



Universidad
Zaragoza

Estudio de la oxidación de mezclas amoniaco-metano como combustible alternativo en procesos de combustión

Trabajo Fin de Grado

Beatriz Muñoz Vidal

24/06/2019



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Estudio de la oxidación de mezclas amoniaco-metano como combustible alternativo en procesos de combustión.

RESUMEN

Actualmente, existe un problema con la emisión de contaminantes producida por el uso de combustibles fósiles. Es por ello que se están buscando alternativas de combustible, siendo el amoniaco una posible opción de combustible renovable alternativo basado en hidrógeno que se podría utilizar a gran escala.

El presente trabajo se basa en el análisis del proceso de combustión de mezclas de amoniaco y metano en un intervalo de temperaturas comprendido entre 600°C y 1200°C, variando la estequiometría, así como la relación NH_3/CH_4 .

Además, se ha estudiado la influencia de las variables mencionadas sobre la formación de productos de reacción. Para ello se han realizado una serie de experimentos de conversión de amoniaco y metano, a escala de laboratorio, en un reactor de flujo situado en el interior de un horno eléctrico. Se ha analizado el efecto que tiene la temperatura de reacción y la estequiometría aire/combustible sobre el proceso de conversión de la mezcla NH_3/CH_4 y de la formación de los productos de la reacción, incluyendo los óxidos de nitrógeno NO, NO_2 y N_2O .

Los resultados obtenidos servirán para ampliar el conocimiento sobre la utilización de amoniaco más metano como alternativa a los combustibles tradicionales.

1. TABLA DE CONTENIDO

1. Tabla de contenido	2
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN DEL AMONIACO	5
2.2. OBJETIVOS	5
3. ANTECEDENTES	7
3.1. DETALLES DE LA INVESTIGACIÓN EN AIST	8
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	12
4.1. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN	12
4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
4.3. REPETIBILIDAD	17
4.3.1. Repetibilidad del proceso de oxidación del NH ₃	17
4.3.2. Repetibilidad del proceso de oxidación de la mezcla NH ₃ /CH ₄	18
5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	20
5.1. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL NH ₃	20
5.2. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL CH ₄	23
5.3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE LAS MEZCLAS NH ₃ /CH ₄	26
6. CONCLUSIONES	41
7. BIBLIOGRAFÍA	43
ANEXO A: Instalación experimental	42
A.1. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN	43
A.2. SISTEMA DE REACCIÓN	47
A.3. SISTEMA DE ANÁLISIS	49
ANEXO B: Calibración de los equipos	51
B.1. 10000 ppm NH ₃	51
B.2. 5000 ppm NH ₃	51
B.3. 10000 ppm NH ₃ (REPETICIÓN)	52
B.4. 1200 ppm NH ₃	52
B.5. 1000 ppm NH ₃	52
ANEXO C: Resultados experimentales	53
C.1. Reactivo: NH ₃	53
SET 1. 1000 ppm NH ₃ ($\lambda_{total}=1$)	53
SET 2. 1000 ppm NH ₃ ($\lambda_{total}=1$)	54
SET 3. 1000 ppm NH ₃ ($\lambda_{total}=1$)	55
SET 4. 1000 ppm NH ₃ ($\lambda_{total}=0,3$)	56
SET 5. 1000 ppm NH ₃ ($\lambda_{total}=5$)	57
C.2. Reactivo: CH ₄	58
SET 6. 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{total}=1$)	58
SET 7. 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{total}=5$)	59
C.3. Reactivos: NH ₃ + CH ₄	60
SET 8. 1000 ppm NH ₃ + 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{total}=1$)	60
SET 9. 1000 ppm NH ₃ + 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{total}=1$)	61
SET 10. 1000 ppm NH ₃ + 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{total}=0,3$)	62

SET 11. 1000 ppm NH ₃ + 1000 ppm CH ₄ ($\lambda_{\text{total}}=5$).....	63
SET 12. 1000 ppm NH ₃ + 500 ppm CH ₄ ($\lambda_{\text{total}}=1$).....	64
SET 13. 1000 ppm NH ₃ + 2000 ppm CH ₄ ($\lambda_{\text{total}}=1$).....	65

2. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe un problema con las reservas de petróleo disponibles en el planeta, pues si seguimos con el ritmo actual de consumo, las reservas conocidas hasta entonces sólo son suficientes para durar aproximadamente alrededor de 50 años [1]. Además, la emisión de contaminantes debida al uso de combustibles fósiles es uno de los principales causantes del cambio climático.

Por ello, se están buscando alternativas de combustible, y al parecer el hidrógeno se está promoviendo como una posible solución. Es una energía limpia y no genera dióxido de carbono ya que no contiene carbono en su composición [2].

El inconveniente principal que podemos encontrar en él es que la infraestructura necesaria para producir energía a partir del hidrógeno de forma competitiva no está disponible hoy en día. El problema es tratar con un combustible cuya densidad de energía volumétrica es extremadamente baja y es propenso a escapar de los recipientes que lo contienen [2].

Otro de sus inconvenientes es que las sustancias más comunes para producir hidrógeno son gas natural o carbón, los cuales, durante su procesado, generan grandes cantidades de CO₂ que son emitidas directamente a la atmósfera, produciendo una gran contaminación ambiental.

El problema real de la transición hacia nuevos sistemas de energía tiene su mayor reto en el sector del transporte. La generación de electricidad hoy en día tiene muchas opciones, incluyendo gas natural, hidroeléctrica, energía nuclear y fuentes renovables; pero en el ámbito del transporte, las opciones para sustituir gasolina y diésel por otro combustible están muy limitadas. Pueden producirse otros combustibles líquidos derivados del carbón, pero los costes son elevados y se generan emisiones significativas de CO₂. Los combustibles líquidos derivados de vegetales, como el bioetanol o biodiesel, ofrecen el beneficio de considerarse neutros respecto a emisiones de CO₂, pero aún no está claro el coste total y el equilibrio de carbono [2].

El gas natural y el hidrógeno son los principales candidatos para sustituir combustibles en el sector del transporte. Su almacenamiento en los vehículos puede realizarse como gas a alta presión o como líquidos criogénicos, ambas opciones descartadas debido a su complejidad y altos costes [2].

Por lo tanto, se propone como combustible renovable basado en hidrógeno no contaminante, a utilizar hoy en día a gran escala al **amoniaco**.

El NH₃ presenta una alta densidad de energía, y además es mucho más fácil y económico de almacenar que el hidrógeno [3]. Sin embargo, la combustión del amoniaco es considerada más complicada en comparación con

los hidrocarburos convencionales, porque la energía mínima de ignición requerida es alta y la velocidad de combustión mucho menor [4].

Hoy en día, se propone mezclar amoniaco con otros combustibles energéticos como CH₄ o H₂ para obtener una combustión estable, aunque el equilibrio entre estabilidad y emisión requieren una serie de estudios [3].

2.1. FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN DEL AMONIACO

El interés por el amoniaco como portador de hidrógeno ha hecho que haya habido un aumento en la búsqueda de medios más seguros y baratos de transporte y almacenamiento de hidrógeno. En comparación con otros materiales aptos para el almacenamiento de hidrógeno, como pueden ser los hidrocarburos, el amoniaco tiene una densidad de H₂ muy alta; concretamente, un 17'8% del peso del amoniaco está formado por hidrógeno [5].

Al igual que el hidrógeno, el amoniaco se sintetiza a partir de combustibles fósiles, y el CO₂ que se forma puede ser capturado. Además, el NH₃ puede ser producido a partir de fuentes de energía renovables libres de CO₂.

Otra de sus características es que puede ser fácilmente licuado y almacenado aproximadamente a una presión de 8'5 bar a temperatura ambiente. Esto hace que el coste de su almacenamiento sea mucho menor en comparación al hidrógeno [5].

En la tabla 1 se presentan resumidamente las principales ventajas e inconvenientes de utilizar amoniaco como combustible [6].

Tabla 1. Fundamentos de la combustión del amoniaco [6].

VENTAJAS	INCONVENIENTES
En la combustión no se produce CO ₂ $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$	Baja intensidad de combustión
Se trata de un combustible alternativo adecuado para el almacenamiento y transporte	Emisión de NO _x
Infraestructura madura de instalaciones de combustión	Baja intensidad de radiación

2.2. OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es analizar el proceso de oxidación de mezclas de amoniaco con metano en un amplio intervalo de temperaturas de reacción (600°C – 1200°C), variando la estequiometría y la relación NH₃/CH₄.

Se analizarán las conversiones de los productos, así como las concentraciones de los productos y posibles contaminantes generados en diferentes condiciones de oxidación.

Finalmente se estudiará también la posible formación de NO_x y HCN, principales contaminantes que se pueden generar en este proceso.

3. ANTECEDENTES

En el año 1916, el proceso de Haber – Bosch fue utilizado para producir amoníaco durante la Primera Guerra Mundial. El proceso consiste en la reacción de nitrógeno e hidrogeno, y su dificultad radica en el hecho de producir amoníaco a nivel industrial. Se ejecuta a alta temperatura y presión. La alta temperatura es necesaria para evitar la contaminación con el ambiente, y se requiere una alta presión para impulsar dicho proceso a alcanzar estas altas temperaturas [7].

Una de las principales aplicaciones del amoníaco es su uso como fertilizante. El amoníaco se produce en un reducido número de grandes instalaciones, y el producto es transportado a las granjas donde se utiliza como fertilizante. Su principal ventaja es que se reducen los costes de distribución [7].

El proceso Haber produce hoy en día más de 100 millones de toneladas de fertilizante de nitrógeno al año, los cuales son responsables del sustento de más de un tercio de la población mundial [8].

A continuación, en la figura 1, se muestra un esquema de dicho proceso.

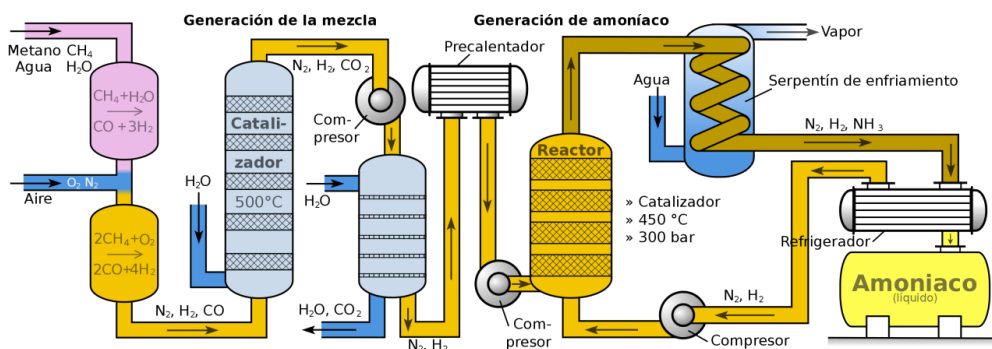


Figura 1. Proceso Haber-Bosch [8].

En la década de los 40, durante la II Guerra Mundial, un autobús público con NH₃ como combustible fue utilizado por primera vez en Bélgica, Europa [9].

En la década de los 60, el ejército de los EEUU investigó el funcionamiento de una turbina con NH₃ como combustible, pero se abandonó dicha investigación debido a la baja eficiencia que se conseguía en la combustión [2].

En la primera década del siglo XXI, el amoníaco (NH₃) fue reconocido como un portador de energía de hidrógeno y se fundó la “NH₃ Fuel Association” en América. Su misión es promover el amoníaco como un combustible asequible, sostenible y libre de emisiones de carbono para poder aplicarlo en transporte, almacenamiento de energía,... reduciendo de este modo el uso de combustibles fósiles y permitiendo la transición a una economía baja en

carbono. La asociación organiza una conferencia anual cada año desde su fundación [10].

En 2015, AIST (*The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*), tuvo éxito en la generación de 41,8 kW usando como combustible amoniaco en una micro turbina de gas por primera vez [10]. Dicho proceso se detallará en el apartado 3.1.

3.1. DETALLES DE LA INVESTIGACIÓN EN AIST

Instalaciones que se emplearon para la generación de energía a partir de NH₃:

- Sistema de suministro de combustible
- Compresor de gas NH₃
- Turbina de gas
- Equipo de carga
- Sistema para la reducción de NO_x

Se consiguió una emisión de NO_x inferior a 10 ppm.

En el ensayo de combustión que se realizó utilizando amoniaco y metano, la turbina de gas fue iniciada alimentándola con queroseno. Después de un rápido incremento de la velocidad de rotación, la generación de energía se inició manteniendo el generador a 75000 rpm. Después de haber generado 26 kW de energía con una velocidad de rotación estable, el metano fue alimentado a la válvula de inyección de combustible de gas para llevar a cabo la combustión del metano y posteriormente el suministro de queroseno se detuvo. Mientras el suministro de combustible y la velocidad de rotación eran constantes, la generación de energía fue incrementando hasta alcanzar los 41,8 kW a una velocidad de rotación de 80000 rpm [11] (Figura 2).

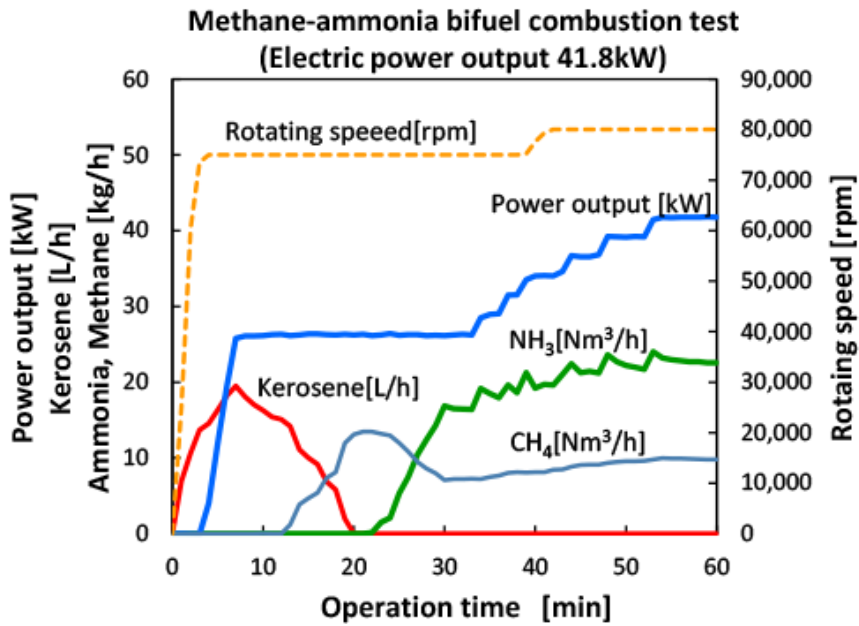


Figura 2. Ensayo de combustión $\text{CH}_4\text{-NH}_3$ [11].

Por otro lado, se realizó un ensayo de combustión utilizando exclusivamente amoníaco, en el cual la turbina de gas se inició alimentándola con queroseno. En este caso, se registró a la salida del reactor que se habían generado 41,8 kW de energía a una velocidad de rotación de 8000 rpm [11] (Figura 3).

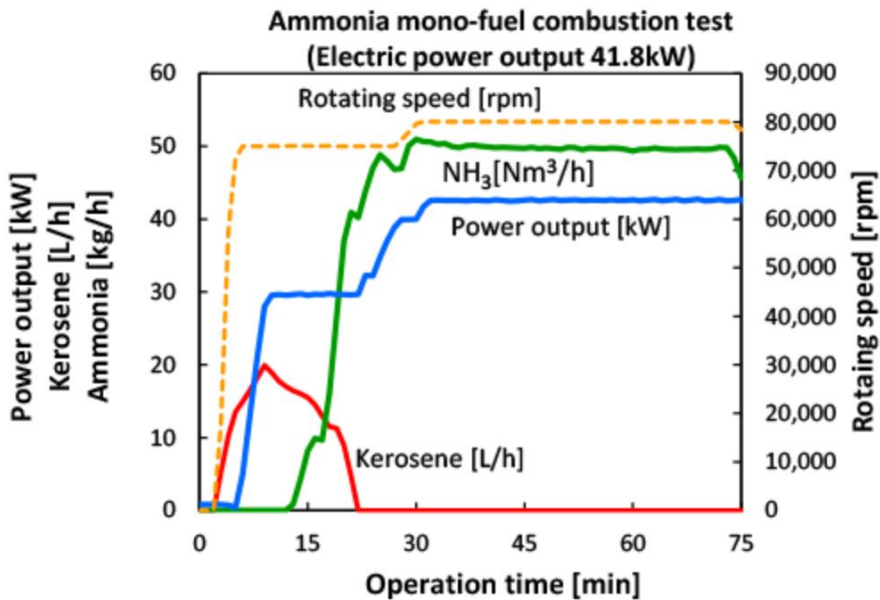


Figura 3. Ensayo de combustión NH_3 [11].

Estos resultados demuestran el potencial del amoníaco a la hora de generar energía libre de emisiones de gases de efecto invernadero a gran escala.

En ambas pruebas fue posible reducir las emisiones de NO_x a menos de 10 ppm añadiendo una cantidad adecuada de amoníaco. En el caso de la combustión monocombustible de amoníaco, se detectó amoníaco residual no quemado a 11 ppm. Sin embargo, en el caso de la combustión de la mezcla NH_3/CH_4 no hubo amoníaco residual quemado, lo que indica que en las mismas condiciones de generación de energía la combustión de dicha mezcla es más potente que la combustión monocombustible de amoníaco [11].

En la Figura 4 queda reflejada la emisión de NO_x que se produjo, la cual no superaba las 10 ppm aplicando las medidas de reducción de NO_x . La línea punteada hace referencia al ensayo de combustión de la mezcla NH_3/CH_4 , y la otra al proceso de combustión monocombustible de NH_3 .

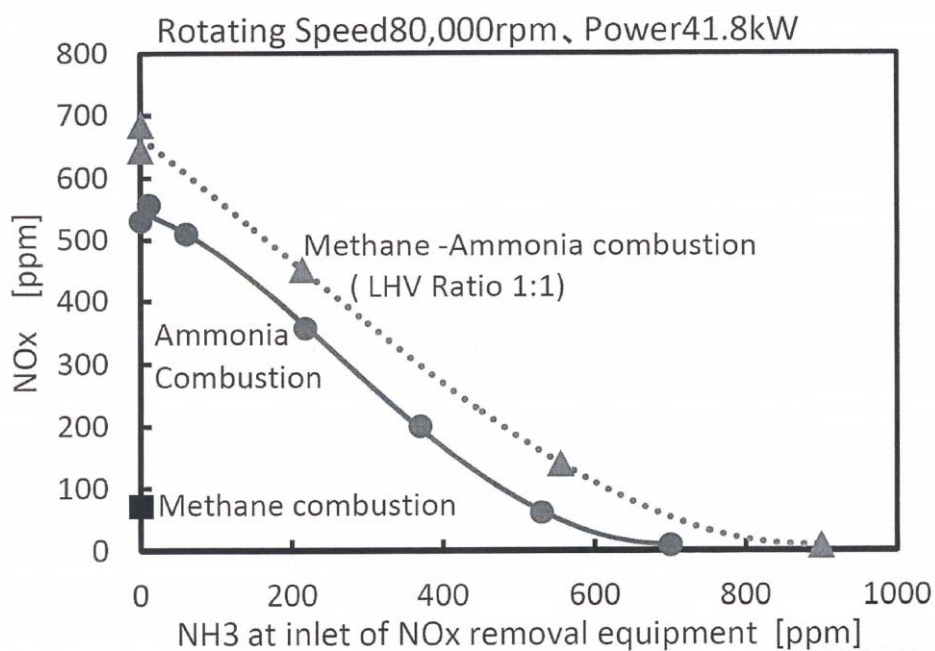


Figura 4. Emisiones NO_x . Ensayo 41,8 kW de energía generada a una velocidad de rotación de 80000 rpm [12].

A continuación, se muestra en la Tabla 2 la secuencia de operaciones que se llevó a cabo en ambos experimentos, explicando etapa por etapa el tipo de combustible que se utilizaba en cada momento.

Tabla 2. Secuencia de operaciones en la combustión [12].

Combustión Queroseno-NH ₃		Combustión CH ₄ -NH ₃		Combustión NH ₃	
Etapa	Combustible	Etapa	Combustible	Etapa	Combustible
Puesta en marcha	Queroseno	Puesta en marcha	Queroseno	Puesta en marcha	Queroseno
Aumento de la potencia eléctrica	Queroseno	Aumento de la potencia eléctrica	Queroseno	Aumento de la potencia eléctrica	Queroseno
Apertura de la válvula del gas combustible	Queroseno (+N ₂)	Apertura de la válvula del gas combustible	Queroseno + CH ₄	Apertura de la válvula del gas combustible	Queroseno + NH ₃
Inicio suministro de NH ₃	Queroseno (+N ₂) + NH ₃	Fin suministro de Queroseno	CH ₄	Fin suministro de Queroseno	CH ₄
Fin suministro N ₂	Queroseno + NH ₃	Inicio suministro de NH ₃	CH ₄ + NH ₃		

Tras los resultados obtenidos, se puede concluir que el amoniaco es un combustible libre de CO₂ que se puede quemar usando distintos combustores en sistemas de energía [6].

La ciencia y tecnología de combustión pueden promover soluciones para la mejora de la combustión y la reducción de las emisiones de NO en la combustión directa del amoniaco [6]. Además, como se ha podido ver en la Figura 4, el aporte de CH₄ en el proceso de combustión del NH₃, además de no superar unas emisiones de NO de 11 ppm, se consiguió que la generación de energía fuera más potente que en el proceso de combustión monocombustible de NH₃.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología usada en el trabajo, incluyendo las condiciones de operación, la descripción de la instalación y el procedimiento experimental.

4.1. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN

La instalación que se ha utilizado para llevar a cabo los experimentos está compuesta de:

- Sistema de alimentación de gases. Formado por los controladores de flujo másico y las botellas con el gas presurizado.

Los gases presurizados son enviados a través de las líneas de la instalación a los controladores de flujo másico, los cuales proporcionan un flujo constante.

Todos los controladores de flujo debieron ser previamente calibrados y, en el caso de las botellas, cada día antes de su utilización debía comprobarse que no hubiera fugas.

- Sistema de reacción. Formado por el reactor, el horno y sus controladores de temperatura, los cuales nos permiten conseguir una temperatura uniforme en la zona de reacción.

En la Figura 5 se muestra un esquema del reactor de cuarzo con cada una de sus partes enumeradas.

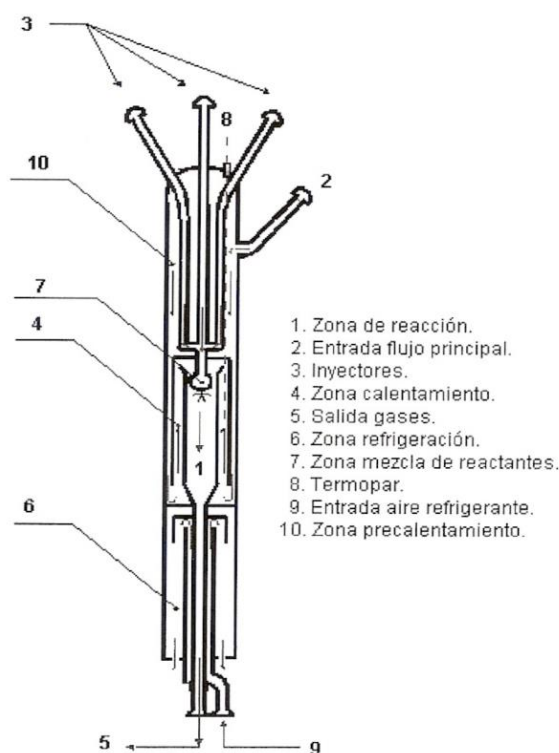


Figura 5. Reactor de cuarzo [13].

Los gases entran al reactor a través de sus cuatro inyectores. Por los de la parte superior se introducen el NH_3 , CH_4 y O_2 (3); mientras que por la entrada lateral se introduce N_2 (2).

En los experimentos en los que no se introducía CH_4 , por la parte superior (3) se introducía NH_3 , O_2 y una parte de N_2 , y el resto de N_2 por la el lateral (2).

Lo mismo sucedía con los experimentos en los que sólo se introducía CH_4 ; por la parte superior (3) se introducía CH_4 , O_2 y una parte de N_2 , y el resto de N_2 por el lateral (2).

Una vez se han introducido todos los gases, éstos entran primero a la zona de mezcla de gases (7) y posteriormente a la zona de reacción (1), la cual está formada por un tubo cuarzo de 20 cm de longitud y 0,87 cm de diámetro interno. Se utiliza cuarzo porque es un material que soporta altas temperaturas de trabajo.

El horno está formado por tres zonas, cuyas temperaturas pueden ajustarse mediante unos controladores para así obtener una temperatura uniforme en la zona de reacción.

Para que a la salida del reactor se enfriaran los gases, se utiliza una refrigeración y así frenar la reacción antes de que los gases llegaran al sistema de análisis.

- Sistema de análisis. Formado por el micro-cromatógrafo de gases, un analizador en continuo de NO/NO_2 y un analizador en continuo de CO/CO_2 .

La salida del reactor está conectada con el micro-cromatógrafo, el cual ha permitido cuantificar la cantidad de NH_3 , O_2 , CH_4 , H_2 , N_2O y HCN que se producen en la reacción.

Conectados en serie con el micro-cromatógrafo se encuentran el analizador de NO/NO_2 y el analizador de CO/CO_2 , los cuales deben calibrarse todos los días antes de ser usados con N_2 .

A continuación, en la Figura 6 se muestra un esquema de la instalación que se ha descrito.

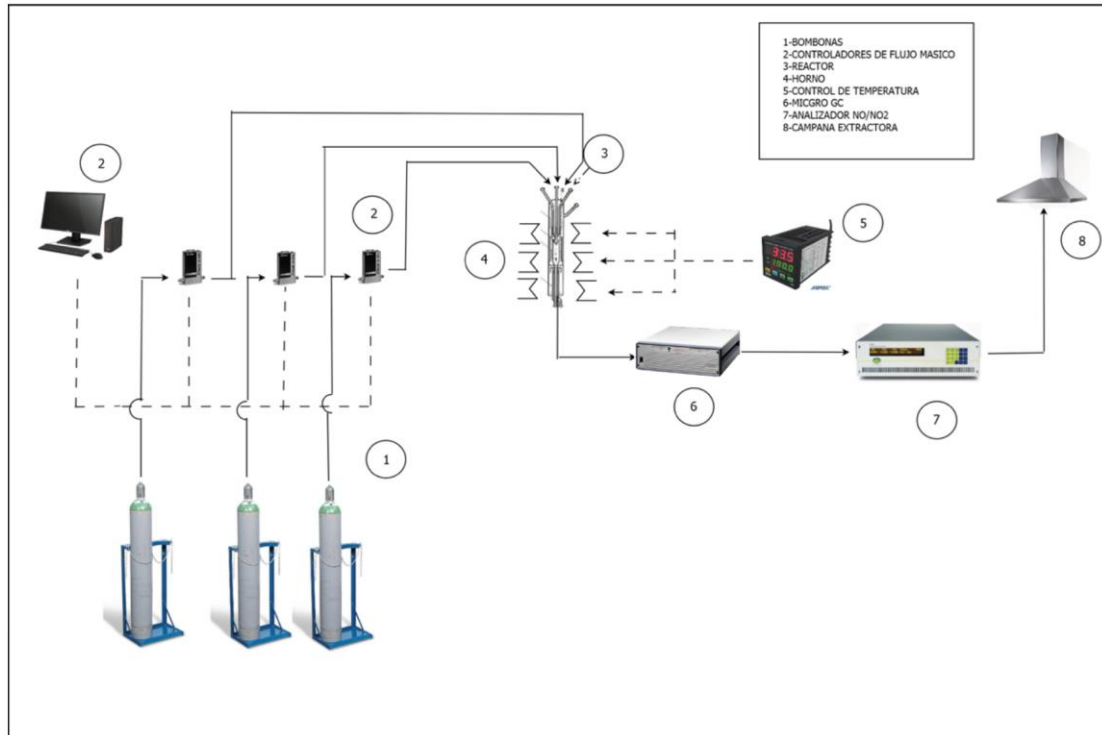


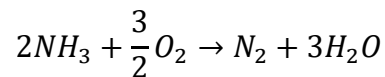
Figura 6. Instalación experimental [13].

En el anexo A se puede consultar una descripción más detallada de la instalación experimental, y en el anexo B de la calibración del NH_3 .

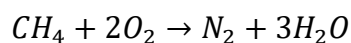
4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo diferentes experimentos de oxidación de NH_3 , CH_4 y $\text{NH}_3 + \text{CH}_4$ con una gran variedad en sus concentraciones para estudiar la formación de productos contaminantes, en especial CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O y HCN .

Para analizar la relación aire/combustible, se define el parámetro lambda (λ_{total}) como el cociente entre la cantidad de oxígeno (O_2) alimentado al reactor y el O_2 estequiométrico para las reacciones:



Reacción 1. Combustión NH_3



Reacción 2. Combustión CH_4

Así, el valor de λ_{NH_3} , λ_{CH_4} y λ_{total} queda de la siguiente manera, expresados en la Ecuación 1, Ecuación 2 y Ecuación 3:

$$\lambda_{NH_3} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{O_2 \text{ estequiométrico}} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{0,75 * NH_3 \text{ alimentado}}$$

Ecuación 1. Cálculo λ_{NH_3}

$$\lambda_{CH_4} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{O_2 \text{ estequiométrico}} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{2 * CH_4 \text{ alimentado}}$$

Ecuación 2. Cálculo λ_{CH_4}

$$\lambda_{total} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{O_2 \text{ estequiométrico}} = \frac{O_2 \text{ alimentado}}{0,75 * NH_3 \text{ alimentado} + 2 * O_2 \text{ alimentado}}$$

Ecuación 3. Cálculo λ_{total}

Siendo:

- O_2 alimentado: el O_2 que entra al reactor (ppm).
- O_2 estequiométrico: el O_2 en condiciones estequiométricas según las distintas reacciones consideradas en cada caso.

Se han realizado experimentos desde condiciones de pirólisis $\lambda_{total}=0$ hasta condiciones muy oxidantes con $\lambda_{total}=5$ para observar la influencia de la concentración de O_2 en los resultados.

El intervalo de temperaturas en el que se ha llevado a cabo la oxidación del NH_3 , CH_4 y las mezclas $NH_3 - CH_4$ ha sido de $600^\circ C - 1200^\circ C$.

A continuación, en la Tabla 3 se muestra un cuadro-resumen de las condiciones iniciales de los experimentos realizados. El balance de todos estos experimentos se hizo con N_2 .

Tabla 3. Condiciones iniciales de los experimentos realizados.

SET	[NH ₃] ppm	[CH ₄] ppm	[O ₂] ppm	λ_{total}	λ_{NH3}	λ_{CH4}
1	1000	-	750	1	1	-
2	1000	-	750	1	1	-
3*	1000	-	750	1	1	-
4	1000	-	225	0,3	0,3	-
5**	1000	-	3750	5	5	-
6	-	1000	2000	1	-	1
7	-	1000	10000	5	-	5
8	1000	1000	2750	1	3,7	1,4
9	1000	1000	2750	1	3,7	1,4
10	1000	1000	825	0,3	1,1	0,4
11	1000	1000	13750	5	18,3	6,9
12	1000	500	1750	1	2,3	1,8
13	1000	2000	4750	1	6,3	1,2

*En este experimento se estudió el efecto de la presencia de agua, utilizando para ello un borboteador, con $\lambda_{total}=1$. Como no se produjeron cambios significativos respecto a la oxidación seca, el resto de experimentos se llevaron a cabo sin borbotear agua.

**Los resultados de este ensayo experimental son tomados del Trabajo de Fin de Grado de Álvaro de Goñi "Estudio de la combustión de amoniaco como alternativa a combustibles basados en carbono" [13].

El caudal total en todos los experimentos ha sido de 1000 mLN/min. Además, se ha calculado la concentración de O₂ para tres valores de lambda total (0.3, 1 y 5).

Otro término a calcular va a ser el tiempo de residencia, el cual se define como la cantidad de tiempo que el gas permanece en la zona de reacción. Se ha calculado aplicando la siguiente ecuación:

$$t_r = \frac{V_{reactor}}{Q_{real}} = \frac{195}{T(K)}$$

Ecuación 4. Tiempo de residencia

Siendo:

- Q_{real} : caudal que entra al reactor; éste es función de la temperatura y la presión en la zona de reacción.
- $V_{reactor}$: volumen del reactor.

En el anexo C se incluyen todos los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

4.3. REPETIBILIDAD

Se llevaron a cabo dos estudios de repetibilidad, uno del proceso de oxidación del NH_3 con una concentración inicial de 1000 ppm y un valor de $\lambda_{\text{total}}=1$, y otro del proceso de oxidación de la mezcla NH_3/CH_4 , cada uno de ellos con una concentración de 1000 ppm y un valor de $\lambda_{\text{total}}=1$.

4.3.1. Repetibilidad del proceso de oxidación del NH_3

En condiciones estequiométricas se llevaron a cabo dos sets de experimentos, siendo uno de ellos el de la repetibilidad de los resultados del otro para comprobar que la metodología era la adecuada y los resultados obtenidos eran fiables.

En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones de NH_3 y O_2 en los dos ensayos llevados a cabo en las mismas condiciones ($\lambda_{\text{total}}=1$). En ambos se alcanza una conversión del 100% del NH_3 a la temperatura de 1150°C . En la Figura 8 se han analizado los productos de la oxidación del amoníaco de ambos ensayos experimentales de repetibilidad.

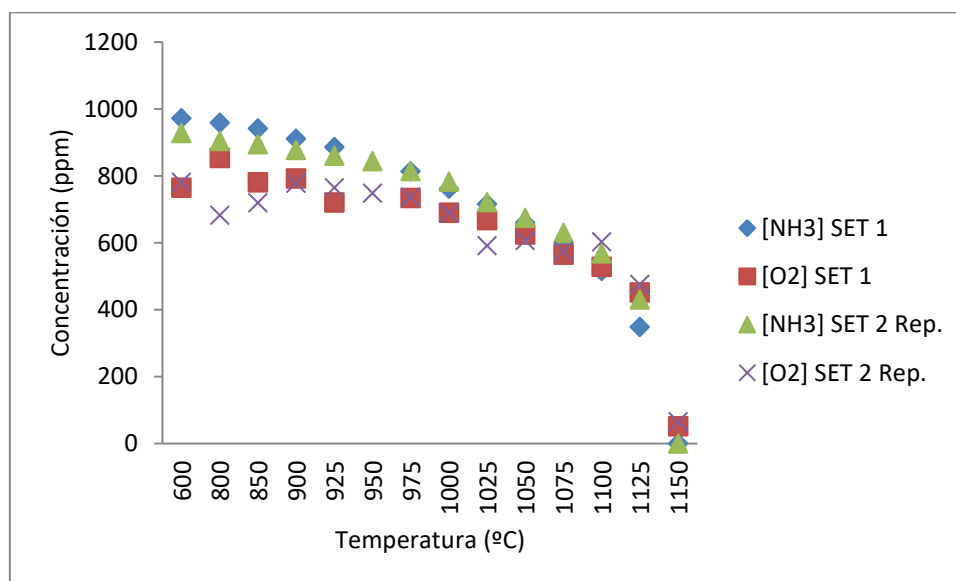


Figura 7. $[\text{NH}_3]$ y $[\text{O}_2]$ ppm en función de la temperatura de reacción durante la oxidación de NH_3 a $\lambda_{\text{total}}=1$. SETs 1 y 2 en Tabla 3.

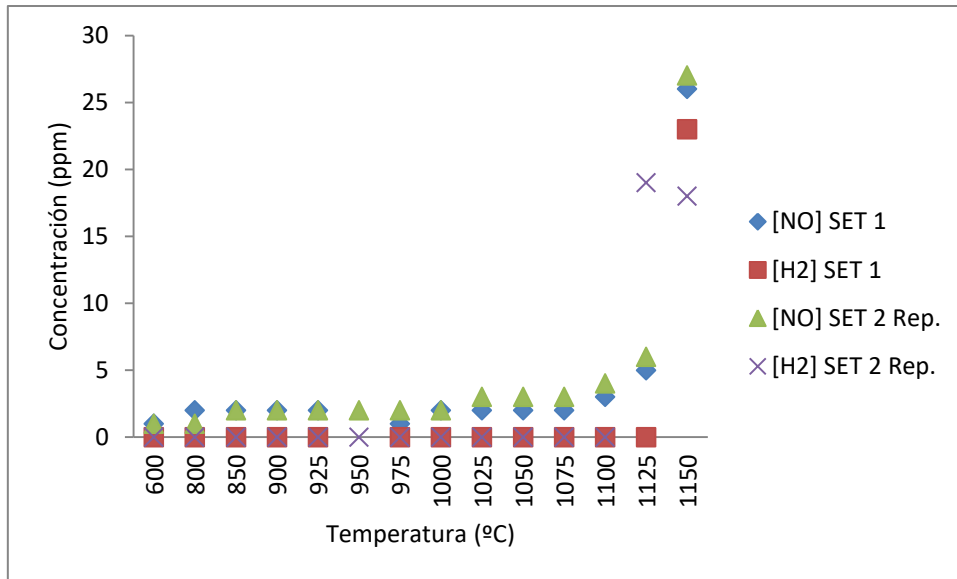


Figura 8. [NO], [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción durante la oxidación de NH₃ a $\lambda_{total}=1$. SETs 1 y 2 en Tabla 3.

Como puede verse en las Figuras 7 y 8, los resultados obtenidos en ambos experimentos son prácticamente idénticos, por lo que se da como válida la metodología empleada y se confirma la buena repetibilidad de los experimentos de oxidación de NH₃.

4.3.2. Repetibilidad del proceso de oxidación de la mezcla NH₃/CH₄

Se realizó también un estudio de repetibilidad para [NH₃]=1000 ppm, [CH₄]=1000 ppm y $\lambda_{total}=1$. En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones de cada uno de los reactantes (NH₃ y CH₄) y del O₂.

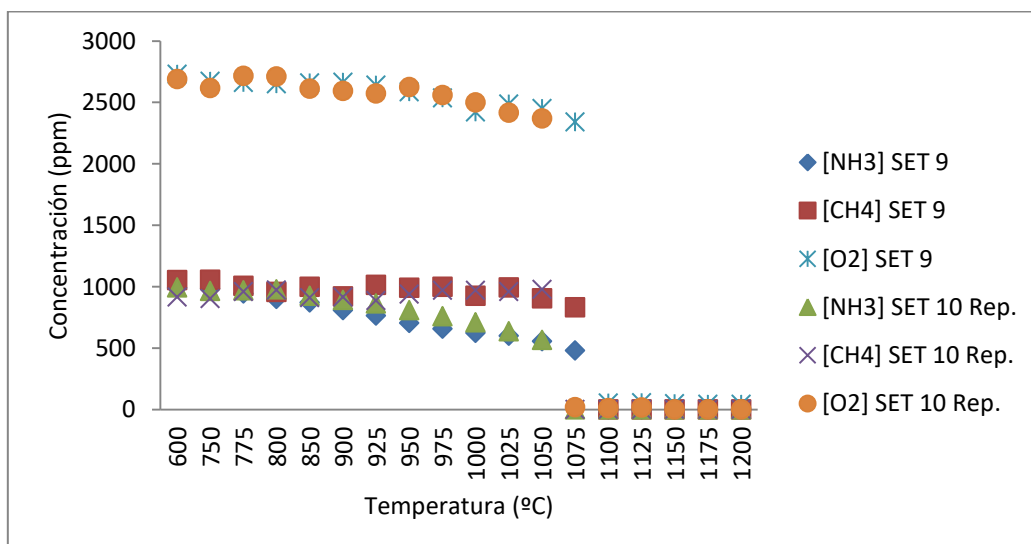


Figura 9. [NH₃], [CH₄] y [O₂] ppm en función de la temperatura de reacción durante la oxidación de la mezcla NH₃/CH₄ a $\lambda_{total}=1$. SETs 8 y 9 en Tabla 3.

En este caso, la repetibilidad de los resultados también es, en general, muy buena, con un pequeño desplazamiento de 25°C en el momento de

comienzo de la reacción para cada set. 25°C es el incremento de temperatura utilizado en los ensayos, por lo que esta diferencia de temperatura se encontraría entre 1 y 25°C.

A la hora de analizar los productos obtenidos en la reacción, algo parecido sucede con la formación de CO₂. En el ensayo de repetibilidad, al producirse la conversión del 100% del metano a la temperatura de 1075°C, es a dicha temperatura cuando se alcanzan concentraciones de CO₂ en torno a 1000 ppm. En el resto de productos sí que se han obtenido resultados similares en ambos ensayos. Esto puede verse en la Figura 10.

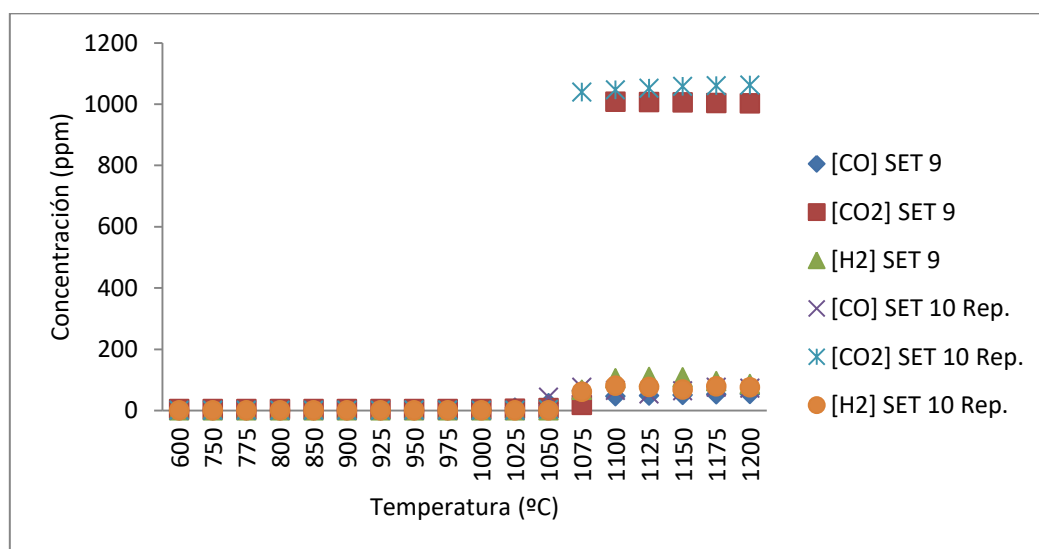


Figura 10. [CO], [CO₂] y [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción durante la oxidación de la mezcla NH₃/CH₄ a $\lambda_{total}=1$. SETs 8 y 9 en Tabla 3.

5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A continuación, se exponen y analizan los resultados de los experimentos que se llevaron a cabo.

En primer lugar se analizarán por separado el proceso de oxidación del NH_3 y del CH_4 , y por último se analizará el proceso de oxidación de la mezcla de NH_3/CH_4 .

5.1. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL NH_3

En este apartado se comentan los resultados obtenidos en el proceso de oxidación del NH_3 a distintas condiciones de operación. En todos los sets de experimentos incluidos en este apartado (sets 1, 3, 4 y 5 en la Tabla 3), la concentración inicial del amoníaco ha sido de 1000 ppm, y el valor de λ_{total} se ha ido variando desde condiciones reductoras hasta oxidantes para ver cuál era su influencia en la reacción. Además, como ya se ha visto en la Tabla 3, en el SET 3 se ha estudiado el efecto de la presencia de agua en el proceso de oxidación del amoníaco.

En primer lugar se realizó un ensayo de repetibilidad, explicado en el apartado 4.3.1, para comprobar que la metodología empleada era la correcta y los resultados obtenidos fueran fiables.

Seguidamente, se analizó la influencia de λ_{total} en la reacción variando su valor, concretamente los experimentos que se hicieron fueron ambos para una concentración de 1000 ppm de NH_3 con $\lambda_{\text{total}}=1$, $\lambda_{\text{total}}=0,3$ y $\lambda_{\text{total}}=5$. Además, en uno de los experimentos, para $\lambda_{\text{total}}=1$ y $[\text{NH}_3] = 1000$ ppm, se añadió 0,3% de H_2O para conocer cuál era su efecto en la reacción. En la Figura 11 se muestran los resultados de los cuatro sets de experimentos mencionados.

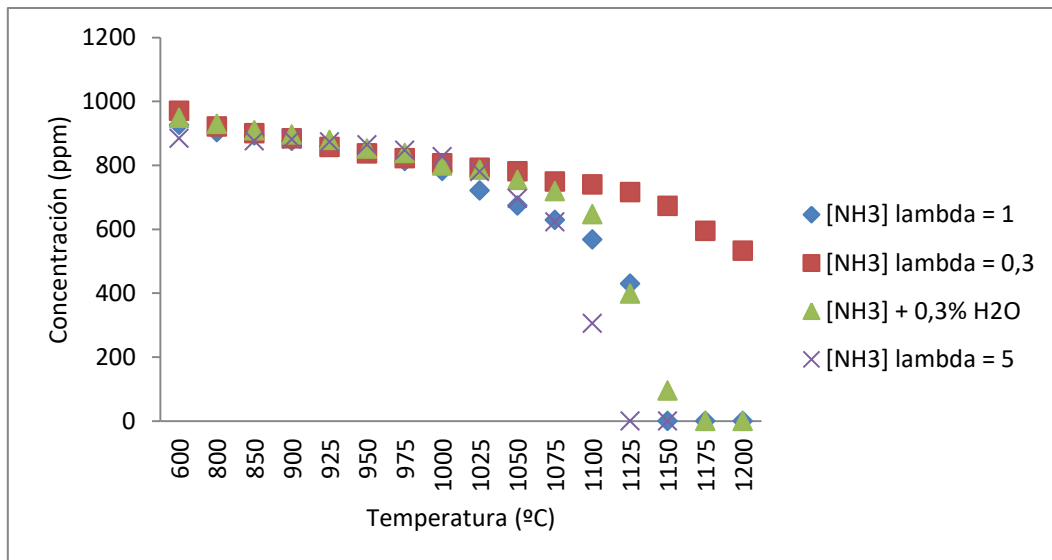


Figura 11. [NH₃] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de amoníaco. SETs 1, 3, 4 y 5 en Tabla 3.

El efecto insignificante de la presencia de vapor de agua en el inicio de la reacción es una indicación de la no ocurrencia de reacciones catalíticas significativas bajo las condiciones estudiadas. No es hasta la temperatura de 1025°C cuando empiezan a distinguirse los perfiles.

Analizando lo que sucede en los perfiles con distinto λ_{total} , se puede observar que a bajas temperaturas no influye en la reacción, y no es hasta la temperatura de 1025°C cuando empieza a verse ligeramente la diferencia entre ellos. La conversión del 100% del NH₃ se produce antes cuanto mayor es el valor de lambda, tal y como queda reflejado en la Figura 11; con $\lambda_{total}=5$ se produce a una temperatura de 1125°C y con $\lambda_{total}=1$ a una temperatura de 1150°C. Sin embargo, con $\lambda_{total}=0,3$ no llega a alcanzarse a ninguna de las temperaturas analizadas la conversión total del amoníaco.

Tanto para oxidación seca como húmeda, el NH₃ empieza a reaccionar aproximadamente a la misma temperatura (975°C); pero en el caso de la oxidación húmeda, la conversión total del NH₃ se alcanza a temperaturas ligeramente más altas (concretamente a 1175°C).

En cuanto a la conversión del O₂, en la Figura 12 se muestran los resultados obtenidos en los cuatro sets de experimentos.

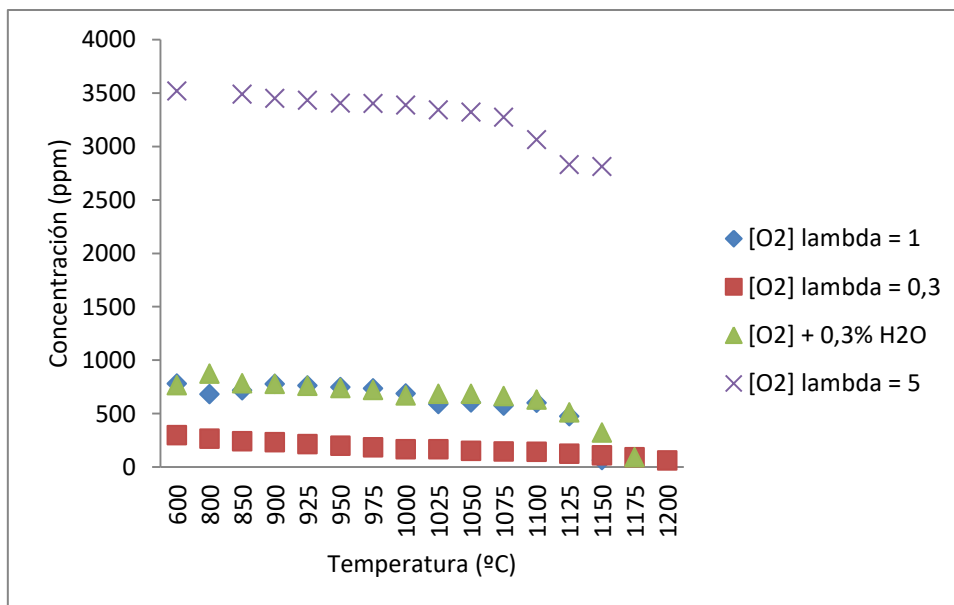


Figura 12. [O₂] ppm en función de la temperatura de reacción y de estequiometría aire/combustible durante la oxidación de amoníaco. SETs 1, 3, 4 y 5 en Tabla 3.

En todos los casos las variaciones de concentración de O₂ se corresponden en el consumo de NH₃ según la estequiometría de la reacción.

En el caso de $\lambda_{total}=1$ se ve que ocurre algo parecido que en el análisis de la concentración de NH₃, pues a bajas temperaturas la influencia de H₂O en la reacción es insignificante, y no es hasta la temperatura de 1150°C cuando se aprecia una ligera diferencia entre las concentraciones de O₂ de ambas reacciones.

Si se analizan los productos obtenidos en estas reacciones (Figuras 13 y 14), puede verse que no se detectaron ni NO₂ ni N₂O bajo ninguna de las condiciones analizadas en este trabajo, y que NO fue el principal producto de nitrógeno de la oxidación de NH₃. Los valores de concentración de NO más altos se alcanzan en condiciones oxidantes, y los más bajos para condiciones reductoras, con valores poco significativos.

La conversión de NH₃ también da lugar a la formación de H₂, cuya concentración se incrementa considerablemente en presencia de H₂O. Como en el caso del NO, H₂ sólo se produjo a las temperaturas más altas consideradas. Estas tendencias también se ha observado para otras estequiometrías analizadas en la oxidación de amoníaco [14].

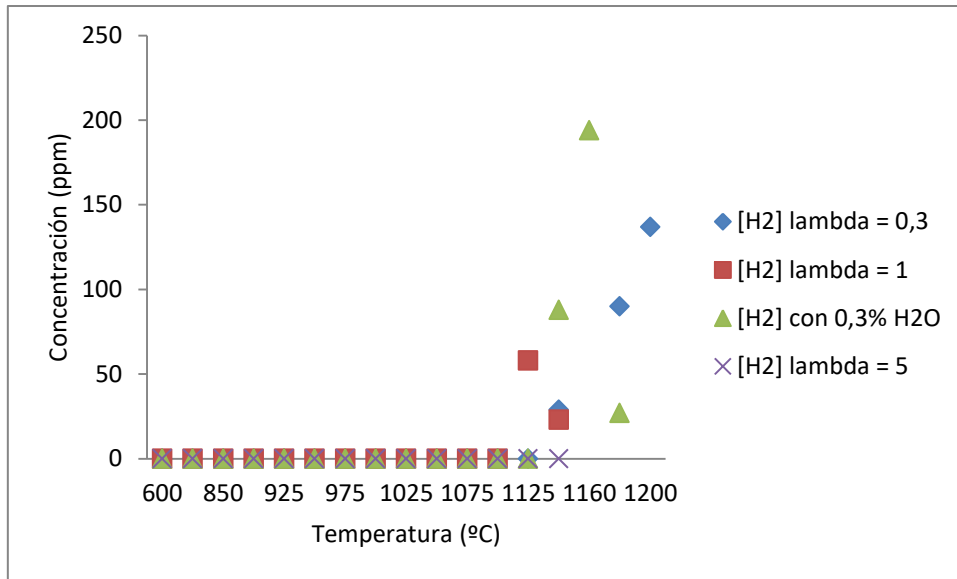


Figura 13. [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción y de estequiometría aire/combustible durante la oxidación de amoniaco. SETs 1, 3, 4 y 5 en Tabla 3.

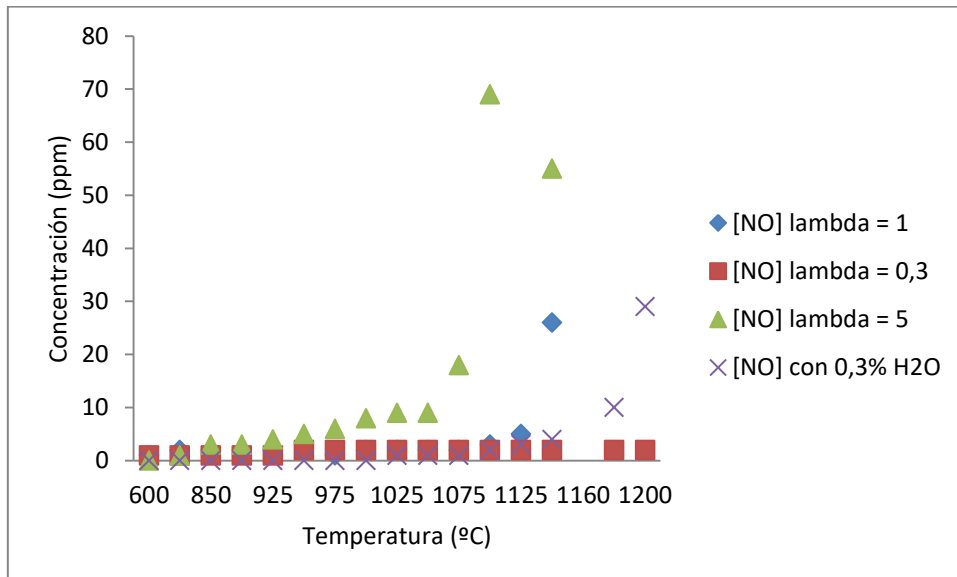


Figura 14. [NO] ppm en función de la temperatura de reacción y de estequiometría aire/combustible durante la oxidación de amoniaco. SETs 1, 3, 4 y 5 en Tabla 3.

5.2. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL CH₄

En este caso se realizaron dos sets de experimentos (sets 6-7 en Tabla 3), cada uno de ellos con un valor de λ distinto, concretamente para los valores $\lambda_{total}=1$ y $\lambda_{total}=5$.

En las Figuras 15 y 16 aparecen los resultados de las concentraciones de CH₄ y O₂ obtenidas en dichos experimentos en función de la temperatura de reacción, los cuales comentaremos a continuación.

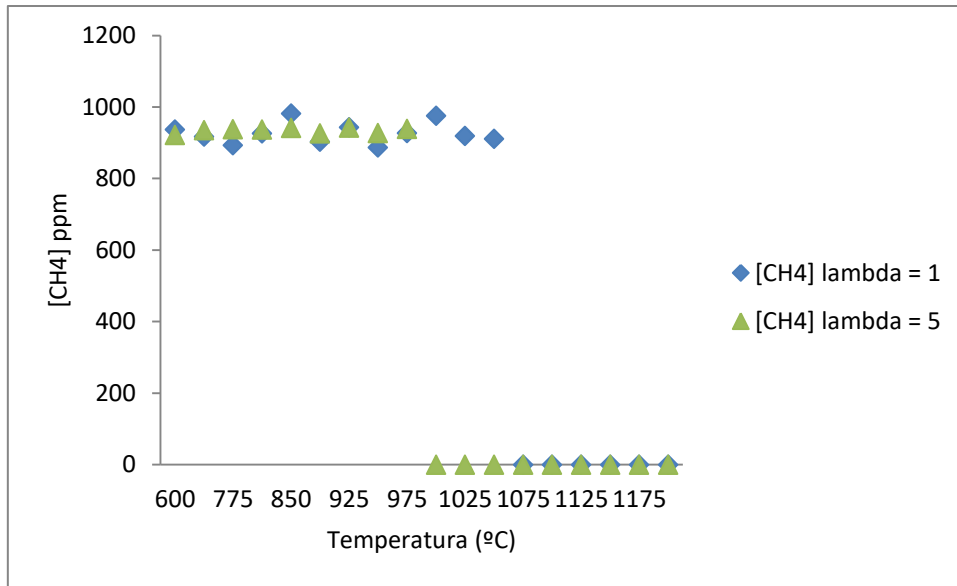


Figura 15. [CH₄] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de metano. SET 6 y SET 7 en Tabla 3.

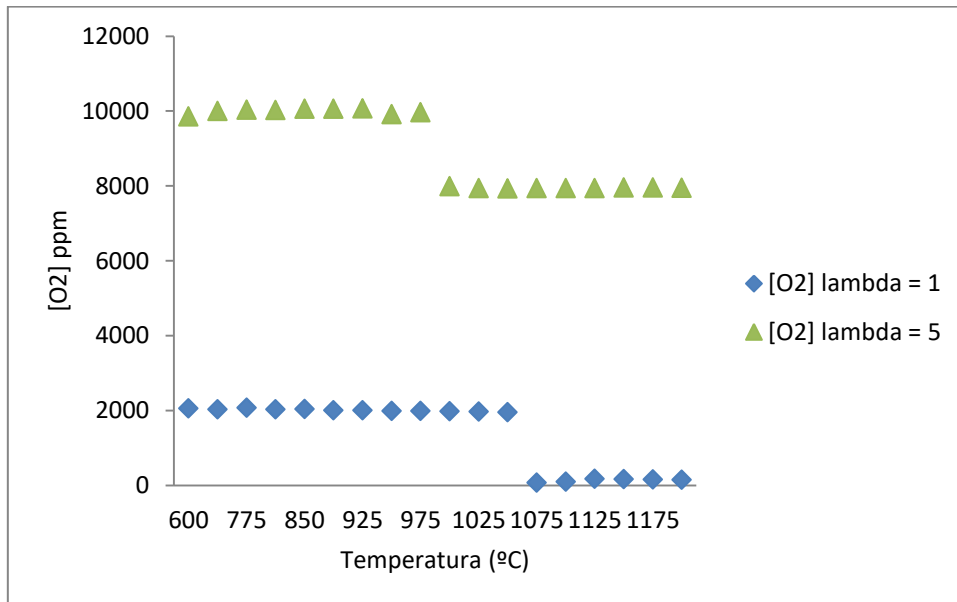


Figura 16. [O₂] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de metano. SET 6 y SET 7 en Tabla 3.

Analizando el efecto que tiene λ_{total} en la reacción, se puede observar que cuanto mayor es su valor mayor es la concentración de CH₄ que reacciona, llegándose a alcanzar la conversión del 100% de CH₄ para $\lambda_{total}=1$ a una temperatura de 1100°C y a una temperatura de 1000°C en el caso de $\lambda_{total}=5$.

Para temperaturas bajas, el efecto de λ_{total} respecto a la concentración de CH₄ es insignificante. No es hasta alcanzar los 1000°C cuando empieza a notarse su influencia:

- $\lambda_{total}=5$: se produce la conversión del 100% del CH₄

- $\lambda_{\text{total}}=1$: aún no ha comenzado a reaccionar. Esto no sucederá hasta la temperatura de 1075°C.

En cuanto al efecto de λ_{total} respecto a la concentración de O_2 sucede lo contrario; como es de esperar, a menor valor de λ_{total} se llega a la conversión del 100% de O_2 , mientras que para $\lambda_{\text{total}}=5$ la reacción comienza a la temperatura de 1000°C alcanzando una concentración de $[\text{O}_2] \approx 7990$ ppm, la cual se mantiene constante sin llegar a reaccionar nada más.

En el caso de $\lambda_{\text{total}}=1$ la reacción comienza a la temperatura de 1075°C.

En las Figuras 17 y 18 se analizan los productos obtenidos en estas reacciones. En ellas, no se produce emisión de NO , NO_2 ni N_2O debido a que no interviene el nitrógeno en la reacción.

La conversión del CH_4 da lugar a la formación de H_2 en el caso de $\lambda_{\text{total}}=1$ (Figura 17). Para $\lambda_{\text{total}}=5$ no se produce la formación de H_2 a ninguna de las temperaturas analizadas.

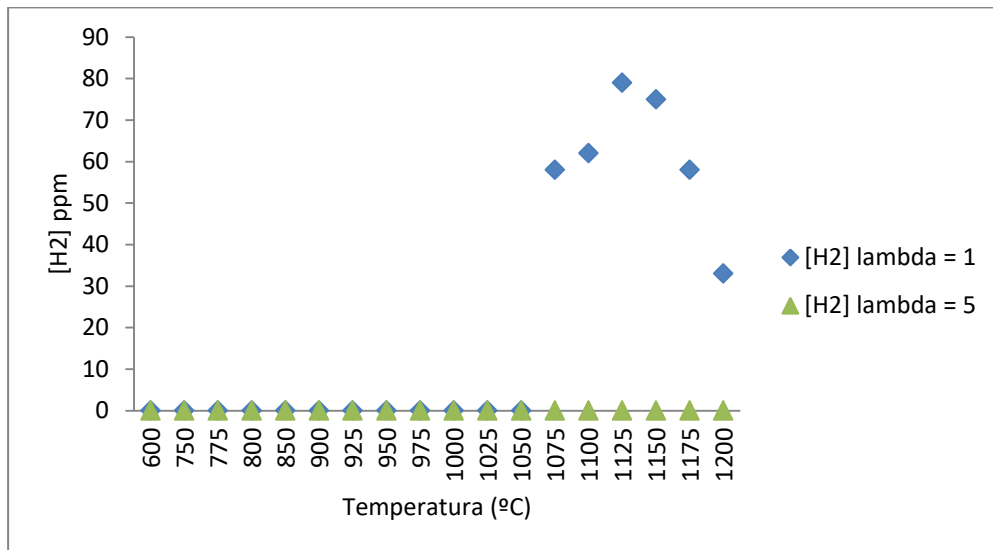


Figura 17. $[\text{H}_2]$ ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de metano. SET 6 y SET 7 en Tabla 3.

La formación de CO y CO_2 se produce en el momento en el que se inicia la conversión del CH_4 . En el caso de $\lambda_{\text{total}}=1$ y $\lambda_{\text{total}}=5$, se llegan a alcanzar valores de concentración de CO_2 alrededor de 1000 ppm.

En cuanto a al análisis del CO , en condiciones muy oxidantes se produce una pequeña formación del mismo a temperaturas intermedias (1000 – 1025°C). Conforme se disminuye el valor de λ_{total} , su concentración va aumentando hasta alcanzar valores alrededor de 77 ppm a la temperatura de 1175°C en el caso de $\lambda_{\text{total}}=1$.

Todo esto puede verse en la Figura 18.

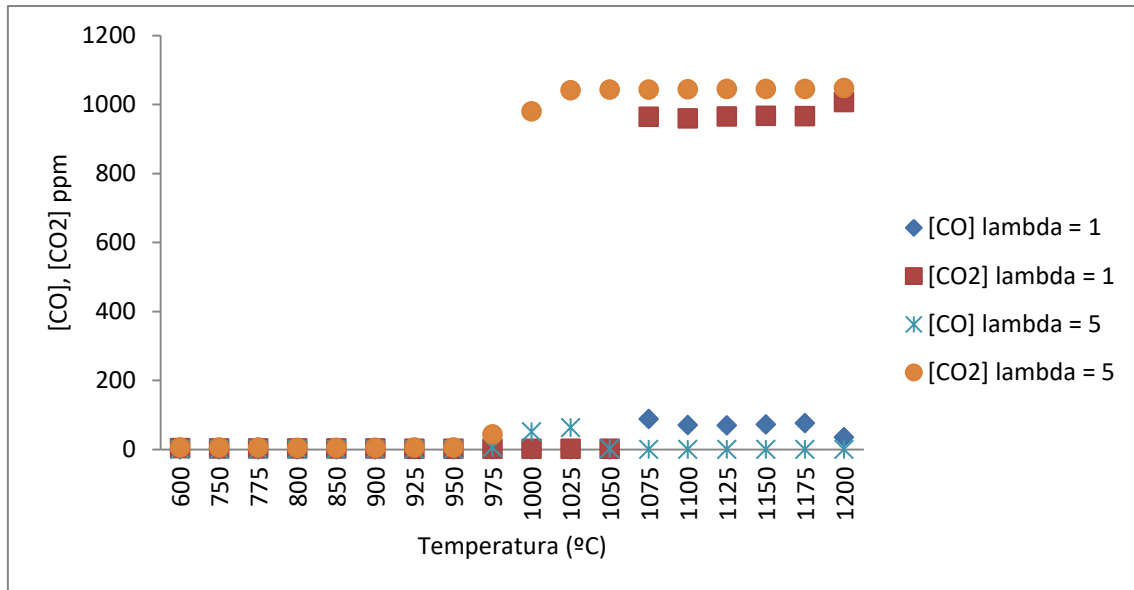


Figura 18. [CO] y [CO₂] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de metano. SET 6 y SET 7 en Tabla 3.

5.3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE LAS MEZCLAS NH₃/CH₄

Otro de los análisis que se ha realizado ha sido estudiar para la mezcla de NH₃/CH₄ la influencia de λ_{total} .

A continuación, se presentan las Figuras 19 y 20 en las que se muestran las diferencias en las concentraciones de NH₃ y CH₄ en función de la λ_{total} empleada, para unas condiciones iniciales de [NH₃]=1000 ppm y [CH₄]=1000 ppm. Estos valores corresponden a los sets 9, 10 y 11 de la Tabla 3.

La Figura 19 corresponde a la variación en la concentración de NH₃ respecto al valor de λ_{total} , y la Figura 20 a la variación de la concentración de CH₄.

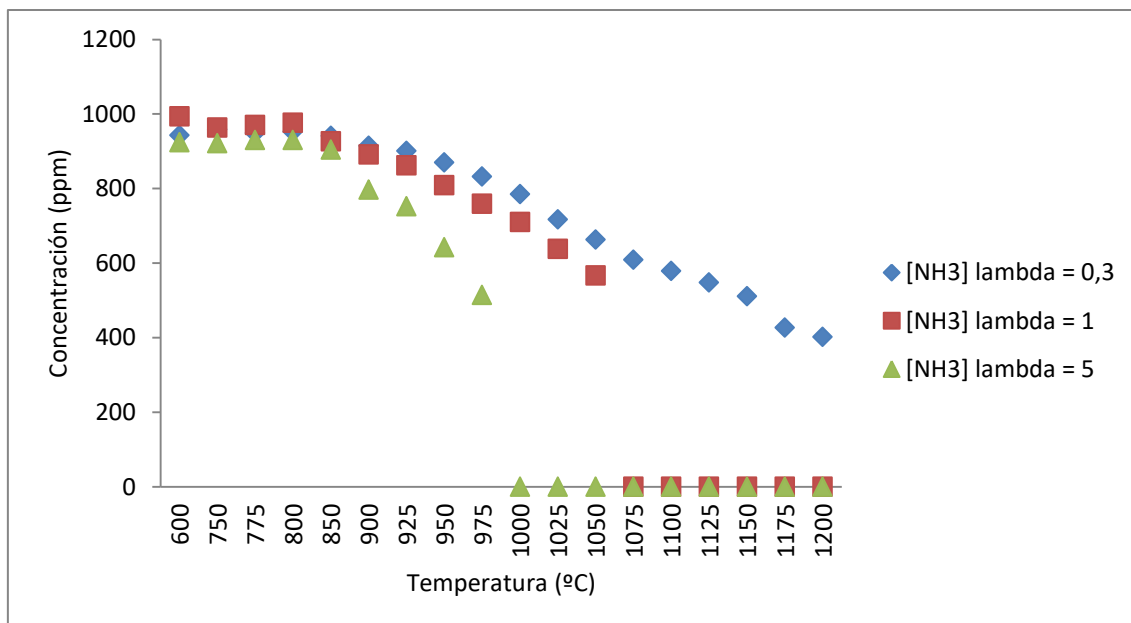


Figura 19. [NH₃] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄. SET 9, SET 10 y SET 11 en Tabla 3.

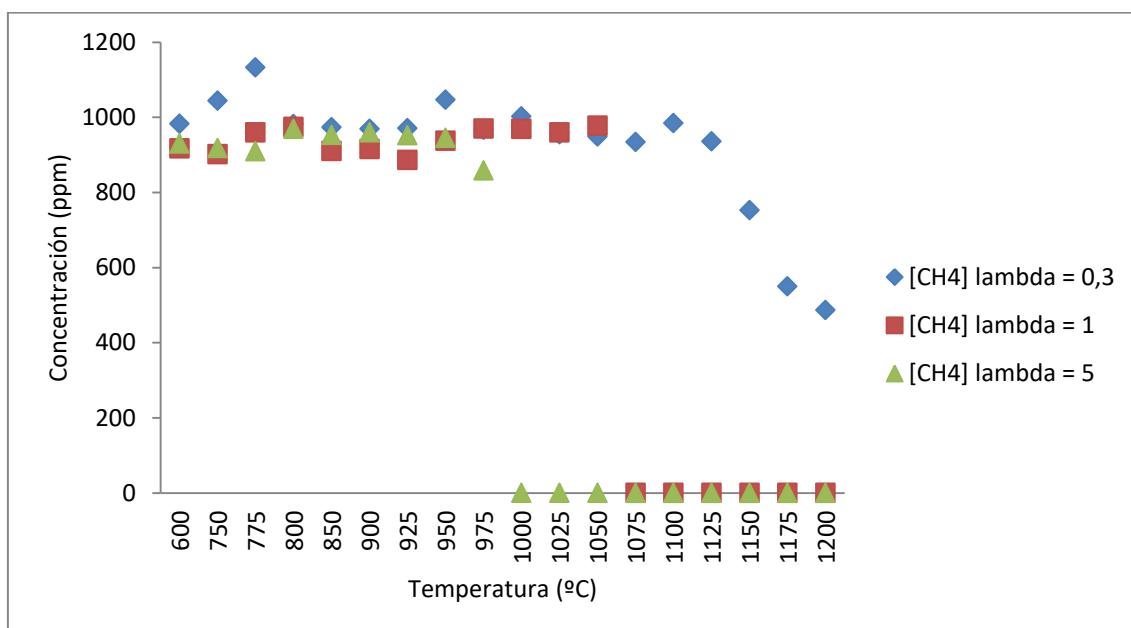


Figura 20. [CH₄] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄. SET 9, SET 10 y SET 11 en Tabla 3.

Como se puede ver tanto en la Figura 19 como en la Figura 20, la reacción comienza cada vez a menores temperaturas conforme va aumentando λ_{total} , y es en los casos de $\lambda_{total}=1$ y $\lambda_{total}=5$ cuando, tanto el CH₄ como el NH₃, se llegan a consumir por completo a la temperatura de 1075°C y 1000°C, respectivamente. Lo contrario ocurre en el caso de $\lambda_{total}=0,3$, pues ninguno de los dos reactivos llegan a consumirse debido al déficit de oxígeno presente en la zona de reacción.

También se analizaron las concentraciones de los posibles productos (NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, H₂) que podían aparecer al realizar la combustión. Sus concentraciones en función de lambda se muestran en las tres figuras siguientes (Figura 21, Figura 22 y Figura 23).

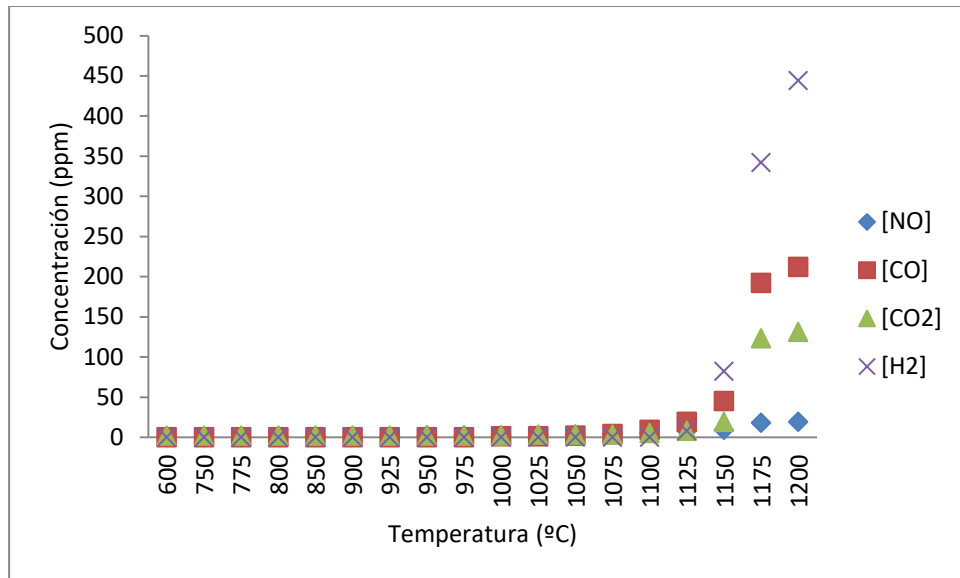


Figura 21. [NO], [CO], [CO₂] y [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ ($\lambda_{total}=0.3$). SET 10 en Tabla 3.

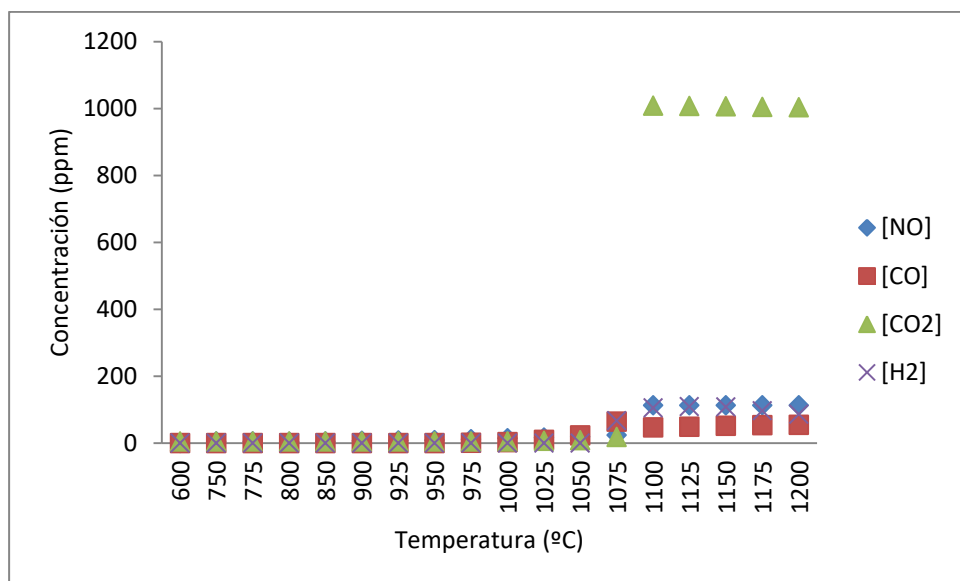


Figura 22. [NO], [CO], [CO₂] y [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ ($\lambda_{total}=1$). SET 9 en Tabla 3.

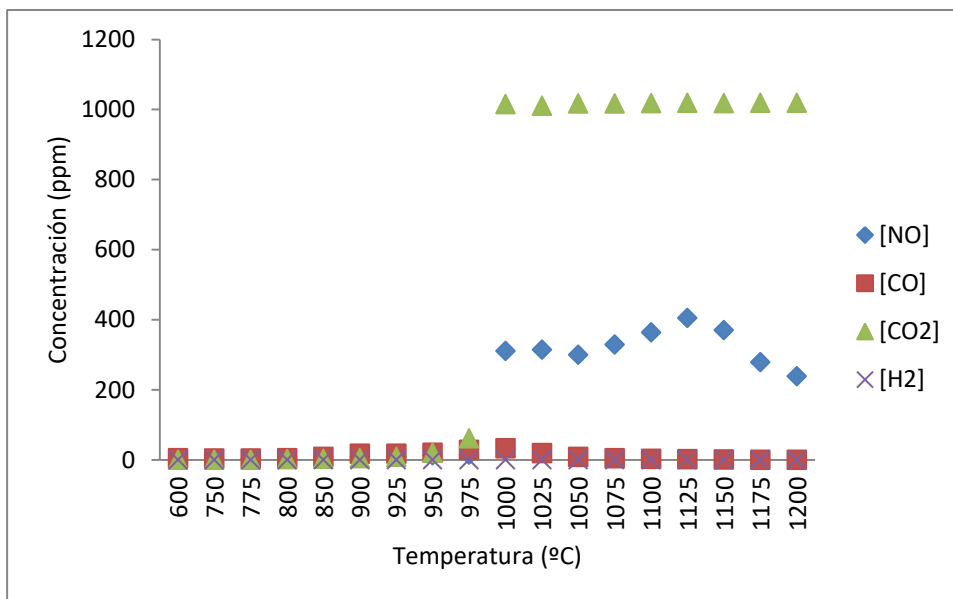


Figura 23. [NO], [CO], [CO₂] y [H₂] ppm en función de la temperatura de reacción y estequiometría aire/combustible durante la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ ($\lambda_{total}=5$). SET 11 en Tabla 3.

A medida que aumenta λ_{total} , la concentración de H₂ disminuye, llegando a ser cero a cualquier temperatura de reacción en el caso de $\lambda_{total}=5$.

En cuanto al análisis de CO₂, en los ensayos experimentales con $\lambda_{total}=5$ y $\lambda_{total}=1$ es el producto del que mayor cantidad se obtiene. Esto ocurre porque una vez que se produce la conversión total del 100% del CH₄, el CO₂ es el que cierra el balance al carbono, aumentando su concentración a valores en torno a 1000 ppm, concentración inicial que habíamos introducido de metano. En el caso de $\lambda_{total}=5$, esto sucede a la temperatura de 1000°C, mientras que con $\lambda_{total}=1$, a la temperatura de 1100°C. Sin embargo, en condiciones reductoras no es hasta la temperatura de 1175°C cuando su concentración empieza a ser significativa alcanzando un valor máximo de 131 ppm, muy inferior a las 1000 ppm que se alcanzan en los otros dos casos.

Si se observa la concentración de NO, conforme se aumenta el valor de λ_{total} se forma mayor cantidad de este producto, siendo el principal compuesto de nitrógeno en la oxidación de la mezcla NH₃/CH₄. En condiciones muy reductoras podría considerarse que no llega a formarse prácticamente nada porque la mayor concentración alcanzada de NO se da a la temperatura de 1200°C y es igual a 19 ppm.

Respecto al análisis de CO ocurre lo contrario. Para condiciones oxidantes no se forma nada a las temperaturas más altas analizadas, mientras que en condiciones reductoras es el producto de carbono que más se genera, alcanzando las 212 ppm a la temperatura de 1200°C.

5.4. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE [CH₄] EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN DE NH₃/CH₄

En este apartado se analiza la influencia que tiene la variación de la concentración de CH₄ en condiciones de pirólisis ($\lambda_{\text{total}}=1$). Para ello van a compararse los sets 8, 12 y 13 de la Tabla 3.

En la Figura 24 aparecen representados los valores obtenidos de la variación de la concentración de NH₃ en función de la concentración de metano introducimos inicialmente. Cuanto menor es la concentración de CH₄, antes se alcanza la conversión total del amoniaco, produciéndose a una temperatura de 1075°C para [CH₄]=500 ppm, 1100°C para [CH₄]=1000 ppm y 1125°C en el caso de [CH₄]=2000 ppm.

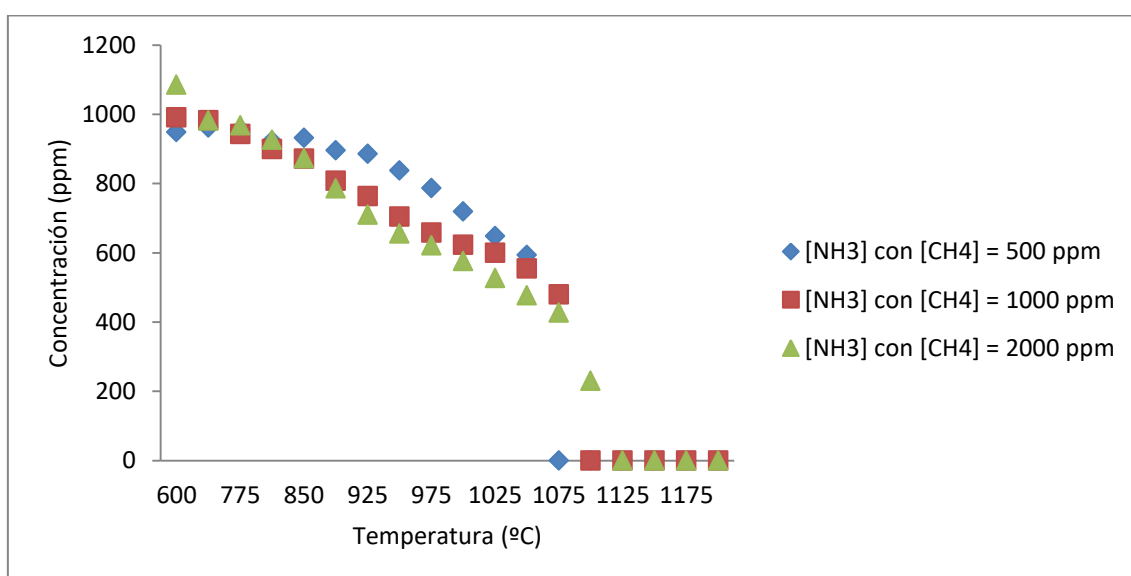


Figura 24. [NH₃] ppm según variación de [CH₄] ppm. SET 8, SET 12 y SET 13 en Tabla 3.

En la Figura 25 también se ha analizado el efecto que tendría dicha variación de la concentración de metano en la obtención de los posibles productos. Las concentraciones de CO y CO₂ obtenidas son menores cuanto menor es la concentración de CH₄ introducida inicialmente, ya que el carbono presente en estos productos proviene del carbono introducido con el CH₄.

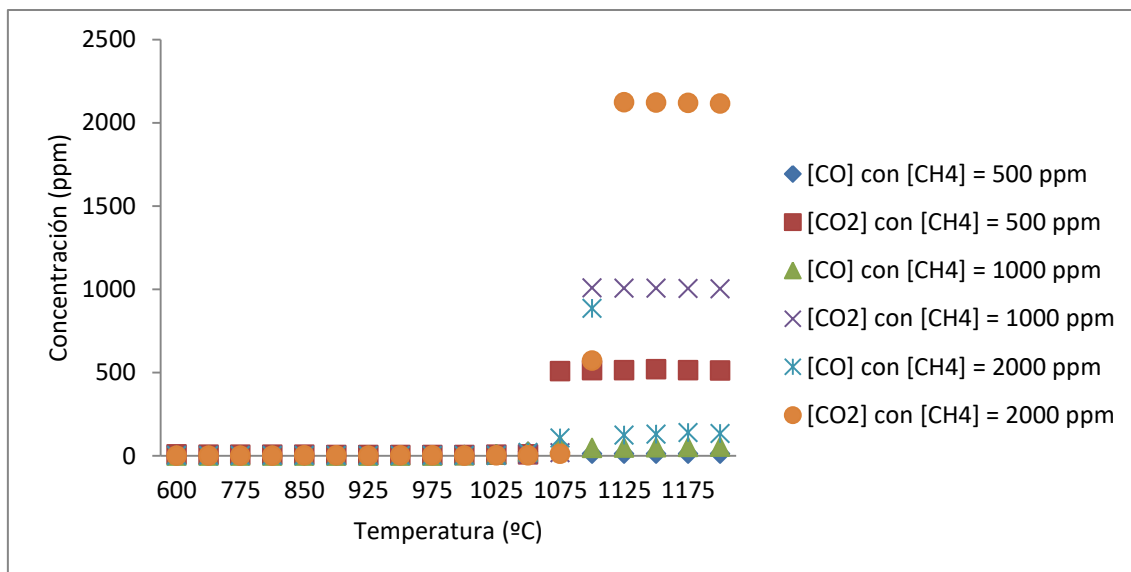


Figura 25. [CO] ppm y [CO₂] ppm según variación de [CH₄] ppm. SET 8, SET 12 y SET 13 en Tabla 3.

El único producto de nitrógeno obtenido es el NO, ya que en ninguno de los experimentos realizados se forma N₂O ni NO₂. Respecto a la cantidad obtenida de este producto, ocurre lo mismo que con el CO y CO₂: la concentración de NO obtenida en las temperaturas más altas analizadas es menor cuanto menor es la concentración de CH₄. El valor máximo de dicho producto que se alcanza para el caso de [CH₄]=2000 ppm es una concentración de NO en torno a las 160 ppm (Figura 26).

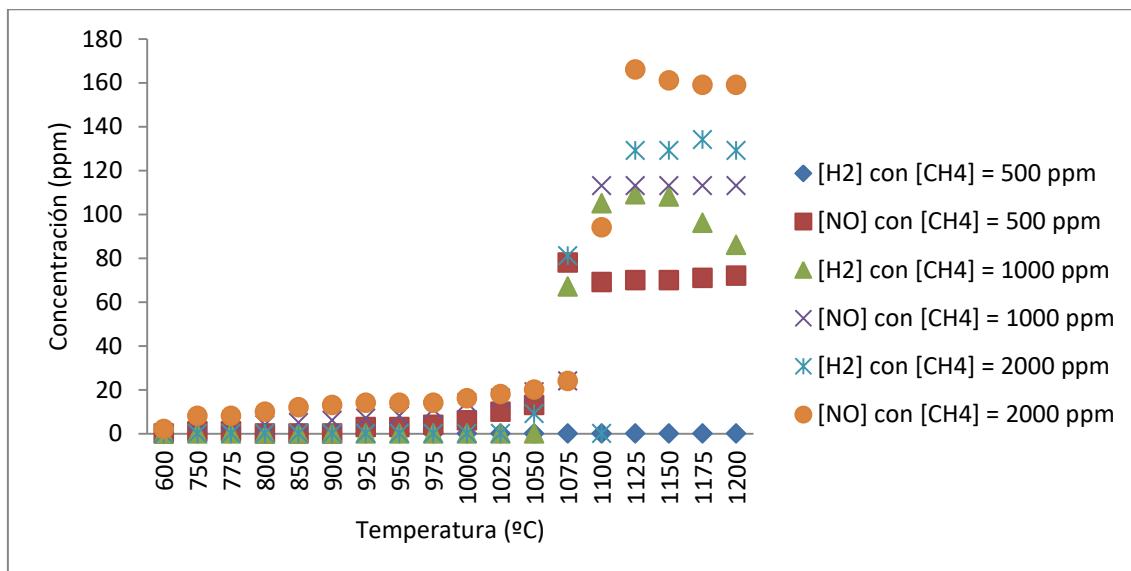


Figura 26. [NO] ppm y [H₂] ppm según la variación de [CH₄] ppm. SET 8, SET 12 y SET 13 en Tabla 3.

En cuanto a la obtención de H₂ (Figura 26), para el caso de [CH₄]=500 ppm no se llega a formar durante todo el proceso de oxidación, y en el resto de experimentos es a partir de la temperatura de 1075°C cuando se obtienen valores significativos. En este caso, la cantidad de H₂ formada es mayor cuanto mayor es la concentración de CH₄ inicial.

5.5. COMPARACIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL NH₃ CON LA DE LA MEZCLA DE NH₃/CH₄

A continuación se compara la oxidación de NH₃ con la de la mezcla de NH₃/CH₄ para distintas condiciones de λ_{total} . Esto se corresponde con los sets 1, 4 y 5 de la Tabla 3 para el proceso de oxidación del NH₃, y con los sets 8, 10 y 11 de la Tabla 3 para el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄.

5.5.1. Condiciones estequiométricas (SET 1 y SET 8 (Tabla 3))

En este primer apartado se va a comparar el proceso de oxidación del NH₃, con unas condiciones iniciales de $\lambda_{total}=1$ y [NH₃]=1000 ppm, y el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ con las mismas condiciones iniciales, en presencia de una concentración de CH₄ igual a 1000 ppm.

En la Figura 27 aparecen representados los resultados obtenidos de las concentraciones de amoníaco y de oxígeno. La conversión del 100% de NH₃ se consigue a menor temperatura en el caso de la mezcla, concretamente a 1100°C, mientras que en el proceso de oxidación del amoníaco, su conversión total se produce a 1150°C. En cuanto al oxígeno, para el proceso de mezcla se parte de una concentración muy superior al otro experimento, y en ambos de ellos a las temperaturas a las que se produce la conversión del 100% del NH₃, [O₂] descienden a valores en torno a las 50-60 ppm.

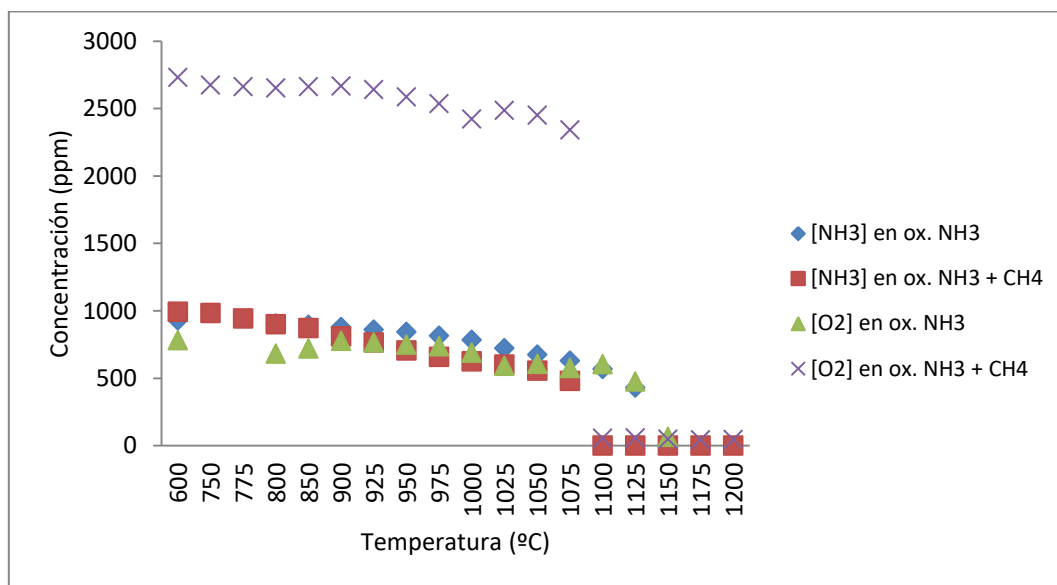


Figura 27. Comparación [NH₃] ppm y [O₂] ppm para los procesos de oxidación del NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 1 vs. SET 8 en Tabla 3.

El único producto obtenido de nitrógeno es NO; en ninguno de los dos casos se forma N₂O ni NO₂. Para la oxidación de la mezcla NH₃/CH₄, la cantidad que se produce de NO es mucho mayor que en la oxidación de NH₃ en el intervalo de temperaturas más altas analizadas. A temperaturas bajas, prácticamente las concentraciones son similares en ambos análisis

experimentales, y no es hasta 1100°C cuando la diferencia entre ambas concentraciones es significativa.

En cuanto a la formación de H₂, sucede algo parecido; a temperaturas bajas en ambos sets se tienen concentraciones similares, y no es hasta la temperatura de 1075°C cuando la diferencia es significativa, coincidiendo con el consumo de CH₄. Por ello, la concentración de H₂ a temperaturas altas es mucho mayor en la oxidación de la mezcla NH₃/CH₄.

Los resultados de ambos productos aparecen en la Figura 28.

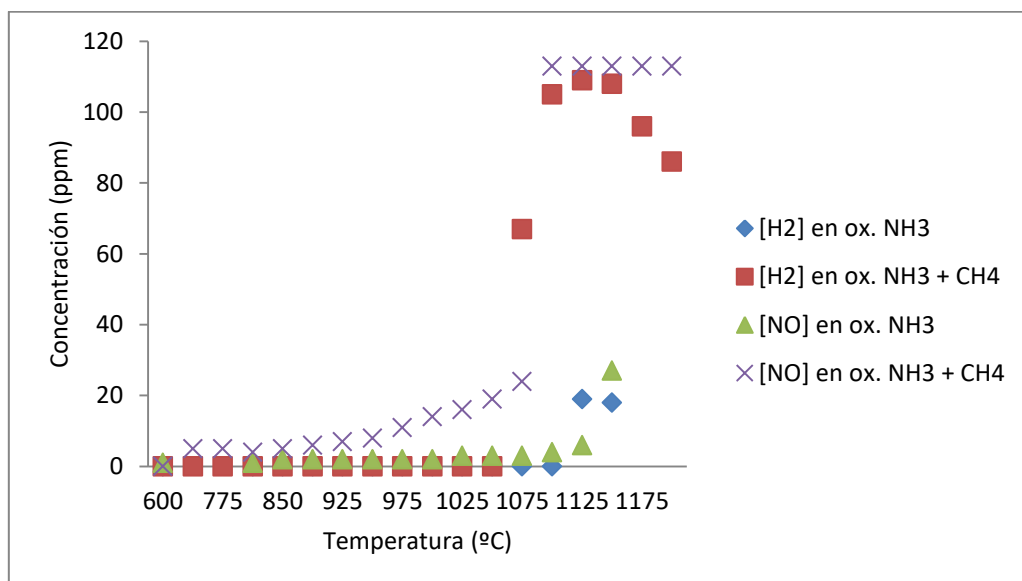


Figura 28. Comparación [NO] ppm y [H₂] ppm para los procesos de oxidación de NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 1 vs. SET 8 en Tabla 3.

5.5.2. Condiciones reductoras (SET 4 y SET 10 (Tabla 3))

En este apartado se compara el proceso de oxidación del NH₃, con unas condiciones iniciales de $\lambda_{total}=0,3$ y [NH₃]=1000 ppm, y el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ con las mismas condiciones iniciales y en presencia de una concentración de CH₄ igual a 1000 ppm.

En la Figura 29 aparecen representados los resultados obtenidos de las concentraciones de NH₃ y O₂. En ninguno de los dos experimentos se alcanza la conversión del 100% del amoníaco, y se tienen valores de concentración de NH₃ parecidos. En cuanto al oxígeno, para la oxidación del NH₃, sus concentraciones son mucho menores en prácticamente todo el rango de temperaturas analizadas; es en el intervalo de temperaturas de 1175°C – 1200°C cuando estas concentraciones se equiparan.

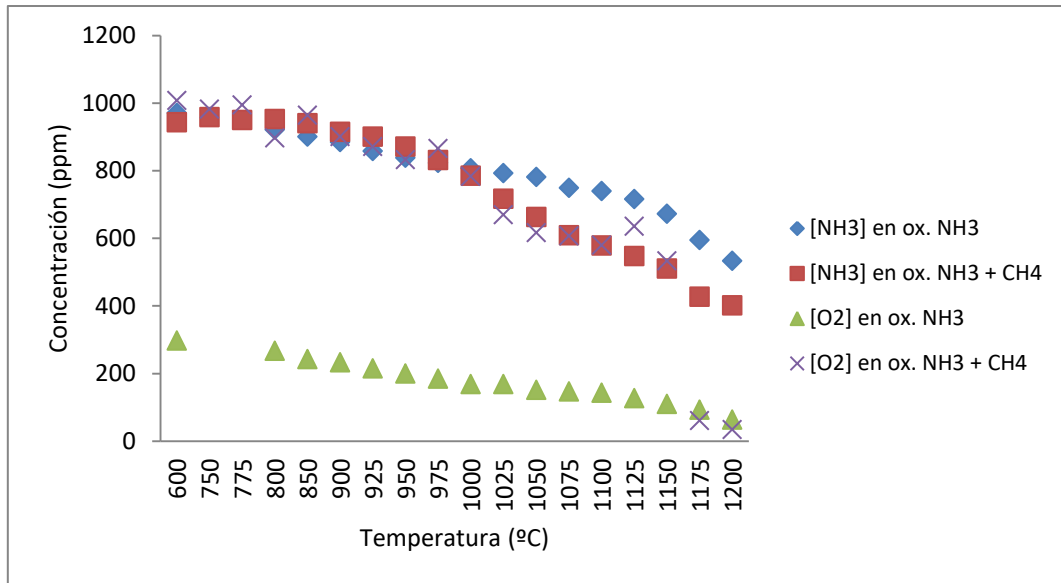


Figura 29. Comparación [NH₃] ppm y [O₂] ppm para los procesos de oxidación del NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 4 vs. SET 10 en Tabla 3.

NO es el único producto de nitrógeno obtenido para ambos experimentos, ya que no se forma ni NO₂ ni N₂O. Las concentraciones de NO para ambos procesos de oxidación son prácticamente las mismas en todas las temperaturas analizadas, alcanzando unos valores poco significativos en comparación con otros experimentos con condiciones iniciales de λ_{total} distintas. En el caso del proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄, el máximo valor de [NO] obtenido es de 19 ppm, mientras que para la oxidación del NH₃ [NO]_{máx.}=2 ppm, ambos valores alcanzados a la temperatura más alta analizada (1200°C).

No ocurre lo mismo con el H₂, pues a temperaturas altas (1175°C – 1200°C), su concentración es mucho mayor en la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄.

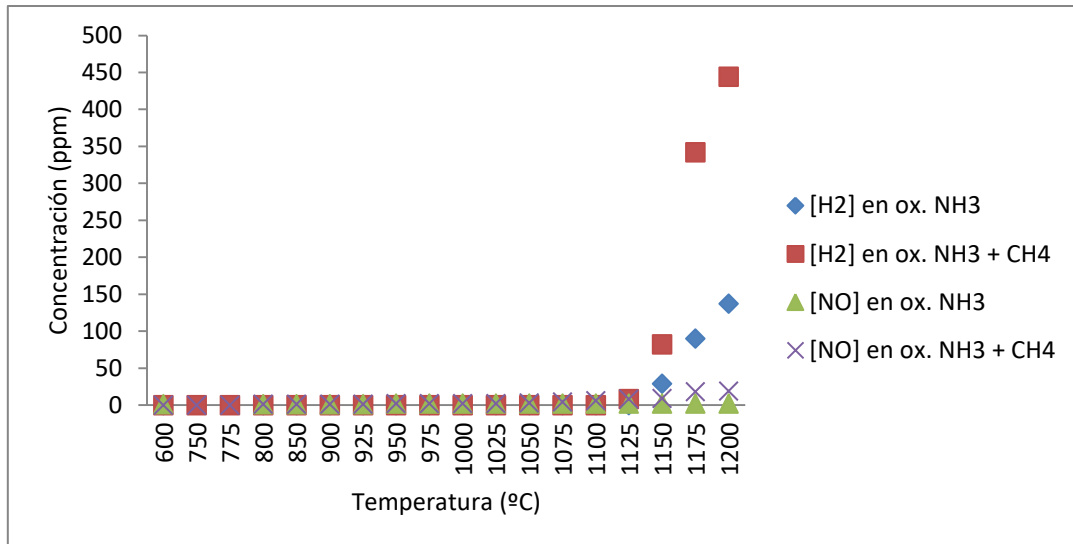


Figura 30. Comparación [NO] ppm y [H₂] ppm para los procesos de oxidación de NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 4 vs. SET 10 en Tabla 3.

5.5.3. Condiciones oxidantes (SET 5 y SET 11 (Tabla 3))

Por último, se va a comparar el proceso de oxidación del NH₃, con unas condiciones iniciales de $\lambda_{total}=5$ y [NH₃]=1000 ppm, y el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ con las mismas condiciones iniciales, en presencia de una concentración de CH₄ igual a 1000 ppm.

En la Figura 31 aparecen representados los resultados obtenidos de las concentraciones de NH₃ y de O₂ de los sets 5 y 11 de la Tabla 3. La conversión del 100% del amoníaco se alcanza en ambos experimentos, pero a distintas temperaturas. En el caso del proceso de oxidación del NH₃, la conversión total se alcanza a la temperatura de 1100°C, mientras que para el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ se alcanza 100°C antes.

En cuanto a la concentración del oxígeno, en el set 11 las concentraciones de las que partimos son mucho mayores que en el set 5, las cuales permanecen prácticamente constantes (variaciones pequeñas en comparación con la concentración inicial introducida) durante todo el intervalo de temperaturas analizadas. En el proceso de oxidación de la mezcla, se produce un salto de la concentración de O₂ en el intervalo de temperaturas de 975°C – 1025°C, cuyo valor desciende unas 2000 ppm.

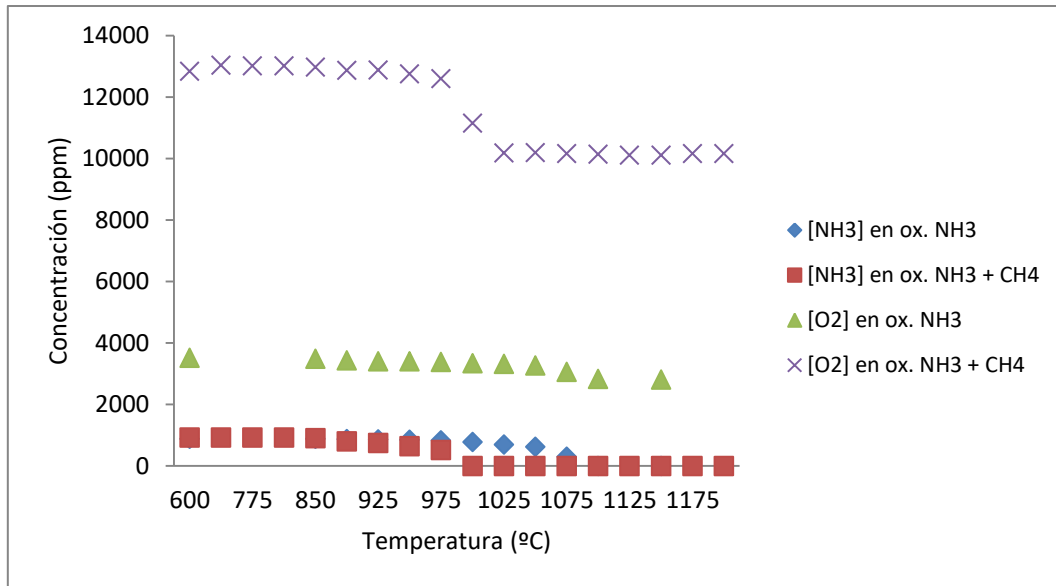


Figura 31. Comparación [NH₃] ppm y [O₂] ppm para los procesos de oxidación del NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 5 vs. SET 11 en Tabla 3.

Analizando los productos obtenidos en ambos experimentos, el único producto obtenido de nitrógeno es el NO, llegando a alcanzar valores en torno a las 350 ppm en el caso del proceso de oxidación de la mezcla, mientras que para el proceso de oxidación del NH₃ el máximo valor de concentración de NO es igual a 69 ppm a la temperatura de 1100°C. En ambos análisis experimentales, a temperaturas bajas se obtienen valores poco significativos; no es hasta la temperatura de 1000°C, momento en el que se produce la conversión del 100% del amoníaco en el proceso de oxidación de la mezcla, cuando en dicho experimento la concentración de NO aumenta de forma importante. Para el proceso oxidación de NH₃ ocurre algo parecido, a la temperatura de 1100°C es cuando se alcanza el máximo valor de concentración de NO, con la diferencia de que este valor obtenido es mucho menor que el obtenido en la mezcla.

En ninguno de los dos procesos se detecta la formación de H₂.

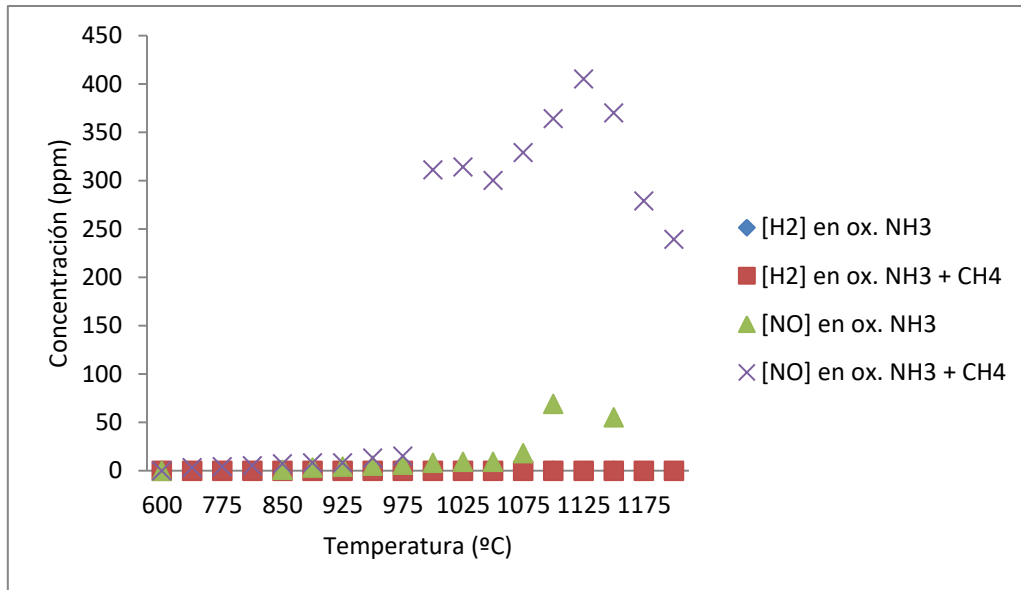


Figura 32. Comparación [NO] ppm y [H₂] ppm para los procesos de oxidación de NH₃ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 5 vs. SET 11 en Tabla 3.

5.6. COMPARACIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL CH₄ CON LA DE LA MEZCLA DE NH₃/CH₄

A continuación se va a comparar la oxidación de CH₄ con la de la mezcla de NH₃/CH₄ para distintas condiciones de λ_{total} . Esto se corresponde con los sets 6, 7, 8 y 11 de la Tabla 3.

5.6.1. Condiciones estequiométricas (SET 6 vs. SET 8 (Tabla 3))

En este primer apartado se compara el proceso de oxidación del CH₄, con unas condiciones iniciales de $\lambda_{total}=1$ y [CH₄]=1000 ppm, y el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ con las mismas condiciones iniciales, en presencia de una concentración de NH₃ igual a 1000 ppm.

En la Figura 33 se muestran los resultados obtenidos para las concentraciones de CH₄ y O₂ para los sets 6 y 8 de la Tabla 3. En el caso de la oxidación del CH₄, la conversión total del metano se alcanza a la temperatura de 1075°C, mientras que en el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ esto no sucede hasta 25°C más.

En cuanto a los valores de las concentraciones de O₂, son mayores en la oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ en el intervalo de temperaturas de 600°C – 1075°C; mientras que para las temperaturas más altas analizadas, sus concentraciones de O₂ tienen valores menores que en el proceso de oxidación del CH₄.

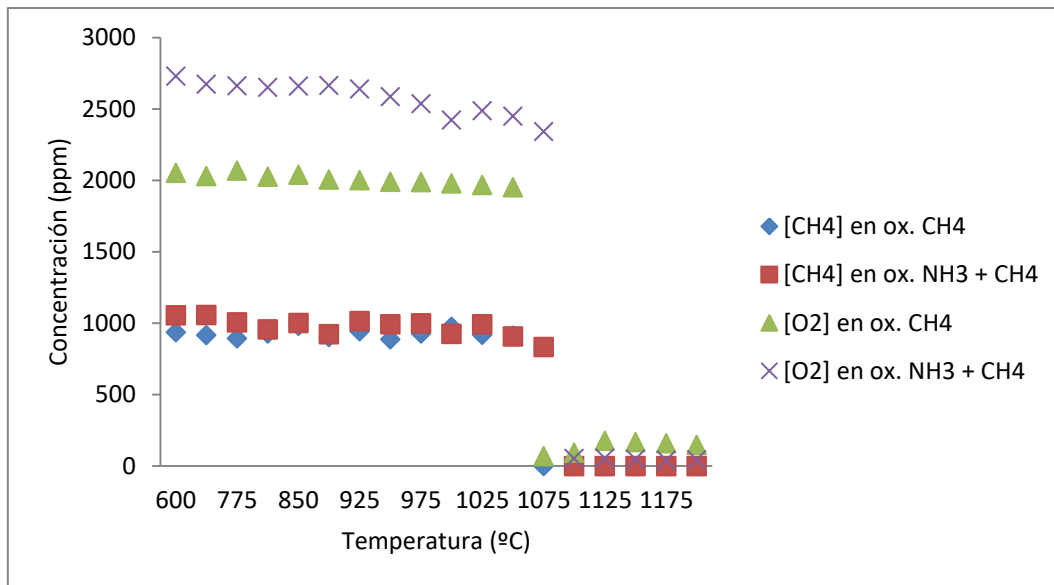


Figura 33. Comparación [CH₄] ppm y [O₂] ppm para los procesos de oxidación del CH₄ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 6 vs. SET 8 en Tabla 3.

En cuanto a los productos obtenidos, se va a analizar la posible formación de CO, CO₂ y H₂ en ambos procesos de oxidación, cuyos resultados se muestran en la Figura 34.

Hay poca diferencia en las concentraciones obtenidas entre un experimento y otro, pero si se analiza, por ejemplo, el caso del CO₂, puede verse que en el proceso de oxidación del CH₄ se alcanzan 1000 ppm de dicho producto a la temperatura de 1075°C, temperatura a la cual tenía lugar la conversión del 100% del metano. En cambio, para el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄, como la conversión se alcanzaba a la temperatura de 1100°C, es entonces cuando la concentración de CO₂ es igual a 1000 ppm.

En ambos procesos se forma H₂, siendo un poco mayor la cantidad obtenida en el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ en el intervalo de temperaturas de 1100°C – 1175°C, cuyos valores de concentración rondan las 100 ppm.

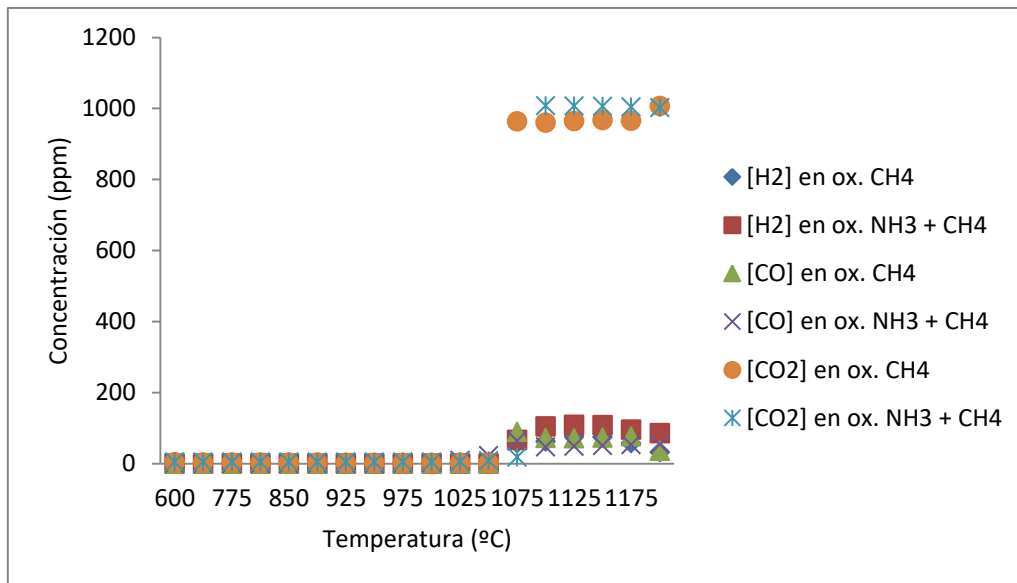


Figura 34. Comparación [CO₂] ppm, [CO] ppm y [H₂] ppm para los procesos de oxidación de CH₄ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 6 vs. SET 8 en Tabla 3.

5.6.2. Condiciones oxidantes (SET 7 y SET 11 (Tabla 3))

A continuación se va a comparar el proceso de oxidación del CH₄, con unas condiciones iniciales de $\lambda_{total}=5$ y [CH₄]=1000 ppm, y el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄ con las mismas condiciones iniciales, en presencia de una concentración de NH₃ igual a 1000 ppm.

En la Figura 35 se muestran los resultados de las concentraciones de CH₄ y O₂ obtenidos en los sets 7 y 11 de la Tabla 3. En este caso, la conversión del 100% del metano se alcanza a la misma temperatura en ambos análisis experimentales, concretamente a 1000°C.

En cuanto a las concentraciones de O₂ obtenidas, en el proceso de oxidación de la mezcla de NH₃/CH₄, los valores obtenidos son mayores en todo el rango de temperaturas analizadas, produciéndose un descenso durante el intervalo de 975°C – 1125°C, momento en el que está teniendo lugar la conversión del metano. Algo parecido sucede en el caso del proceso de oxidación del CH₄; a partir de 1000°C (coincidiendo con la conversión del 100% del CH₄), la concentración de O₂ disminuye en 200 ppm, alcanzando valores de 8000 ppm durante las temperaturas más altas analizadas.

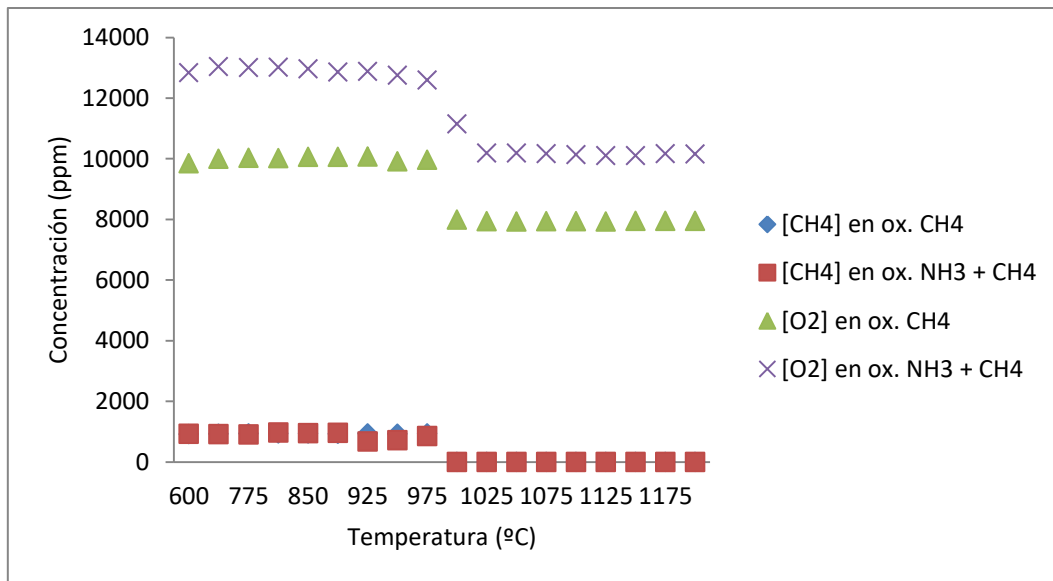


Figura 35. Comparación [CH₄] ppm y [O₂] ppm para los procesos de oxidación del CH₄ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 7 vs. SET 11 en Tabla 3.

El principal producto obtenido en ambos experimentos ha sido el CO₂, cuya formación aparece de forma significativa a la temperatura de 1000°C (coincidiendo con la conversión del 100% del metano en ambos procesos de oxidación), alcanzando valores en torno a las 1000 ppm.

En ninguno de los dos procesos se forma H₂, ni tampoco CO de forma significativa; solo es en el intervalo de temperaturas de 1000°C – 1025°C cuando la concentración de CO es igual a 60 ppm en el proceso de oxidación del CH₄, aproximadamente, e igual a 35 ppm en el proceso de oxidación de la mezcla.

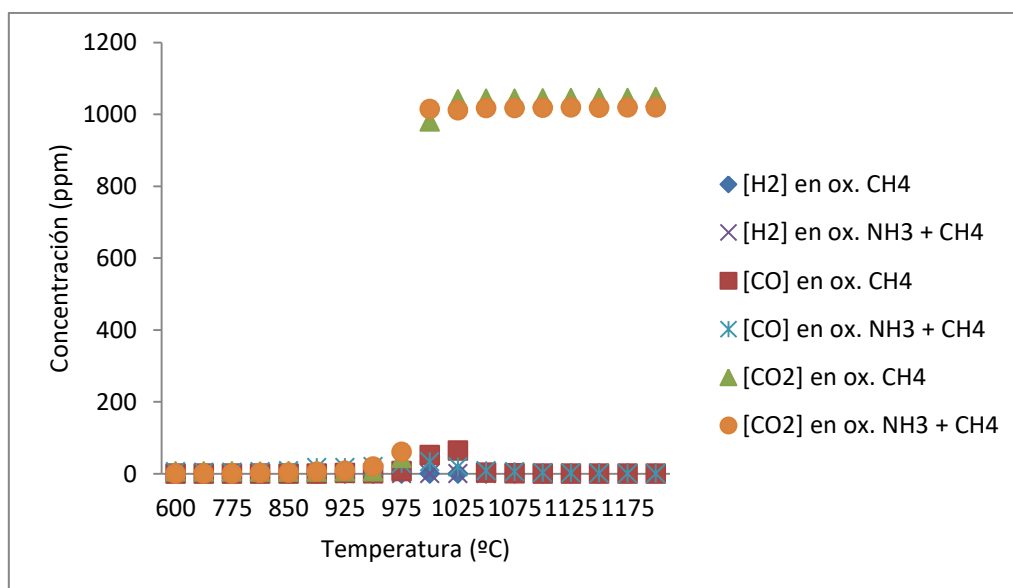


Figura 36. Comparación [CO₂] ppm, [CO] ppm y [H₂] ppm para los procesos de oxidación de CH₄ y de la mezcla NH₃/CH₄. SET 7 vs. SET 11 en Tabla 3.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han llevado a cabo un estudio experimental de conversión de amoníaco y metano con el fin de analizar el efecto de la temperatura de reacción y de la estequiometría aire/combustible sobre la conversión de distintas mezclas NH_3/CH_4 y sobre la formación de productos contaminantes en su combustión, tales como NO_x , N_2O y HCN . La finalidad de dicho estudio era ampliar el conocimiento sobre la posibilidad de utilizar mezclas de amoníaco y metano como una alternativa sostenible de combustible en procesos de combustión.

Los resultados de dichos experimentos han permitido sacar las siguientes conclusiones:

- La formación de H_2 en las reacciones aumenta conforme se disminuye el valor de λ_{total} , es decir, en condiciones reductoras, no llegándose a formar nada de H_2 para los experimentos en los que $\lambda_{\text{total}}=5$ (condiciones oxidantes).
- La conversión de 100% del CH_4 se ha conseguido en todos aquellos casos en los que se tenían condiciones muy oxidantes.
- En el experimento que se realizó en el que las condiciones iniciales eran $[\text{NH}_3]=1000$ ppm y $[\text{CH}_4]=2000$ ppm, en condiciones estequiométricas, también se consiguió el 100% de conversión del metano.
- En condiciones muy reductoras no se alcanza la combustión completa del NH_3 . Por el contrario, cuanto más oxidante es la reacción, se necesita una temperatura menor para conseguir el 100% de la combustión.
- El principal producto de nitrógeno que se ha obtenido ha sido NO , siendo menor su concentración en las reacciones con condiciones más reductoras. Además, en ninguno de los experimentos realizados se ha detectado la presencia de NO_2 , N_2O y HCN .
- En el proceso de oxidación de la mezcla de NH_3/CH_4 , además de obtener como producto contaminante el NO , se obtienen también CO y CO_2 debido al proceso de conversión del metano. Sus concentraciones para condiciones de pirolisis y condiciones oxidantes son en torno a las 1000 ppm para las temperaturas más altas analizadas.
- En reacciones con condiciones muy oxidantes el carbono presente en el CH_4 se transforma de manera cuantitativa a CO_2 (1000 ppm) durante un amplio intervalo de temperaturas (1000°C – 1200°C). Sin embargo, en condiciones muy reductoras los valores que se alcanzan de este producto son mucho menores, generándose como máximo 131 ppm a la máxima temperatura analizada. En cuanto al CO , ocurre lo contrario; con $\lambda_{\text{total}}=5$ no se forma nada a temperaturas

altas, y con $\lambda_{\text{total}}=0,3$ es el principal producto de carbono que se forma, con una concentración de 212 ppm a 1200°C.

- La presencia de CH_4 en el proceso de oxidación de NH_3 hace que, tanto en condiciones reductoras como oxidantes, la conversión del 100% del NH_3 se produzca a temperaturas inferiores. Además, hace que la formación de NO a temperaturas altas sea mucho mayor que en el proceso de oxidación del NH_3 , sobre todo en condiciones oxidantes. Sin embargo, para el caso de $\lambda_{\text{total}}=1$, la cantidad obtenida de NO para ambos procesos era similar.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BP Statistical review of world energy 2016. Consultado en soporte electrónico: <http://oilproduction.net/files/especial-BP/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf> (Accedido Junio 2019)
- [2] Combustible de amoníaco – El otro futuro del hidrógeno. Consultado en soporte electrónico: <http://todoproductividad.blogspot.com/2008/10/combustible-de-amoniaco-el-otro-futuro.html> (Accedido Noviembre 2018)
- [3] Li S., Zhang S., Zhou H., Ren Z., “Analysis of air-staged combustion of NH_3/CH_4 mixture with low NO_x emission at gas turbine conditions in model combustors” Fuel 237 (2019) p. 50-59.
- [4] Kurata I., Iki N., Matsunuma T., Inoue T., Tsujimura N., Furutani H., Kobayashi H., Hayakawa A., “Performances and emission characteristics of NH_3 –air and NH_3 – CH_4 –air combustion gas-turbine power generations” Volume 36, Issue 3 (2017) pp. 3351-3359
- [5] Ekenechukwu C., Naito Y., Colson S., Ichikawa A., Kudo T., Hayakawa A., Kobayashi H., “Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH_4 - NH_3 -air premixed flames” Combustion and flame 187 (2018) pp. 185-198
- [6] Kobayashi H., “Ammonia Combustion for Energy System” Japan-Norway Hydrogen Seminar (2017) pp.1-10
- [7] Rohr B., Singh A., Nørskov J., “A theoretical explanation of the effect of oxygen poisoning on industrial Haber-Bosch catalysts” Volume 372 (2019) pp. 33-38
- [8] Proceso de Haber Bosch. Consultado en soporte electrónico: https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_de_Haber#/media/File:Haber-Bosch-es.svg (Accedido Mayo 2019)
- [9] Vehículos de una sola fuente de combustible alternativo. Consultado en soporte electrónico: <https://www.hisour.com/es/single-alternative-fuel-source-vehicle-40819/> (Accedido en Junio 2019)
- [10] NH_3 Fuel Association. Consultado en soporte electrónico: <https://nh3fuelassociation.org/about/> (Accedido en Noviembre 2018)
- [11] Gas Turbine Power Generation with a Methane-Ammonia Gas Mixture and 100 % Ammonia. Consultado en soporte electrónico: https://www.aist.go.jp/aist_e/list/latest_research/2016/20160412/en20160412.html (Accedido en Febrero 2019)

- [12] Iki N., Kurata O., Matsunuma T., Inoue T., Suzuki M., Tsujimura T., Furutani H., "Micro Gas Turbine Firing Ammonia" 12th Annual NH₃ Fuel Conference pp.1-40
- [13] de Goñi A., "Estudio de la combustión de amoníaco como alternativa a combustibles basados en carbono. Trabajo de Fin de Grado", Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza (2018) pp.1-72
- [14] Abián M., de Goñi A., Muñoz B., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U., "Study of the Oxidation of Ammonia as an Alternative to Carbon-Based Fuels" 9th European Combustion Meeting. (2019) pp.1-6.
- [15] Micro-cromatógrafo de gases. Consultado en soporte electrónico: <https://www.upc.edu/sct/es/equip/28/microcromatografo-gases.html> (Accedido en Mayo 2019)
- [16] Analizadores y técnicas de análisis. Consultado en soporte electrónico: http://www.mambiente.madrid.es/opencms/export/sites/default/calibre/Anexos/aparatos_de_medida.pdf (Accedido en Junio 2019)

ANEXO A: Instalación experimental

Los experimentos se realizan en una instalación experimental que consta de tres partes, como puede verse en la Figura 37.

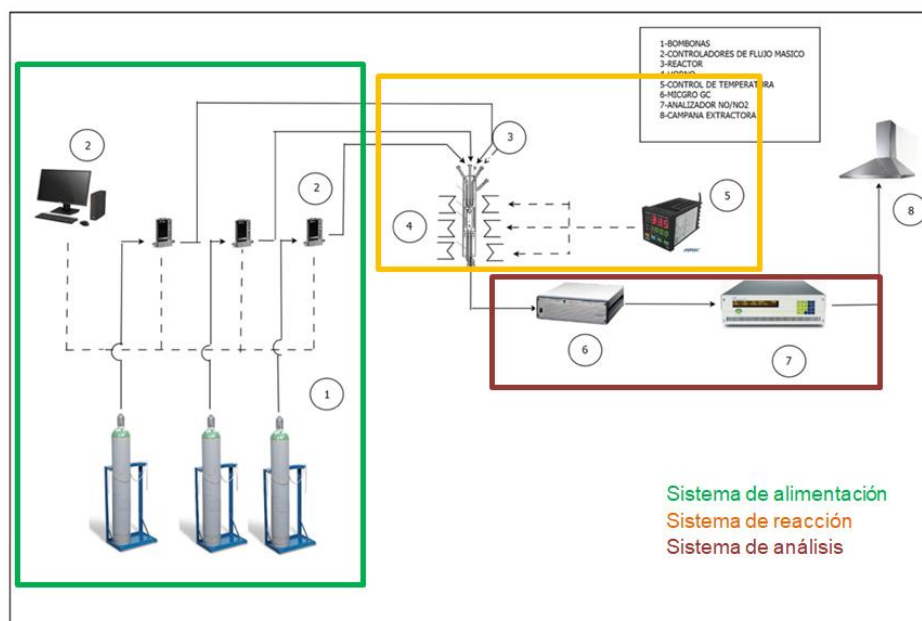


Figura 37. Esquema de la instalación experimental utilizada.

La reacción tiene lugar en un reactor tubular de cuarzo, el cual tiene una zona de reacción isotérmica de 20 cm de longitud y 0,87 cm de diámetro interior. El reactor se coloca en un horno eléctricamente calentado, asegurando un perfil de temperatura uniforme en toda la zona de reacción [14].

Los reactivos, y el nitrógeno para balancear, se alimentan a través de los controladores de flujo másico. En el experimento en el que se introduce vapor de agua, éste se alimenta saturando un flujo de nitrógeno a través de un sistema de agua burbujeante a temperatura ambiente.

Los gases que salen del reactor se dirigen a un micro-cromatógrafo de gas equipado con detectores de TCD para la cuantificación de NH₃, O₂, H₂ y N₂O, un analizador de infrarrojos de NO y un analizador de quimioluminiscencia para NO y NO₂.

En los apartados siguientes se desarrollarán cada una de las partes de las que está formada la instalación experimental.

A.1. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

El sistema de alimentación está formado por las botellas de gas presurizado y los controladores de flujo másico.

Una botella de gas presurizado (Figura 38) se compone de la caperuza, capuchón o sombrerete, la válvula o grifo y el cuerpo.



Figura 38. Botella de gas presurizado.

El uso de botellas de gas presurizado puede conllevar algunos riesgos, por lo que es importante que, antes de empezar a usar la instalación, deben limpiarse correctamente las conexiones antes de proceder a su acoplamiento.

La presión de salida en las botellas es muy elevada, por lo que debe utilizarse un sistema que consiga reducir la presión. Para ello se disponen de manorreductores (Figura 39) que cuentan con dos reguladores; uno de ellos es un regulador de alta presión que permite conocer la presión del gas en el interior de la botella, y el otro es un regulador de baja presión, que sirve para variar la presión de los gases en las líneas que unen las botellas con los puntos de consumo.



Figura 39. Manorreductor con dos reguladores.

Las tuberías son los elementos que se encargan de conducir el gas desde las botellas hasta los puntos de consumo. Serán de materiales que no sean atacados por los gases que transportan.

Por otro lado, los controladores de flujo másico se encargan de mantener constante la cantidad de gas que llega al reactor. En nuestro caso, para los experimentos en los que sólo hacíamos la combustión del amoníaco, utilizamos tres controladores, uno para NH_3 , otro para O_2 y otro para N_2 . Lo mismo sucede en el caso de los experimentos en los que hicimos la combustión del metano. Para los experimentos en los que hacíamos la combustión de $\text{NH}_3 + \text{CH}_4$ utilizábamos cuatro controladores.

En la Figura 40 aparece un controlador de flujo másico.



Figura 40. Controlador de flujo másico.

Para controlar el porcentaje de apertura de cada uno de los controladores, éstos están conectados a un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Estos porcentajes de apertura se determinan mediante un flujómetro (Figura 41), el cual cuenta con un sensor que calcula el tiempo que le cuesta a una burbuja recorrer una determinada distancia. Al estar calibrados los controladores de flujo másico con nitrógeno, gas distinto a los utilizados, es necesario usar este medidor de caudal para comprobar que los caudales que estamos introduciendo son los correctos.

Su rango de medida es de 5 a 5000 ml/min.

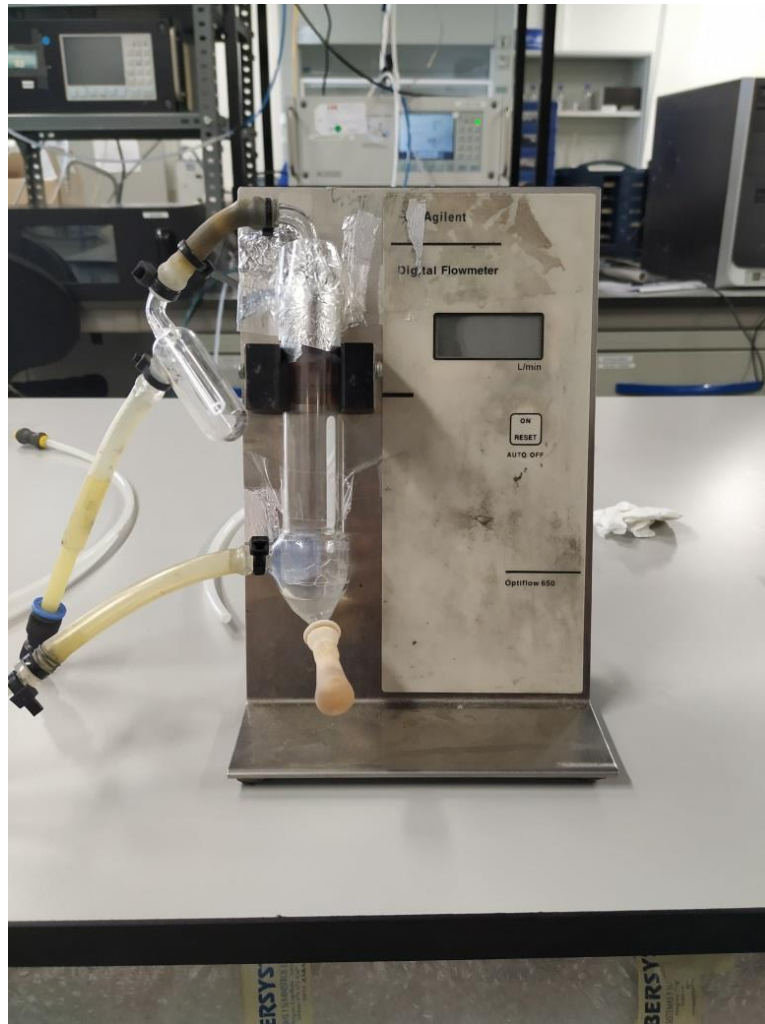


Figura 41. Flujómetro.

A.2. SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción está formado por el reactor, el horno eléctrico, y sus controladores de temperatura.

El reactor utilizado es un reactor de cuarzo de flujo pistón (Figura 42). Dispone de cuatro entradas: tres de ellas situadas en la parte superior del reactor (3), y la otra en un lateral (2). Tras la zona de calentamiento (4) se encuentra la zona de refrigeración (6) en la que se introduce una corriente externa de aire comprimido para disminuir la temperatura de los gases a la salida y así frenar la reacción.

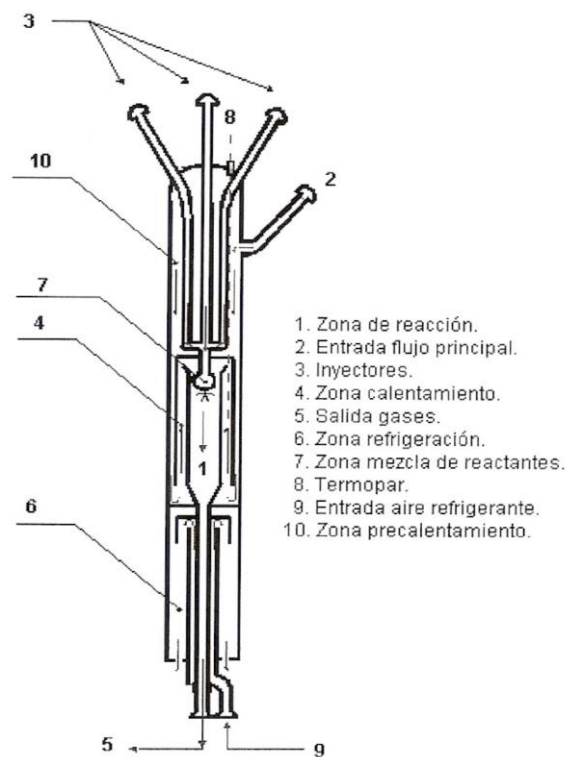


Figura 42. Esquema del reactor [13].

El reactor de cuarzo se encuentra en el interior de un horno eléctrico, el cual tiene un sistema de control de temperaturas que permite una temperatura uniforme en toda la zona de reacción (Figura 43). Además, cuenta con un interruptor de emergencia que apaga el horno de manera forzada por si se sobrepasa la temperatura límite.

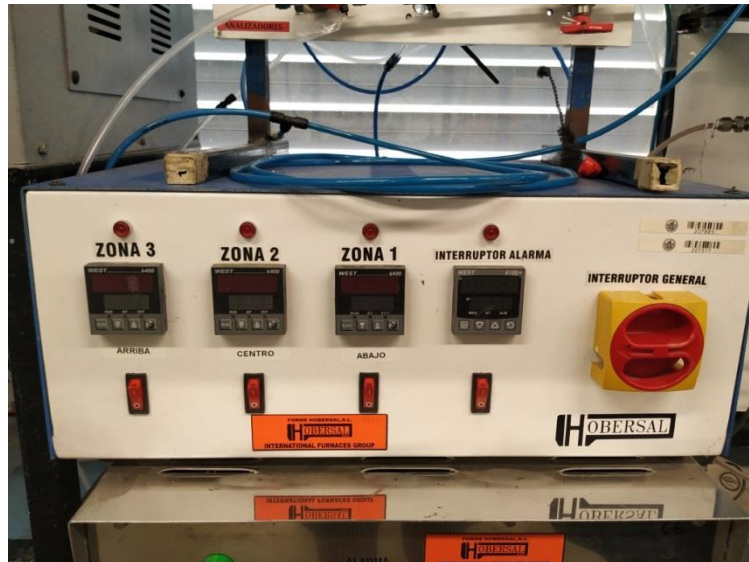


Figura 43. Detalle del control de temperaturas del horno eléctrico.

Tiene una potencia de 20 kW y trabaja en un intervalo de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 1250°C.

Se utilizará como aislante lana de cuarzo que se colocará en la parte superior del horno (Figura 44).

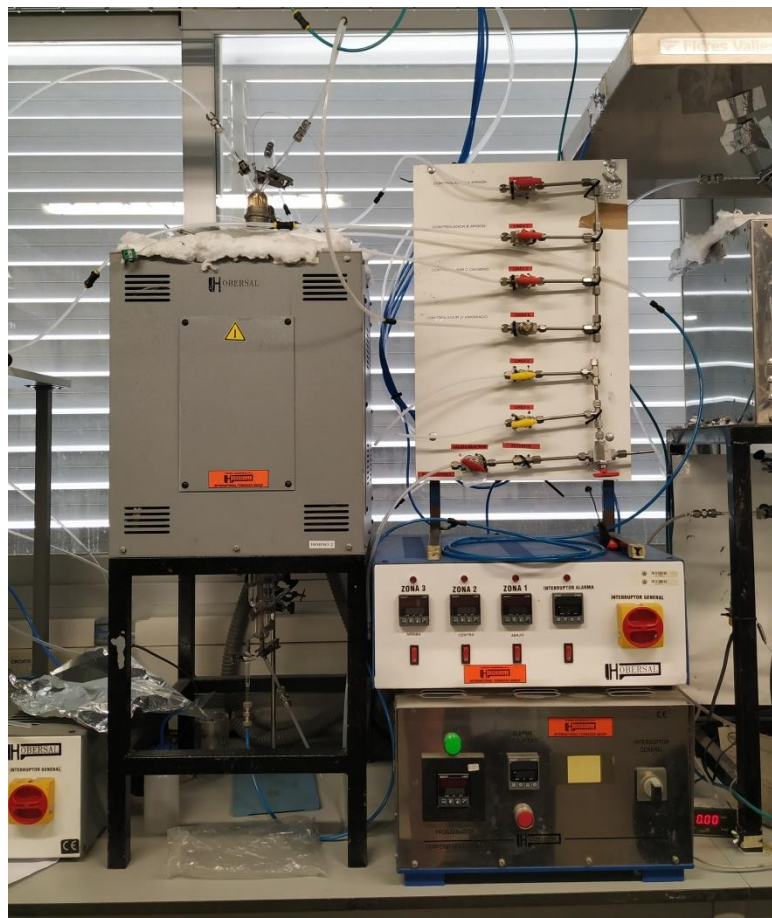


Figura 44. Horno eléctrico.

A.3. SISTEMA DE ANÁLISIS

El micro-cromatógrafo de gases, el analizador de NO/NO₂ y el analizador de CO/CO₂ forman el sistema de análisis.

El micro-cromatógrafo es un equipo que se encarga del análisis cuantitativo de productos de reacción en continuo [15]. Se utilizó un cromatógrafo 3000A de Agilent, con cuatro columnas independientes: OV-1, Plot-U, Stabilwax y Molsieve y utilizando como gas portador Helio (He) y Argón (Ar). El software utilizado para controlar el equipo es Soprane, el cual nos permite seleccionar el número de pinchazos.

Conectado a él se encuentran el analizador IR de CO/CO₂ (Figura 44), el analizador IR de NO (Figura 45) y el analizador de NO_x (NO/NO₂). Las medidas de estos productos se toman con dichos equipos debido a su rapidez y facilidad del análisis, ya que muestran directamente en la pantalla el valor de sus concentraciones.



Figura 45. Analizador IR de NO.



Figura 46. Analizador IR de CO/CO₂.

Estos dos analizadores IR utilizados son analizadores de gas infrarrojo, es decir, miden la concentración de los gases mediante radiación infrarroja. Se trata de un dispositivo que absorbe gases que consisten en moléculas con dos o más átomos diferentes. La principal ventaja de estos analizadores es que no interactúan directamente con el gas, sino que las moléculas de gas interactúan sólo con un haz de luz [16].

ANEXO B: Calibración de los equipos.

A la hora de detectar el NH_3 en el micro-cromatógrafo los resultados obtenidos no eran estables, por lo que se llevaron a cabo una serie de calibraciones de este. Los resultados se adjuntan a continuación:

B.1. 10000 ppm NH_3

En primer lugar hemos realizado una calibración de la disolución correspondiente a una concentración de 10000 ppm de NH_3 en N_2 . Los resultados aparecen en la Tabla 4.

Tabla 4. Calibración disolución NH_3 y N_2 (10000 ppm).

ÁREA		CONCENTRACIÓN	
NH_3	N_2	NH_3	N_2
3922	0	4267	0
5707	0	6208	0
7644	0	8315	0
8351	0	9084	0
10406	0	11319	0

Como el último dato se ha disparado con respecto al anterior, no se consideró válida dicha medición, por lo que se realizó una segunda medición después de haber calibrado la disolución de NH_3 y N_2 , correspondiente a una concentración teórica de 5000 ppm de NH_3 en N_2 .

B.2. 5000 ppm NH_3

Disolución correspondiente a una concentración de 5000 ppm de NH_3 en N_2 . Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Calibración disolución NH_3 y N_2 (5000 ppm).

ÁREA		CONCENTRACIÓN	
NH_3	N_2	NH_3	N_2
5867	49548	6382	457296
6324	49877	6879	460331
6490	47633	7060	439621
6084	50640	6618	467376
5987	50986	6512	470570

Como los valores obtenidos son bastante estables, los dimos como válidos.

B.3. 10000 ppm NH₃ (REPETICIÓN)

Debido a que en la primera calibración realizada con esta concentración los resultados obtenidos no eran estables, se ha realizado una segunda medición. Resultados mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. REPETICIÓN-Calibración disolución NH₃ y N₂ (10000 ppm).

ÁREA		CONCENTRACIÓN	
NH ₃	N ₂	NH ₃	N ₂
15465	0	16822	0
15952	0	17352	0
15945	0	17344	0
15770	0	17154	0
16148	0	17565	0

En este caso los datos obtenidos son estables, por lo que los tomamos como válidos.

B.4. 1200 ppm NH₃

Disolución correspondiente a una concentración de 1200 ppm de NH₃ en N₂. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Calibración disolución NH₃ y N₂ (1200 ppm).

ÁREA		CONCENTRACIÓN	
NH ₃	N ₂	NH ₃	N ₂
1425	75817	1609	699743
1479	75777	1581	699376
1454	75738	1608	699012

Los valores son tomados como válidos al ser estables.

B.5. 1000 ppm NH₃

Disolución correspondiente a una concentración de 1000 ppm de NH₃ en N₂.

Tabla 8. Calibración disolución NH₃ y N₂ (1000 ppm).

ÁREA		CONCENTRACIÓN	
NH ₃	N ₂	NH ₃	N ₂
930	78930	1012	728471
944	78807	1027	727342
953	78557	1036	725034

Los datos obtenidos son estables, luego se toman como válidos.

ANEXO C: Resultados experimentales

En este anexo se recogen los resultados de los experimentos que se han utilizado en la elaboración de las gráficas que aparecen en la memoria del trabajo. Todas las concentraciones están expresadas en partes por millón (ppm) y todos los balances de cada uno de los experimentos se han realizado con N₂.

Las medidas que se tomaron de NO/NO₂ y CO/CO₂ se realizaron con los correspondientes analizadores en continuo, de los cuales hemos hablado en el apartado A.3. del ANEXO A.

C.1. Reactivo: NH₃

SET 1. 1000 ppm NH₃ ($\lambda_{total}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1500°C

No se detectó ni NO₂ ni N₂O

Tabla 9. Resultados SET 1 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[NO]
600	971	0	764	0	1
800	958	0	853	0	2
850	941	0	780	0	2
900	910	0	792	0	2
925	885	0	720	0	2
975	813	0	733	0	1
1000	761	0	689	0	2
1025	715	0	667	0	2
1050	660	0	624	0	2
1075	596	0	564	0	2
1100	515	0	528	0	3
1125	348	0	451	58	5
1150	0	0	51	23	26

SET 2. 1000 ppm NH₃ ($\lambda_{total}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1500°C

No se detectó ni NO₂ ni N₂O

Los resultados de este ensayo experimental se corresponden con el ensayo de repetibilidad del SET 1 de la Tabla 3.

Tabla 10. Resultados SET 2 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[NO]
600	927	0	780	0	1
800	904	0	682	0	1
850	894	0	719	0	2
900	877	0	777	0	2
925	860	0	764	0	2
950	843	0	748	0	2
975	814	0	736	0	2
1000	782	0	688	0	2
1025	721	0	591	0	3
1050	674	0	606	0	3
1075	629	0	575	0	3
1100	568	0	602	0	4
1125	430	0	475	19	6
1150	0	0	65	18	27

SET 3. 1000 ppm NH₃ + 0,3% H₂O ($\lambda_{total}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1175°C

No se detectó ni NO₂ ni N₂O

En este ensayo se ha estudiado el efecto de la presencia de agua mediante un borboteador. El porcentaje de H₂O ha sido igual a 0,3.

Tabla 11. Resultados SET 3 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[NO]
600	969	0	823	0	0
800	949	0	766	0	0
850	930	0	874	0	0
900	910	0	784	0	0
925	897	0	777	0	0
950	880	0	760	0	0
975	853	0	739	0	0
1000	839	0	723	0	0
1025	800	0	672	0	1
1050	786	0	687	0	1
1075	754	0	687	0	1
1100	719	0	665	0	2
1125	647	0	632	0	3
1150	399	0	512	88	4
1160	96	0	322	194	10
1175	0	0	93	27	29

SET 4. 1000 ppm NH₃ ($\lambda_{\text{total}}=0,3$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂ ni N₂O

Tabla 12. Resultados SET 4 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[NO]
600	971	0	298	0	1
800	922	0	267	0	1
850	901	0	243	0	1
900	885	0	233	0	1
925	858	0	215	0	1
950	838	0	200	0	2
975	823	0	185	0	2
1000	807	0	169	0	2
1025	793	0	169	0	2
1050	781	0	152	0	2
1075	749	0	147	0	2
1100	740	0	143	0	2
1125	716	0	127	0	2
1150	673	0	110	29	2
1175	595	0	93	90	2
1200	533	0	64	137	2

SET 5. 1000 ppm NH₃ ($\lambda_{total}=5$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1150°C

No se detectó ni NO₂ ni N₂O

Los resultados de este ensayo son tomados del Trabajo de Fin de Grado de Álvaro de Goñi “Estudio de la combustión de amoníaco como alternativa a combustibles basados en carbono” [13].

Tabla 13. Resultados SET 5 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[NO]
600	885	0	3517	0	0
850	887	0	3489	0	1
875	882	0	3448	0	3
900	874	0	3430	0	3
925	865	0	3405	0	4
950	848	0	3402	0	5
975	828	0	3386	0	6
1000	780	0	3340	0	8
1025	697	0	3320	0	9
1050	623	0	3273	0	9
1075	306	0	3063	0	18
1100	0	0	2830	0	69
1150	0	0	2812	0	55

C.2. Reactivo: CH₄

SET 6. 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 14. Resultados SET 6 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]
600	0	937	2051	0	0	4
750	0	917	2029	0	0	3
775	0	893	2068	0	0	3
800	0	926	2025	0	0	3
850	0	982	2039	0	0	3
900	0	903	2006	0	0	3
925	0	943	2000	0	1	2
950	0	887	1990	0	1	2
975	0	927	1986	0	1	2
1000	0	975	1979	0	1	2
1025	0	919	1968	0	1	2
1050	0	911	1952	0	1	2
1075	0	0	69	58	89	964
1100	0	0	94	62	72	960
1125	0	0	177	79	71	965
1150	0	0	167	75	73	967
1175	0	0	158	58	77	966
1200	0	0	147	33	36	1007

SET 7. 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=5$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 15. Resultados SET 7 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]
600	0	922	9851	0	0	6
750	0	935	9995	0	0	6
775	0	938	10034	0	0	6
800	0	937	10022	0	0	5
850	0	941	10060	0	0	5
900	0	926	10060	0	0	5
925	0	942	10068	0	2	6
950	0	927	9911	0	1	6
975	0	939	9969	0	7	44
1000	0	0	7990	0	52	980
1025	0	0	7942	0	64	1041
1050	0	0	7931	0	3	1043
1075	0	0	7942	0	1	1043
1100	0	0	7942	0	0	1044
1125	0	0	7935	0	0	1045
1150	0	0	7954	0	0	1045
1175	0	0	7955	0	0	1045
1200	0	0	7948	0	0	1048

C.3. Reactivos: NH₃ + CH₄

SET 8. 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{total}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 16. Resultados SET 8 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	991	1054	2730	0	0	5	0
750	983	1057	2673	0	0	5	5
775	943	1006	2661	0	0	5	5
800	900	956	2651	0	0	5	4
850	872	1000	2660	0	0	5	5
900	808	922	2665	0	0	5	6
925	764	1014	2640	0	0	5	7
950	705	991	2585	0	0	5	8
975	658	998	2536	0	1	5	11
1000	623	925	2421	0	3	5	14
1025	600	993	2486	0	9	6	16
1050	555	906	2449	0	23	8	19
1075	480	833	2341	67	64	18	24
1100	0	0	54	105	47	1008	113
1125	0	0	56	109	49	1007	113
1150	0	0	48	108	51	1006	113
1175	0	0	42	96	53	1004	113
1200	0	0	44	86	54	1003	113

SET 9. 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{total}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó NO₂, N₂O ni HCN.

Los resultados de este ensayo experimental se corresponden con el ensayo de repetibilidad del SET 8 de la Tabla 3.

Tabla 17. Resultados SET 9 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	994	891	2691	0	0	0	9
750	964	875	2618	0	0	0	9
775	971	903	2715	0	0	0	11
800	977	857	2711	0	0	0	11
850	927	880	2611	0	0	1	12
900	892	896	2594	0	0	0	13
925	862	886	2572	0	0	1	13
950	810	934	2626	0	0	2	15
975	760	970	2559	0	0	2	16
1000	711	969	2499	0	0	0	19
1025	638	959	2417	0	0	0	22
1050	567	977	2370	0	43	4	25
1075	0	0	19	61	76	1039	113
1100	0	0	12	81	65	1046	112
1125	0	0	16	76	54	1052	112
1150	0	0	0	68	64	1058	112
1175	0	0	0	79	76	1060	111
1200	0	0	0	75	73	1062	112

SET 10. 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=0,3$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 18. Resultados SET 10 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	943	983	1008	0	0	2	0
750	959	1044	982	0	0	2	0
775	950	1133	995	0	0	2	0
800	953	982	897	0	0	2	1
850	941	974	964	0	0	2	1
900	915	969	901	0	0	2	1
925	901	971	871	0	0	2	1
950	871	1046	833	0	0	2	2
975	832	967	866	0	0	2	2
1000	785	1002	783	0	1	2	2
1025	717	954	670	0	1	3	2
1050	663	949	617	0	2	3	3
1075	609	934	607	0	4	3	4
1100	579	984	580	0	9	5	6
1125	548	936	636	8	19	8	8
1150	511	753	533	82	45	19	9
1175	427	549	61	342	192	123	18
1200	402	487	34	444	212	131	19

SET 11. 1000 ppm NH₃ + 1000 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=5$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 19. Resultados SET 11 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	924	930	12839	0	5	0	0
750	922	918	13037	0	4	0	3
775	930	910	13008	0	4	0	4
800	930	969	13014	0	5	2	5
850	905	953	12970	0	8	3	7
900	797	959	12864	0	17	5	8
925	753	673	12880	0	17	8	8
950	643	723	12753	0	20	20	13
975	515	859	12594	0	28	61	15
1000	0	0	11146	0	33	1015	311
1025	0	0	10184	0	19	1011	314
1050	0	0	10192	0	8	1017	300
1075	0	0	10164	0	5	1017	329
1100	0	0	10135	0	3	1018	364
1125	0	0	10106	0	2	1019	405
1150	0	0	10107	0	1	1018	370
1175	0	0	10163	0	0	1019	279
1200	0	0	10160	0	0	1019	239

SET 12. 1000 ppm NH₃ + 500 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 20. Resultados SET 12 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	949	565	2158	0	0	8	0
750	962	602	2272	0	0	6	1
775	957	534	2208	0	0	6	1
800	923	525	2206	0	0	6	0
850	932	514	2206	0	0	6	0
900	896	572	2136	0	0	5	0
925	886	556	2111	0	0	5	3
950	838	549	2136	0	1	5	3
975	787	413	2108	0	2	5	4
1000	719	540	2053	0	4	5	6
1025	648	453	2047	0	9	6	10
1050	594	490	1980	0	24	9	13
1075	0	0	414	0	20	509	78
1100	0	0	468	0	13	514	69
1125	0	0	433	0	13	514	70
1150	0	0	348	0	13	519	70
1175	0	0	395	0	13	514	71
1200	0	0	296	0	13	513	72

SET 13. 1000 ppm NH₃ + 2000 ppm CH₄ ($\lambda_{\text{total}}=1$)

Intervalo de temperatura estudiado: 600°C – 1200°C

No se detectó ni NO₂, N₂O, ni HCN.

Tabla 21. Resultados SET 13 de la Tabla 3.

T ^a (°C)	[NH ₃]	[CH ₄]	[O ₂]	[H ₂]	[CO]	[CO ₂]	[NO]
600	1085	1791	4928	0	0	0	2
750	982	1748	4800	0	0	0	8
775	968	1771	4813	0	0	0	8
800	926	1716	4683	0	0	1	10
850	873	1743	4640	0	0	2	12
900	786	1724	4607	0	0	2	13
925	710	1774	4564	0	0	1	14
950	656	1773	4534	0	0	3	14
975	621	1774	4501	0	0	2	14
1000	576	1801	4437	0	0	1	16
1025	527	1767	4348	0	0	2	18
1050	477	1766	4311	9	20	3	20
1075	427	1382	4148	81	106	12	24
1100	230	767	2994	606	886	572	94
1125	0	0	49	129	123	2123	166
1150	0	0	49	129	130	2121	161
1175	0	0	46	134	139	2120	159
1200	0	0	50	129	133	2116	159