



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Estudio de la influencia del material del  
reactor en la conversión de la oxidación  
del  $\text{NH}_3$

---

Study of the influence of the reactor's material in  
the conversion of  $\text{NH}_3$  oxidation

---

**Autor:**

Guillermo Pozo Usón

**Director/es:**

María Ujué Alzueta Anía

Grado en Ingeniería Química

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**

Año 2020



## **RESUMEN**

El presente Trabajo de Fin de Grado aborda el estudio de la conversión de amoníaco en el ámbito de futuros combustibles libres de emisiones de  $\text{CO}_2$ . En concreto, se plantea como objetivo principal el estudio del efecto del material del reactor en la descomposición térmica del amoníaco. El impacto que genera el material del reactor puede ser relevante en los mecanismos de reacción del amoníaco. Los distintos estudios experimentales sobre la conversión de amoníaco reportados en bibliografía muestran que parece existir influencia del material del reactor en los procesos de conversión del amoníaco tanto en condiciones de pirólisis como en el proceso de oxidación.

Para observar si existe influencia del material del reactor, en este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la influencia del gas de relleno ( $\text{Ar}$  y  $\text{N}_2$ ), de la concentración y del tiempo de residencia en un reactor de flujo laminar de cuarzo en condiciones de pirólisis entre 900-1450 K. Para analizar los productos generados se ha empleado un micro-cromatógrafo de gases Agilent R490 y para observar la conversión del amoníaco se ha empleado un Analizador UV-Vis. Los balances atómicos en todos los experimentos se encuentran entre un 95 y un 105 %. Una vez concluidos los experimentos, se ha realizado una comparación entre los resultados obtenidos en el reactor de cuarzo y los obtenidos empleando un reactor de alúmina no porosa (900-1800 K) de las mismas dimensiones. Se ha comparado la conversión del amoníaco en las diferentes condiciones mencionadas anteriormente para observar si existe diferencia entre los resultados obtenidos con ambos reactores.

Los resultados muestran en líneas generales que no existe diferencia entre el trabajar con el reactor de cuarzo y el de alúmina no porosa a excepción del último valor de temperatura con el que se ha trabajado en el reactor de cuarzo (1473 K) que sí que muestra diferencias. Sin embargo, a temperaturas intermedias (1000 - 1300 K), cuando se produce la oxidación del amoníaco, no se observan diferencias significativas entre los dos reactores comparados. Esto no descarta la existencia de reacciones de superficie, sino que en el caso de existir no se aprecian diferencias entre trabajar en un reactor de cuarzo o de alúmina en las condiciones consideradas en el presente trabajo.



# ÍNDICE

1.	Introducción y objetivos.....	1
1.1.	Introducción .....	1
1.2.	Objetivos .....	2
2.	Antecedentes .....	2
2.1.	Obtención del amoníaco .....	3
2.2.	Propiedades del amoníaco como combustible .....	4
2.3.	Estudios previos .....	4
3.	Metodología .....	5
3.1.	Instalación .....	5
3.2.	Experimentos realizados .....	7
4.	Resultados y discusión .....	10
4.1.	Pirólisis .....	10
4.1.1.	Reproducibilidad .....	10
4.1.2.	Influencia del gas de relleno.....	12
4.1.3.	Influencia de la concentración de $\text{NH}_3$ .....	14
4.1.4.	Tiempo de residencia .....	15
4.2.	Influencia de la presencia de otros gases .....	16
4.2.1.	Hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).....	16
4.2.2.	Óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) .....	17
4.2.3.	Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) .....	19
4.3.	Oxidación en condiciones estequiométricas.....	20
4.4.	Influencia del material del reactor .....	22
5.	Conclusiones.....	26
6.	Bibliografía .....	27



# 1. Introducción y objetivos

## 1.1. Introducción

En la actualidad, el uso de los combustibles fósiles a largo plazo es algo inviable, no sólo por el agotamiento de estas fuentes de energía, sino también por las consecuencias derivadas de su uso. Los gases emitidos en la oxidación de los combustibles fósiles son los principales causantes del denominado efecto invernadero, el cual, es el principal causante del cambio climático.

Para poder realizar una transición energética sostenible existe la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la obtención de fuentes de energía renovables, abriendo así las puertas a un nuevo escenario energético en donde es posible disponer de una alta eficiencia energética sin producir un gran impacto ambiental (1).

Uno de los principales problemas es el almacenamiento de la energía obtenida a partir de fuentes renovables. Hasta la fecha se han desarrollado numerosos sistemas mecánicos, eléctricos, térmicos y químicos de almacenamiento. Entre ellos se encuentran soluciones alternativas como las baterías de litio o las células redox y, aunque han dado resultados positivos, son inviables si se requiere un almacenamiento de energía a escala industrial. Otra alternativa es el almacenamiento mediante gas comprimido que presenta ciertas limitaciones geológicas, es por esto que el único mecanismo que permite almacenar energía a gran escala es la energía química (2).

El hidrógeno es un gran portador de energía, y presenta la ventaja de que su combustión no produce gases de efecto invernadero, por lo tanto, es considerado un gas limpio. Sin embargo, el uso de hidrógeno como combustible presenta una gran desventaja, su almacenamiento. Al tratarse de un gas con una alta permeabilidad los materiales en los que suele estar contenido presentan generalmente fugas, y por ello, su almacenamiento supone un gran desafío (3).

Debido a los inconvenientes que supone almacenar el hidrógeno se plantea el uso de otros compuestos químicos que permitan obtener hidrógeno como producto mediante una reacción. Actualmente, se obtiene hidrógeno a partir del gas natural y del petróleo mediante el proceso de "Water Gas Shift Reaction". Sin embargo, mediante este método se producen gases de efecto invernadero, por lo que el problema del cambio climático y el agotamiento de los recursos naturales sigue presente (2).

En este contexto, el amoníaco se presenta como un posible candidato como portador de hidrógeno, ya que su producción, almacenamiento y transporte a escala industrial está desarrollada y optimizada.

A grandes rasgos se pueden destacar 4 principales características:

- Aunque en su proceso de síntesis actualmente se utilizan combustibles fósiles para la obtención del  $\text{H}_2$ , es posible una adaptación empleando fuentes de energía renovables.
- Posee una densidad energética de 9,72 MJ/g, menor que la del hidrógeno (141,48 MJ/g), la del gas natural (43,56 MJ/g) y otros hidrocarburos como el butano (48,96 MJ/L) o el propano (50,04 MJ/g) (4).
- Se puede licuar con facilidad operando a temperatura ambiente (10-20 °C) y a bajas presiones (6-8 atm).
- Actualmente ya existe y se conoce la infraestructura necesaria para su producción, almacenamiento y transporte (2).

## 1.2. Objetivos

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar la conversión del amoníaco en diferentes condiciones de operación, analizando la influencia del gas de relleno ( $\text{N}_2$  y Ar), en distintas mezclas con otros gases ( $\text{H}_2$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ ), el tiempo de residencia ( $2078/T(\text{K}) - 8235/T(\text{K})$  segundos) y la concentración (1000 - 10000 ppm) en condiciones de pirólisis. También se van a comparar los resultados obtenidos en condiciones de pirólisis con los resultados de los mismos experimentos realizados en un reactor de alúmina no porosa estudiando así si existe una influencia del material del reactor en la conversión del amoníaco.

## 2. Antecedentes

El 13 de octubre de 1908, Fritz Haber lanzó su patente de “Síntesis de amoníaco a partir de sus elementos”. Fue Carl Bosch quien posteriormente desarrolló el proceso a escala industrial, y por ello hoy en día se denomina el proceso Haber-Bosch (5).

Por un lado, el desarrollo de este proceso provocó la muerte de millones de personas en conflictos armados debido al uso de los derivados del amoníaco como materia prima para la producción de explosivos. Por otro lado, gracias a la producción a gran escala de este compuesto, miles de millones de personas pudieron tener acceso a alimentos ya que el amoníaco actúa como un gran fertilizante (6).

En la actualidad, se producen más de 500 millones de toneladas de amoníaco al año mediante el proceso Haber-Bosch, para ello, esto supone el consumo de aproximadamente el 1% de la energía mundial (7).

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés en el uso de amoníaco no solo como fertilizante sino también como combustible. Por ejemplo, la NASA usó el amoníaco como combustible junto a oxígeno líquido para propulsar la nave X-15 en el año 1959, la cual, batió



récords de velocidad (8). Sin embargo, fue a partir del siglo XXI cuando se descubrió el verdadero potencial del amoníaco como portador de hidrógeno y es en Japón en donde ya se ha reconocido este potencial y un total de 22 miembros (19 empresas y 3 instituciones) fundaron el “Consortio del amoníaco verde”(2). En la actualidad, este consorcio ya cuenta con 70 miembros y tiene como objetivo implementar el uso de amoníaco para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Para ello, sirven de intermediarios entre las industrias y el gobierno, realizando estudios de asesoramiento tecnológico y económico (9).

## 2.1. Obtención del amoníaco

Como ya se ha mencionado, en la actualidad, el proceso de obtención de amoníaco usado globalmente es el proceso Haber-Bosch cuya estequiometría de reacción es la siguiente:



Se trata de una reacción exotérmica ( $\Delta H_{298 \text{ K}} = -45,7 \text{ kJ/mol NH}_3$ ) y, debido a los fuertes enlaces que componen los reactivos, es necesaria una elevada energía de activación. Este es el motivo por el cual el proceso requiere de temperaturas y presiones muy elevadas (800-1200 K, 10-80 MPa) y del uso de catalizador(5).

La velocidad de reacción y el equilibrio químico desempeñan un papel fundamental en la obtención de amoníaco. A temperatura ambiente la formación de amoníaco se ve favorecida por el equilibrio químico, sin embargo, la reacción no se produce a una velocidad que se pueda detectar debido a la alta energía de activación necesaria.

La constante de equilibrio es 1 a una temperatura de 400 K y por encima de ese valor de temperatura el equilibrio desfavorece la formación de amoníaco. Tampoco se puede trabajar a ese valor de temperatura porque el catalizador requiere una temperatura de al menos 650 K para ser efectivo. Ya que se producen 2 moles de producto por cada 4 moles de reactivo, el uso de altas presiones es un factor que favorece la formación de amoníaco (10).

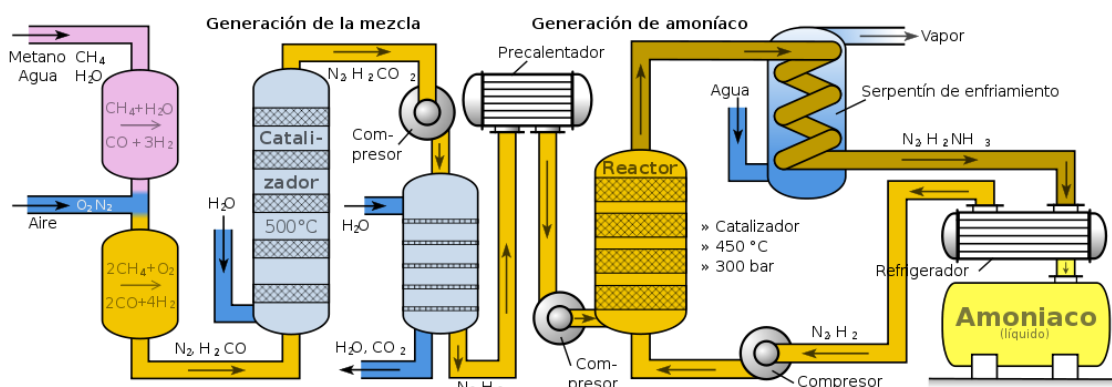


Figura 1. Diagrama del proceso Haber-Bosch (10).

## 2.2. Propiedades del amoniaco como combustible

Por otro lado, se plantea el uso del amoniaco como combustible directo ya que en su oxidación no se producen gases de efecto invernadero, sin embargo, el uso de amoniaco como combustible directo presenta varios inconvenientes:

- Posee una baja intensidad de combustión y radiación.
- Baja capacidad de ignición. A priori, es un defecto si desea ser usado como combustible, sin embargo, a diferencia de otros combustibles fósiles (hidrocarburos) u otras fuentes de energía como el hidrógeno, no presenta riesgo de accidente si se encuentra cerca de fuentes de calor.
- Bajo calor de combustión en comparación con los combustibles empleados en la actualidad.
- Emisiones de  $\text{NO}_x$ , gases nocivos para la capa de ozono y causantes del smog fotoquímico (11). Son los principales causantes de la denominada lluvia ácida, ya que al encontrarse en la atmósfera reaccionan formando  $\text{HNO}_3$ . La lluvia ácida genera daños en la vegetación, acidifica los suelos y cauces y desgasta los materiales.

## 2.3. Estudios previos

En cuanto al uso del amoniaco como combustible directo se han realizado estudios en turbinas de gas para estudiar la viabilidad del amoniaco como fuente directa de energía. Entre ellos, en el Instituto de Energías Renovables de Fukushima, Kobayashi et al. (12) estudiaron el uso mezclas de amoniaco/queroseno, amoniaco/metano o amoniaco puro como combustible en una micro-turbina de gas. Aunque este estudio se llevó a cabo en un prototipo, los resultados obtenidos fueron de un 95% de eficiencia en la combustión del amoniaco con una generación de energía de hasta 41.8 kW (haciendo uso de amoniaco puro o mezcla amoniaco/metano).

Para poder emplear el amoniaco como combustible es necesario conocer las etapas de reacción y las reacciones determinantes en el proceso de oxidación del amoniaco y de sus distintas mezclas. Para ello, se han realizado numerosos estudios en diferentes tipos de reactores (mezcla perfecta, flujo pistón, shock-tube...).

Con el deseo de solventar el problema de la baja reactividad del amoniaco a la hora de ser usado como combustible se han realizado estudios en donde se realizan mezclas de amoniaco con otros compuestos más reactivos. Issayev et al. (13) utilizaron dietiléter como compuesto altamente reactivo para mezclarlo con el uso de un compresor junto con amoniaco en un intervalo de presiones de 20-40 bar y un rango de temperaturas de 620 a 942 K. Encontraron que, con el uso de un ratio de 10% dietiléter y 90% amoniaco se obtenía un comportamiento de autoignición similar al de la gasolina (13).

En la línea del estudio de la existencia de influencia de la superficie del reactor en la reacción, Glarborg et al. (14) mencionan en sus estudios que el material de los reactores puede influir en la interacción con las superficies del reactor en la reactividad del amoníaco debido a la lenta y homogénea reacción del amoníaco.

Tsyganenko et al. (15) afirman que la adsorción del amoníaco sobre las paredes del reactor depende de la temperatura y del tipo de superficie. También se encontró absorción de amoníaco en superficies de  $\text{SiO}_2$  al calentar la muestra a temperaturas de 973-1073 K, pero al incrementar la temperatura se observó  $\text{NH}_2$  en la superficie. Al realizar el estudio con superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontraron resultados similares.

Existen otros estudios que, aparentemente, observan influencia del tipo de superficie del reactor en la conversión de amoníaco, tanto en su reacción de oxidación como en la de pirólisis, observando una mayor conversión de amoníaco en los reactores cerámicos que en los de cuarzo, asociando este hecho a que se produzcan reacciones catalíticas (16).

A pesar de la existencia de numerosos artículos acerca de estos efectos, la mayoría de ellos están centrados en metales, óxidos metálicos, metales nobles o zeolitas y existe poca información acerca de las superficies más comunes para reactores de laboratorio de experimentación en fase gas (cuarzo y alúmina) (1). En este sentido, es necesario avanzar en el conocimiento sobre el impacto de las superficies del reactor usado durante los estudios de conversión de amoníaco, y de dilucidar la influencia de estas.

### 3. Metodología

#### 3.1. Instalación

Los experimentos realizados se han llevado a cabo las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos, concretamente, en el laboratorio de Reacciones de Combustión ubicado en el edificio del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) perteneciente a la Universidad de Zaragoza.

La instalación utilizada en el presente trabajo incluye botellas de gases presurizados que se utilizan para alimentar el reactor con los reactivos necesarios utilizando controladores de flujo para proporcionar el caudal necesario en cada experimento. Para asegurarnos de que se trabaja empleando las concentraciones deseadas se mide el caudal de cada corriente empleando un burbujímetro. La salida de los controladores va a un panel en donde se hace uso de un sistema de válvulas para mezclar los gases. Posteriormente se elige si se desea hacer circular la mezcla por el interior del reactor o directamente a los analizadores para cuantificar la diferencia entre salida y entrada del reactor. (*Figura 2*).

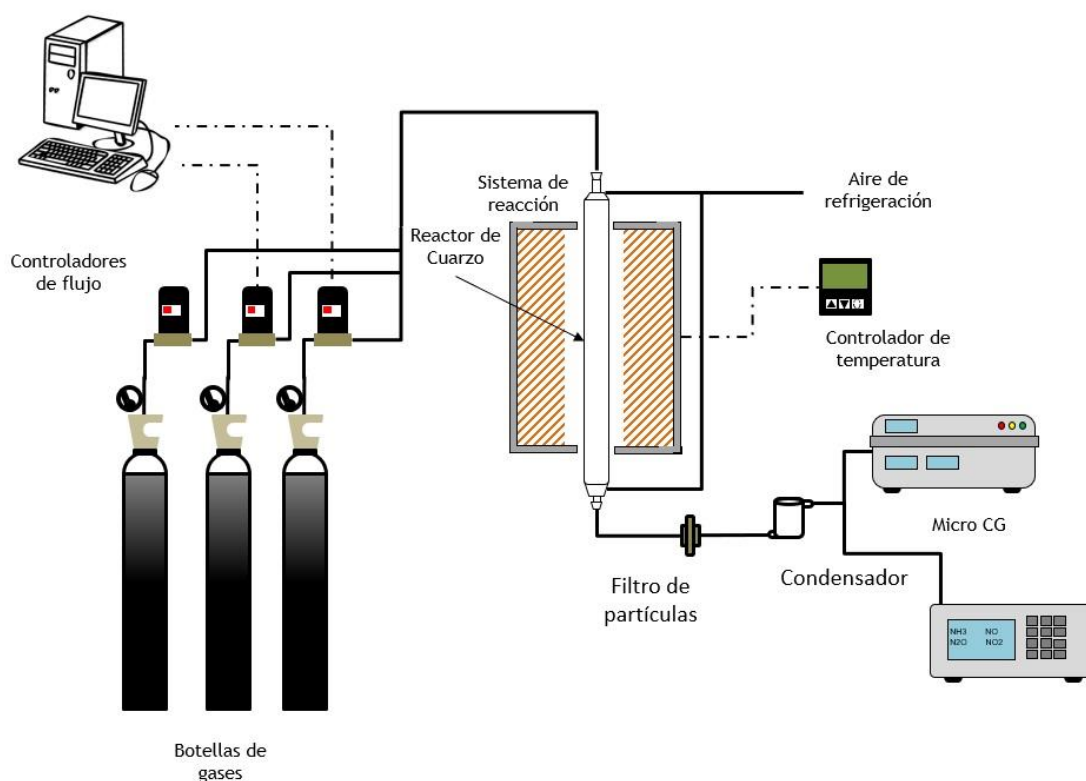


Figura 2. Esquema de la instalación y los equipos de análisis empleados.

En esta instalación se trabaja con un reactor de cuarzo con un diámetro interno de 4 cm y una longitud de 100 cm. El reactor está alojado dentro de un horno de alta temperatura y posee solo una zona de calentamiento. La temperatura máxima a la que se va a trabajar en este reactor es de 1473 K, ya que se trata de la temperatura de transición vítrea del cuarzo. Para evitar pérdidas de calor y conseguir así una temperatura estable dentro del horno se emplea lana de cuarzo.

Por otro lado, tanto la entrada como la salida del reactor se encuentran refrigeradas por un tubo perforado por el cual se hace circular aire comprimido. A la salida del reactor los gases pasan por un filtro y un condensador antes de ser dirigidos a un micro-cromatógrafo de gases y posteriormente a un analizador UV-Vis de  $\text{NH}_3$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  en continuo.

### 3.2. Experimentos realizados

Los experimentos realizados en este Trabajo de Fin de Grado tienen como finalidad estudiar la conversión del  $\text{NH}_3$  en diferentes condiciones de reacción:

- Pirólisis: durante estos experimentos, se alimenta el reactor de cuarzo con  $\text{NH}_3$  junto con otros gases inertes trabajando en diferentes condiciones de operación analizando la influencia de las siguientes variables.
  - Influencia del gas de relleno: para estudiar la influencia del gas de relleno, en estos experimentos se han utilizado tanto argón como nitrógeno como gases de relleno. En estos experimentos se han introducido 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y se ha empleado un caudal de 1000 mL STP/min.
  - Influencia de la concentración de  $\text{NH}_3$ : para observar la influencia de la concentración se ha hecho pasar el gas de la botella de amoníaco (1 %) directamente por el reactor, sin mezclarlo con otros gases inertes para poder compararlo con los resultados obtenidos a una concentración de 1000 ppm. La composición de la botella es de 1% en volumen de  $\text{NH}_3$  en Ar, por lo tanto, son 10000 ppm. El caudal utilizado es de 1000 mL STP/min.
  - Influencia del tiempo de residencia: para estudiar la influencia del tiempo de residencia en la conversión de amoníaco se han empleado distintos caudales de 500, 1000, 1500 y 2000 mL STP/min, siempre utilizando atmósfera de Ar y una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$ . Puesto que la temperatura en el reactor cambia a lo largo del experimento, el tiempo de residencia será función de dicha temperatura (ver Anexos).
- Mezclas con otros gases:
  - $\text{H}_2$ : se he alimentado un caudal de 1000 mL STP/min empleando una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y 1000 ppm de  $\text{H}_2$ , todo ello en atmósfera de Ar.
  - NO: se he alimentado un caudal de 1000 mL STP/min empleando una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y 1000 ppm de NO, todo ello en atmósfera de Ar.
  - $\text{N}_2\text{O}$ : se he alimentado un caudal de 1000 mL STP/min empleando una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y 1000 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$ , todo ello en atmósfera de Ar.
- Condiciones estequiométricas:
  - $\text{O}_2$ : se alimenta un caudal de 1000 mL STP/min empleando una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y 750 ppm de  $\text{O}_2$  ( $\lambda=1$ ), todo ello en atmósfera de Ar.

- Material del reactor:
  - Se comparan los resultados de pirólisis obtenidos con los resultados de los mismos experimentos realizados en un reactor de alúmina no porosa para los distintos gases de relleno y tiempos de residencia.

En todos los experimentos se han medido las concentraciones en la entrada y salida del reactor. La primera medida se realizaba a temperatura ambiente, posteriormente a 973 K, luego a 1073 K y finalmente se incrementaba la temperatura 50 K hasta llegar a 1473 K.

En la *Tabla 1* se muestran las condiciones experimentales de los experimentos realizados en el presente trabajo, todos ellos realizados en el reactor de cuarzo anteriormente descrito.

*Tabla 1. Condiciones experimentales de los experimentos de conversión de  $\text{NH}_3$  en el reactor de cuarzo.*

Experimento	Intervalo $T^a$ (K)	Tiempo res. (s)	$\text{NH}_3$ (ppm)	$\text{H}_2$ (ppm)	$\text{NO}$ (ppm)	$\text{N}_2\text{O}$ (ppm)	$\text{O}_2$ (ppm)	Gas de relleno
1	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	0	0	Ar
2	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	0	0	$\text{N}_2$
3	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	0	0	$\text{N}_2$
4	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	0	0	$\text{N}_2$
5	973-1473	4166,75/T(K)	10000	0	0	0	0	Ar
6	973-1473	2058,37/T(K)	1000	0	0	0	0	Ar
7	973-1473	8233,48/T(K)	1000	0	0	0	0	Ar
8	973-1473	2744,5/T(K)	1000	0	0	0	0	Ar
9	973-1473	4166,75/T(K)	1000	1000	0	0	0	Ar
10	873-1473	4166,75/T(K)	1000	0	1000	0	0	Ar
11	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	1000	0	Ar
12	973-1473	4166,75/T(K)	1000	0	0	0	750	Ar

Las condiciones de los experimentos realizados en el reactor de alúmina no porosa se pueden observar en la *Tabla 2*. Dichos experimentos fueron realizados por Benés, M. (20).

Tabla 2. Condiciones experimentales de los experimentos de conversión de  $\text{NH}_3$  en el reactor de alúmina no porosa.

Experimento	Intervalo $T^a$ (K)	Q (mL STP/min)	$\text{NH}_3$ (ppm)	$\text{O}_2$ (ppm)	Gas de relleno
13	973-1773	4166,75/T(K)	1000	0	Ar
14	973-1773	4166,75/T(K)	1000	0	$\text{N}_2$
15	973-1773	8233,48/T(K)	1000	0	Ar
16	973-1773	2744,5/T(K)	1000	0	Ar
17	973-1773	2058,37/T(K)	1000	0	Ar

En la *Tabla 3* se muestra las condiciones del experimento realizado en el Trabajo de Fin de Grado de Muñoz (21) en un reactor de cuarzo que se caracteriza por tener un diseño específico para que haya una zona isoterma de 20 cm. Este reactor permite trabajar con un tiempo de residencia menor con un esquema como el que se muestra en la *Figura 3*.

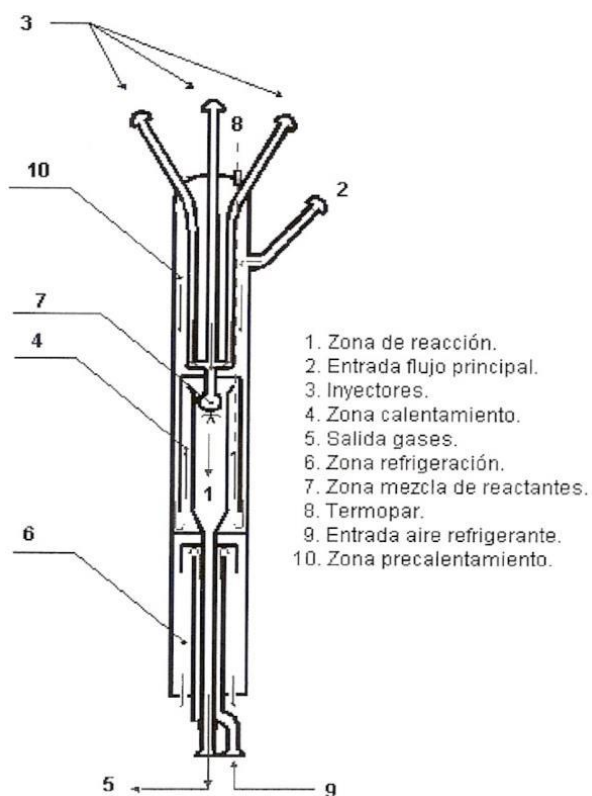


Figura 3. Reactor de cuarzo isoterma

*Tabla 3. Condiciones experimentales de los experimentos de conversión de  $\text{NH}_3$  en el reactor de cuarzo con un tiempo de residencia menor.*

Experimento	Intervalo $T^a$ (K)	Q (mL STP/min)	$\text{NH}_3$ (ppm)	$\text{O}_2$ (ppm)	Gas de relleno
18	873-1423	1000	1000	750	Ar

En todos los experimentos se midieron los valores de concentración a la entrada y salida a temperatura ambiente, pero como en todos ellos el valor de conversión obtenido es 0, no se representará ese dato en las gráficas para tener una mejor visualización de los demás datos a temperaturas más elevadas.

## 4. Resultados y discusión

En el presente apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en los distintos experimentos llevados a cabo en este Trabajo de Fin de Grado, así como, la comparación entre los experimentos realizados previamente en el grupo de investigación y los realizados en este trabajo.

### 4.1. Pirólisis

#### 4.1.1. Reproducibilidad

Se ha llevado a cabo un estudio de repetitividad de los experimentos realizados en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Para ello se han realizado réplicas del experimento en el cual se trabajaba con una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y se utilizaba  $\text{N}_2$  como gas de relleno. En estos tres experimentos se ha trabajado en las mismas condiciones, analizando la conversión de  $\text{NH}_3$  obtenida. En la *Figura 4* se representa la conversión del amoníaco obtenida en función de la temperatura para los 3 experimentos.



### Repetitividad en $\text{N}_2$

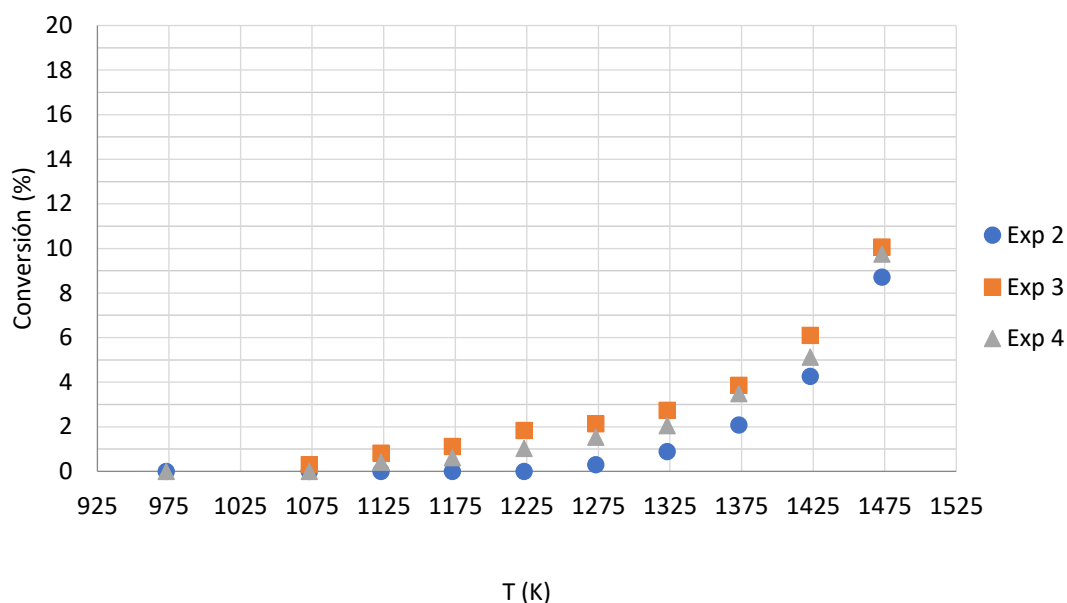


Figura 4. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

Como se puede observar en la Figura 4, los resultados obtenidos son similares, sobre todo en los valores iniciales y finales de temperatura. Las discrepancias obtenidas pueden ser debidas a la variación de las condiciones del laboratorio en los diferentes días y durante el transcurso de los experimentos.

Por otro lado, se va a analizar las variaciones obtenidas en las diferentes medidas que se realizan. Puesto que cada medición es el resultado de la media de 5 pinchazos del microcromatógrafo es necesario comprobar que las medidas no difieren entre sí. Para ello se van a analizar los resultados obtenidos en el experimento 2. A modo de ejemplo, en la tabla 4 se puede observar que la variación entre las medidas es muy baja (error relativo <0,5%).

Tabla 4. Concentración (ppm) medida en los diferentes pinchazos en el experimento 2.

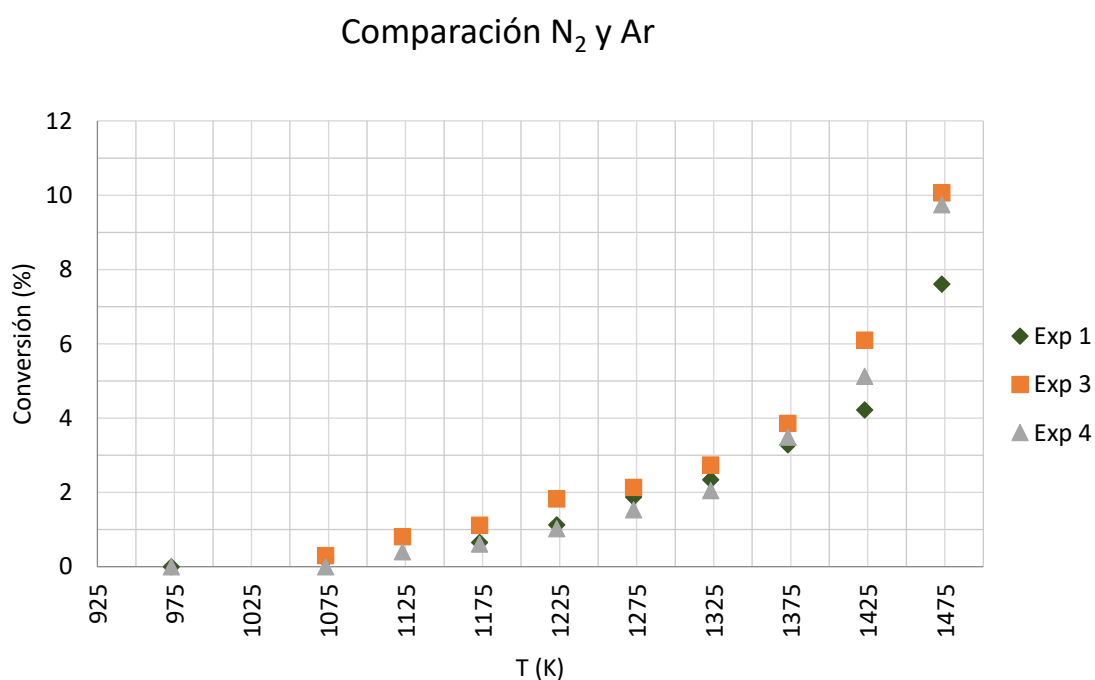
T (K)	Concentración $\text{NH}_3$ (ppm)				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5
298	1154	1159	1160	1164	1164
973	1166	1173	1173	1174	1177
1073	1173	1177	1179	1178	1180
1123	1176	1181	1180	1181	1182
1173	1177	1181	1182	1185	1185
1223	1178	1182	1181	1185	1183
1273	1179	1180	1181	1183	1179

1323	1172	1177	1177	1178	1175
1373	1167	1163	1159	1160	1160
1423	1124	1128	1129	1131	1132
1473	1065	1067	1068	1070	1074

#### 4.1.2. Influencia del gas de relleno

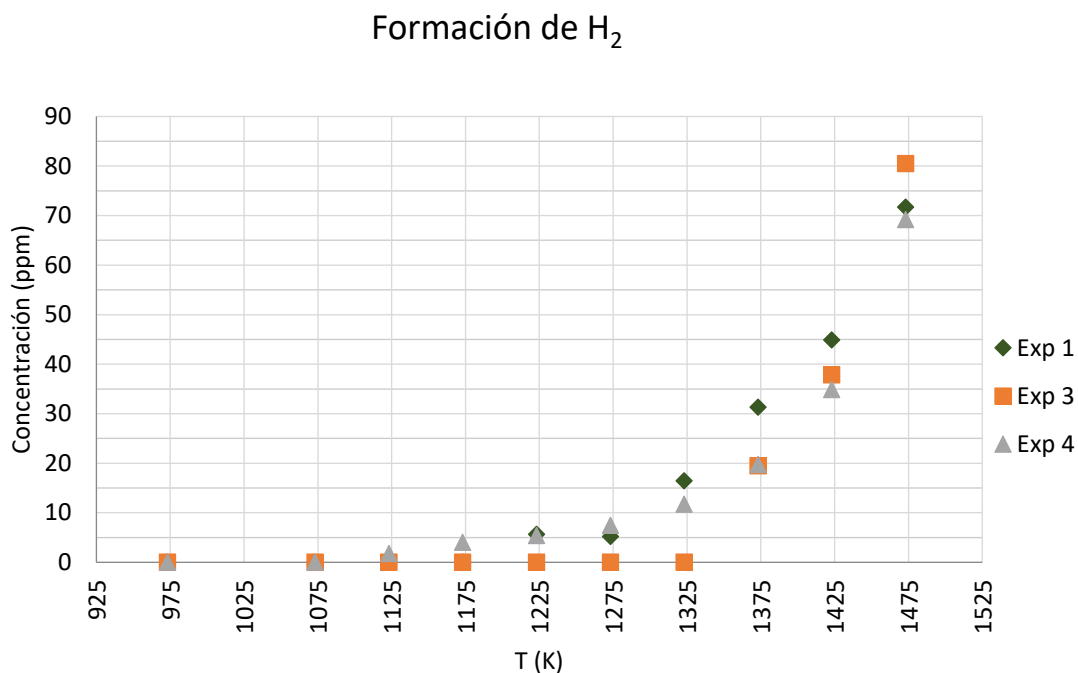
Para comprobar la influencia de la atmósfera de reacción en la descomposición térmica del amoníaco se han realizado experimentos de pirólisis de  $\text{NH}_3$  en atmósfera de Ar (experimento 1) y de  $\text{N}_2$  (experimento 3 y 4). En la *Figura 5* se muestra una representación de la evolución de la conversión del  $\text{NH}_3$  con respecto a la temperatura.

Se puede observar que la descomposición térmica del amoníaco comienza entorno a los 1075 K y que la conversión obtenida en ambos experimentos es prácticamente la misma, excepto para los dos últimos valores de temperatura en donde los valores de conversión de  $\text{NH}_3$  son ligeramente superiores para el caso de trabajar en atmósfera de  $\text{N}_2$  que en la de Ar. Por otro lado, cabe resaltar que la máxima conversión obtenida trabajando con estos flujos molares es inferior al 10 % en estas condiciones de operación.



*Figura 5. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en diferentes atmósferas.*

A continuación, en la *Figura 6*, se representa la concentración de H<sub>2</sub> obtenida en ppm frente a la temperatura. Se puede observar una generación de H<sub>2</sub> que a medida que se descompone el amoníaco al aumentar la temperatura. Con los resultados de H<sub>2</sub> generado en la reacción de pirólisis se realiza el balance atómico al H, obteniendo siempre que estos balances cierran entre un 95 y 105 %.



*Figura 6. Concentración (ppm) de H<sub>2</sub> en función de la temperatura en diferentes atmósferas*

Los productos de la reacción son H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. En todos los experimentos se han medido las concentraciones de ambos (excepto en aquellos en los que se realizaba en atmósfera de N<sub>2</sub>) y se ha comprobado que los balances atómicos del nitrógeno e hidrógeno cierran entre un 95 y un 105 %. Es por ello que no se representarán las concentraciones del H<sub>2</sub> ni del N<sub>2</sub> formados en los experimentos. Todos los valores de concentraciones de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> obtenidos se adjuntan en el apartado de Anexos.



### 4.1.3. Influencia de la concentración de $\text{NH}_3$

Para estudiar la influencia de la concentración de  $\text{NH}_3$  en la pirólisis de amoníaco, en el experimento 5 se trabaja con una mayor concentración de  $\text{NH}_3$ , utilizando directamente el gas de la botella sin mezclarlo con otros gases para diluir. La botella contiene  $\text{NH}_3$  en Ar a 1% de volumen. Se comparan, por tanto, los resultados de una concentración de 10000 ppm de  $\text{NH}_3$  con los resultados obtenidos para 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  (experimento 1, 3 y 4).

#### Comparación concentraciones

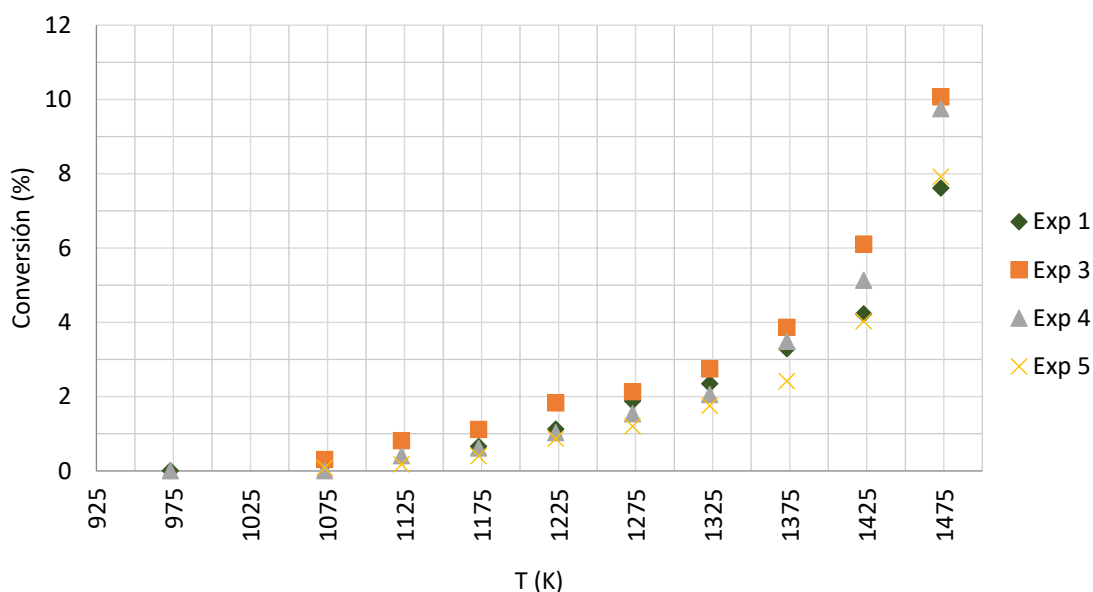


Figura 7. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en diferentes atmósferas

El objetivo de realizar experimentos con concentraciones de  $\text{NH}_3$  iniciales diferentes es ver si dicha concentración inicial influye en la conversión del  $\text{NH}_3$ . Cuando se trabajaba con una concentración de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  podría ser que la reacción comenzase a una temperatura inferior y, al ser la concentración de  $\text{H}_2$  inferior al límite de detección del micro-cromatógrafo de gases, éste no lo detectase.

Como se puede observar los valores de conversión obtenidos en el experimento 5 y 1 se solapan, por lo que se puede decir que no existe influencia de la concentración inicial de  $\text{NH}_3$  sobre la temperatura de comienzo de la reacción ni sobre la conversión de  $\text{NH}_3$ .

#### 4.1.4. Tiempo de residencia

Para estudiar la influencia del tiempo de residencia en la conversión de  $\text{NH}_3$  se utilizan 4 caudales distintos (500, 1000, 1500 y 2000 mL STP/min), variando así el tiempo de residencia ( $8233,49/T(K)$ ,  $4116,75/T(K)$ ,  $2744,5/T(K)$  y  $2058,37/T(K)$ , respectivamente) manteniendo el resto de las condiciones de operación iguales.

#### Comparación tiempos de residencia en Ar

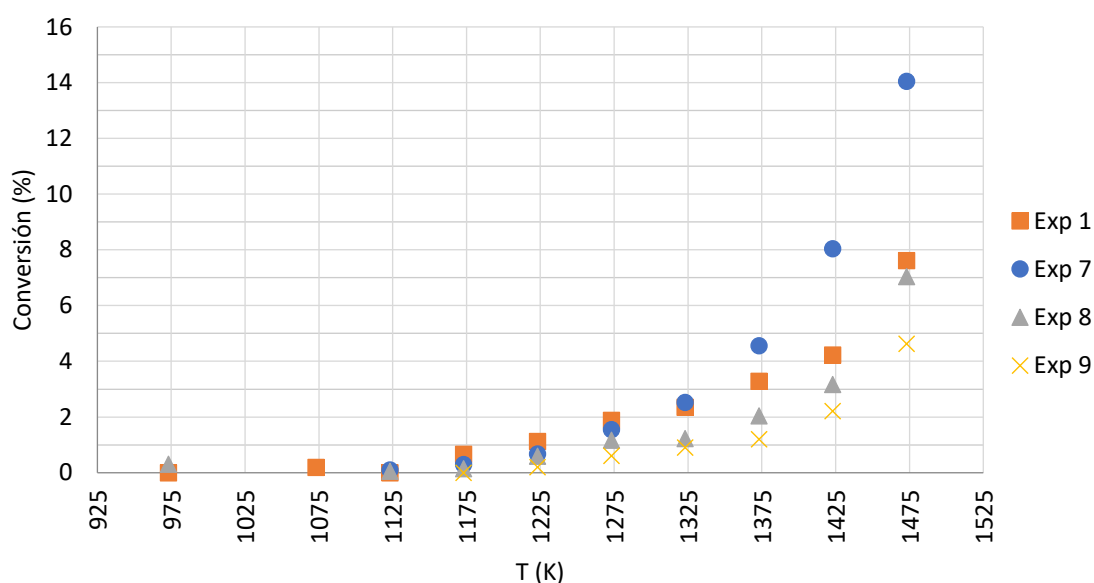


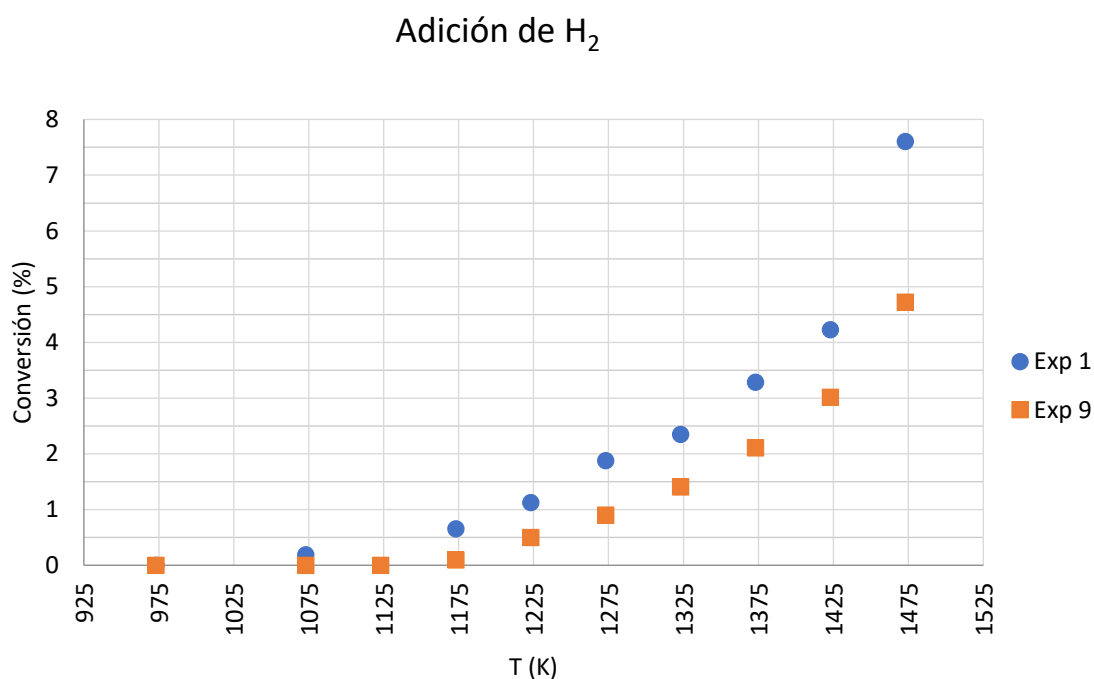
Figura 8. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura para diferentes tiempos de residencia.

En la *Figura 8* podemos observar que para bajas temperaturas ( $<1325$  K) los valores de conversión de amoníaco se solapan, mientras que, por otro lado, para temperaturas superiores a 1350 K, los valores de conversión que se obtienen son ligeramente distintos, a excepción de cuando se emplean caudales de 1000 y 1500 mL STP/min. Por otro lado, observando la figura más generalmente se puede apreciar que para valores de tiempo de residencia mayores se obtiene una mayor conversión de  $\text{NH}_3$ , como, a priori, cabía esperar.

## 4.2. Influencia de la presencia de otros gases

### 4.2.1. Hidrógeno ( $\text{H}_2$ )

Puesto que el producto obtenido de la reacción es  $\text{H}_2$  se desea comprobar si la adición de éste a la mezcla reaccionante influye o no en la conversión de  $\text{NH}_3$  en condiciones de pirólisis. En la *Figura 9* se muestran los resultados de conversión de  $\text{NH}_3$  en ausencia y en presencia de 1000 ppm de  $\text{H}_2$ .



*Figura 9. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura con adición de hidrógeno a la mezcla.*

Se puede apreciar claramente que los valores de conversión obtenidos en el caso de trabajar con hidrógeno en la alimentación son menores que los obtenidos sin él. Este efecto es más notable al trabajar con altas temperaturas ya que a bajas temperaturas las diferencias son ligeras. Por ello se concluye que la presencia de hidrógeno en la mezcla reaccionante hace que la conversión del amoníaco en su proceso de descomposición térmica en condiciones de pirólisis sea menor.

#### 4.2.2. Óxido de nitrógeno (NO)

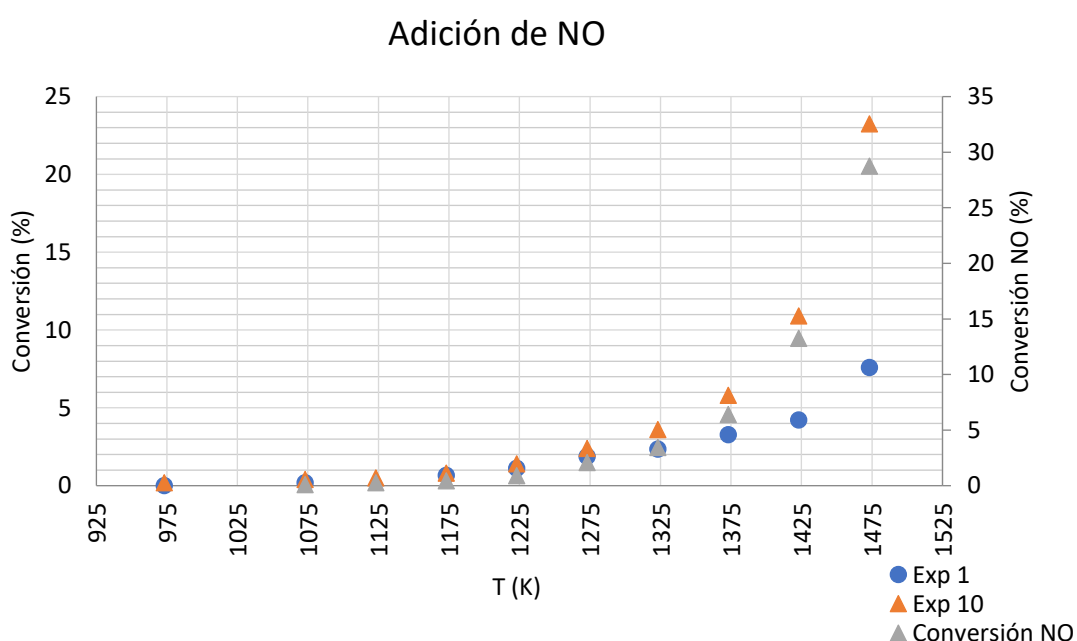
Los compuestos  $\text{NO}_x$  formados en los procesos de combustión actuales son los denominados “ $\text{NO}_x$  térmicos”. La concentración obtenida dependerá de las concentraciones molares de oxígeno y nitrógeno y de la temperatura de combustión y se produce mediante la oxidación del nitrógeno diatómico presente en el aire. Para temperaturas menores a los 1573 K la concentración de  $\text{NO}_x$  térmicos es mucho menor (17).

El NO es el gas perteneciente al grupo de  $\text{NO}_x$  que principalmente se forma en la combustión y su concentración es función del ratio aire-combustible. Presenta ciertos riesgos hacia el ser humano tales como la corrosión en la piel y el tracto respiratorio, así como quemaduras y enrojecimiento cutáneo. A pesar de que produce el mismo efecto que el monóxido de carbono impidiendo la absorción de oxígeno en la sangre, el NO es altamente soluble en agua. No solo presenta riesgos de forma directa en el ser humano, sino que también reacciona en la atmósfera con los radicales libres, dando lugar a moléculas de  $\text{NO}_2$  (Ec. 3), las cuales reaccionan en presencia de aire y luz ultravioleta del sol para formar ozono y NO (Ec. 4).



De esta forma cada molécula de NO reacciona repetidas veces para producir ozono de manera continuada. Este ozono se denomina “ozono troposférico” y se encuentra en el aire que respiramos, es por ello por lo que este ozono es indeseado (17).

Por todos estos motivos es necesario estudiar qué efecto tiene su presencia en la mezcla reaccionante. Para ello, en el experimento 10, la mezcla de gases contendrá 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  y 1000 ppm de NO. En la *Figura 10* se muestran tanto la conversión de amoníaco (eje principal) como la del NO (eje secundario).



*Figura 10. Conversión de (%)  $\text{NH}_3$  en función de la temperatura con adición de NO a la mezcla.*

Como se puede observar la adición de 1000 ppm de NO a la mezcla da como resultado una mayor conversión de  $\text{NH}_3$ . También se puede observar que se alcanza una conversión del 30% de NO para el mayor valor de temperatura (1475 K). Durante este experimento no se ha detectado la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  ni de  $\text{NO}_2$ .

Este hecho ya ha sido utilizado en la tecnología SCR y SNCR (Selective Catalytic Reduction y Selective Non-Catalytic Reduction), en donde se hace uso de un agente reductor ( $\text{NH}_3$ ) en los gases de combustión con el objetivo de reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  (18). La tecnología SCR utiliza un catalizador (zeolitas principalmente) para hacer reaccionar amoníaco inyectado con los gases  $\text{NO}_x$  emitidos con el fin de reducirlos, sin embargo, el uso de este método requiere de un coste inicial elevado y los catalizadores tienen una vida finita. Es aquí donde la tecnología SNCR adquiere un papel relevante ya que basa en la ionización del amoníaco mediante temperatura, en una ventana de 1123 a 1373 K. Dicha ventana de temperaturas es considerada diferente por distintos autores y ello es importante porque trabajar fuera de dicha ventana significa que se reduce una menor cantidad de  $\text{NO}_x$  (17).

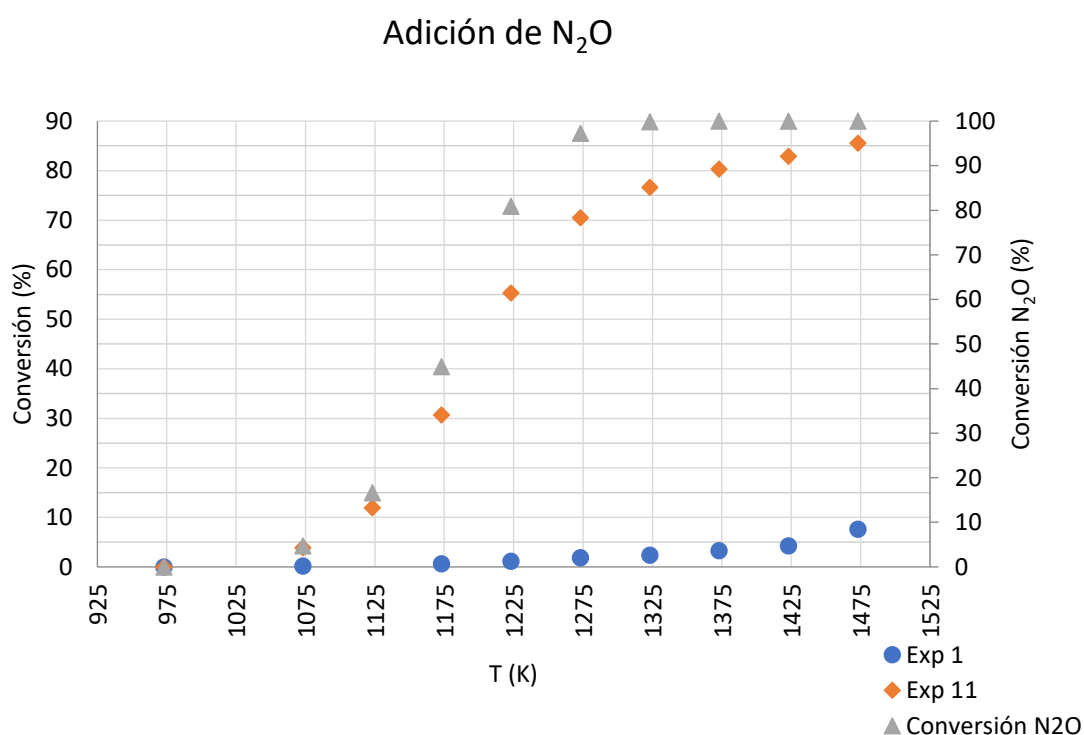


### 4.2.3. Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)

El N<sub>2</sub>O pertenece al grupo de los NO<sub>x</sub>. Es también conocido como el gas de la risa y es producto tanto de la actividad del ser humano como de fuentes biogénicas (plantas y animales). Reacciona con el ozono troposférico y estratosférico, oxidándose y obteniendo como producto una molécula de oxígeno y dos moléculas de NO (Ec. 5), las cuales reaccionarán rápidamente (dos horas aproximadamente) para formar NO<sub>2</sub> (Ec. 3). El N<sub>2</sub>O es también considerado un gas de efecto invernadero ya que al igual que el CO<sub>2</sub> absorbe radiación infrarroja que impide la liberación de calor de la tierra, contribuyendo así al calentamiento global (17).



En la *Figura 11* se muestran tanto la conversión de amoníaco (eje principal) como la del N<sub>2</sub>O (eje secundario).



*Figura 11. Conversión de NH<sub>3</sub> (%) en función de la temperatura con adición de N<sub>2</sub>O a la mezcla.*

La adición de N<sub>2</sub>O provoca un gran aumento de la conversión incluso a bajas temperaturas, llegando a alcanzar una conversión del 85% para el valor máximo de temperatura estudiado. También puede observarse que a partir de 1325 K todo el N<sub>2</sub>O reacciona, obteniéndose una conversión del 100%. Esto es debido a que, a pesar de que el N<sub>2</sub>O es estable e inerte a temperatura ambiente, a temperaturas elevadas (entre 873 y 1123 K) se descompone a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, favoreciendo así la combustión (19).

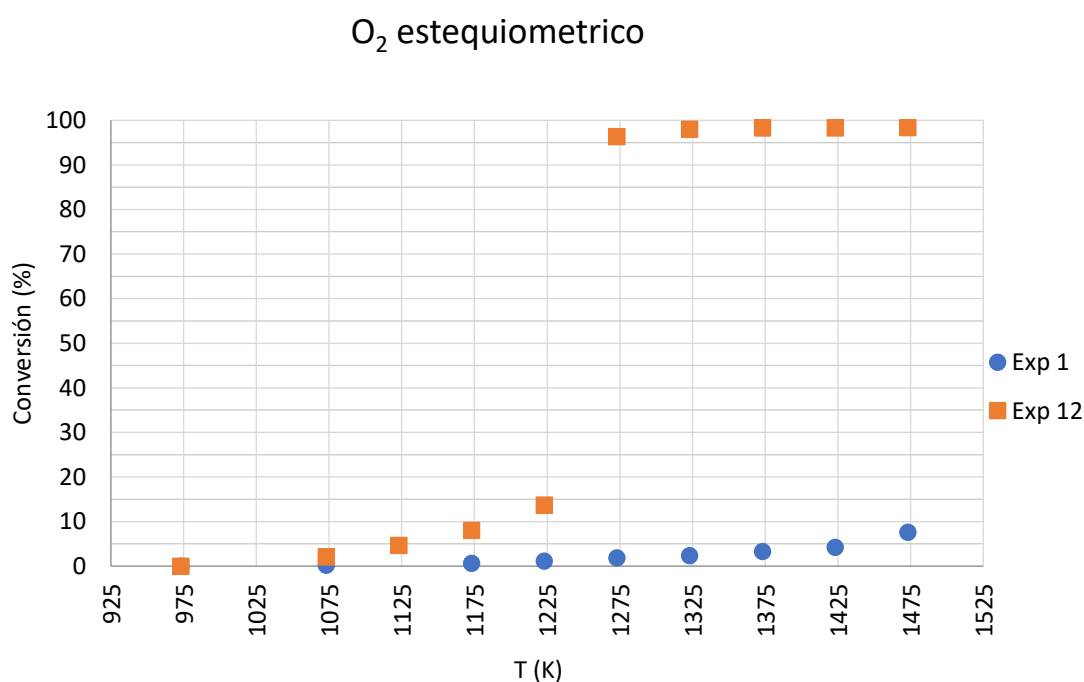


### 4.3. Oxidación en condiciones estequiométricas

Por otro lado, alejado de las condiciones de pirólisis, se ha estudiado la reacción de oxidación de NH<sub>3</sub> (Ec. 7). Se adicionan 750 ppm de O<sub>2</sub> con el objetivo de estudiar la conversión en el proceso de oxidación en condiciones estequiométricas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

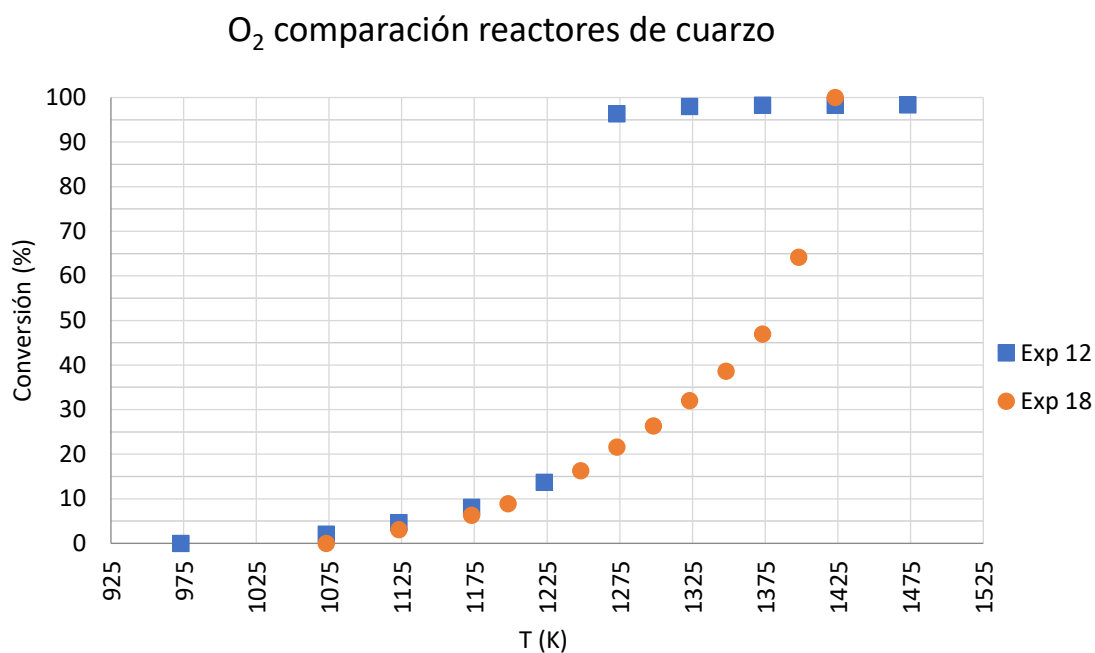


En la *Figura 12*, se puede observar un aumento de la conversión a temperaturas cercanas a la de comienzo de la reacción, sin embargo, al superar los 1225 K todo el NH<sub>3</sub> se consume reaccionando con el O<sub>2</sub>. El experimento se realizó en condiciones estequiométricas y por ello no debería formarse hidrógeno, sin embargo, debido a que se introdujo un valor ligeramente superior a 1000 ppm de NH<sub>3</sub> y un valor ligeramente inferior a 750 ppm de O<sub>2</sub>, el NH<sub>3</sub> que no reaccionó por defecto de O<sub>2</sub> reaccionó para formar hidrógeno.



*Figura 12. Conversión de NH<sub>3</sub> (%) en función de la temperatura con adición de O<sub>2</sub> en proporciones estequiométricas a la mezcla.*

A continuación, en la *Figura 13*, se compararán los resultados del experimento realizado con adición de O<sub>2</sub> con los resultados del experimento realizado en el reactor de cuarzo de menor tiempo de residencia, concretamente de 194,6/T(K).



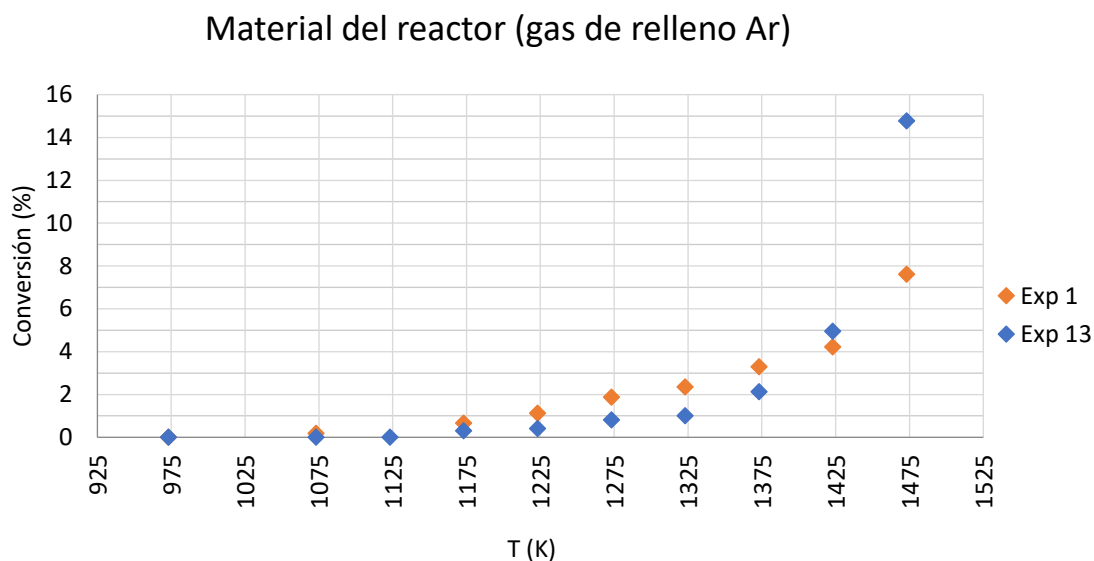
*Figura 13. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura con adición de  $\text{O}_2$  en proporciones estequiométricas a la mezcla en diferentes reactores.*

A la vista de los resultados obtenidos se puede observar que para bajas temperaturas (<1225 K) la conversión de amoníaco en el proceso de oxidación no se ve influenciada por los distintos tiempos de residencia. A partir de la temperatura de 1225 K los valores de conversión de amoníaco obtenidos en el reactor de altos tiempos de residencia alcanzan prácticamente el 100 %, mientras que para bajos tiempos de residencia no se alcanza una conversión completa hasta los 1425 K.

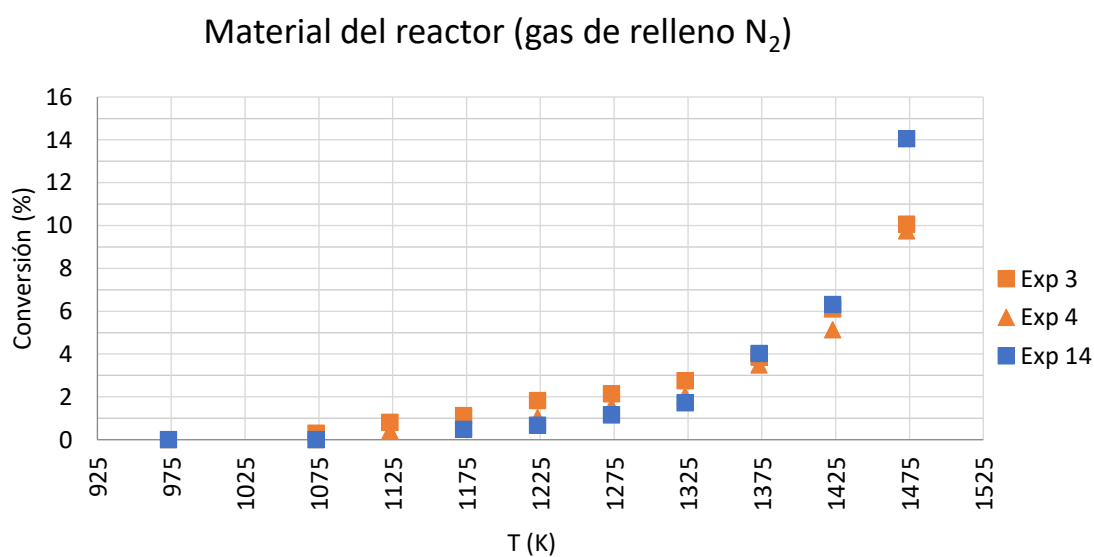
#### 4.4. Influencia del material del reactor

A continuación, se van a comparar los resultados obtenidos en condiciones de pirólisis en ambos reactores.

Por un lado, en la *Figura 14* se representan los valores de conversión obtenidos en atmósfera de argón en ambos reactores. En la *Figura 15* se representan los valores de conversión obtenidos en atmósfera de nitrógeno en ambos reactores.



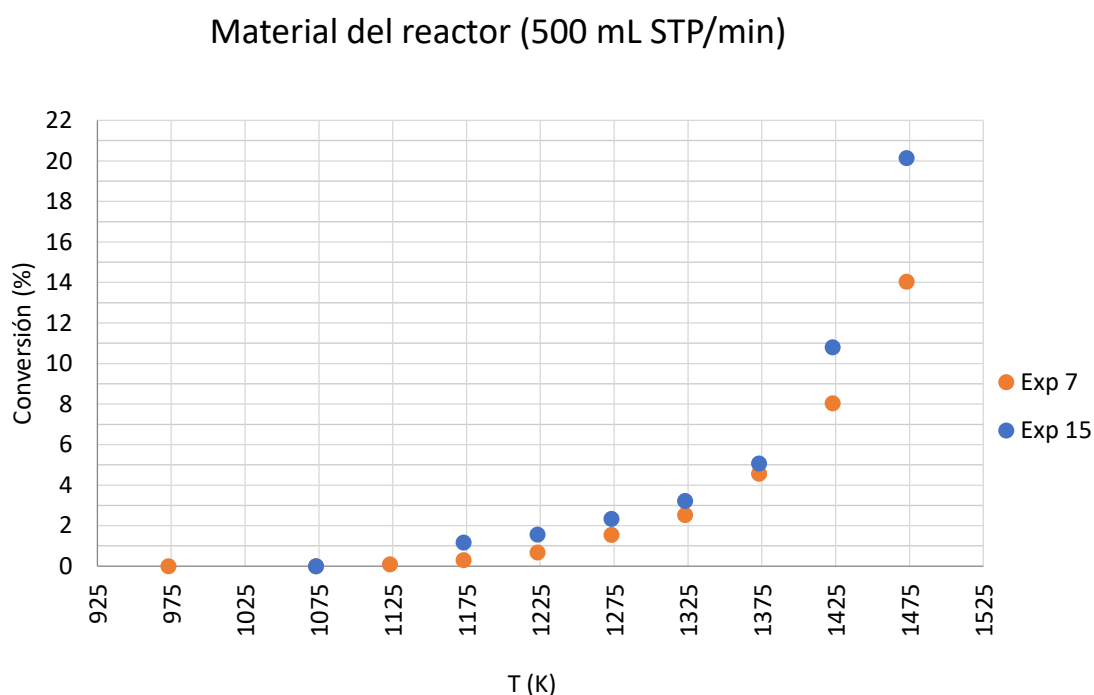
*Figura 14. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) en atmósfera de argón.*



*Figura 15. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) en atmósfera de nitrógeno.*

Como se puede observar en las *Figuras 14 y 15*, los datos de conversión obtenidos en ambos reactores son muy similares a excepción de los datos en el último valor de temperatura. Es por ello que, a la vista de estos resultados, en el caso de existir efectos catalíticos, estos no se ven influenciados por el material de la superficie del reactor en el rango de temperaturas estudiado.

Por otro lado, se representarán los valores de conversión obtenidos variando el tiempo de residencia en cuatro gráficas separadas para una mejor visualización.



*Figura 16. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) para un tiempo de residencia de  $8233,49/T(K)$  segundos en atmósfera de argón.*

Como se puede observar se obtienen unos valores muy similares en ambos reactores, sin embargo, se puede apreciar una diferencia notable en los dos últimos valores obtenidos.

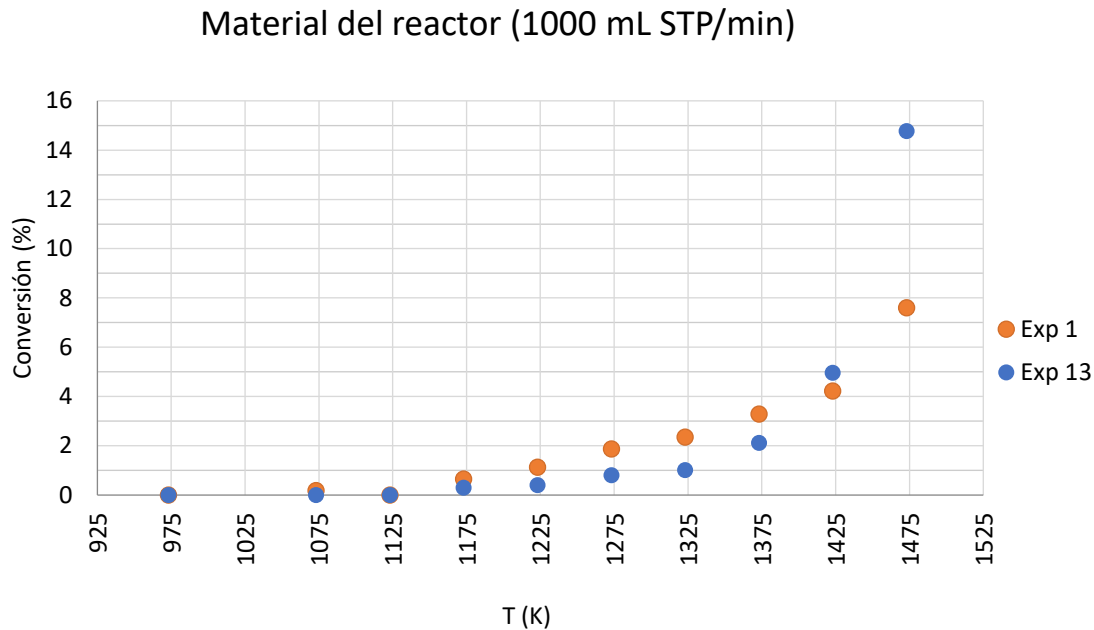


Figura 17. Conversión de NH<sub>3</sub> (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) para un tiempo de residencia de 4116,75/T(K) segundos en atmósfera de argón.

De igual modo que en el caso anterior, en la *Figura 17* se puede observar que los valores de conversión obtenidos para un flujo de 1000 mL STP/min son prácticamente idénticos, a excepción del valor de conversión de amoniaco obtenido para el último valor de temperatura estudiado.

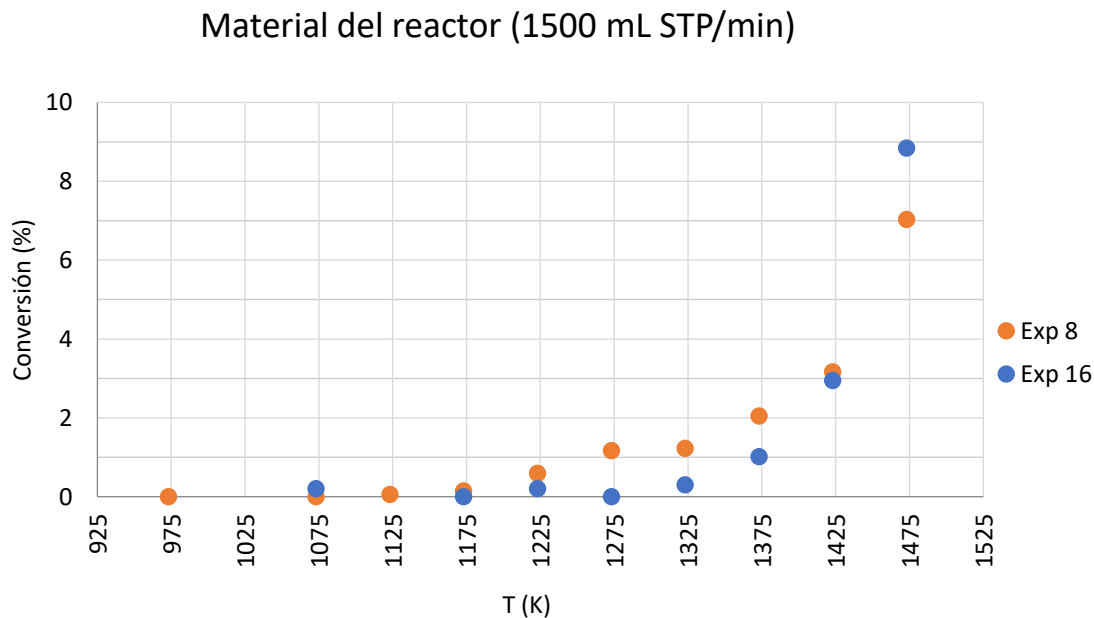
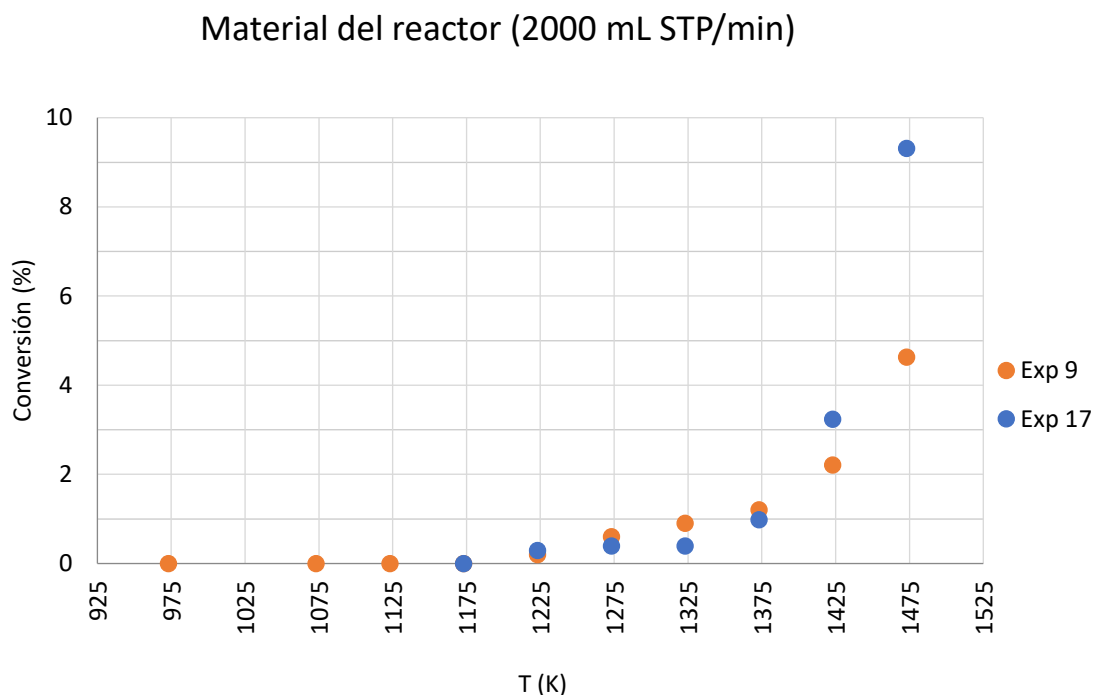


Figura 18. Conversión de NH<sub>3</sub> (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) para un tiempo de residencia de 2744,50/T(K) segundos en atmósfera de argón.

Del mismo modo que en las comparaciones anteriores, en la *Figura 18* se puede apreciar que existen pequeñas diferencias en casi todos los valores obtenidos, observándose que la reacción comienza a una temperatura menor en el reactor de cuarzo que en el de alúmina. Sin embargo, cabe destacar que la escala es pequeña, por lo que se puede considerar que los valores de conversión de amoníaco que se han obtenido son muy similares.



*Figura 19. Conversión de  $\text{NH}_3$  (%) en función de la temperatura en horno de cuarzo (naranja) y alúmina (azul) para un tiempo de residencia de  $2058,37/T(K)$  segundos en atmósfera de argón.*

Finalmente, en la *Figura 19*, los valores de conversión obtenidos en ambos reactores son idénticos, a excepción del dato obtenido a la temperatura de 1475 K, como pasa con en el resto de los tiempos de residencia estudiados.

A la vista de estos datos, al igual que en el caso de diferentes gases de relleno, los valores de conversión a excepción de las últimas dos temperaturas son muy parecidos. La diferencia de estos dos últimos valores puede deberse principalmente a dos factores. Aunque ambos reactores poseen el mismo tamaño y forma, el cabezal de entrada de ambos no es el mismo y por ello la fluidodinámica en la parte superior de los reactores puede ser algo diferente, especialmente a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, al estar alojados en hornos diferentes los perfiles de temperatura no son exactamente iguales, siendo éste otro factor que podría afectar a los resultados.

## 5. Conclusiones

Este Trabajo de Fin de Grado consta principalmente de tres partes:

- Estudio experimental de la conversión del amoníaco en distintas condiciones de pirólisis en un reactor de flujo pistón de cuarzo.
- Estudio experimental de la conversión del amoníaco en distintas mezclas (con presencia de  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ).
- Comparación de los resultados experimentales obtenidos en condiciones de pirólisis con los obtenidos en una instalación gemela para estudiar la influencia de la superficie del reactor.

Dados los resultados que se han mostrado a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado, se ha observado que el gas de relleno empleado no tiene influencia en la conversión del amoníaco en condiciones de pirólisis en el rango de temperaturas estudiado. Además, se ha estudiado la influencia de la concentración de amoníaco en la conversión concluyendo que el inicio de la descomposición térmica del amoníaco no se ve afectado por la concentración de amoníaco en la mezcla reaccionante.

Por otro lado, se ha observado que la descomposición del amoníaco comienza a partir de los 1125 K, independientemente del caudal utilizado dentro del rango de tiempos de residencia estudiados, y que, como es de esperar, cuanto mayor es el tiempo de residencia, más conversión de amoníaco se obtiene.

La adición de hidrógeno a la mezcla reaccionante provoca una ligera disminución de la conversión de amoníaco debido a que es un producto de la reacción. Con la adición de  $\text{NO}$  se aprecia un incremento de la conversión, sobre todo a elevadas temperaturas, llegando a alcanzar una conversión cercana al 25% para el mayor valor de temperatura estudiado. Al añadir  $\text{N}_2\text{O}$ , al igual que con la adición de  $\text{NO}$ , la reacción se ve potenciada, pero a un nivel mucho mayor. A partir de del comienzo de la reacción a los 1075 K, las conversiones obtenidas son mucho mayores, llegando a alcanzar un valor de conversión de prácticamente el 100% a de 1325 K. Finalmente se ha estudiado la adición de  $\text{O}_2$  en condiciones estequiométricas y se ha comparado con otro reactor de cuarzo de mayor tiempo de residencia, concluyendo que el tiempo de residencia no influye en el comienzo de la reacción, pero sí a mayores temperaturas.

Finalmente, en la comparación de los experimentos realizados en el horno de cuarzo y el de alúmina no porosa se ha llegado a la conclusión que los resultados obtenidos son muy similares y las únicas diferencias apreciables se encuentran en último valor de temperatura estudiado.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, a priori, no parece haber una influencia del material del reactor ya que las discrepancias encontradas no son lo suficientemente notables como para atribuir las al tipo de material del reactor y podrían ser causa de factores externos tales como la fluidodinámica en la entrada de los reactores o los diferentes perfiles de temperatura mencionados anteriormente.



## 6. Bibliografía

1. Manna M.V., Sabia P., Ragucci R., de Joannon M. Oxidation and pyrolysis of ammonia mixtures in model reactors. *Fuel*. 2020, 15:264.
2. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W.I.F., Bowen P.J. Ammonia for power. Vol. 69, *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd; 2018. p. 63–102.
3. Fernández-Bolaños Badía C. Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Sevilla. 2005
4. Pérez-Sala L., Gómez M., Baeza M. Los combustibles más energéticos. 2012. Disponible en: <https://blogs.elpais.com/coche-electrico/2012/12/los-combustibles-mas-energeticos.html> [fecha de consulta: 10 sep 2020]
5. Ullman's. Encyclopedia of Chemical Industry. Ed. 5. VCH; República Federal de Alemania, 1985.
6. Erisman J.W., Sutton M.A., Galloway J., Klimont Z., Winiwarter W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*. 2008;1:636–639.
7. Wang Y., Meyer T.J. A Route to Renewable Energy Triggered by the Haber-Bosch Process. Vol. 5, *Chem*. Elsevier Inc; 2019. p. 496–507.
8. NASA. Programa de Investigación Hipersónico X-15. 2006. Disponible en: [https://www.nasa.gov/centers/dryden/espanol/FS-052-DFRC\\_espanol.html](https://www.nasa.gov/centers/dryden/espanol/FS-052-DFRC_espanol.html) [fecha de consulta: 15 ago 2020]
9. Green Ammonia Consortium. 2020. Disponible en: [https://greenammonia.org/index\\_eng.html](https://greenammonia.org/index_eng.html) [fecha de consulta: 2 sep 2020]
10. Haber process. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Haber\\_process](https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process) [fecha de consulta: 23 ago 2020]
11. Kobayashi H. Ammonia Combustion for Energy Systems. Conferencia plenaria en Tohoku University, Japan. 2017.
12. Kobayashi H., Hayakawa A., Somarathne K.D.K.A., Okafor E.C. Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2019;37:109–133.
13. Issayev G., Giri B.R., Elbaz A.M., Shrestha K.P., Mauss F., Roberts W.L., et al. Combustion behavior of ammonia blended with diethyl ether. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2020; p. 1-8. (En prensa).
14. Glarborg P., Dam-Johansen K., Miller J.A., Kee R.J., Coltrin M.E. Modeling the thermal  $\text{DENOX}$  process in flow reactors. Surface effects and Nitrous Oxide formation. *International Journal of Chemical Kinetics*. 1994;26:421–436.
15. Tsyganenko A.A., Pozdnyakov D.V., Filimonov V.N. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces. *Journal of Molecular Structure*. 1975; 29:299–318.

16. Sabia P., Manna M.V., Cavaliere A., Ragucci R., de Joannon M. Ammonia oxidation features in a Jet Stirred Flow Reactor. The role of  $\text{NH}_2$  chemistry. *Fuel*. 2020 15;276. p. 1-11
17. Nitrogen Oxides ( $\text{NO}_x$ ), Why and How They Are Controlled. 1999. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/catc> [fecha de consulta: 11 sep 2020].
18. Lee G.W., Shon B.H., Yoo J.G., Jung J.H., Oh K.J.. The influence of mixing between  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$  for a De- $\text{NO}_x$  reaction in the SNCR process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008; 14:457–467.
19. Hunter E. The thermal decomposition of nitrous oxide at pressures up to forty atmospheres. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1934 29;144:386–412.
20. Benés, M. Comunicación personal (2020).
21. Muñoz, B. Estudio de la oxidación de mezclas amoníaco-metano como combustible alternativo en procesos de combustión. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza. 2019.