonatación del suministro de energía, optando por combustibles que utilicen menos carbono (como sustitución del carbón por el gas natural).
- Sustitución de combustibles hidrocarburos por energías renovables y/o energía nuclear.
- Captura y almacenamiento del CO₂ en plantas convencionales de combustión de combustibles fósiles.

Las primeras cuatro opciones pueden ser aplicadas en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, sin embargo, el CO₂ producido en la combustión tiene que ser capturado y almacenado.

A.2. CAPTURA Y ALAMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC)

La captura y el almacenamiento geológico permanente de dióxido de carbono (CAC) es una opción muy interesante para la mitigación del cambio climático.

El CAC usa la tecnología, primero, para recoger y concentrar el CO₂ producido en las fuentes industriales (como grandes centrales eléctricas, cementeras, refinerías, etc), transportarlo a un lugar de almacenamiento apropiado y, entonces, almacenarlo aislándolo de la atmósfera en depósitos geológicos (como yacimientos de petróleo o gas agotados o acuíferos salinos profundos) de forma permanente. Así pues, el CAC permitiría que los combustibles fósiles fueran utilizados produciendo bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

La reducción de las emisiones utilizando la CAC depende de los siguientes factores [Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático]:

- Fracción de CO₂ captado.
- Aumento de la producción debido a la energía necesaria para la captura, transporte y almacenamiento.
- Posibles fugas durante el transporte.

Con este sistema es posible captar aproximadamente el 85-95% del CO₂ generado en la combustión, sin embargo, una planta con CAC necesita un 10-40% más de energía que una planta sin captura, energía que se necesita para la captura, la compresión y el almacenamiento del CO₂.

Las tecnologías de captura de CO₂ pueden clasificarse en función de la etapa donde se produce la separación del CO₂. Así, podemos clasificar las opciones de captura de CO₂ en [Wall y cols., 2007; Abanades, 2007]: post-combustión, pre-combustión, oxi-combustión y otras tecnologías en desarrollo como el chemical looping.

A.2.1. Post-combustión

Los sistemas de PCC existen comercialmente y se pueden aplicar en plantas ya existentes. En este sistema, el CO₂ se separa de los gases de combustión (principalmente N₂ del aire) producidos en la combustión del combustible primario (carbón, gas o biomasa) con aire. La captura de CO₂ se efectúa a presión atmosférica con presiones parciales de CO₂ bajas, así, se utiliza normalmente un solvente líquido para captar el CO₂ presente en el flujo de gases de combustión. El CO₂ se absorbe usando agentes químicos activos que son regenerados calentándose para libertar CO₂, como las aminas monoetanolamina (MEA) y metildietilamina (MDEA).

Estos solventes tipo amina son una opción en la absorción de pequeñas concentraciones de CO₂ del gas de combustión, pero requiere una gran cantidad de energía. Además el O₂ en el gas de salida también causa la degradación de las aminas con los subproductos, lo que conduce a problemas de corrosión.

A.2.2. Pre-combustión

En estos sistemas, el combustible debe transformarse antes de su combustión en un combustible de bajo o nulo contenido en carbono (hidrógeno). Esto se consigue mediante reacciones de gasificación en etapas con vapor de agua, que generan finalmente un gas rico en H₂ y CO₂.

Puesto que estas reacciones ocurren a altas presiones, la separación de estos gases se facilita (la captura del CO₂) pudiendo utilizar métodos de separación más eficientes que para el caso de PCC, como solventes físicos, metanol o polietilenglicol. El H₂ se quema después en una turbina de gas para regenerar calor y potencia. El H₂ podría utilizarse también como combustible de transporte impulsando la llamada economía de hidrógeno. La técnica de precombustión puede ser aplicada en plantas de gas o a base de carbono naturales.

A.2.3. Oxi-combustión

En la oxi-combustión, el aire es sustituido por oxígeno puro en la combustión del combustible. En este proceso se obtiene un gas de combustión que contiene principalmente CO₂ y H₂O, parte del cual se recircula (aproximadamente 50-60%) a la entrada del combustor para diluir el oxígeno de alimentación y controlar así la temperatura de combustión y la transferencia de calor en la caldera. El uso de oxígeno en lugar de aire incrementa la concentración de CO₂ en el gas de salida y facilita su purificación antes del almacenamiento, ya que el agua puede eliminarse fácilmente por condensación. El principal inconveniente es la obtención de O₂ de elevada pureza a partir del aire, lo que supone un elevado coste energético.

En la Figura A.1 se muestran esquematizados los distintos sistemas de captura que se acaban de describir [Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático].

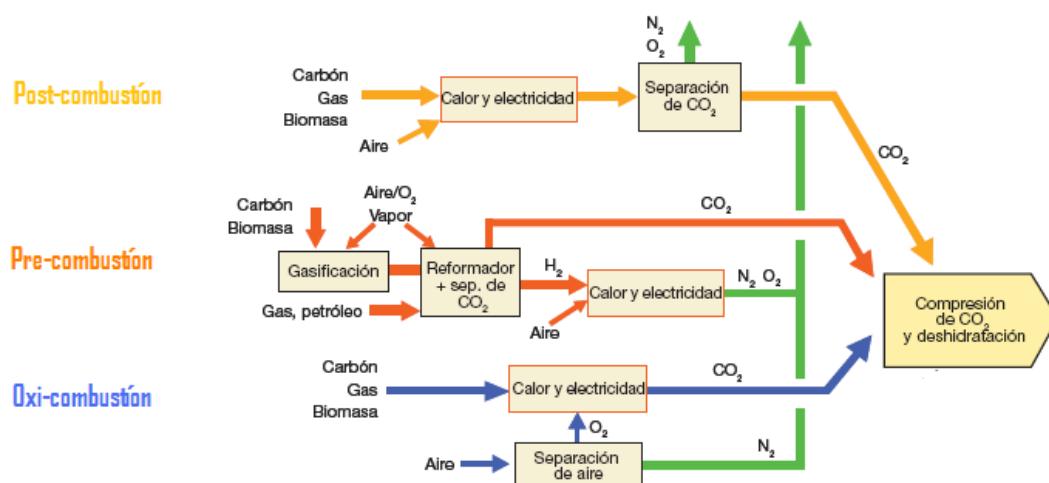
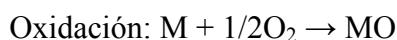


Figura A.1. Sistemas de captura de CO₂ (Fuente: IPCC, 2005).

A.2.4. Chemical Looping

La combustión se realiza en un lecho fluidizado con un óxido metálico, el cuál se reduce a metal produciendo como gases únicamente CO_2 y H_2O . Posteriormente, el metal hay que regenerarlo con aire en otro lecho. De esta forma se evita el coste de producir oxígeno. El problema es que hay que desarrollar los materiales, para conseguir que sean resistentes y muy reactivos. Además, hay que tener el combustible en forma gaseosa.



CH_4 : combustible; M: metal; MO: óxido metálico.

Comparando las tecnologías con y sin captura de CO_2 se verifica una reducción de la eficacia (7- 10%) [Wall y cols., 2007] para los casos de sistemas con CAC. Esta pérdida de eficacia se debe principalmente a la regeneración del solvente (en post-combustión), a la producción de O_2 (pre-combustión y oxi-combustión) y a la compresión del CO_2 separado (en todos los procesos CAC). Debido a la pérdida de eficacia, los costes de energía y el consumo de combustibles aumentan. La aplicación de estas tecnologías es poco viable para la mayoría de las centrales existentes debido a la pérdida de rendimiento asociado a la etapa de captura de CO_2 . En centrales de combustión nuevas se requiere un aumento del 20-35% en el consumo de combustible para generar la misma potencia eléctrica que las plantas sin captura de CO_2 .

El programa IEA Greenhouse Gas R&D [Programa IEA Greenhouse Gas R&D] ha hecho un estudio de los costes para plantas nuevas de carbón y gas natural con y sin captura. El estudio ha concluido que la eficiencia de las centrales eléctricas con CAC basada en tecnologías actuales es del 32-35% para plantas de carbón y 45-50% para plantas de gas natural. El coste de captura y compresión de CO_2 (excluyendo el transporte y almacenamiento de CO_2) y el coste de electricidad es mayor para plantas combinadas de gas natural.

Estudios tecno-económicos de captura de CO_2 han comparado plantas de post-combustión con sistemas de absorción con MEA y de oxi-combustión con reciclo de O_2/CO_2 [Singh y cols., 2003]. Los resultados muestran que ambos procesos son

opciones caras para la captura de CO₂ en centrales eléctricas de carbono ya existentes, sin embargo, la opción de combustión con reciclo de O₂/CO₂ parece ser la más atractiva. En el caso de post-combustión, la utilización de nuevos solventes de mayor eficiencia energética va a tener mayor impacto en reducir los gastos de captura de CO₂. Sin embargo, la utilización de aminas tiene que ser mejorada en un 50% para ser competitiva con el proceso de O₂/CO₂.

A.3. OXI-COMBSUTIÓN

Buhre y cols. (2005) han estudiado el estado y las necesidades de la tecnología de oxi-combustión. Este estudio ha demostrado la viabilidad económica de su implantación tanto en plantas ya existentes como en plantas nuevas. Han comparado la tecnología de oxi-combustión con las tecnologías de post y pre-combustión, concluyendo que la oxi-combustión es una opción muy prometedora.

En este sistema se utiliza O₂ (con una pureza de aproximadamente 95%) como comburente en lugar de aire y el gas de combustión obtenido (mayoritariamente CO₂ y H₂O) se recicla a la entrada del combustor con objeto de diluir el oxígeno de alimentación y controlar así la temperatura de la caldera y la transferencia de calor. El vapor de agua se condensa para producir una corriente de elevada pureza de CO₂, siendo después capturado y comprimido para su posterior transporte y almacenamiento. En la Figura A.2 se muestra un esquema detallado del proceso de oxi-combustión.

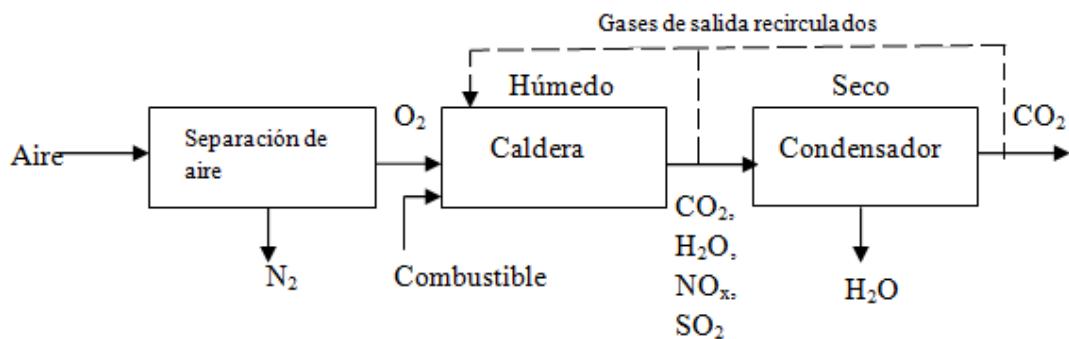


Figura A.2. Esquema del proceso de oxi-combustión.

La oxi-combustión es una tecnología que puede utilizarse tanto en plantas nuevas como en plantas convencionales de energía, sin embargo, implica modificaciones de la tecnología, lo cual es una desventaja.

A.3.1. Estudios previos a escala piloto

La *Energy and Environmental Research Corporation (EERC)* [Molburg y cols., 2001; Wang y cols., 1988] demostró la viabilidad técnica del reciclo de CO₂ en la caldera, determinó la cantidad de gas a reciclar para que la transferencia de calor fuera similar a la combustión con aire y cuantificó algunos cambios operacionales, como la estabilidad de la llama y las emisiones de contaminantes. Concluyeron que la oxi-combustión puede ser aplicada con éxito en plantas existentes.

Un estudio realizado por la *International Flame Research Foundation (IFRF)* [Woycenko y cols., 1995], evaluó la oxi-combustión de carbón pulverizado en plantas ya existentes con objeto de maximizar la concentración de CO₂ en el gas de combustión. Optimizaron las condiciones de oxi-combustión para que la radiación y la transferencia de calor convectiva fueran similares a la combustión con aire y evaluaron el impacto de la aplicación de estas nuevas condiciones en el funcionamiento del horno: la ignición y estabilidad de la llama, la transferencia de calor, la eficacia de la combustión y las emisiones de contaminantes. El estudio concluyó que la oxi-combustión era capaz de conseguir una interpretación similar a la combustión con aire.

Las compañías *Babcock & Wilcox (B&W)* y *Air Liquide* [Sangras y cols., 2004; Châtel-Pélage y cols., 2003] demostraron la viabilidad técnica de la conversión de combustión con aire a oxi-combustión en quemadores a gran escala. Mostraron que la tecnología genera considerablemente menos contaminantes (NO_x, SO₂ y Hg) y que se aumenta la eficacia de la caldera debido a la gran reducción de in quemados en las cenizas volantes.

La organización canadiense, *CANMET* [Chui y cols., 2003] estudió la combustión de carbón en varias mezclas de O₂/gases de salida recirculados, comparando con combustión con aire. Entre sus conclusiones se encuentra: la concentración de CO₂

alcanzada a la salida está cerca del valor teórico, aumentos de la concentración de O₂ a la entrada aumentan la temperatura de la llama, la emisión de NO_x disminuye con respecto a la combustión con aire y el SO₂ no se ve afectado significativamente por variaciones en las concentraciones de CO₂ y O₂.

A.3.2. Factores del proceso que afectan a la concentración del SO₂

Una consecuencia del flujo volumétrico reducido y de la introducción del reciclo de los gases de combustión durante la oxi-combustión es un incremento de la concentración del SO₂ en los gases de combustión. Por ejemplo, Ochs y cols. (2004) calcularon un aumento en la concentración del SO₂ de 200 ppm en combustión con aire y de 900 ppm en oxi-combustión. Kakaras y cols. (2007) estimaron un aumento de 270 a 800 ppm cuando cambiaban de aire a O₂/CO₂ (reciclo) usando lignito como base.

Los resultados a escala piloto indican que la concentración de SO₂ aumenta de combustión en aire a oxi-combustión y que es 2-4 veces mayor [Croiset y cols., 2001], aunque en realidad la concentración de SO₂ depende de varios factores, resumidos en las Tablas A.3.A. y A.3.B. El reciclo húmedo de los gases de combustión (sin condensar el agua) ha mostrado un incremento de la concentración de SO₂ comparado con el reciclo seco (con el agua condensada antes del reciclo) en un estudio [Weller y cols., 1985] pero no en otro [Tan y cols., 2006].

Variables	Factores	Efectos relacionados
Azufre en el combustible	Calidad del carbón	Química de las cenizas, conversión SO ₃ /SO ₂ , formación de H ₂ SO ₄
Materia mineral	Calidad del carbón/cenizas	El Na, K, Ca y Mg de las cenizas volantes son propensos a formar sulfatos y reducir los niveles de SO ₂ . Las tasas de captura de azufre en las cenizas volantes dependen de la cantidad, tamaño de partícula, forma y distribución de óxidos de metales en las cenizas
O₂ estequiométrico necesario (relación combustible/O₂)	Calidad del carbón	Los niveles más altos de cenizas y humedad conducen a una reducción de la relación combustible/O ₂

Figura A.3.A. Factores que afectan a la concentración de SO₂ en condiciones de oxi-combustión.

Variables	Factores	Efectos relacionados
Exceso de O₂	Gestión de la llama	Las especies H ₂ S and COS se forman en medio reductor, char que afecta a la conversión total del S del carbón
Concentración de O₂	Gestión de la llama	Char, temperatura de llama, transferencia de calor por radiación a la caldera
Relación de reciclo de los gases de combustión	Gestión de la llama (gas portador primario/secundario, perfil de velocidad)	Cambio volumétrico en el flujo de gas a través del quemador, dilución/reciclo del SO ₂
Impurezas de los gases de combustión (O₂, N₂, Ar, H₂O)	Unidad de separación del aire, entrada de aire incontrolada	Cambio volumétrico en el flujo de gas a través del quemador, dilución del SO ₂
Punto de rocío ácido	Gestión de la transferencia de calor	Las unidades operativas de intercambio de calor por debajo del punto de rocío ácido de los gases de combustión darán lugar a la deposición de H ₂ SO ₄ y la creación de problemas de corrosión. El calor específico del gas de combustión va a cambiar en condiciones oxi-combustión, al igual que las concentraciones de SO ₃ y H ₂ O

Figura A.3.B. Factores que afectan a la concentración de SO₂ en condiciones de oxi-combustión.

ANEXO B

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ANEXO B. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

B.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El estudio experimental ha sido realizado en el laboratorio ReC (Reacciones en Combustión) del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas.

Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas, y que dispone de tres partes principales que son el sistema de alimentación de gases, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases. La Figura B.1 muestra el sistema experimental que ha sido utilizado.

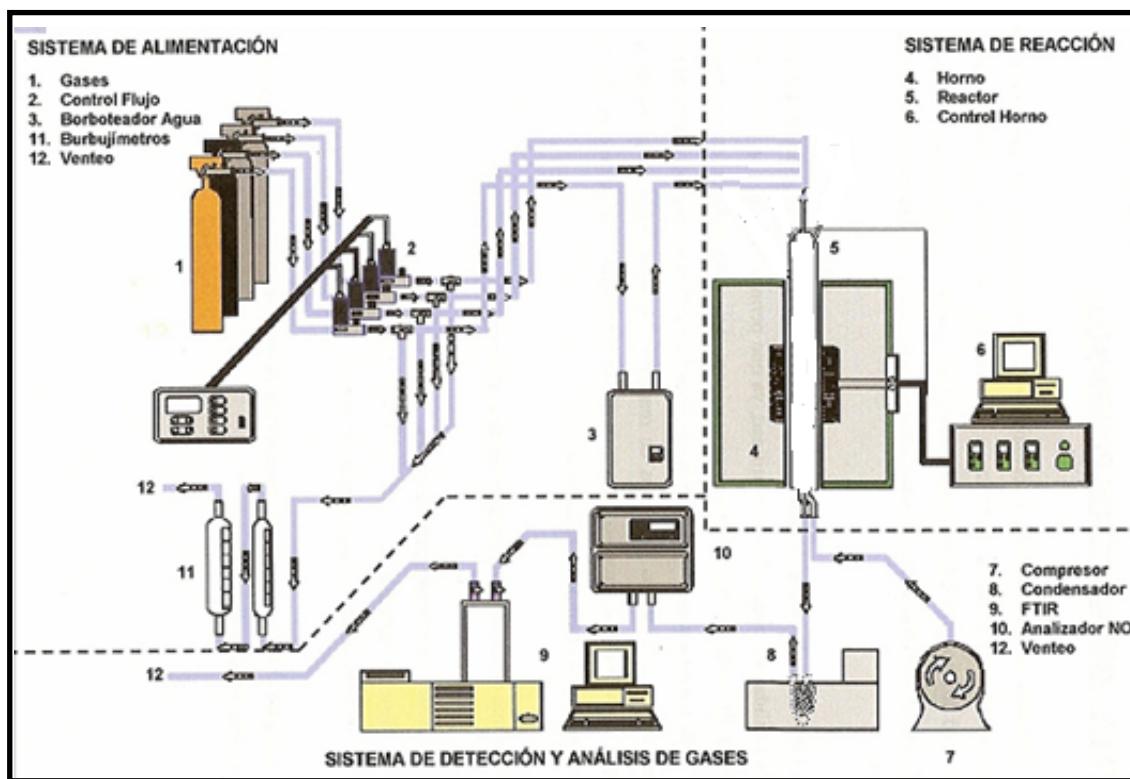


Figura B.1. Esquema de la instalación experimental

B.2. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

El sistema de alimentación consta de los equipos, los elementos y los accesorios necesarios para controlar el flujo de gases reactivos adecuado en cada experimento. También se dispone de un sistema auxiliar de inyección de agua.

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son los gases, los medidores de flujo másico, el flujómetro digital, el sistema de inyección de agua y las conducciones.

B.2.1. Gases

Los gases utilizados para la realización de los experimentos de los que consta este PFC son el SO₂, CO, O₂, CO₂, N₂ y NO, que se encuentran almacenados en el laboratorio en botellas a presión.

Cada botella tiene un manorreductor con dos llaves reguladoras y con sus correspondientes indicadores de presión:

- Manómetro de alta, que permite conocer en cualquier momento la presión del gas en el interior de la botella.
- Manómetro de baja, que indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el medidor de flujo másico.

El regulador de presión de alta mantiene la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor requerido, que es de aproximadamente 4 bares en nuestro caso.

Las concentraciones de los gases que se utilizan en los distintos experimentos varían dependiendo de las condiciones de operación que se quieran conseguir. Los gases se encuentran diluidos en N₂ o en CO₂. Algunos de ellos se usan diluidos en un gas o en otro dependiendo del experimento y de la concentraciones que se quieran alcanzar. En algunos casos para conseguir las concentraciones de O₂ necesarias para realizar el experimento se utiliza aire sintético. Además algunos de los experimentos más

relevantes se realizan en las mismas condiciones pero diluidos en N₂ en lugar de CO₂ para analizar la influencia de la atmósfera de reacción. En la Tabla B.1 se muestran las concentraciones de los gases utilizados.

Gas	Pureza
SO ₂	0,50% en N ₂ - 5,01% en N ₂
CO	1% en CO ₂ - 1,84% en N ₂
O ₂	1,04% en CO ₂ - 1,95% en CO ₂ - 0,45% en N ₂ - 1,80% en N ₂ - 21% Aire sintético
CO ₂	99,99%
N ₂	100%
Ar	99,99%
NO	0,51% en CO ₂ - 0,99% en CO ₂

Tabla B.1. Concentración de los gases en las botellas a presión

Sabiendo la concentración inicial de los diferentes reactivos y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000mlN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos se obtiene en la ecuación Ec. B.1.

$$Q_i = \frac{C_g \times Q_t}{C_0} \quad (\text{Ec. B.1})$$

Donde:

Q_i ⇒ Caudal de gas i en condiciones normales (mlN/min).

Q_t ⇒ Caudal total de gases en condiciones normales (mlN/min).

C_g ⇒ Concentración inicial del gas i en cada experimento (ppm).

C_0 ⇒ Concentración del gas i en la botella a presión (ppm).

El caudal de CO₂ (o el caudal de N₂ en los experimentos con Ar y sin CO₂) para cada caso se calcula como la diferencia entre el caudal total de entrada (1000 mlN/min) y la suma de todos los caudales de gases reactivos en condiciones normales, es decir:

$$Q_{CO_2} = Q_t - \sum Q_i \quad (\text{Ec. B.2})$$

Los caudales se expresan en condiciones normales para utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Así, para calcular el caudal real introducido se utiliza la ecuación Ec. B.3.

$$Q_{gas} (ml / \text{min}) = \frac{Q_{gas} (mlN / \text{min}) \times P_{real} (\text{mmHg}) \times T_N (K)}{T_{real} (K) \times P_N (\text{mmHg})} \quad (\text{Ec. B.3})$$

Donde:

T_{real} ⇒ Temperatura en las condiciones ambientales del laboratorio.

P_{real} ⇒ Presión en las condiciones ambientales del laboratorio.

T_N ⇒ Temperatura en condiciones normales ($T_N=273K$).

P_N ⇒ Presión en condiciones normales ($P_N=760\text{mmHg}$).

Este caudal se mide mediante el uso de un flujómetro digital de la casa comercial Agilent modelo OPTI FLOW 650, cuyo funcionamiento se detalla en el apartado B.2.3.

B.2.2. Medidores de flujo másico

Para trabajar con un caudal constante a lo largo de todo el experimento se regula el caudal de los reactantes mediante medidores de flujo másico suministrados por la casa comercial FISHER-ROSEMOUNT, modelo 5850TRP. Constan de un sensor de caudal y una válvula de control.

A estos medidores llega el caudal de gases de la botella y de ahí salen hasta el reactor. El control de caudal se realiza mediante un módulo de control digital MFC de 8 canales suministrado por el servicio de Instrumentación y Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este módulo se controla mediante el software H3Z_2002, que permite regular el grado de apertura del medidor, cuyo valor es recomendable que esté comprendido entre el 10-90% del valor máximo permitido por el regulador. En cada experimento, se ajusta la apertura de la válvula y se mide el caudal real mediante el uso del flujómetro digital con el fin de obtener el caudal deseado de cada reactante.

B.2.3. Flujómetro digital

Los medidores de flujo másico son necesarios para mantener un flujo constante de gas, sin embargo, no permiten saber el caudal real que se utiliza, ya que están calibrados con nitrógeno (en condiciones normales de presión y temperatura). Así, cuando se trabaja en distintas condiciones, es necesario medir el caudal real alimentado, para lo que se utiliza el flujómetro digital.

El flujómetro tiene un intervalo de medida comprendido entre 5-5000 ml/min. El caudal volumétrico de gas se determina mediante un sensor que recoge el tiempo que una burbuja de jabón tarda en recorrer una determinada distancia. Es importante señalar que no sólo debe medirse el caudal individual de cada gas y de mezcla reactante, sino que además es necesario determinar el caudal de salida del reactor con el fin de comprobar que no existen fugas a lo largo de la instalación.

B.2.4. Sistema de inyección de agua

Para que el proceso transcurra de forma adecuada se suministra vapor de agua en los experimentos, ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y así se evita el posible efecto catalítico de recombinación de radicales en las paredes del reactor denominado quenching.

En todos los experimentos se introduce una determinada concentración de agua en fase gas (aproximadamente unos 6.000 ppm). Para mantener la cantidad de vapor de agua constante en todos los experimentos se hace pasar un caudal constante de N₂ o de CO₂ (dependiendo del experimento) de 250 mlN/min por el borboteador. Sin embargo, el agua adicionada puede variar debido a los cambios de temperatura que se producen en las condiciones ambientales.

El sistema de inyección de agua está formado por un borboteador lleno de agua, por cuya parte inferior se hace pasar la corriente de N₂ o de CO₂ (dependiendo del experimento). El gas se satura de agua y abandona el borboteador por la parte superior.

Se trabaja con el agua del borboteador a temperatura ambiente. En la Figura B.2 se muestra la imagen real de este equipo.



Figura B.2. Sistema de inyección de agua. Borboteador

Utilizando el modelo de Amagat es posible calcular la cantidad de vapor de agua arrastrada por el caudal de N₂ o de CO₂ (dependiendo del experimento) introducido al borboteador. En este modelo se supone la saturación de la corriente de N₂ o de CO₂, y se basa en las ecuaciones siguientes:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} = y_v \quad (\text{Ec. B.4})$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{Ar/CO_2}} = y_v \quad (\text{Ec. B.5})$$

$$Q_{H_2O} \cdot (1 - y_v) = Q_{Ar/CO_2} \cdot y_v \quad (\text{Ec. B.6})$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{Ar/CO_2}}{(1 - y_v)} = \frac{Q_{Ar/CO_2}}{\frac{P_{sr}}{P_v} - 1} \quad (\text{Ec. B.7})$$

Donde:

$Q_{H_2O} \Rightarrow$ Caudal de agua introducido (mlN/min).

$Q_{Ar/CO_2} \Rightarrow$ Caudal de Ar o CO₂ que entra en el borboteador (mlN/min).

$P_{sr} \Rightarrow$ Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor ($P_{sr} = 1000\text{mbar}$).

$P_v \Rightarrow$ Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar).

$y_v \Rightarrow$ Fracción molar de vapor de agua.

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la ecuación Ec. B.8 que recibe el nombre de la ecuación de Antoine. Los parámetros de la ecuación son referentes al N₂, sin embargo, suponemos que son también válidos para el CO₂ ya que experimentos previos realizados en la planta demostraron que la cantidad de H₂O que se absorbe por el mismo caudal de una corriente de N₂ y otra de CO₂ era similar.

$$\ln P_v (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{borboteador} (K) + C} \Leftrightarrow P_v = 18.2956 \text{mmHg} \quad (\text{Ec. B.8})$$

Donde:

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

$$T_{borboteador} = 294 \text{K}$$

$$Q_{H_2O} = 6.25049 \text{mlN / min} \Rightarrow [H_2O] = 6250 \text{ppm}$$

B.2.5. Conducciones

Los tubos que se utilizan en la planta para la conducción de gases tienen dimensiones de 6mm de diámetro exterior y 4mm de diámetro interior, y son de poliuretano y poliamida. Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable o de plástico, lineales o de tipo T.

Las líneas se encargan de conducir los gases hacia el reactor. Empiezan en los medidores de flujo y siguen hacia un panel de válvulas de tres vías, que se muestra en la

Figura B.3. Desde ahí las conducciones se conectan directamente con el reactor. Dependiendo de la orientación de la llave, el gas circulará hacia el bypass de salida o hacia la entrada del reactor. De la misma forma, el caudal de salida del reactor puede ser conducido a los distintos analizadores de gases, hacia el flujómetro o hacia la calle.

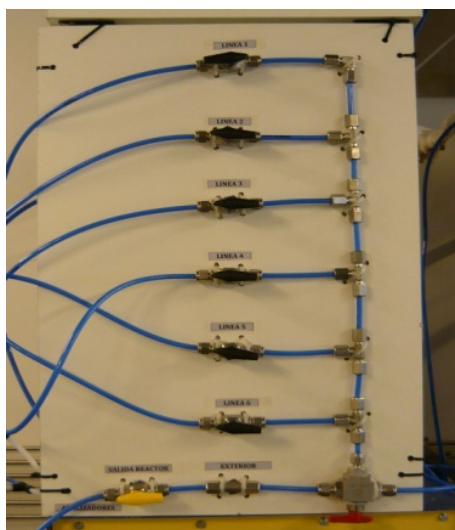


Figura B.3. Panel de válvulas de tres vías de la instalación

B.3. SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción está constituido por el reactor cerámico de flujo pistón, el horno eléctrico y el sistema de control de la temperatura en el horno.

B.3.1. Reactor de flujo pistón

El reactor utilizado es un tubo cerámico de alumina sinterizada no porosa, que opera en condiciones de flujo pistón (Figura B.4). Ha sido construido por la empresa Horns Hobersal S.L. y tiene unas dimensiones de 50 mm de diámetro externo, 40 mm de diámetro interno y 1 m de largo. Para conectar el reactor con la entrada de gases, se dispone de unas cabezas de acero inoxidable, las cuales disponen de refrigeración mediante el paso de aire comprimido por su interior. El reactor dispone de una única entrada por donde se introducen los gases, tal y como se muestra en la Figura B.5.



Figura B.4. Reactor de tubo cerámico no poroso



Figura B.5. Entrada de los gases al reactor

Los gases pasan por una zona de precalentamiento, donde se mezclan rápidamente antes de llegar a la zona de reacción. Posteriormente, y bajo condiciones de flujo pistón, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire que atraviesa la cabeza de salida del reactor.

La temperatura a lo largo del reactor se conoce con exactitud, ya que se ha realizado el perfil de temperaturas del reactor, como se muestra en el Anexo C.

El tiempo de residencia en el reactor se calcula mediante la siguiente ecuación (Ec B.9):

$$t_r \text{ (min)} = \frac{V_{reaccion}}{Q_t(P_{sr}, T_{sr})} = \frac{V_{reactor} \times T_N \times P_{sr}}{Q_{t,N} \times T_{sr} \times P_N} = \frac{1.256 \times 10^{-3} \times T_N}{Q_{t,N} \times T_{sr}} = \frac{343}{T_{sr}(K)} \quad [\text{K} \cdot \text{min}]$$

Donde:

t_r ⇒ Tiempo de residencia (min).

P_N ⇒ Presión en condiciones normales (P=1 bar).

P_{sr} ⇒ Presión del reactor (P=1 bar).

T_N ⇒ Temperaturas en condiciones normales (T=273 K).

T_{sr} ⇒ Temperatura del reactor (K).

$Q_t (P_{sr}, T_{sr})$ ⇒ Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min) ($Q_t = 1000 \text{ Nml/min}$).

$Q_{t,N}$ ⇒ Caudal total de gases reactantes en condiciones normales (mlN/min).

$V_{reactor}$ ⇒ Volumen del reactor.

El tiempo de residencia depende solamente de la temperatura, porque la presión y el flujo son constantes durante todo el experimento.

B.3.2. Horno eléctrico

El reactor cerámico se encuentra ubicado en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical de “alta temperatura” de la casa Horns Hobersal S.L, modelo ST16VC-1, con una zona calefactora que proporciona la temperatura deseada en cada momento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1500°C. En la Figura B.6 se muestra el horno eléctrico.



Figura B.6. Parte exterior del horno

El sistema de control de temperatura se encuentra en una caja independiente, que incluye un módulo regulador de temperatura y un módulo que controla la potencia de trabajo del horno para alcanzar las temperaturas deseadas en la zona calefactora. Dicha temperatura es perfectamente conocida, ya que se ha elaborado el perfil de temperaturas a lo largo del reactor para todo el intervalo de temperaturas estudiado (Anexo C).

B.4. SISTEMA DE DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE GASES

La concentración de los gases de salida del reactor deberá ser detectada y analizada. Para eso, se dispone de equipos que integran el sistema de detección y análisis de gases, que son:

- Micro-Cromatógrafo de gases
- Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*)
- Analizador de NO por infrarrojos

En la Tabla B.2 se muestran los gases analizados y el equipo en el que se analizan cada uno de ellos:

Gas analizado	Equipo de análisis
Dióxido de azufre (SO ₂)	Espectrómetro FTIR
Monóxido de carbono(CO)	Micro-Cromatógrafo de gases
Dióxido de carbono (CO ₂)	Micro-Cromatógrafo de gases
Monóxido de nitrógeno (NO)	Analizador de NO

Tabla B.2. Gases y equipos de análisis utilizados en los experimentos

B.4.1. Micro-Cromatógrafo de gases Agilent 3.000

En la Figura B.7 se muestra el Micro-Cromatógrafo de gases (μ GC) donde se miden las concentraciones de CO y de CO₂.



Figura B.7. Micro-Cromatógrafo de gases (μ CG) Agilent 3.000

Este analizador consta de tres módulos, cada uno de los cuales está conformado por los siguientes elementos:

- Columna de muestra
- Columna de referencia
- Detector de conductividad térmica (TCD)
- Equipo de control electrónico de la presión (EPC)
- Solenoides de flujo de gas
- Tarjeta de control

El Micro-Cromatógrafo de gases se controla a través de una conexión estándar directamente desde el ordenador, mediante un cable cruzado. Es software de control SOPRANE procesa todos los parámetros experimentales, la recogida y el análisis de datos.

Debido al diseño de los microcomponentes de los módulos del μ GC, se han de introducir sólo gases o vapores limpios, y evitar aerosoles, vapores condensables, líquidos y partículas sólidas. Se ha instalado un filtro Genie G2817A (Figura B.8), para asegurarnos de que los gases producto que se están introduciendo están libres de dichos contaminantes para el μ GC.



Figura B.8. Separador de gas/líquido G2817A

Los módulos del cromatógrafo son los siguientes:

- **Módulo A**, constituido por la columna OV1 cuyo gas portador es argón. Este módulo detecta los compuestos C₃, C₄ y más pesados (en teoría hasta C₁₂), los compuestos polares y los oxigenados.
- **Módulo B**, constituido por la columna PPU y cuyo gas portador es helio. Este módulo detecta los hidrocarburos ligeros, tales como el etano (C₂H₆), acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄), así como el CO₂. Los gases permanentes salen al principio en un solo frente.
- **Módulo C**, constituido por la columna tamiz molecular cuyo gas portador es helio. En esta columna se detectan los gases permanentes: He, Ar, H₂, N₂, O₂, CH₄, CO. Gracias al *backflush*, conformado por una precolumna PU, el resto de sustancias contenidas en la muestra no llegan a entrar en la columna, evitando que ésta se contamine.

La técnica *backflush* evita que ciertos compuestos que podrían contaminar una columna entren en la misma. Los módulos dotados de *backflush* constan de una precolumna situada antes de la columna de separación. Esta precolumna separa previamente los compuestos a analizar de aquéllos que se considera que no deben entrar en la columna de análisis. Después de separar los compuestos, y de acuerdo al tiempo de *backflush* seleccionado, la precolumna gira, enviando a la salida del μGC los compuestos indeseados. Es fundamental optimizar el tiempo de *backflush*, ya que si escogemos un tiempo demasiado alto no veremos la señal de los analitos que nos interesan, y si es demasiado corto, entrarán analitos que pueden contaminar la columna favoreciendo una degradación más rápida de la misma.

En la Tabla B.3 se muestran las condiciones de operación del método fijado para el micro-cromatógrafo de gases:

Columna	Módulo A - OVI	Módulo B - PPU	Módulo C – MS5A
$T_{INYECIÓN}$ [°C]	100	90	90
$T_{COLUMNNA}$ [°C]	70	75	100
tiempo <i>Backflush</i> [s]	-	10	10
Presión [psi]	24	25	40
tiempo análisis [s]	100	100	100

Tabla B.3. Condiciones de operación del método fijado en el micro-GC

La muestra gaseosa se introduce en la cámara calentada del μ GC. La cámara regula la temperatura de la muestra y la dirige al inyector. A continuación, el inyector conduce la muestra a la columna, mientras que una bomba de vacío contribuye a trasladar la muestra por el sistema. Después de atravesar el inyector, el gas de muestra se introduce en la columna, que normalmente lo separa en los gases componentes en menos de 180 segundos.

Después de realizarse la separación en la columna, el gas de muestra fluye a través del detector de conductividad térmica variable (TDC). Los gases portador y de muestra alimentan por separado este detector, pasando cada uno de ellos por diferentes filamentos calientes. La conductividad térmica variable de las moléculas presentes en la muestra produce un cambio en la resistencia eléctrica de los filamentos de muestra en comparación con la referencia o los filamentos portadores.

El control electrónico de la presión (EPC) controla electrónicamente y con exactitud la temperatura, la presión y el flujo durante el análisis y entre los gases sin intervención del operador.

B.4.2. Espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

El espectrómetro FTIR se utiliza para la determinación de la cantidad de SO_2 , y nos permite comprobar que esta cantidad se mantiene constante y por ello se puede deducir que no reacciona.

El instrumento utilizado es un espectrómetro multiplex que utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de datos (FTIR). El equipo pertenece a la casa comercial Ati Mattson, modelo GENESIS II (Figura B.9). Los componentes principales son:

- Láser de He-Ne
- Software WINFIRST v.3.1
- Celda complementaria para el análisis de gases
- Interferómetro: Divisor de haz de KBr y espejos (móvil, inmóvil)
- Detector DTGS (IR medio 4000-400 cm^{-1})

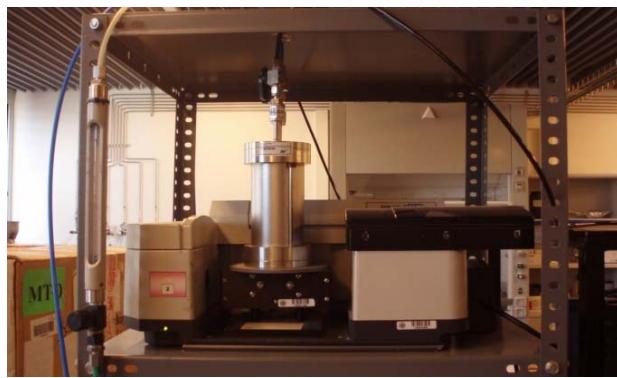


Figura B.9. Espectrómetro FTIR Ati Mattson GENESIS II

El FTIR se maneja por medio del ordenador, mediante el software Winfirst v.3.1, que a su vez actúa de sistema de recogida, lectura y almacén de datos. Es importante destacar que antes de comenzar la recogida de datos, es necesario realizar un blanco, más comúnmente llamado *Background*. Para ello, se introduce en la celda de gases una corriente de 750 mLN/min de CO_2 y 250 mLN/min de N_2 , que serán las condiciones aproximadas en las que estarán diluidos los reactantes en los experimentos.

Los componentes electrónicos del espectrómetro FTIR y, en especial, la parte llamada interferómetro deben purgarse constantemente con nitrógeno con el fin de crear una atmósfera inerte y evitar su oxidación. Para ello, la planta dispone de un rotámetro que permite mantener constante el caudal de purga de nitrógeno (30 mLN/min).

El FTIR es extremadamente sensible a las vibraciones, calor, humedad, etc., por lo que hay que tener cuidado y evitar trabajar en situaciones extremas de estas condiciones.

Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia que detecta el espectrómetro varía proporcionalmente con la concentración. Sin embargo, empíricamente se comprueba que esta variación no es lineal, especialmente en el caso de las moléculas ligeras (CO, NO, etc.). Esto es debido en gran parte a que las bandas de absorción en el infrarrojo son relativamente estrechas. Por este motivo, es imprescindible disponer de un calibrado de todas las especies que vayan a ser analizadas en los experimentos.

B.4.3. Analizador de NO

El analizador de NO se utiliza para determinar cuantitativamente la concentración de NO del gas de salida del reactor. El análisis de NO es sencillo ya que se recoge directamente en pantalla el valor de concentración de esta especie en los gases de salida analizados.

El analizador utilizado pertenece a la casa comercial ABB, modelo URAS14 de detección en el infrarrojo (Figura B.10). El aparato consta de una celda de análisis construida en aluminio con recubrimiento interior de oro y ventanas de fluoruro cálcico. Los gases introducidos en la celda son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de las especies. La energía restante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer en forma de mA en el ordenador y en ppm en la pantalla del equipo. El equipo tiene que calibrarse al comienzo de cada experimento.



Figura B.10. Analizador de NO. ABB (Modelo URAS14)

ANEXO C

PERFIL DE TEMPERATURAS

ANEXO C. PERFIL DE TEMPERATURAS

C.1. PERFIL DE TEMPERATURAS

La realización de un perfil de temperaturas previo al comienzo de los experimentos es fundamental para conocer la temperatura exacta que se tiene en cada punto del reactor en todo o momento. El horno dispone de un único elemento calefactor eléctrico, una resistencia, cuya temperatura se controla mediante el controlador del horno. La temperatura en el interior del reactor se mide con un termopar tipo S de platino con vaina cerámica, de 5mm de diámetro y 1m de longitud, que se muestra en la Figura C.1.



Figura C.1. Termopar de tipo S con vaina cerámica

Se han realizado perfiles de temperaturas a lo largo de la longitud de la zona de reacción, desde 500 hasta 1500°C, en intervalos de 100°C. Como el perfil de temperaturas se ve afectado por el flujo que circula por el reactor, se ha introducido un caudal volumétrico constante de 1000 mlN/min de una corriente de N₂ (caudal utilizado en los experimentos).

El método utilizado para alcanzar este objetivo consiste en introducir el termopar en la zona de reacción y medir la temperatura real que se da dentro de la zona de reacción cada dos centímetros a lo largo de los 80cm de los que consta la zona de reacción. Para cada medida hay que esperar a que se estabilice la temperatura. En la Tabla C.1 se muestra la temperatura de consigna seleccionada en el controlador, así como la temperatura media alcanzada en la zona de reacción con esta consigna.

L [cm]	Temperatura [°C]										
	500	600	700	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400	1.500
80	36	39	42	48	51	55	59	66	80	87	111
76	46	49	54	66	74	112	131	160	175	187	206
72	100	122	515	165	175	206	240	289	315	326	346
68	210	231	304	331	343	384	472	512	563	576	618
64	325	385	461	513	584	652	734	797	881	950	1016
60	388	471	563	655	727	810	895	990	1081	1172	1259
56	426	525	622	722	810	901	997	1090	1186	1284	1382
52	445	546	646	752	841	939	1036	1134	1231	1330	1432
50	451	554	654	760	851	950	1047	1145	1243	1344	1447
48	457	559	658	765	859	957	1054	1153	1250	1352	1457
46	459	561	660	768,5	863	962	1059	1157	1254,5	1357	1462
44	460	560	662	770	864	962	1060	1160	1258	1360	1466
42	458	558	662	766	863	963	1059	1159	1258	1359	1466
40	455	551	653	754	857	955	1054	1155	1252,5	1353	1461
36	425	521	622	718	817	919	1025	1128	1225	1329	1441
32	335	431	531	643	723	850	950	1058	1160	1271	1385
28	219	293	369	457	558	639	745	851	954	1094	1225
24	159	188	238	308	381	414	504	587	692	813	970
20	118	150	175	208	242	278	331	389	436	520	641
16	88	113	128	154	180	206	235	275	310	365	441
12	71	85	100	120	140	158	174	208	226	270	337
4	40	51	61	68	81	90	100	113	115	144	177
0	34	35	36	40	43	48	53	58	66	76	90

Tabla C.1. Temperatura real a lo largo de la longitud del reactor

En la Figura C.2 se puede observar el resultado del perfil de temperaturas a lo largo del reactor, para el intervalo de temperaturas de 500 a 1500°C. La longitud de 0 cm corresponde a la entrada de los gases en la zona de reacción y la longitud de 80 cm a la salida. Un perfil de temperaturas ideal incluye una sección inicial antes del reactor a temperatura baja y constante seguida de un incremento instantáneo justo a la entrada de la zona de reacción hasta una temperatura alta y constante, finalizando por una reducción similar a la salida del reactor hasta bajas temperaturas fuera de la zona de reacción. Como se observa en la Figura C.2, este perfil es imposible de crear, ya que siempre existirá una zona de calentamiento y otra de enfriamiento antes y después de la zona de reacción isoterma respectivamente.

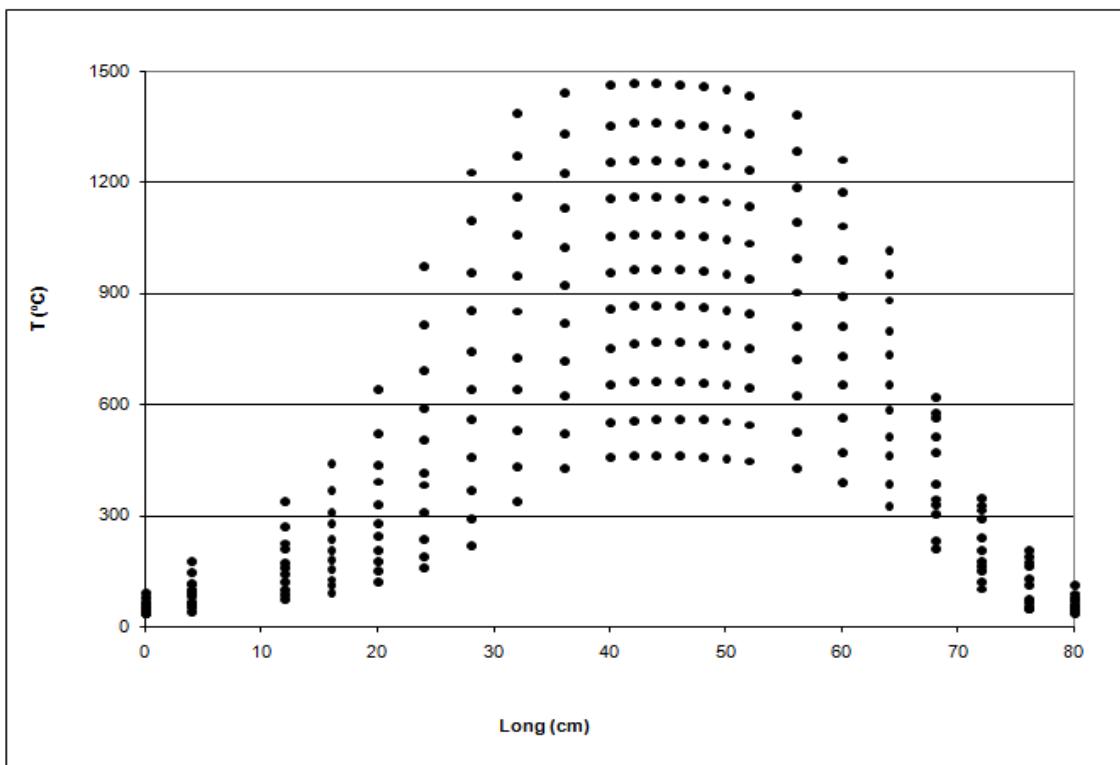


Figura C.2. Perfil de temperaturas del horno

ANEXO D

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ANEXO D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

D.1. INTRODUCCIÓN

Para estudiar la influencia del SO₂ en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos en condiciones de oxi-combustión se llevan a cabo experimentos en un reactor cerámico no poroso de flujo pistón a escala de laboratorio.

En concreto, se estudia la oxidación de CO. Se pretende hacer un análisis de la influencia de las principales variables de operación del proceso como son la temperatura (comprendida en un intervalo entre 500 y 1.500°C), la estequiometría (condiciones reductoras con $\lambda=0.7$, estequiométricas con $\lambda=1$, oxidantes con $\lambda=2$ y muy oxidantes con $\lambda=10$), la concentración de CO₂, la concentración de SO₂, la concentración de CO, la concentración de NO y la presencia/ausencia de SO₂.

D.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

D.2.1. Preparación de los equipos

Para que los resultados experimentales sean viables es necesario asegurar que los equipos se encuentren en las condiciones adecuadas, así, antes de empezar el experimento debe procederse a la calibración de los mismos.

Calibración del micro-GC

El micro-cromatógrafo no requiere calibración previa, únicamente se efectúan varios pinchazos con N₂ para la limpieza de las columnas.

Calibración del FTIR

Para el calibrado del FTIR se deja pasar un caudal de 750 mL/min de CO₂ y 250 mL/min N₂ durante 15min. El objetivo de dejar pasar esta mezcla es el de realizar un *background*, es decir, la línea base de los espectros que se obtengan durante el experimento.

Calibración del analizador de NO

El analizador de NO requiere dos puntos de calibración: gas cero (para lo cual se usa una corriente de N₂) y cubetas de calibración (una concentración de NO determinada de 5.150 ppm).

D.2.2. Realización de los experimentos

1. Calcular el caudal real de cada gas que se necesita introducir en función de las condiciones del experimento
2. Verificar las conexiones de las botellas a los medidores
3. Abrir las botellas de los gases reactantes
4. Medir los caudales necesarios de cada gas reactante, para lo cual se ajusta la apertura de la válvula de control de flujo másico y se comprueba que el caudal suministrado es el deseado con el flujómetro digital
5. Los equipos de análisis se conectan en serie: Micro-Cromatógrafo, FTIR y analizador de NO (cuando entre los gases reactantes figure el NO)
6. Se pone en marcha el sistema de refrigeración mediante aire comprimido
7. Terminada la calibración y asegurado que todas las conexiones están correctas se puede empezar la toma de datos, empezando desde temperatura ambiente hasta 1500°C
8. Para la toma de los datos se espera a que la temperatura y la concentración de compuestos sean completamente estables
9. En el Micro-Cromatógrafo de gases se hacen varios muestreos hasta que la concentración de los gases quede homogénea y los resultados obtenidos sean fiables. Cada análisis dura 100 segundos
10. La toma de datos en el FTIR se lleva a cabo tal y como se detalla en el apartado B.4.2 del Anexo B
11. Se anotan los valores de concentración obtenidos para NO leídos en el analizador de NO/NO₂ (cuando entre los gases reactantes figure el NO)
12. Cuando ya se ha realizado el análisis para una temperatura, se sube la temperatura hasta el siguiente valor deseado, se espera hasta que se estabilice la temperatura en los controladores y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.

13. Terminado el experimento, se cierran las botellas de gases, se apaga el horno y los distintos equipos.

ANEXO E

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Anexo E. RESULTADOS EXPERIMENTALES

E.1. INTRODUCCIÓN

Los resultados de los 54 experimentos llevados a cabo se presentan en este anexo de forma numérica mediante tablas. Se muestran los valores de concentración a la salida de CO y de CO₂ en los experimentos realizados en atmósfera de N₂. Para los que se han llevado a cabo en atmósfera de CO₂, se muestran los valores de concentración a la salida de CO y de NO en los experimentos en los que se usa este gas.

E.2. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO EN N₂, CON DISTINTAS RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos realizados en atmósfera de N₂, en presencia/ausencia de SO₂ y con distintas relaciones estequiométricas (λ entre 0,7 y 10). Los resultados se indican en las Tablas E.1 y E.2.

T [°C]	Exp A-1		Exp A-2		Exp A-3		Exp A-4	
	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]						
500	2.050	0	2.026	0	2.036	0	2.056	0
600	2.069	0	2.026	0	2.055	0	2.069	0
700	2.027	0	1.934	123	1.804	270	2.079	0
750	1.736	340	1.392	657	562	1.389	1.822	295
800	1.164	910	713	1115	123	1.947	300	1.791
850	724	1.307	379	1734	0	2.039	0	2.099
900	509	1.511	83	1913	0	-	0	-
1.000	354	1.668	0	2008	0	-	0	-
1.100	283	1.731	0	-	0	-	0	-
1.300	259	1.796	0	-	0	-	0	-
1.500	242	1.813	0	-	0	-	0	-

Tabla E.1. Resultados de los experimentos de oxidación de CO en atmósfera de N₂ y en presencia de SO₂. Exp A-1: $\lambda=0,7$. Exp A-2: $\lambda=1$. Exp A-3: $\lambda=2$. Exp A-4: $\lambda=10$.

Exp B-1		Exp B-2		Exp B-3		Exp B-4		
T [°C]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]						
500	1.908	0	2.048	0	2.025	0	2.056	0
600	1.903	0	2.067	0	2.049	0	2.086	0
650	1.853	59	2.062	0	1.995	0	2.060	0
700	331	1.631	126	1.889	269	1.760	1.253	844
750	249	1.708					57	2.040
800			0	2.025	0	2.026	0	2.089
850	183	1.780	0	-	0	-	0	-
1.000	131	1.833	0	-	0	-	0	-
1.200	121	1.850	0	-	0	-	0	-
1.500	146	1.853	0	-	0	-	0	-

Tabla E.2. Resultados de los experimentos de oxidación de CO en atmósfera de N₂ y en ausencia de SO₂. Exp B-1: $\lambda=0,7$. Exp B-2: $\lambda=1$. Exp B-3: $\lambda=2$. Exp B-4: $\lambda=10$.

E.3. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO EN CO₂, CON DISTINTAS RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos realizados en atmósfera de CO₂, en presencia/ausencia de SO₂ y con distintas relaciones estequiométricas (λ entre 0,2 y 10). Los resultados se indican en las Tablas E.3 y E.4.

Exp C-1		Exp C-2		Exp C-3		Exp C-4		Exp C-5	
T [°C]	CO [ppm]								
500	2.141	2.062	2.065	2.170	2.060				
600	2.159					1.997			
700	2.125	2.093	2.030	2.130	1.471				
800	2.133	1.745	1.646	1.133	419				
850		1.438	1.053	490					
900	1.924	1.132	656	161	0				
950	1.851	939	532	99					
1.000	1.778	876	434	37	0				
1.050	1.719								
1.100	1.579	827	402	77	0				

1.200	1.691	806		97	
1.300	1.708	879	489	147	0
1.400	1.847	1.029		253	
1.500	2.087	1.148	978	342	0

Tabla E.3. Resultados de los experimentos de oxidación de CO en atmósfera de CO₂ y en presencia de SO₂. Exp C-1: $\lambda=0,2$. Exp C-2: $\lambda=0,7$. Exp C-3: $\lambda=1$. Exp C-4: $\lambda=2$. Exp C-5: $\lambda=10$.

	Exp D-1	Exp D-2	Exp D-3	Exp D-4
T [°C]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	2.031	2.099	2.110	
600			2.014	2.002
700	2.021	1.960	1.984	2.002
750	1.749	1.517		1.402
800	906	696	372	332
850	798	476	69	
900	755	348	36	0
950	738	394	56	
1.000	748	416	62	0
1.050	780			
1.100	796	368	58	0
1.200	795			
1.300	833	498	169	0
1.400	980			
1.500	1.213	830	497	0

Tabla E.4. Resultados de los experimentos de oxidación de CO en atmósfera de CO₂ y en ausencia de SO₂. Exp D-1: $\lambda=0,7$. Exp D-2: $\lambda=1$. Exp D-3: $\lambda=2$. Exp D-4: $\lambda=10$.

E.4. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE CO₂

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos de oxidación de CO realizados con distintas concentraciones de CO₂ (entre 0 y 75%), en presencia/ausencia de SO₂ y en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y oxidantes ($\lambda=2$). Los resultados se indican en las Tablas E.5 y E.6.

	Exp E-1	Exp E-2	Exp E-3	Exp E-4
T [°C]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	1.966	2.127	1.985	2.057
600	1.966	2.127	1974	2.057
700	1.910	2.127	1950	2.004
750			546	1.452
800	1.228	1.759		725
850	807	1.388	550	674
900	753	1.086		
950	663	967		
1.000	610	880	536	695
1.050	598	831		
1.100	548	833		
1.200	553	877	548	707
1.300	572	902		
1.400	621	1.013		
1.500	686	1.218	617	1.047

Tabla E.5. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de CO₂ en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y en presencia/ausencia de SO₂. Exp E-1: 25% CO₂, con SO₂. Exp E-2: 55% CO₂, con SO₂. Exp E-3: 25% CO₂, sin SO₂. Exp E-4: 55% CO₂, sin SO₂.

	Exp E-5	Exp E-6	Exp E-7	Exp E-8
T [°C]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	2.080	2.111	1.982	2.098
600			1.982	2.098
650			1.957	2.098
700	2.211	2.259	1.536	1.981
750	1.782	2.151	143	1.284
800	745	1.507	0	210
850	146	659	0	58
900	17	149	0	34
950	0	76		
1.000	0	47	0	0
1.200	0	69	0	69
1.500	110	429	55	268

Tabla E.6. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de CO₂ en condiciones oxidantes ($\lambda=2$) y en presencia/ausencia de SO₂. Exp E-5: 25% CO₂, con SO₂. Exp E-6: 55% CO₂, con SO₂. Exp E-7: 25% CO₂, sin SO₂. Exp E-8: 55% CO₂, sin SO₂.

E.5. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NO

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos de oxidación de CO realizados con distintas concentraciones de NO en presencia/ausencia de SO₂ y en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), y en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) en presencia de SO₂. Los resultados se indican en las Tablas E.7, E.8, E-9, E-10, E-11 y E-12.

Experimento F-1		Experimento F-2		Experimento F-3		
T [°C]	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.137	403	2.377	765	2.072	1.009
600	1.892	404				
700	1.442	404	2.198	750	2.015	1.010
800	941	403	1.258	750	1.913	1.010
850	648	403	975	752	1.253	1.010
900	453	402	714	752	929	1.009
950			564	753	668	1.003
1.000	338	402	465	753		
1.050					442	1.007
1.100			419	752		
1.200	348	404	433	751	351	1.008
1.400			702	748		
1.500	873	402	904	746	891	1.002

Tabla E.7. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO₂. Exp F-1-: 400 ppm NO. Exp F-2-: 750 ppm NO. Exp F-3-: 1.000 ppm NO

Experimento F-4		Experimento F-5		
T [°C]	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.164	1.515	2.114	2.511
700	2.155	1.522	2.057	2.517
750			2.020	2.518
800	1.719	1.521	1.856	2.517
850	1.238	1.520	1.472	2.511
900	934	1.519	1.032	2.510
950	669	1.520		

1.000	549	1.521	554	2.510
1.100	463	1.519		
1.200	409	1.519	369	2.515
1.400	756	1.512		
1.500	958	1.499	919	2.497

Tabla E.8. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en presencia de SO_2 . Exp F-4-: 1.500 ppm NO. Exp F-5-: 2.500 ppm NO.

T [°C]	Experimento G-1		Experimento G-2	
	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.007	400	2.017	748
700	1.804	403	1.903	750
750	1.058	403	1.778	751
800	711	414	1.116	751
850	496	410	720	750
900	414	401	529	749
1.000	316	402	428	750
1.200	465	402	453	750
1.500	913	399	960	745

Tabla E.9. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y en ausencia de SO_2 . Exp G-1-: 400 ppm NO. Exp G-2-: 750 ppm NO.

T [°C]	Experimento G-3		Experimento G-4		Experimento G-5	
	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.050	1.009	2.100	1.512	1.999	2.419
700	1.985	1.003	2.036	1.512	1.991	2.420
750	1.889	1.010			1.961	2.426
800	1.525	1.002	1634	1.525	1.900	2.427
850	1.010	1.002	1.103	1.520	1.538	2.418
900	695	1.007	723	1.515	1.073	2.420
950			560	1.512		
1.000	411	1.007	467	1.512	617	2.422
1.100			435	1.513		
1.200	439	1.001			479	2.425
1.500	917	1.002	907	1.521	981	2.401

Tabla E.10. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) y ausencia de SO_2 . Exp G-3-: 1.000 ppm NO. Exp G-4-: 1.500 ppm NO. Exp G-5-: 2.500 ppm NO.

T [°C]	Experimento K-1		Experimento K-2	
	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.167	400	2.096	740
700	1.964	403	2.065	732
750	1.762	403	1.912	732
800	1.420	414	1.558	733
850	1.181	410	1.290	732
900	1.049	401	1.082	732
950			915	732
1.000	865	402	880	733
1.200	879	399	814	733
1.500	1.415	402	1.317	735

Tabla E.11. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y en presencia de SO_2 . Exp K-1: 400 ppm NO. Exp K-2: 750 ppm NO.

T [°C]	Experimento K-3		Experimento K-4	
	CO [ppm]	NO [ppm]	CO [ppm]	NO [ppm]
500	2.156	1.009	2.163	1.475
700	2.078	1.003	2.083	1.465
750	2.015	1.010	2.046	1.463
800	1.762	1.002	1.901	1.464
850	1.461	1.002	1.544	1.463
900	1.240	1.007	1.235	1.460
950			1.065	1.461
1.000	939	1.007	910	1.460
1.200	861	1.003	750	1.463
1.500	1.348	1.001	1.355	1.457

Tabla E.12. Resultados con distintas concentraciones de NO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) y en presencia de SO_2 . Exp K-3: 1.000 ppm NO. Exp K-4: 1.500 ppm NO.

E.6. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SO_2

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos de oxidación de CO realizados con distintas concentraciones de SO_2 (entre 500 y 10.000 ppm) y en

condiciones estequiométricas ($\lambda=1$). Los resultados se indican a continuación en las Tablas E-13.

	Exp H-1	Exp H-2	Exp H-3	Exp H-4	Exp H-5
T [°C]	CO [ppm]				
500	2.122	2.168	2.237	2.192	2.201
700	2.173	2.124	2.292	2.257	2.217
800	1.463	1.727	2.193	2.161	2.189
850	931	1.283	1.841	1.974	2.064
900	642	838	1.258	1.382	1.665
950	476	589	870	984	1.179
1.000	405	372	651	723	808
1.100	471	353	544	510	537
1.300	558	439	610	554	462
1.500	946	920	702	1.114	956

Tabla E.13. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de SO₂ en condiciones estequiométricas. Exp H-1-: 500 ppm SO₂. Exp H-2-: 1.500 ppm SO₂. Exp H-3-: 2.500 ppm SO₂. Exp H-4-: 5.000 ppm SO₂. Exp H-5-: 10.000 ppm SO₂.

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos de oxidación de CO realizados con distintas concentraciones de SO₂, en condiciones estequiométricas y en presencia de NO. Los resultados se indican en la Tabla E-14.

	Exp L-1	Exp L-2	Exp L-3	Exp L-4
T [°C]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	2.048	2.075	2.099	2.084
700	2.004	1.969	2.033	2.052
750	1.862	1.764	1.881	1.8258
800	1.378	1.483	1.390	1.483
850	984	967	939	1.012
900	672	732	633	802
1.000	469	463	383	407
1.200	440	451	379	365
1.500	865	895	859	984

Tabla E.14. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de SO₂ en condiciones estequiométricas y en presencia de NO. Exp L-1-: 400 ppm SO₂. Exp L-2-: 750 ppm SO₂. Exp L-3-: 1.000 ppm SO₂. Exp L-4-: 1.500 ppm SO₂.

E.7. RESULTADOS DE LA OXIDACIÓN DE CO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE CO

Se llevó a cabo la toma de datos en los experimentos de oxidación de CO realizados con distintas concentraciones de CO en presencia/ausencia de SO₂ y en condiciones estequiométricas. Los resultados se indican en las Tablas E-15 y E-16.

T [°C]	Exp I-1	Exp I-2	Exp I-3
	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	519	1.121	4.131
700	515	1.101	3.899
750	541		3.648
800	547	898	2.708
850	569	856	1.653
900	546	731	1.057
1.000	472	475	695
1.100	435	412	
1.300	473	526	
1.500	1.185	1.048	1.120

Tabla E.15. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de CO (500, 1.000 y 4.000 ppm) en condiciones estequiométricas y en presencia de SO₂.

T [°C]	Exp J-1	Exp J-2	Exp J-3
	CO [ppm]	CO [ppm]	CO [ppm]
500	512	1.227	4.194
700	533	1.150	3.816
750	528		2.497
800	567	926	894
850	578		665
900	616	545	611
1.000	475	499	608
1.100	505	534	
1.300	486		
1.500	1.126	737	1.168

Tabla E.16. Resultados de los experimentos de oxidación de CO con distintas concentraciones de CO (500, 1.000 y 4.000 ppm) en condiciones estequiométricas y en ausencia de SO₂.

ANEXO F

SOFTWARE
CHEMKIN-PRO

ANEXO F. SOFTWARE CHEMKIN-PRO

F.1. INTRODUCCIÓN

Para realizar la simulación del proceso de oxidación de CO en condiciones de oxi-combustión se ha utilizado el software de cinética química CHEMKIN-PRO. Este software es una herramienta orientada a resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea, e incluso algunos en fase heterogénea. Entre los problemas que se pueden simular mediante esta herramienta, los más relevantes son los relacionados con la combustión, la catálisis y la corrosión.

En este estudio se utiliza la versión comercial CHEMKIN-Pro [Chemkin-Pro, 2008], suministrada por la compañía Reaction Design, sucesora del código de combustión CHEMKIN [Lutz y cols. 1990] desarrollado en los laboratorios Sandia.

F.2. ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

La estructura general de las utilidades de GAS-PHASE KINETICS y la relación entre las utilidades del programa de uso CHEMKIN-PRO, se muestran en la Figura F.1.

El GAS-PHASE KINETICS Pre-processor es un programa que lee una descripción simbólica del mecanismo de reacción en fase gas y extrae los datos termodinámicos necesarios de cada especie involucrada en el mecanismo. Para su ejecución se necesitan dos ficheros:

- Gas Phase Chemistry: es el fichero en el que se introducen las reacciones que integran el mecanismo de reacción. Este fichero se realiza en una notación química familiar y debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción, así como la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, se

deben incluir los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción.

- Thermodynamic Data: es la base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie química en un formato específico.

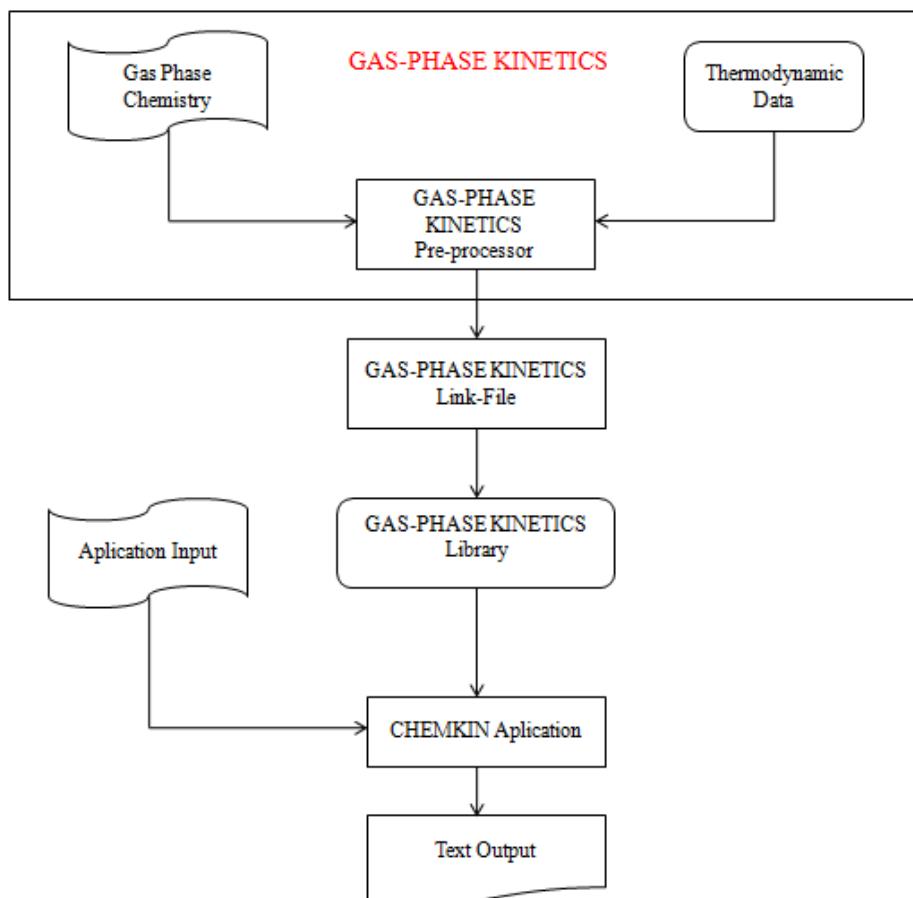


Figura F.1. Esquema de la estructura general de funcionamiento del software CHEMKIN-Pro

Cuando tanto el mecanismo cinético como los datos termodinámicos están en el formato adecuado, el Pre-processor se ejecuta para producir el GAS-PHASE KINETICS Linking File, que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Este fichero tiene que crearse para cualquier tipo de aplicación o modelo de reactor de Chemkin-Pro que se quiera realizar. Sin embargo, el usuario no debe intentar leer este fichero directamente, ya que la estructura cambia de una versión a otra de los distintos casos de

CHEMKIN-Pro. En su lugar, las llamadas a las subrutinas de inicialización dentro de la GAS-PHASE KINETICS Library facilitan la extracción de los datos almacenados.

El software CHEMKIN-Pro permite trabajar con muchos modelos de reactor distintos (CHEMKIN Application): reactores de flujo-pistón, de mezcla perfecta, de plasma, llamas, ondas de choque, motores de combustión interna, etc. Nuestro caso de trabajo es el modelo de Reactor de Flujo Pistón (PFR).

Según el modelo de reactor elegido, el usuario debe especificar unas condiciones del proceso determinadas (Application Input). En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes, por lo que para cada análisis de simulación se requiere especificar las siguientes condiciones del proceso: temperatura, presión, concentración y caudal de gases reactantes y dimensiones del reactor (longitud y diámetro). Respecto de la temperatura, se puede realizar el análisis para dos modelos distintos:

- **Con perfil de temperaturas.** Para cada temperatura de análisis, se introduce el perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.
- **Con temperatura constante.** En este caso, se considera que la zona de reacción es isoterma, suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción.

El modelo de temperatura constante es menos preciso que la introducción del perfil de temperaturas completo pero agiliza la resolución computacional, puesto que permite realizar estudios paramétricos de temperatura (resolver el mismo caso manteniendo exactamente las mismas condiciones excepto la temperatura, que irá variando en función de lo que haya asignado el usuario). De esta manera, se puede realizar la simulación de todo el perfil de temperaturas deseado en una única resolución computacional, mientras que con perfiles de temperatura se tiene que resolver para cada temperatura por separado.

Durante el cálculo, y en función de la complejidad del caso a resolver, pueden aparecer problemas de convergencia en la resolución. Para solucionarlo, se pueden modificar algunos parámetros de cálculo, como las tolerancias absoluta y relativa, el

número de iteraciones, el número de tramos en que se separa el reactor para el cálculo, etc. No existe un valor estándar óptimo de estos parámetros que funcione en todos los casos, sino que cada caso particular requerirá la selección de los valores más apropiados para una adecuada resolución del caso de estudio.

Respecto al tratamiento de datos (Text Output), una vez realizado el cálculo de cada caso particular, el software CHEMKIN-Pro permite analizar los resultados a través del propio programa, ya que dispone de un post-procesador bastante completo para representar los datos de forma gráfica. Otra opción es utilizar un post-procesador externo (por ejemplo Excel), donde se obtendrán todos los datos del proceso que se deseen de una forma numérica, que requerirán un posterior tratamiento.

Además, el software también ofrece otras herramientas de gran utilidad, como el análisis de velocidad de reacción (Reaction Path Analyzer Tool). Esta herramienta permite comparar la importancia de cada reacción con respecto al conjunto de reacciones en que interviene una especie determinada y todo ello con respecto al mecanismo global de reacción planteado en el modelo. De este modo, se pueden identificar los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción en unas condiciones determinadas.

ANEXO G

MECANISMO DE REACCIÓN

Anexo G. MECANISMO DE REACCIÓN

G.1. MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo cinético químico seleccionado se ha desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), a raíz de los resultados experimentales obtenidos durante la realización de este proyecto.

A continuación, en el apartado G.2, se muestran todas las reacciones con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ec. G.1) que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. G.1})$$

Donde:

A = Factor pre-exponencial [mol, cm, s, K].

β = Exponente de temperatura.

E_a = Energía de activación [cal/mol].

T = Temperatura [K].

R = Constante universal de los gases (1,989 cal/mol K).

G.2. REACCIONES

Mecanismo de reacción de la interacción CO-SO₂ in atmósfera de CO₂

Unidades de los parámetros de la ecuación de Arrhenius: mol, cm, s, cal y K

Reacción	A	β	E _a	Fuente
$\text{OH}+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}+\text{H}$	2.14E+08	1.5	3449	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{O}+\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{H}$	2.02E+14	-0.4	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{O}+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH}+\text{H}$	5.06E+04	2.7	6290	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{O}_2+\text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 10; N ₂ : 0; H ₂ : 2.86; CO: 2.11; CO ₂ : 4.2	2.10E+18	-1	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{O}_2+\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2+\text{N}_2$	6.70E+19	-1.4	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{OH}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	1.90E+16	-1	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	1.69E+14	0	874	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2+\text{O}_2$	4.28E+13	0	1411	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}+\text{H}_2\text{O}$	3.01E+13	0	1721	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{O}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{OH}$	3.25E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}+\text{H}_2\text{O}$	4.33E+03	2.7	-2485.7	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{H}+\text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 0; H ₂ : 0; CO ₂ : 0	1.00E+18	-1	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{H}+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2+\text{H}_2$	9.20E+16	-0.6	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{H}+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	6.00E+19	-1.2	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{H}+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2+\text{CO}_2$	5.49E+20	-2	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{OH}+\text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 5	1.60E+22	-2	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}+\text{O}+\text{M} \rightleftharpoons \text{OH}+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 5	6.20E+16	-0.6	17	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{O}+\text{O}+\text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 5; CO: 2; CO ₂ : 3; H ₂ : 2	1.89E+13	0	-1788	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$ DUP	4.20E+14	0	11982	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HO}_2+\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$ DUP	1.30E+11	0	-1629	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{O}_2+\text{M} \rightleftharpoons \text{OH}+\text{OH}+\text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O: 5; CO: 2; CO ₂ : 3; H ₂ : 2	1.30E+17	0	45500	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.69E+12	0	3755	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.02E+13	0	3576	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$	6.63E+11	0	3974	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7.83E+12	0	1331	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.5325 151 1038 4970 Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 1.43; H ₂ O: 8.59; H ₂ : 2; CO: 2; CO ₂ : 3	2.10E+16 1.26E+50	-1 -9.67	620 6220	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{H}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.783 74 2941 6964 Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2.86; H ₂ O: 8.57; CH ₄ : 2.86; CO: 2.14; CO ₂ : 2.86; C ₂ H ₆ : 4.29; N ₂ : 1.43	1.30E+16 1.75E+33	-0.6 -4.76	383 2440	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	7.90E+13	0	56000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.30E+04	3	8040	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.60E+06	2.1	2460	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.02E+09	1.5	8604	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.80E+11	0	18700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	8.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	2.87E+13	0	30481	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.85E+12	0	20315	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$ Low pressure limit: Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 1.1; H ₂ O: 10	7.80E+08 5.4E+25	1.2 -3.3	0 0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3.60E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	6.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	2.50E+11	0	-1570	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	2.40E+12	0	9940	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HCO}$	2.00E+12	0	11665	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$	1.80E+11	0	18500	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	2.40E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	3.00E+11	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	1.20E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{OH}$	1.80E+12	0	13700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	1.00E+11	0	300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.00E+09	0	-2210	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	6.30E+14	0	42300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2$	8.80E+10	0	1860	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	8.20E+10	0	1860	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	1.00E+12	0	3000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.80E+12	0	-378	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2	5000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$	1.20E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2$	9.00E+13	0	15100	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3 + \text{OH}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.2105 83.5 5398 8370 Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 1.43; H ₂ O: 8.58; CO ₂ : 3; CO: 2; H ₂ : 2	6.30E+13 1.89E+38	0 -6.3	0 3100	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	5.30E+04	2.5	960	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.32E+04	2.5	960	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	3.88E+05	2.5	3080	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	1.70E+07	2.1	4868	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	4.24E+06	2.1	4868	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	9.64E+10	0	12578	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.758 94 1555 4200 Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 1.43; H ₂ O: 8.58; CO: 2; H ₂ : 2; CO ₂ : 3	5.40E+11 1.54E+30	0.5 -4.8	2600 5560	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.7187 103 1291 4160 Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 1.43; H ₂ O: 8.58; CO: 2; H ₂ : 2; CO ₂ : 3	5.40E+11 9.1E+31	0.5 -4.8	3600 6530	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	6.30E+10	0	2600	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ DUP	1.57E+15	-1	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ DUP	7.23E+13	0	3577	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	1.00E+18	-1.6	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1.13E+07	2	3000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2.50E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{O}$	3.30E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	5.70E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+07	2	3000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO}$	3.40E+12	0	690	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	1.50E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	5.72E+12	0	-751	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	9.46E+13	0	-515	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$	2.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	5.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	5.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1.10E+11	0	1000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	5.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2.20E+22	-3.3	2867	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	3.29E+21	-3.3	2867	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	3.29E+21	-3.3	2867	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.63E+21	-3.3	2867	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	1.64E+21	-3.3	2867	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	4.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}$	1.20E+13	0	6600	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4.30E+12	0	10030	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.43E+09	1.2	-447	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	1.30E+08	1.6	2166	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2; CO: 2 CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	3.31E+16	0	81000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$	1.80E+13	0	3080	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_4$	7.80E-08	6.1	1967	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.00E+12	0	13000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HO}_2$	6.00E+13	0	40660	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 1.87; CO: 1.87; CH ₄ : 2.81; CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	3.48E+17	-1	17010	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	1.19E+13	0.2	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	7.58E+12	0	406	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2; CO: 2 CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	6.17E+14	0	3000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51E+07	1.3	-758	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	2.53E+12	0	47688	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	5.80E+13	0	22934	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	5.50E-01	4	8300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.40E+02	3.5	5210	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	3.00E+07	2	5115	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7.23E+06	2	864	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$	5.00E+13	0	55000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.30E+13	0	20460	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5.42E+14	0	14902	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	8.10E+06	1.9	180	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	4.70E+06	1.9	180	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	6.80E+05	1.9	180	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.02E+13	0	5955	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH}$	2.00E+08	1.5	39000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	2.20E+12	0	17200	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	5.00E+11	0	15000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	4.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.5 95 95 200 Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2; CO: 2 CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	1.08E+12 1.112E+34	0.5 -5.0	1822 4448	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4.89E+12	0.3	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.8422 125 2219 6882 Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2; CO: 2 CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	5.20E+17 2.0E+41	-1 -7.08	1580 6685	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1.00E+10	0	-2190	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4.20E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}$	5.30E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	1.20E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCO}$	5.50E+03	2.8	5860	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	1.10E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.50E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	6.10E+06	2	1900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	1.43E+07	2	1900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4.09E+05	2.4	864.3	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.5 675 675 Enhanced third-body efficiencies: H ₂ : 2; CO: 2 CO ₂ : 3; H ₂ O: 5	3.64E+10 2.254E+40	1.1 -7.27	2640 6577	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	4.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	4.58E+16	-1.39	1015	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{HCO} + \text{O}$	3.00E+11	-0.29	10.73	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	1.34E+6	1.61	-383.5	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCH} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	2.10E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$	5.40E+03	2.8	5860	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	9.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCCCH}_2 + \text{H}$	9.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_3$	1.80E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	6.30E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	5.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCCOH} + \text{H}$	3.37E+07	2	14000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	5.04E+05	2.3	13500	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	2.18E-04	4.5	-1000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$ Low pressure limit: Enhanced third-body efficiencies: H_2 : 2; CO : 2 CO_2 : 3; H_2O : 5	4.83E-04 1.52E+08 1.81E+23	4 1.7 -2.0	-2000 1000 0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{M} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2 + \text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: N_2 : 1.5; CO_2 = 2.5; SO_2 : 10; H_2O : 10	1.60E+24	-2.6	89100	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{H} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{H}_2$	1.20E+07	2.1	700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{OH}$	7.50E+07	1.8	2900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$	2.70E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{SH}$	8.30E+13	0	7400	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{H}$	2.00E+13	0	7400	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SH} + \text{H}$	1.40E+14	0	19300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + {}^3\text{SO}$	1.00E+14	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HSO} + \text{OH}$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HSO} + \text{O}$	1.90E+13	0	17925	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + {}^3\text{SO}$	4.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S} + \text{O}_2 \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{O}$	5.20E+06	1.8	-1200	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SH} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{H}_2$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{SH} + \text{S} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{S} + \text{S} + \text{M}$	4.80E+13	0	77000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S}_2 + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{M}$	1.00E+16	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{S}_2 + \text{O} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{S}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HS}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{H}_2$	1.20E+07	2.1	700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HS}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{OH}$	7.50E+07	1.8	2900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HS}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.70E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HS}_2 + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2 + \text{M}$	1.00E+16	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{H}_2$	1.20E+07	2.1	700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{OH}$	7.50E+07	1.8	2900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.70E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{HS}_2 + \text{SH}$	2.00E+13	0	7400	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SO}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{O}$	2.50E+05	2.9	50300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SO}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{OH}$	8.40E+09	1.22	3319	[Hindiyarti y cols., 2007]
$\text{SO}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$	2.80E+04	2.57	29212	[Hindiyarti y cols., 2007]
$\text{SO}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{HO}_2$	4.80E+04	2.46	27225	[Hindiyarti y cols., 2007]
$\text{SO}_3 + {}^3\text{SO} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{SO}_2$	7.60E+03	2.4	2980	[Glarborg y cols., 2005]
$\text{SO}_2 + \text{O}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.442 316 7442 Enhanced third-body efficiencies: N ₂ : 0; CO ₂ = 2.5; SO ₂ : 10; H ₂ O: 10	3.70E+11 2.4E+27	0 -3.6	1689 5186	[Naidoo y cols., 2005]
$\text{SO}_2 + \text{O}(\text{+N}_2) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{+N}_2)$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.43 371 7442	3.70E+11 2.9E+28	0 -3.58	1689 5206	[Yilmaz y cols., 2006]
$\text{SO}_2 + \text{H}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{HSO}_2(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.390 167 2191 Enhanced third-body efficiencies: CO ₂ = 2.5; SO ₂ : 10; H ₂ O: 10	5.31E+08 1.41E+31	1.59 -5.19	2472 4513	[Blitz y cols., 2006]
$\text{SO}_2 + \text{H}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{HOSO}(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.283 272 3995 Enhanced third-body efficiencies: CO ₂ = 2.5; SO ₂ : 10; H ₂ O: 10	2.37E+08 1.85E+37	1.63 -6.14	7339 11075	[Blitz y cols., 2006]
$\text{SO}_2 + \text{H}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{OH} + {}^3\text{SO}(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.283 272 3995 Enhanced third-body efficiencies: CO ₂ = 2.5; SO ₂ : 10; H ₂ O: 10	9.19E+25 1.35E+23	2.77 -2.3	20850 30965	[Blitz y cols., 2006]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{SO}_2 + \text{OH}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{HOSO}_2(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 1.0 1E-30 412 Enhanced third-body efficiencies: $\text{CO}_2 = 2.5$; SO_2 : 5; H_2O : 5	5.70E+12 1.7E+27	-0.27 -4.09	0 0	[Blitz y cols., 2003]
$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{O}$	3.90E+08	1.9	76000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SO}_2 + \text{S} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + {}^3\text{SO}$	6.00E-16	8.2	9600	[Murakami y cols., 2003]
$\text{SO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{CO}_2$	1.90E+13	0	65900	[Bacskay y cols., 2005]
$\text{SO}_2^* + \text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{M}$	1.30E+14	0	3600	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + {}^3\text{SO}$	2.60E+12	0	2430	[Alzueta y cols., 2001]
${}^3\text{SO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{S} + \text{O} + \text{M}$	4.00E+14	0	107000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{M} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{H} + \text{M}$ Enhanced third-body efficiencies: N_2 : 1.5; CO_2 = 2.5; SO_2 : 10; H_2O : 10	5.00E+15	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
${}^3\text{SO} + \text{OH}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{HOSO}(\text{+M})$ Low pressure limit: Enhanced third-body efficiencies: N_2 : 1.5; CO_2 = 2.5; SO_2 : 10; H_2O : 10;	1.60E+12 9.5E+27	0.5 -3.48	-400 970	[Alzueta y cols., 2001]
${}^3\text{SO} + \text{O}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.55 1E-30 1E+30 Enhanced third-body efficiencies: N_2 : 1.5; CO_2 = 2.5; SO_2 : 10; H_2O : 10	3.20E+13 1.2E+21	0 -1.54	0 0	[Alzueta y cols., 2001]
${}^3\text{SO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$	7.60E+03	2.37	2970	[Alzueta y cols., 2001]
${}^3\text{SO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{OH}$	3.70E+03	2.4	7660	[Rasmussen y cols. 2007]
${}^3\text{SO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{S}$	5.10E+13	0	53400	[Bacskay y cols., 2005]
${}^1\text{SO} + \text{M} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{M}$	1.00E+13	0	0	[Rasmussen y cols. 2007]
${}^1\text{SO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$	1.00E+13	0	0	[Rasmussen y cols. 2007]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HSOH}$	2.50E+20	-3.1	920	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{OH}$	4.90E+19	-1.9	1560	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	1.60E+09	1.4	-340	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}$	1.80E+17	-2.5	50	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{O}$	1.10E+06	1	10400	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{H} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{H}_2$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HSO}_2 + \text{M}$	1.10E+19	-1.7	-50	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}$	4.50E+14	-0.4	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{M}$	6.90E+19	-1.6	1590	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O} + \text{HOS}$	4.80E+08	1	5340	[Alzueta y cols., 2001]

Reacción	A	β	Ea	Fuente
$\text{HSO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + {}^3\text{SO}$	1.40E+13	0.1	300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOSHO}$	5.20E+28	-5.4	3170	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{H}$	5.30E+07	1.6	3750	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{OH} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	1.70E+09	1	470	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{OH}$	1.00E+12	0	10000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSOH} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{OH}$	2.80E+39	-8.8	75200	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSOH} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	5.80E+29	-5.6	54500	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{O}$	9.80E+16	-3.4	86500	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{H}_2\text{SO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{O}$	4.90E+28	-6.7	71700	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{HSO}_2(\text{+M})$ Low pressure limit: Troe parameters: 0.4 0.1E-30 1E+30 Enhanced third-body efficiencies: SO_2 : 10; CO_2 = 2.5; H_2O : 10	1.00E+09 1.7E+35	1.03 -5.64	50000 55400	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{HOS} + \text{M}$	2.50E+30	-4.8	119000	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{HO}_2$	9.60E+01	2.36	-10130	[Rasmussen y cols. 2007]
$\text{HOSO} + \text{H} \rightleftharpoons {}^1\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+14	0	0	[Hu y cols., 2004]
$\text{HOSO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2$	1.80E+07	1.72	-1286	[Hu y cols., 2004]
$\text{HOSO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HSO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2$	5.00E+12	0.5	-262	[Hu y cols., 2004]
$\text{HSO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{SO}_2$	1.10E+03	3.2	-235	[Rasmussen y cols. 2007]
$\text{HSO}_2 \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{O}$	5.40E+18	-2.3	106300	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}$	1.40E+18	-2.9	54900	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{OH}$	5.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	7.80E+11	0	656	[Atkinson y cols., 2004]
$\text{HOSHO} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{H}$	6.40E+30	-5.9	73800	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSHO} \rightleftharpoons {}^3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	1.20E+24	-3.6	59500	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSHO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{H}_2$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSHO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{OH}$	5.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]
$\text{HOSHO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOSO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+12	0	0	[Alzueta y cols., 2001]

ANEXO H

COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS

Anexo H. COMPARACIÓN ENTRE DATOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

H.1. Experimentos con distintas estequiométrias, en atmósfera de CO₂ y de N₂

Las Figuras H.1, H.2 y H.3 muestran la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura de la oxidación de CO en dilución de CO₂ y de N₂, con distintas estequiométrías. Se observa que el modelo se ajusta de manera bastante precisa a los datos experimentales registrados, por lo que se confirma la tendencia.

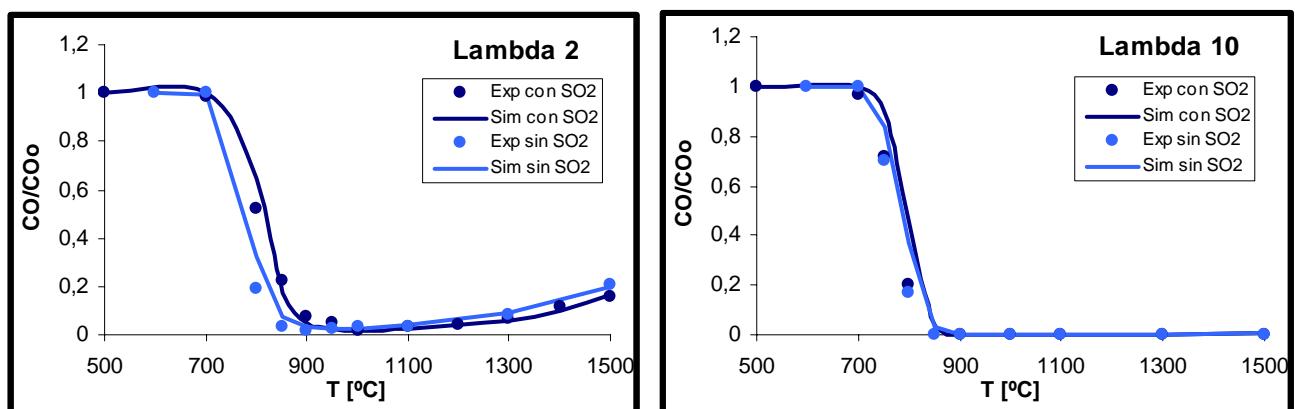


Figura H.1. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en atmósfera de CO₂, con distintas estequiométrías. Experimentos C-4, D-3, C-5 y D-4.

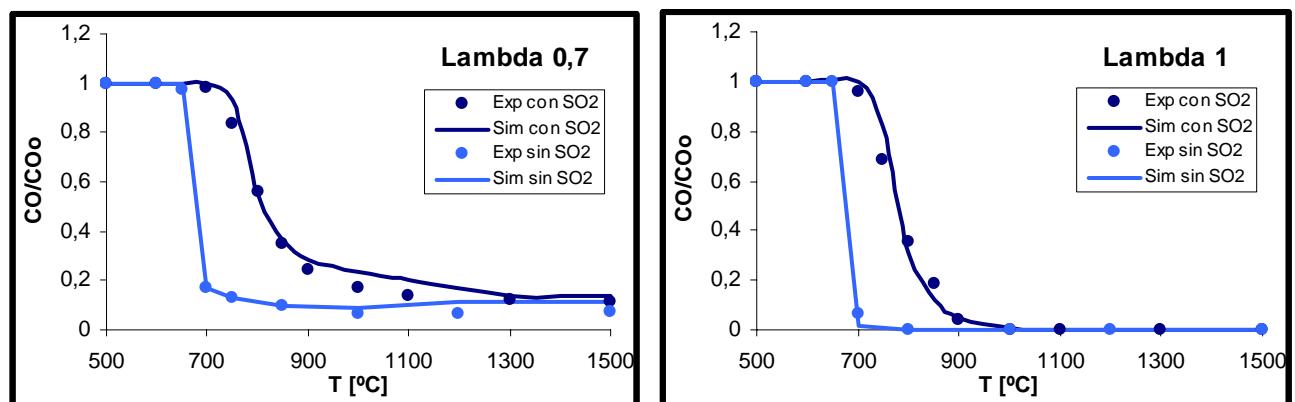


Figura H.2. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en atmósfera de N₂, con distintas estequiométrías. Experimentos A-1, B-1, A-2 y B-2.

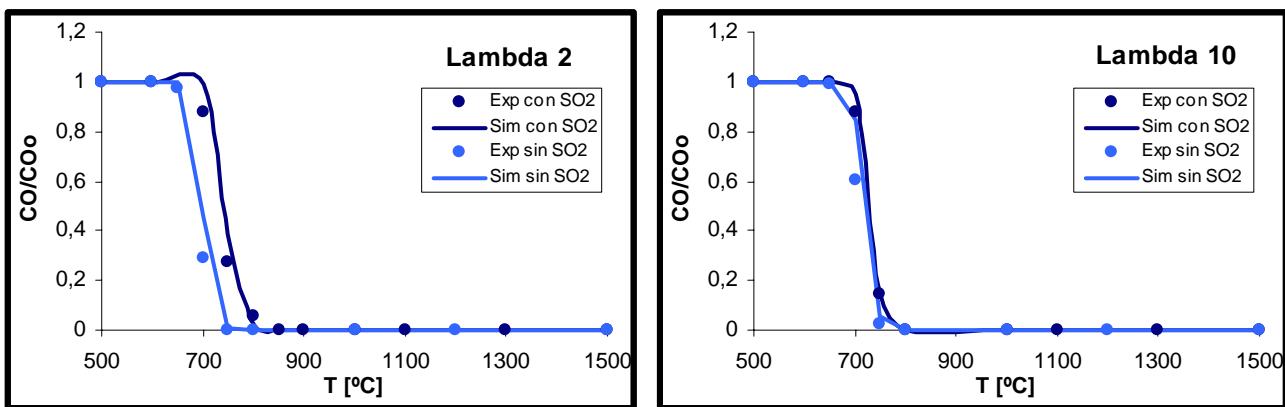


Figura H.3. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en atmósfera de N_2 , con distintas estequiometrías. Experimentos A-3, B-3, A-4 y B-4.

H.2. Experimentos con distintas $[\text{CO}_2]$, en condiciones reductoras y oxidantes

La Figura H.4 muestra la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura de la oxidación de CO en condiciones reductoras y con distintas concentraciones de CO_2 . Se observa que el modelo se ajusta de manera precisa a los datos experimentales y confirma la tendencia.

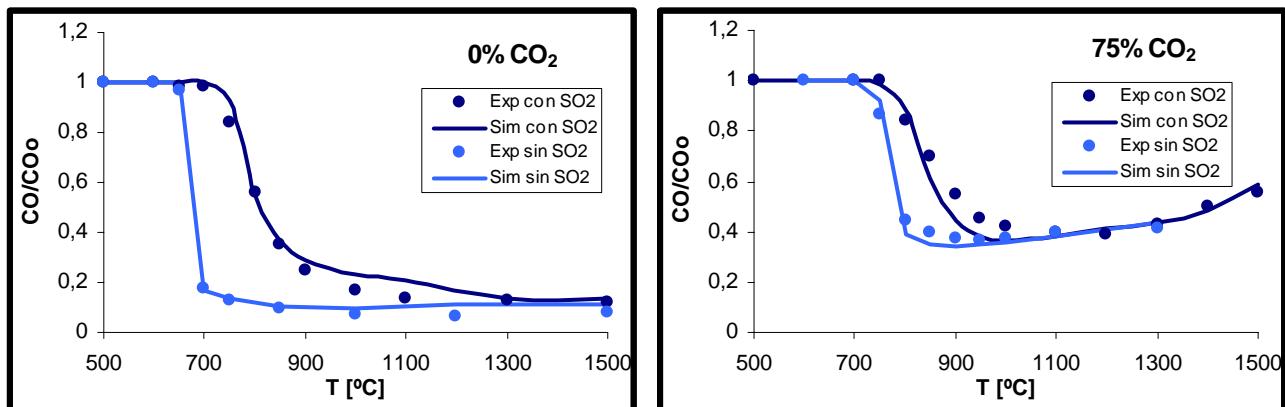


Figura H.4. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), con distintas concentraciones de CO_2 . Experimentos A-1, B-1, C-2 y D-1.

La Figura H.5 muestra la comparación en condiciones oxidantes con distintas concentraciones de CO_2 . Al igual que en la figura anterior se observa que el modelo se ajusta de manera precisa a los datos experimentales y confirma la tendencia.

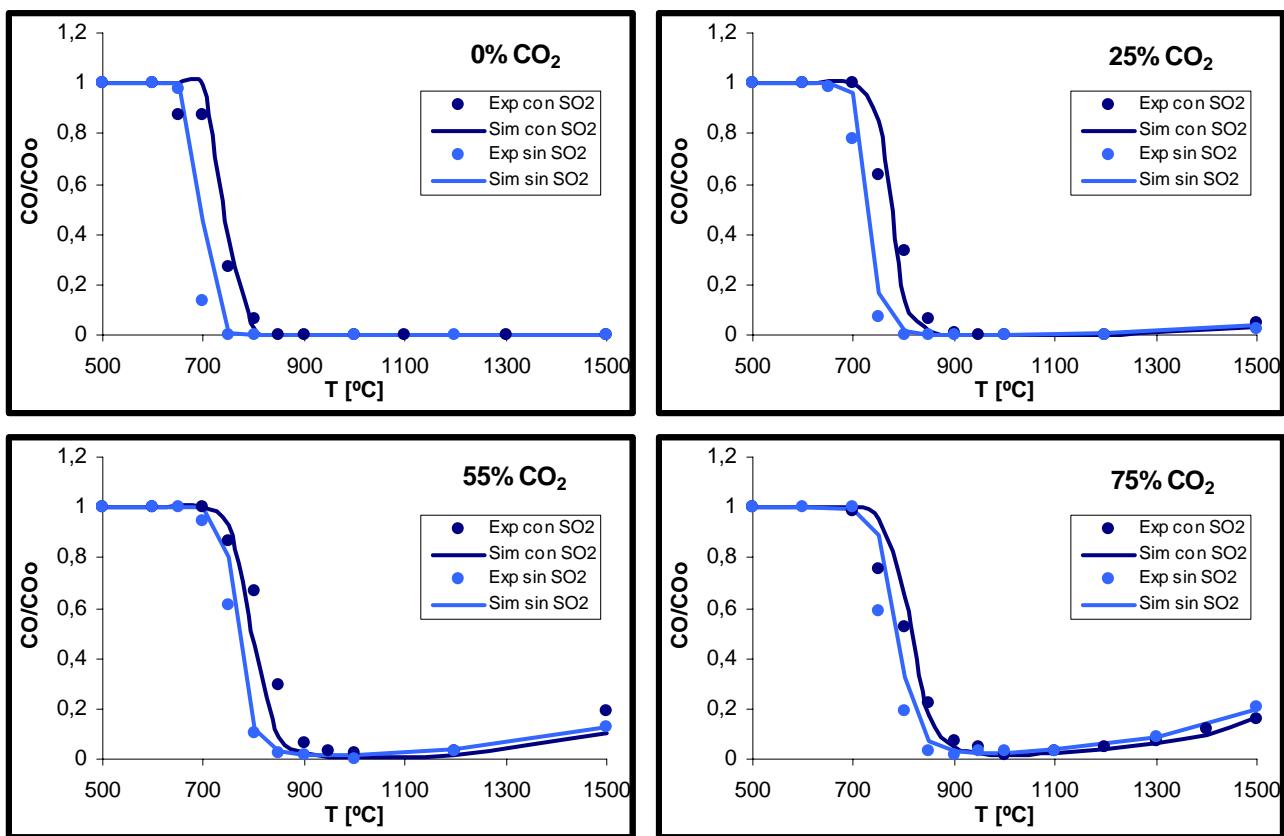


Figura H.5. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones oxidantes ($\lambda=2$), con distintas concentraciones de CO_2 . Experimentos A-3, B-3, E-5, E-7, E-6, E-8, C-4 y D-3.

H.3. Experimentos con distintas concentraciones de SO_2

En la Figura H.6 se muestra la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas y con distintas concentraciones de SO_2 .

Se observa que el modelo se ajusta de manera bastante precisa a los datos experimentales registrados según el modelo con perfiles de temperatura, aunque sobre todo en los experimentos que se realizan con una mayor concentración de SO_2 , presentando el mejor ajuste el caso en el que esta es de 10.000 ppm. El modelo confirma la tendencia experimental.

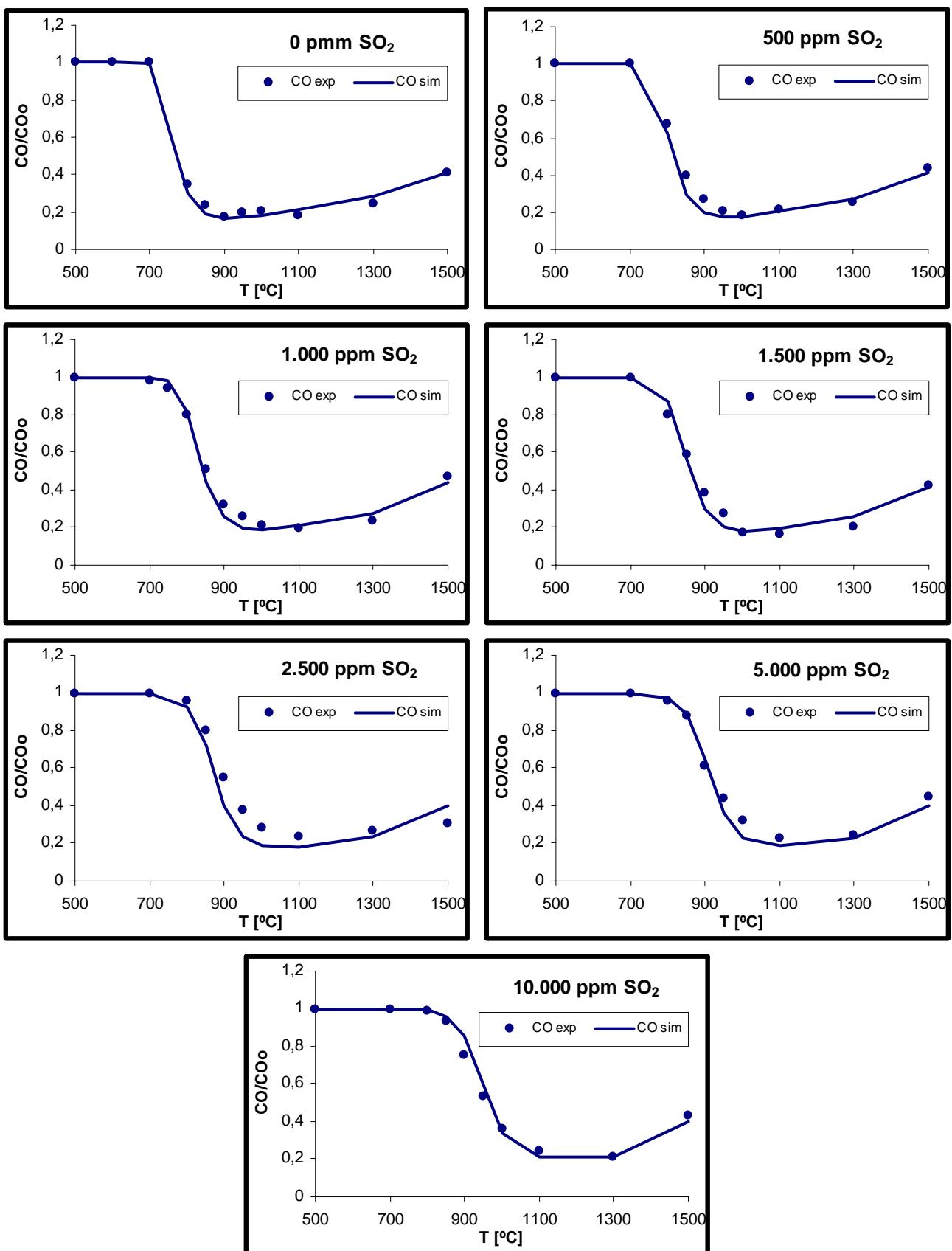


Figura H.6. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), con distintas concentraciones de SO_2 . Experimentos D-2, H-1, C-3, H-2, H-3, H-4 Y H-5.

H.4. Experimentos con distintas concentraciones de CO

En la Figura H.7 se muestra la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas y con distintas concentraciones de CO. Se observa que el modelo se ajusta de manera bastante precisa a los datos experimentales registrados según el modelo con perfiles de temperatura y confirma la tendencia experimental.

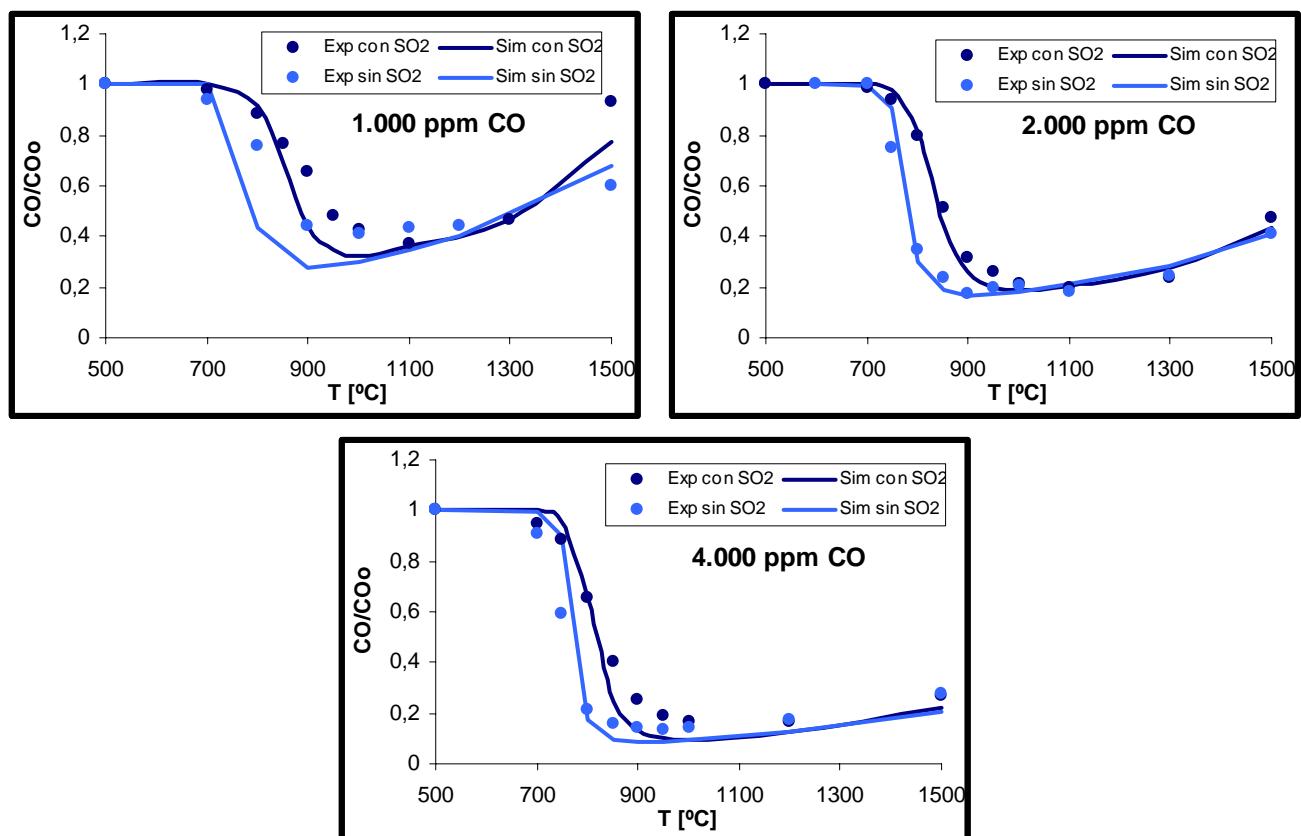


Figura H.7. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), con distintas concentraciones de CO. Experimentos I-2, J-2, C-3, D-2, I-3 y J-3.

H.5. Experimentos con diferentes concentraciones de NO

La comparación entre experimentos y simulación para la oxidación de CO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$) con distintas concentraciones de NO y en presencia/ausencia de SO₂ se muestra en la Figura H.8. Se observa que el modelo se ajusta de manera precisa a los datos experimentales registrados según el modelo con

perfíles de temperatura, sobre todo en los experimentos que se realizan sin SO_2 , aunque la oxidación de CO empieza a menores temperaturas en los datos experimentales pero siguiendo la misma tendencia que en simulación.

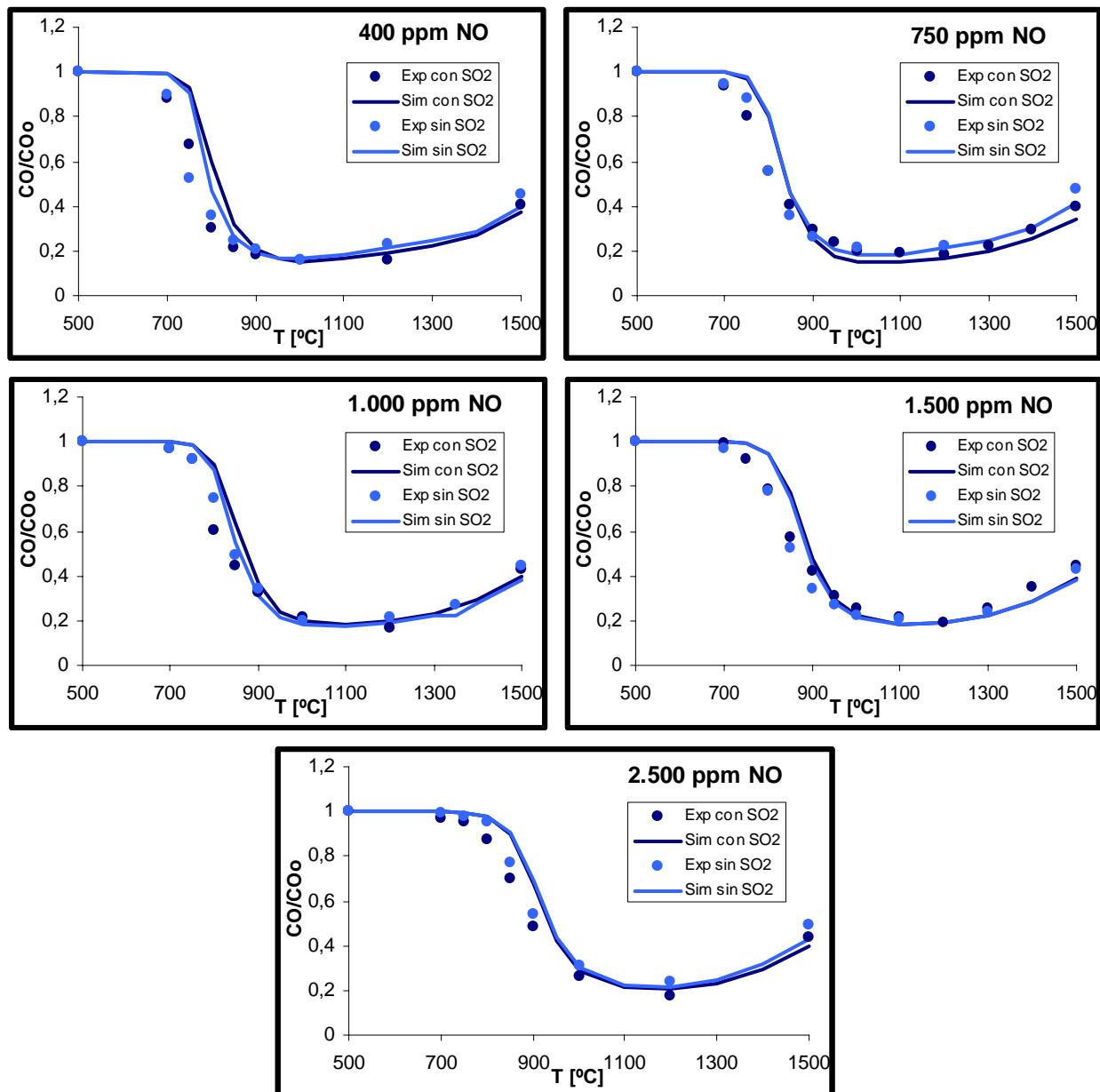


Figura H.8. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), con distintas concentraciones de NO. Experimentos: F-1, G-1, F-2, G-2, F-3, G-3, F-4, G-4, F-5 y F-5.

La comparación entre experimentos y simulación para la oxidación de CO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$) con distintas concentraciones de NO y en presencia de SO_2 se muestra en la Figura H.9.

Se observa que el modelo se ajusta de manera precisa a los datos experimentales registrados según el modelo con perfiles de temperatura, sobre todo en los experimentos que se realizan sin SO_2 , aunque la oxidación de CO empieza a menores temperaturas en los datos experimentales pero siguiendo la misma tendencia que en simulación.

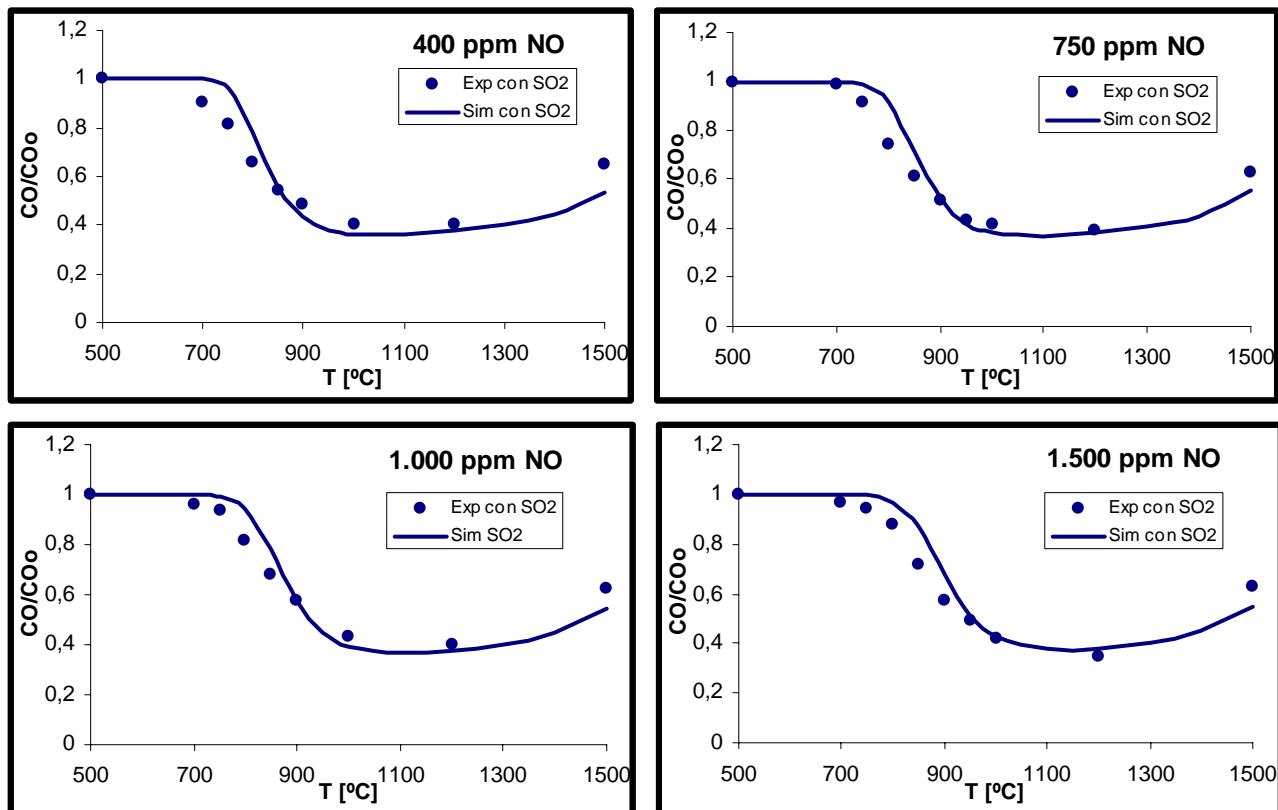


Figura H.9. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), con distintas concentraciones de NO en presencia de SO_2 . Experimentos: K-1, K-2, K-3 y K-4.

Por último, en la Figura H.10 se muestra la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo con perfiles de temperatura de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas y con distintas concentraciones de SO_2 en presencia de NO.

Se observa que el modelo se ajusta de manera bastante precisa a los datos experimentales registrados según el modelo con perfiles de temperatura y confirma la tendencia experimental.

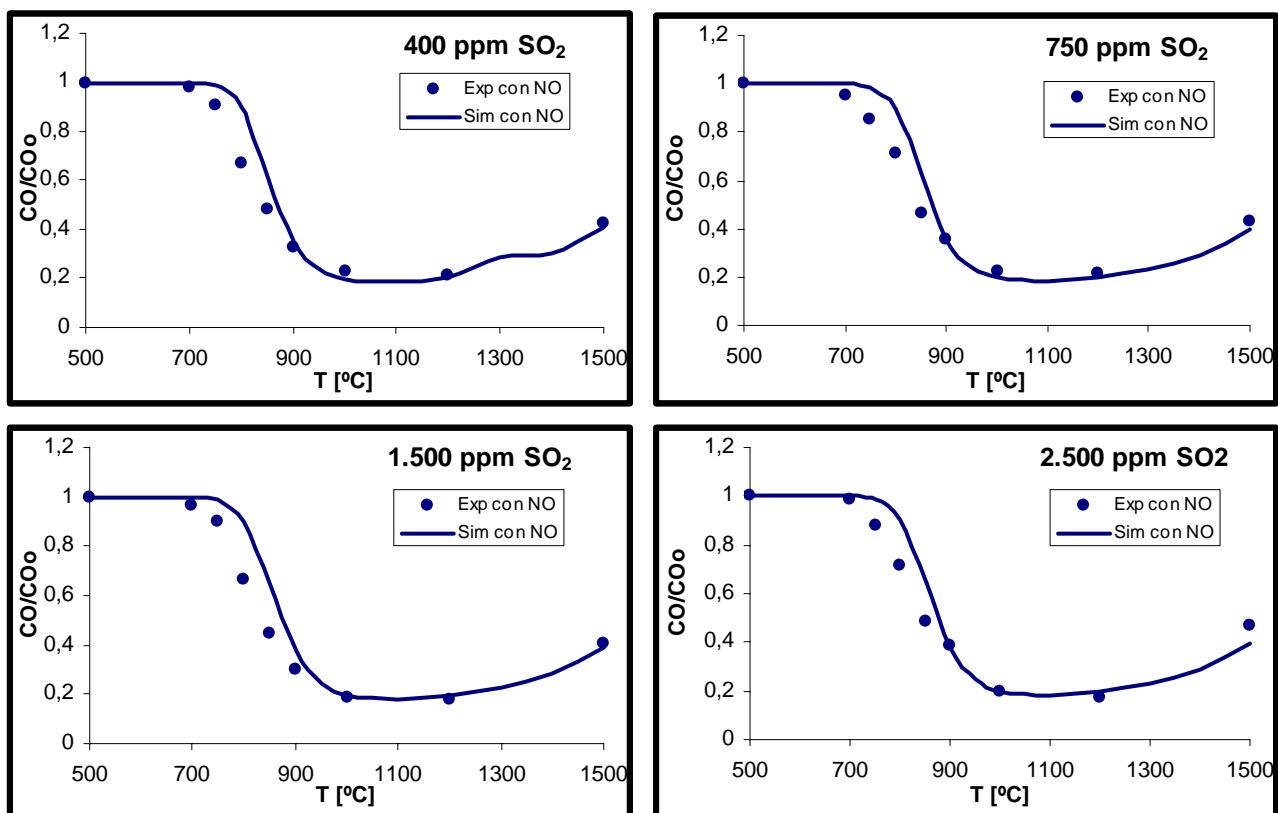


Figura H.10. Comparación entre los resultados experimentales y de las predicciones del modelo con perfiles de temperatura, de la oxidación de CO en condiciones estequiométricas ($\lambda=1$), con distintas concentraciones de SO_2 y en presencia de NO. Experimentos: L-1, L-2, L-3 y L-4.

