



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la influencia del material del reactor en la conversión de la oxidación del NH₃

Study of the influence of the reactor's material in the conversion of NH₃ oxidation

Autor:

Guillermo Pozo Usón

Director/es:

María Ujué Alzueta Anía

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Año 2020

ÍNDICE ANEXOS

Anexo 1. Instalación experimental	I
Alimentación.....	I
Horno y reactor	II
Analizadores	IV
Anexo 2. Perfiles de temperaturas.....	VI
Anexo 3. Cálculos.....	IX
Caudales y proporciones	IX
O ₂ estequiométrico.....	IX
Tiempo de residencia	X
Anexo 4. Resultados	X
Experimento 1	X
Experimento 2	XI
Experimento 3	XI
Experimento 4	XI
Experimento 5	XII
Experimento 6	XII
Experimento 7	XIII
Experimento 8	XIII
Experimento 9	XIII
Experimento 10	XIV
Experimento 11	XIV
Experimento 12	XIV

Anexo 1. Instalación experimental

Alimentación

Todos los gases utilizados proceden de las botellas presurizadas. Puesto que en los experimentos se utilizan distintas mezclas de gases es necesario conocer el manejo de las botellas. A la hora de conectar una botella a una línea hay que hacer uso de un manorreductor para reducir la presión de la botella a la presión de trabajo del laboratorio.

Para controlar el caudal deseado se utilizan controladores de flujo de distintos caudales máximos situados al lado del horno. Para controlar la apertura de dichos controladores se hace uso de un ordenador en donde, además de dar el valor del punto de consigna deseado al controlador se puede observar el valor real de apertura.



Figura 20. Controladores de flujo

Para conocer el flujo real de gas que está circulando se utiliza un burbujímetro digital. En él se introduce el gas por abajo formando una burbuja la cual asciende por el tubo y, gracias a unos sensores situados en la parte superior, se calcula el tiempo que tarda en recorrer la burbuja un determinado espacio, obteniendo así el caudal circulante.

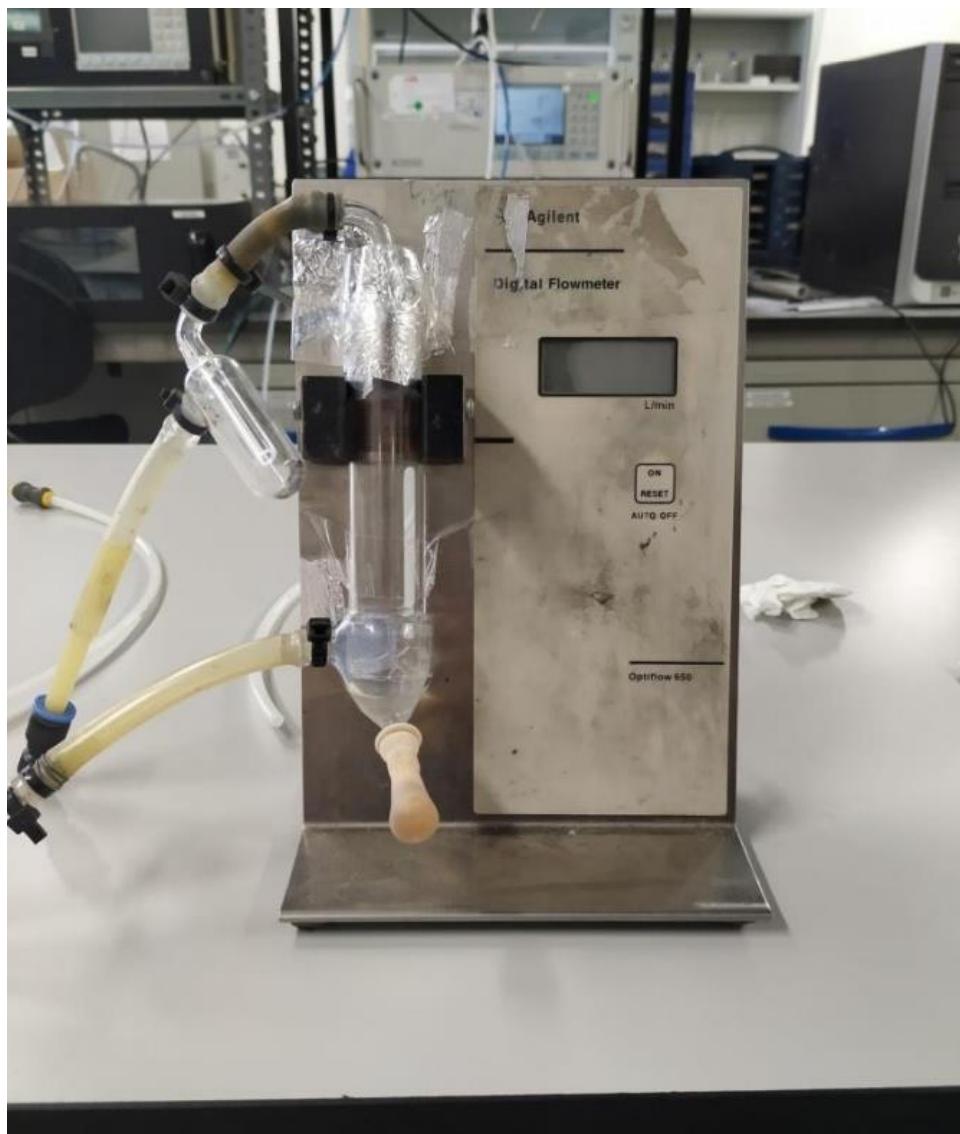


Figura 21. Burbujímetro

Horno y reactor

El reactor es un tubo de cuarzo de 4 cm de diámetro y 100 cm de longitud, de los cuales unos 72 cm se encuentran dentro del horno. Posee una cabeza que permite la entrada de dos gases simultáneamente, sin embargo, como se ha mencionado anteriormente (apartado 3.1 Instalación), se realiza una pre-mezcla de los gases en el panel y esta entra por los dos orificios del reactor.



Figura 22. Horno en donde se aloja el reactor (centro), panel de válvulas (izq), condensador y filtro (abajo).

La temperatura del horno en donde se encuentra alojado el reactor se regula mediante un controlador tipo PID. La temperatura máxima que permite el horno es de 1773 K. Cabe destacar que la temperatura en el reactor no es la misma en todos los puntos, es por ello por lo que previo a la realización de los experimentos se realizaron perfiles de temperatura mediante el uso de un termopar.



Figura 23. Control de temperatura del horno.

Analizadores

Los gases de salida son analizados tanto en un micro-cromatógrafo de gases como en un analizador en continuo. Antes de llegar a los analizadores se hace pasar los gases por un filtro para evitar que se introduzcan partículas sólidas a los analizadores y posteriormente pasan por un condensador que tiene como objetivo eliminar cualquier gas condensable que pueda existir.



Figura 24. Micro-cromatógrafo de gases.

Las concentraciones de los gases se miden en los dos dispositivos con el objetivo de comprobar que las medidas de ambos son prácticamente iguales. También, como el micro-cromatógrafo mide en discontinuo (un pinchazo cada dos minutos), el analizador en continuo sirve para poder observar cuándo se estabilizan los valores de concentración. Debido a que la concentración máxima que permite el analizador es de 2000 ppm de NH₃ en el experimento 5 sólo se hizo uso del micro-cromatógrafo.

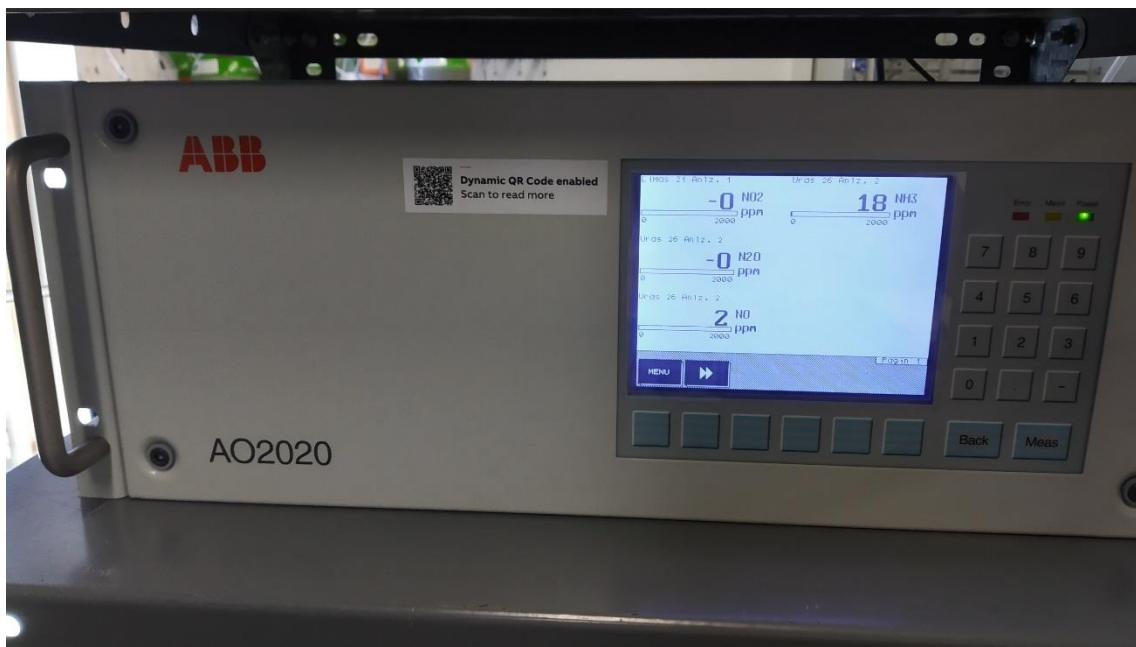


Figura 25. Analizador IR de NH₃, N₂O y NO

Para evitar posibles fallos de medida se decidió acondicionar el aparato al menos una vez cada dos semanas. También fue necesario calibrarlo para la concentración de N₂O en el experimento 11 (para el resto de los compuestos ya estaba calibrado correctamente).

Anexo 2. Perfiles de temperaturas

Para conocer con exactitud los valores de temperatura en los distintos puntos del horno se realiza un perfil de temperaturas para cada caudal que se va a usar en los distintos experimentos. El gas utilizado para los perfiles es N₂.

Mediante el uso de un termopar que se introduce por la parte inferior del reactor se toma un valor máximo y mínimo de temperatura cada 2 cm. Posteriormente se hace la media de estos dos valores y se representa frente a la longitud del reactor (siendo 0 cm el orificio de salida) en las siguientes gráficas.

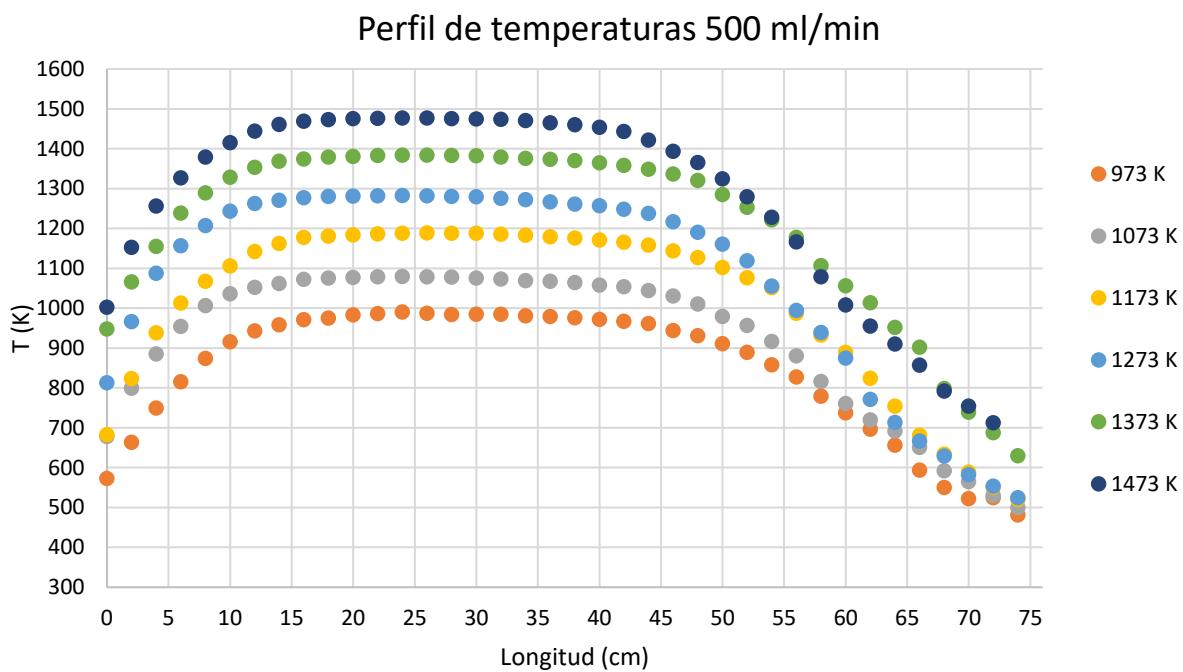


Figura 26. Perfil de temperatura del reactor con un caudal de alimentación de 500 mL/min.

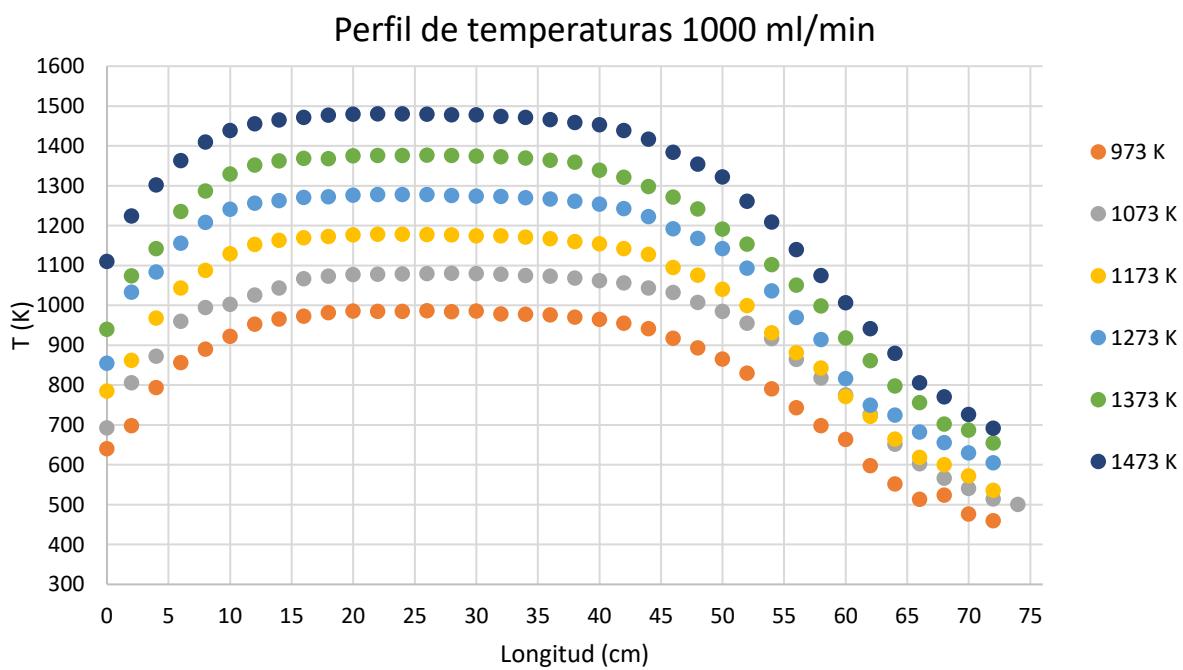


Figura 27. Perfil de temperatura del reactor con un caudal de alimentación de 1000 mL/min

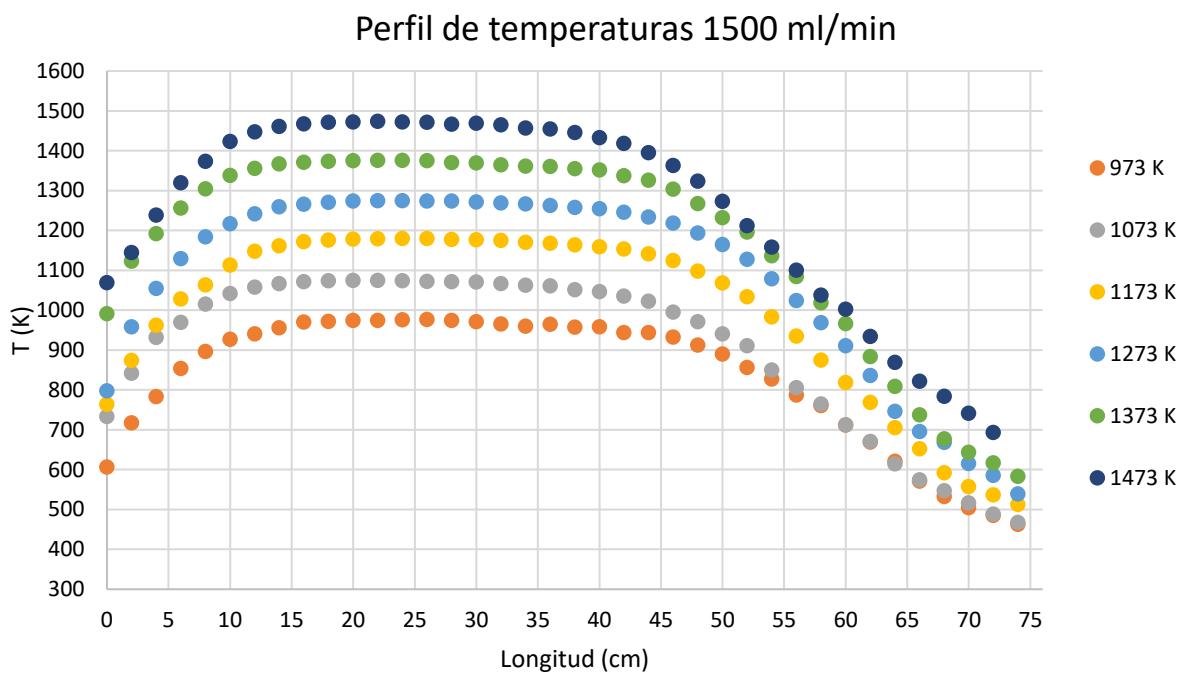


Figura 28. Perfil de temperatura del reactor con un caudal de alimentación de 1500 mL/min

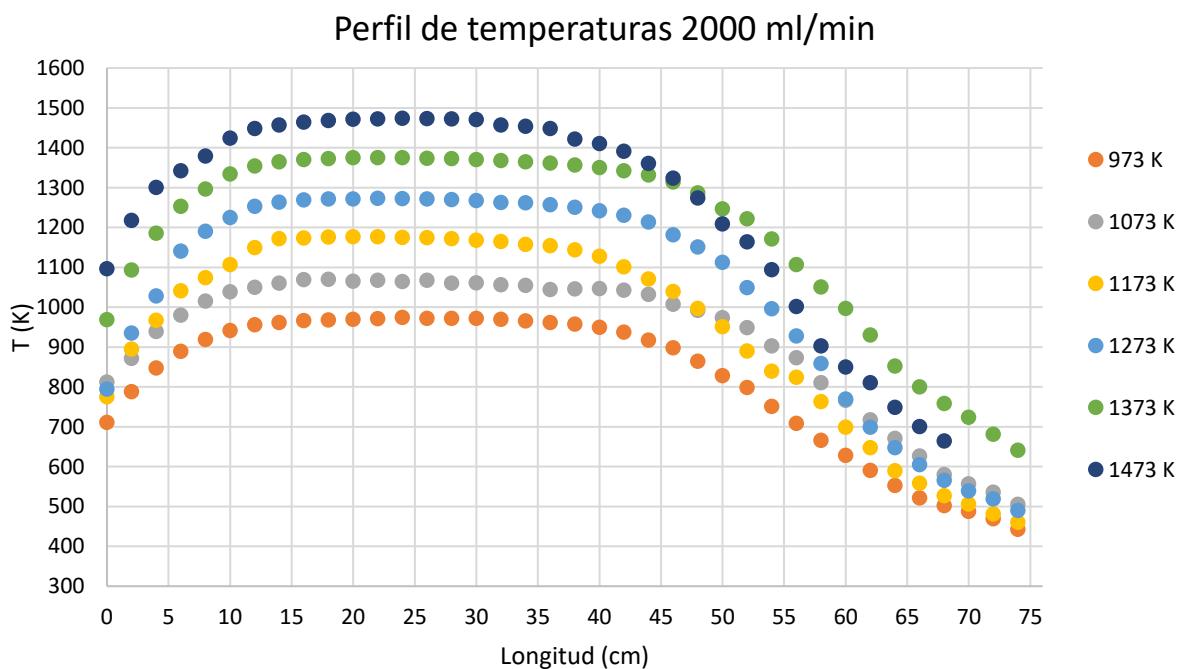


Figura 29. Perfil de temperatura del reactor con un caudal de alimentación de 2000 mL/min

Anexo 3. Cálculos

Caudales y proporciones

Puesto que el caudal indicado para cada experimento está referido en condiciones normales es necesario realizar cálculos para conocer el caudal real en cada experimento. Para conocer el caudal real se ha realizado la siguiente operación:

$$Q_{real} \left(\frac{mL}{min} \right) = Q_{STP} \left(\frac{mL}{min} \right) \cdot \frac{T_{real}(K) \cdot 760(mmHg)}{273(K) \cdot P_{real}(mmHg)}$$

Mediante los instrumentos de medida de presión y temperatura del laboratorio se han calculado los caudales reales para cada experimento.

También es necesario calcular la proporción de gases que se utilizará para cada mezcla. Las botellas utilizadas son:

- NH₃ en Ar (1% en vol)
- H₂ en Ar (1% en vol)
- NO en Ar (0.5% en vol)
- NH₃ en Ar (1.5% en vol)

Puesto que la concentración de las botellas viene dada en % en volumen y se trabaja con ppm, a continuación, se muestra la conversión de unidades:

$$10000 \text{ ppm} = 1\% \text{ en vol}$$

Por ejemplo, para el primer experimento:

$$Q_{real} = 1125 \text{ mL/min}$$

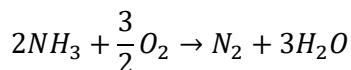
Concentración deseada: 1000 ppm = 0.1% en vol $\rightarrow 1125 \cdot 0.1\% = 1'125 \text{ mL/min}$

$$\text{Botella de NH}_3 \text{ en Ar (1% vol)} \rightarrow \frac{1'125}{0.01} = 112'5 \text{ mL/min de botella de NH}_3 \text{ en Ar}$$

$$Q_{real} - Q_{botella \text{ NH}_3} = Q_{Argón} = 1012'5 \text{ mL/min de Ar}$$

O₂ estequiométrico

Se define λ como el cociente entre la cantidad de O₂ alimentado y el O₂ estequiométrico. La reacción es la siguiente:



Puesto que se desea operar en condiciones estequiométricas para el experimento 12:

$$\lambda = 1 = \frac{\text{O}_2 \text{ alimentado}}{\text{O}_2 \text{ estequiométrico}} = \frac{\text{O}_2 \text{ alimentado}}{0.75 \cdot \text{NH}_3 \text{ alimentado}} \rightarrow \text{O}_2 \text{ alimentado} = 750 \text{ ppm}$$

Tiempo de residencia

Cálculo del volumen de la zona isoterma del reactor:

$$V_{reactor} = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L = 80000\pi \text{ mm}^3 = 0.08\pi L$$

Cálculo del caudal volumétrico en el reactor:

$$Q_{reactor} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T_{reactor}}{P} = \frac{\frac{Q_{STP} \left(\frac{mL}{\text{min}}\right)}{22.4 \left(\frac{L}{\text{mol}}\right) \cdot 1000 \left(\frac{mL}{L}\right)}}{\frac{62.36367 \left(\frac{L \cdot \text{mmHg}}{K \cdot \text{mol}}\right) \cdot T_{reactor}(K)}{760 \text{ (mmHg)}}}$$

Cálculo del tiempo de residencia en función de la temperatura:

$$\tau_r(\text{min}) = \frac{V_{reactor}}{Q_{reactor}} = \frac{0.08\pi (L)}{3.663 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1}{K}\right) \cdot Q_{STP} \left(\frac{mL}{\text{min}}\right) \cdot \frac{1}{60} \left(\frac{\text{min}}{\text{s}}\right) \cdot T_{reactor}(K)}$$

Q (mL STP/min)	500	1000	1500	2000
Tiempo de residencia (s)	8233,49/T(K)	4116,75/T(K)	2744,50/T(K)	2058,37/T(K)

Anexo 4. Resultados

Experimento 1

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	1165	1163	0	643	628
800	1073,15	1169	1162	0	607	609
900	1173,15	1170	1158	6	592	598
950	1223,15	1000	983	5	532	549
1000	1273,15	1004	979	16	530	544
1050	1323,15	1004	974	31	516	535
1100	1373,15	1006	966	45	524	543
1150	1423,15	1008	958	72	522	553
1200	1473,15	1008	922	140	511	572

Experimento 2

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)
700	973,15	1010	1010	0
800	1073,15	1010	1010	0
850	1123,15	1010	1010	0
900	1173,15	1010	1010	0
950	1223,15	1010	1010	0
1000	1273,15	1010	1007	3
1050	1323,15	1010	1001	8
1100	1373,15	1010	989	26
1150	1423,15	1010	967	68
1200	1473,15	1010	922	154

Experimento 3

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)
700	973,15	982	982	0
800	1073,15	983	979	0
850	1123,15	985	976	0
900	1173,15	986	974	0
950	1223,15	986	967	0
1000	1273,15	986	964	0
1050	1323,15	986	958	19
1100	1373,15	986	947	38
1150	1423,15	986	925	81
1200	1473,15	986	886	153

Experimento 4

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)
700	973,15	973	972	0
800	1073,15	973	972	2
850	1123,15	976	971	4
900	1173,15	977	970	5
950	1223,15	977	966	7
1000	1273,15	977	961	12

1050	1323,15	977	956	20
1100	1373,15	977	942	35
1150	1423,15	977	926	69
1200	1473,15	978	882	147

Experimento 5

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	9994	9997	0	539	554
800	1073,15	10008	10000	2	523	539
850	1123,15	10000	9982	9	519	535
900	1173,15	10010	9970	30	511	532
950	1223,15	10021	9934	78	506	546
1000	1273,15	10009	9889	149	502	566
1050	1323,15	10018	9843	228	500	588
1100	1373,15	10006	9765	338	497	618
1150	1423,15	10004	9601	575	491	692
1200	1473,15	10006	9214	1215	496	888

Experimento 6

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	991	993	0	294	318
800	1073,15	994	994	0	297	298
850	1123,15	995	994	0	290	291
900	1173,15	996	994	0	288	298
950	1223,15	996	992	3	290	296
1000	1273,15	998	990	8	291	301
1050	1323,15	998	987	13	292	300
1100	1373,15	998	984	21	290	303
1150	1423,15	999	975	39	290	311
1200	1473,15	999	951	90	291	328

Experimento 7

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	1017	1019	0	809	780
800	1073,15	1025	1024	0	746	749
850	1123,15	1028	1025	0	716	731
900	1173,15	1032	1027	3	696	720
950	1223,15	1036	1027	6	688	705
1000	1273,15	1040	1022	12	680	710
1050	1323,15	1042	1014	32	674	716
1100	1373,15	1045	996	69	671	717
1150	1423,15	1049	964	140	666	738
1200	1473,15	1051	904	268	669	774

Experimento 8

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	961	958	0	392	403
800	1073,15	960	960	0	396	393
850	1123,15	961	961	0	380	395
900	1173,15	961	959	0	387	392
950	1223,15	963	957	4	388	394
1000	1273,15	965	953	10	382	391
1050	1323,15	963	951	16	384	398
1100	1373,15	965	945	23	381	397
1150	1423,15	966	935	40	381	407
1200	1473,15	968	900	96	383	415

Experimento 9

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Entrada H ₂ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
700	973,15	992	993	1036	1031	492	505
800	1073,15	996	995	1035	1025	474	498
850	1123,15	996	996	1041	1021	471	481
900	1173,15	998	995	1039	1016	462	488
950	1223,15	1000	993	1028	1021	461	472
1000	1273,15	999	988	1047	1038	455	471

1050	1323,15	1000	984	1046	1048	454	477
1100	1373,15	1001	978	1046	1059	451	470
1150	1423,15	1001	969	1046	1079	449	484
1200	1473,15	1001	952	1045	1115	447	487

Experimento 10

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)
600	873,15	991	992	195	228
700	973,15	993	992	163	204
800	1073,15	996	993	160	217
850	1123,15	996	992	174	198
900	1173,15	998	991	186	225
950	1223,15	998	985	154	212
1000	1273,15	999	976	197	266
1050	1323,15	999	964	161	244
1100	1373,15	999	942	140	274
1150	1423,15	1000	892	199	418
1200	1473,15	999	768	204	496

Experimento 11

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)
700	973,15	980	980	0
800	1073,15	983	945	16
850	1123,15	984	867	34
900	1173,15	984	683	55
950	1223,15	983	440	87
1000	1273,15	982	290	152
1050	1323,15	979	227	223
1100	1373,15	982	194	272
1150	1423,15	980	166	318
1200	1473,15	980	140	352

Experimento 12

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Entrada NH ₃ (ppm)	Salida NH ₃ (ppm)	Salida H ₂ (ppm)	Entrada N ₂ (ppm)	Salida N ₂ (ppm)	Entrada O ₂ (ppm)	Salida O ₂ (ppm)
700	973,15	1015	1012	0	397	387	832	824
800	1073,15	1020	996	0	374	401	822	804
850	1123,15	1022	972	0	367	402	819	778
900	1173,15	1022	937	0	358	422	816	743
950	1223,15	1022	880	3	358	455	814	690
1000	1273,15	1022	40	93	351	909	811	108
1050	1323,15	1020	21	104	344	917	807	100
1100	1373,15	1020	18	107	339	911	806	96
1150	1423,15	1020	18	105	342	918	804	100
1200	1473,15	1020	17	94	344	904	812	96