

Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Interacción de NH_3 y HCN con NO en condiciones de oxi-combustión

Alumno: Manuel Gracia

Directora: Dra. M^a Ujué Alzueta

Convocatoria: Septiembre 2010



Interacción de NH₃ y HCN con NO en condiciones de oxi-combustión

RESUMEN

En el contexto energético y medioambiental actual, la captura y almacenamiento de CO₂ surge como la única manera de seguir produciendo energía a partir de combustibles fósiles sin emitir CO₂ a la atmósfera. Entre las distintas opciones de captura, la oxi-combustión es una buena opción debido a que en ella se produce una corriente del 95-98% de CO₂. En esta técnica, el combustible se quema con O₂ puro en lugar de aire junto con parte de los gases de salida que se recirculan para diluir el oxígeno. Otros contaminantes producidos en los procesos de combustión como por ejemplo los NO_x deberán ser eliminados y/o producidos en menor medida antes de que el CO₂ sea capturado. El proceso de reburning es una técnica que ha sido empleada desde los años 90 para reducir la cantidad de NO_x producidos en combustión tradicional con aire. Una etapa clave en el proceso es la oxidación de HCN y NH₃ en presencia de NO en atmósfera de CO₂, y dado que apenas existen estudios al respecto, el objetivo del presente PFM es estudiar la oxidación de HCN y NH₃ en condiciones de oxi-combustión. El trabajo se ha realizado tanto experimentalmente como mediante simulación con un modelo cinético.

El estudio experimental se ha llevado a cabo en un reactor de flujo pistón isoterma a presión atmosférica, estudiándose variables clave como temperatura (600-1.150 °C), concentración de oxígeno (250-3.500 ppm de O₂), que representan valores de estequiometría entre $\lambda = 0,2$ y 2 , y presencia y concentración de NO. Además, en el caso del NH₃ se ha estudiado la influencia de la atmósfera (CO₂-N₂) debido a la ausencia de un estudio similar. Los resultados experimentales se han comparado con un modelo de cinética química utilizando el software de simulación CHEMKIN-PRO.

Los resultados obtenidos indican que la oxidación de NH₃ sin NO se ve desfavorecida en atmósfera de CO₂ con respecto a atmósfera de N₂ en todas las estequiometrías estudiadas. La influencia de la concentración de oxígeno es mayor en atmósfera de N₂ que en CO₂. La formación de NO está favorecida en atmósfera de N₂ debido a la reacción $N_2 + H_2O \leftrightarrow NO + NH_2$. La presencia de NO acelera la oxidación de NH₃ en todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. La mayor reducción de NO por NH₃ se alcanza para condiciones oxidantes.

La presencia de NO inhibe la oxidación de HCN hasta las temperaturas 1.050-1.150 °C para todas las estequiometrías estudiadas. A partir de dicha temperatura, la oxidación de HCN es independiente de la presencia de NO y se obtienen valores similares de conversión de HCN. La reducción de NO es mayor cuanto más oxidantes son las condiciones.

En cuanto a la simulación de los experimentos, el modelo es capaz de predecir correctamente tanto la oxidación de HCN y la reducción de NO como la formación de N₂O. Sin embargo, el modelo no es capaz de predecir correctamente la oxidación de NH₃ en atmósfera de CO₂ y/o N₂ ni tampoco en ausencia y/o presencia de NO.

INDICE

Capítulo 1. Objetivo	- 5 -
Capítulo 2. Antecedentes	- 7 -
2.1 Captura y almacenamiento de CO ₂	- 7 -
2.2 Oxi-combustión	- 8 -
2.3 Reburning.....	- 9 -
Capítulo 3. Metodología experimental	- 11 -
3.1 Descripción del sistema experimental.....	- 11 -
3.1.1 Sistema de alimentación	- 11 -
3.1.2 Sistema de reacción.....	- 12 -
3.1.3 Sistema de detección y análisis de gases.....	- 12 -
3.2 Planteamiento de los experimentos.....	- 13 -
Capítulo 4. Análisis de resultados	- 18 -
4.1 Oxidación de NH ₃	- 18 -
4.1.1 Influencia de la concentración de oxígeno	- 18 -
4.1.2 Influencia de la atmósfera CO ₂ /N ₂	- 21 -
4.2 Interacción NH ₃ -NO	- 22 -
4.2.1 Influencia de la concentración de oxígeno	- 22 -
4.2.2 Influencia de la presencia de NO.....	- 23 -
4.2.3 Influencia de la concentración de NO	- 25 -
4.3 Interacción HCN-NO.....	- 26 -
4.3.1 Influencia de la concentración de oxígeno	- 26 -
4.3.2 Influencia de la presencia de NO.....	- 28 -
4.3.3 Influencia de la concentración de NO	- 29 -
Capítulo 5. Modelado cinético	- 32 -
5.1 Software y modelo utilizados	- 32 -
5.2 Comparación entre datos experimentales y teóricos	- 32 -
5.2.1 Oxidación de NH ₃	- 33 -
5.2.2 Interacción NH ₃ -NO	- 34 -
5.2.3 Interacción HCN-NO.....	- 35 -
5.3 Principales caminos de reacción	- 36 -
5.4.1 Oxidación de NH ₃	- 36 -
5.4.2 Interacción NH ₃ -NO	- 38 -
5.4.3 Interacción HCN-NO.....	- 38 -

Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro	- 41 -
Capítulo 7. Bibliografía.....	- 44 -
7.1 Artículos y libros	- 44 -
7.2 Internet	- 47 -

Capítulo 1. Objetivo

Capítulo 1. Objetivo

En los próximos años se prevé un aumento de la demanda energética y la continuidad de los combustibles fósiles (gas, petróleo y carbón) como principal fuente de energía [World Energy Outlook 2007, IEA]. En este contexto energético mundial y teniendo en cuenta el reto que supone el cambio climático, en los últimos años se ha propuesto la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) como un método de reducción de emisiones para poder alcanzar el objetivo de 450 ppm equivalentes de CO₂ en 2.050 [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007]. Para alcanzar dicho objetivo, la captura de CO₂ debe ir acompañada de una mayor eficiencia energética, el uso de combustibles con menor contenido en carbono, como el gas natural, y el aumento de las energías nuclear y renovable.

En cuanto a la generación eléctrica por combustión, la CCS puede aplicarse a procesos de post y pre-combustión en aire y a oxi-combustión; donde se utiliza O₂ puro en lugar de aire. La oxi-combustión es el proceso más prometedor porque produce una corriente de CO₂ lista para su almacenamiento, hasta 98% de pureza frente a los 15% y 60% máximos de post y pre-combustión respectivamente [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007]. Por esta razón la investigación en oxi-combustión de combustibles fósiles se ha incrementado en los últimos años.

La presente investigación se centra en otro contaminante producido en los procesos de combustión, los óxidos de nitrógeno (NO_x). Desde los años 90 se utiliza a nivel industrial la tecnología de reburning como método primario para producir menos NO_x en la caldera. El proceso de reburning se basa en la interacción de radicales hidrocarburo (HC) con NO para dar lugar a nitrógeno molecular (N₂) o a especies nitrogenadas intermedias (HCN y NH₃) las cuales pueden reducirse a N₂ u oxidarse produciendo NO de nuevo [Bilbao y cols. 1994].

Debido a que el proceso de reburning no ha sido estudiado en las nuevas condiciones que presenta la oxi-combustión, el presente trabajo pretende abordar un aspecto concreto del proceso: la oxidación de HCN y NH₃ en condiciones de oxi-combustión. Adicionalmente, se evaluará la posible interacción de estos compuestos (HCN y NH₃) con NO en la atmósfera mencionada.

La metodología de trabajo incluirá la realización de experimentos de laboratorio en el que se estudiarán variables como temperatura, concentración de reactivos y concentración de oxígeno, y el modelado del proceso estudiado en términos de un mecanismo cinético detallado de reacción.

Capítulo 2.

Antecedentes

Capítulo 2. Antecedentes

En este capítulo se presenta una breve descripción de los principales estudios relacionados con el presente proyecto. Estos son: la captura y almacenamiento de CO₂, la oxi-combustión y la técnica de reducción de emisiones de NO_x denominada reburning. En el Anexo A se profundiza más en estas tres técnicas.

2.1 Captura y almacenamiento de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂, CAC, o CCS (*carbon capture and storage*) consiste en la separación del CO₂ del resto de gases de combustión para su posterior compresión, transporte y almacenamiento geológico. Esta técnica es capaz de asumir el 19% de la reducción total de emisiones de CO₂ necesaria en 2.050 y puede reducir el coste de estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en un 30%; siendo además compatible con las infraestructuras energéticas existentes [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 y Documento de Visión 2008, PTECO₂].

La CAC es aplicable a procesos que en total suman el 60% de las emisiones mundiales de CO₂, estos son la generación eléctrica y un conjunto procesos industriales tales como la producción de acero y cemento, el refinado de petróleo y la síntesis de amoníaco. En cuanto a la generación eléctrica, la CAC se puede aplicar a procesos de post-combustión y pre-combustión en aire y procesos de combustión con oxígeno (oxi-combustión) [The Challenge of Carbon Capture, EPRI y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Post-combustión**: la generación eléctrica por combustión de carbón, gas o biomasa en aire genera una corriente de CO₂ en nitrógeno con una concentración que varía entre 3 y 15%. La tecnología que se puede aplicar en un menor plazo de tiempo para separar el CO₂ en estos procesos es la absorción-desorción química con monoetanolamina (MEA). En la etapa de absorción, la MEA reacciona con el CO₂ contenido en la corriente gaseosa produciendo una fase líquida rica en CO₂. Esta fase líquida se hace pasar por un desorbedor donde ésta se calienta para desorber el CO₂ y regenerar el absorbente el cual es devuelto al absorbedor.
- **Pre-combustión**: el combustible se procesa en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en H₂ y CO (gas de síntesis). Mediante la reacción del CO con el vapor en un segundo reactor se produce hidrógeno adicional y CO₂. El CO₂ es separado y se obtiene hidrógeno libre de carbono listo para su combustión en centrales eléctricas de ciclo combinado de gasificación integrada. Aunque las fases iniciales de conversión del combustible son más complejas y costosas que en los sistemas de pre-combustión, las altas concentraciones de CO₂ producidas (entre 15 y 60% en volumen seco) y las altas presiones de trabajo hacen más favorable la separación de CO₂.

- **Oxi-combustión:** consiste en la quema del combustible en presencia de O₂ puro en lugar de aire lo que incrementa la concentración de CO₂ en el gas de combustión hasta un 95% en base seca. La oxi-combustión requiere separar inicialmente el oxígeno del aire, adquiriendo, así, el oxígeno un grado de pureza del 95 al 99%. Como método de captación de CO₂ en centrales térmicas, los sistemas de oxi-combustión están en la fase de demostración. Los sistemas de oxi-combustión pueden, en principio, captar casi todo el CO₂ producido. No obstante, la necesidad de sistemas adicionales de tratamiento de gas para eliminar contaminantes, como los óxidos de azufre y de nitrógeno reduce el nivel de CO₂ captado a algo más del 90%. Aunque la oxi-combustión produce una quema más limpia que la combustión en aire, en lo referente a producción eléctrica es un 9% menos efectiva. Esto se debe a que tanto el suministro de O₂ de alta pureza como la compresión de CO₂ tienen un alto consumo energético [Buhre y cols. 2005, Wall y cols. 2009].

2.2 Oxi-combustión

La oxi-combustión consiste en la quema de combustibles fósiles de O₂ puro (más del 95% de pureza) y recirculación de gas de salida al horno con el objetivo de reducir la temperatura de combustión y controlar parámetros como concentración de O₂ y tiempo de residencia.

Pese a que la generación eléctrica mediante oxi-combustión con captura de CO₂ se encuentra actualmente en fase de demostración, es la técnica más cercana a su aplicación comercial debido a la alta concentración de CO₂ en el gas a tratar (hasta un 98%) lo que hace más fácil y económica su separación y compresión [Mendiara y Glarborg 2009].

La oxi-combustión ha demostrado ser capaz de reducir las emisiones de NO_x hasta un tercio si lo comparamos con combustión en aire [Buhre y cols. 2005]. Esto se debe tanto al menor NO térmico producido al llevar a cabo la combustión en O₂ en lugar de aire como a la reducción de los NO debido a la recirculación de gas (efecto parecido al *reburning* en aire).

El cambio en la atmósfera de N₂ a CO₂ influye tanto en la transferencia de calor y en la cinética de las reacciones de combustión como también en las reacciones de formación y reducción de NO. La alta concentración de CO₂ hace que la reacción R.2.1 sea preferente con respecto a la reacción R.2.2 puesto que ambos compiten por el radical H. Esto provoca una menor producción de radicales por medio de la reacción R.2.2 que es la principal reacción de ramificación en procesos de combustión [Giménez-López y cols. 2009, Mendiara y Glarborg 2009].



2.3 Reburning

El proceso de reburning consiste en la adición de un combustible igual o distinto al combustible primario de combustión con el objetivo de reducir la cantidad de NO_x producidos en la caldera. El término reburning fue propuesto por Wendt en 1.973 y dicha técnica fue aplicada por primera en la década de los 80 en Japón consiguiendo una reducción de NO_x del 50% [Smoot y cols. 1998].

Los NO_x producidos en la primera zona de la caldera se convierten en especies nitrogenadas como HCN y NH_3 cuando entran en la segunda zona de la caldera (zona de reburning) caracterizada por una alta temperatura, alto contenido en radicales hidrocarburo y concentración de oxígeno menor de la estequiométrica. Tanto HCN como NH_3 son compuestos intermedios puesto que en la última zona de la caldera (zona de burnout) ambos se reducen a N_2 o por el contrario se oxidan de nuevo NO [Bilbao y cols. 1994].

Las variables que afectan al proceso de reburning se enumeran a continuación y se destacan aquellas que van a ser estudiadas en el presente proyecto.

- **Temperatura.**
- **Concentración de NO.**
- **Relación de exceso de aire (λ).**
- Tipo de combustible utilizado como combustible de reburning.
- Tiempo de residencia.
- Relación de gas de reburning sobre el total del gas de combustión (normalmente 10-30%).

Aunque la técnica de reburning no ha sido aplicada todavía a oxi-combustión, se ha sugerido que el reburning puede reducir aún más la emisión de NO_x en oxi-combustión [Buhre y cols. 2005, Normann y cols. 2009].

Capítulo 3.

Metodología

experimental

Capítulo 3. Metodología experimental

3.1 Descripción del sistema experimental

El estudio experimental ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos perteneciente al I3A. Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas y es equivalente a la utilizada en Alzuetu y cols. [1997] para estudiar la interacción entre hidrocarburos y monóxido de nitrógeno.

En el Anexo B se encuentra una descripción más detallada de la instalación experimental utilizada. En la Figura 3.1 se muestra el sistema experimental que se puede dividir en tres partes: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de detección y análisis de gases.

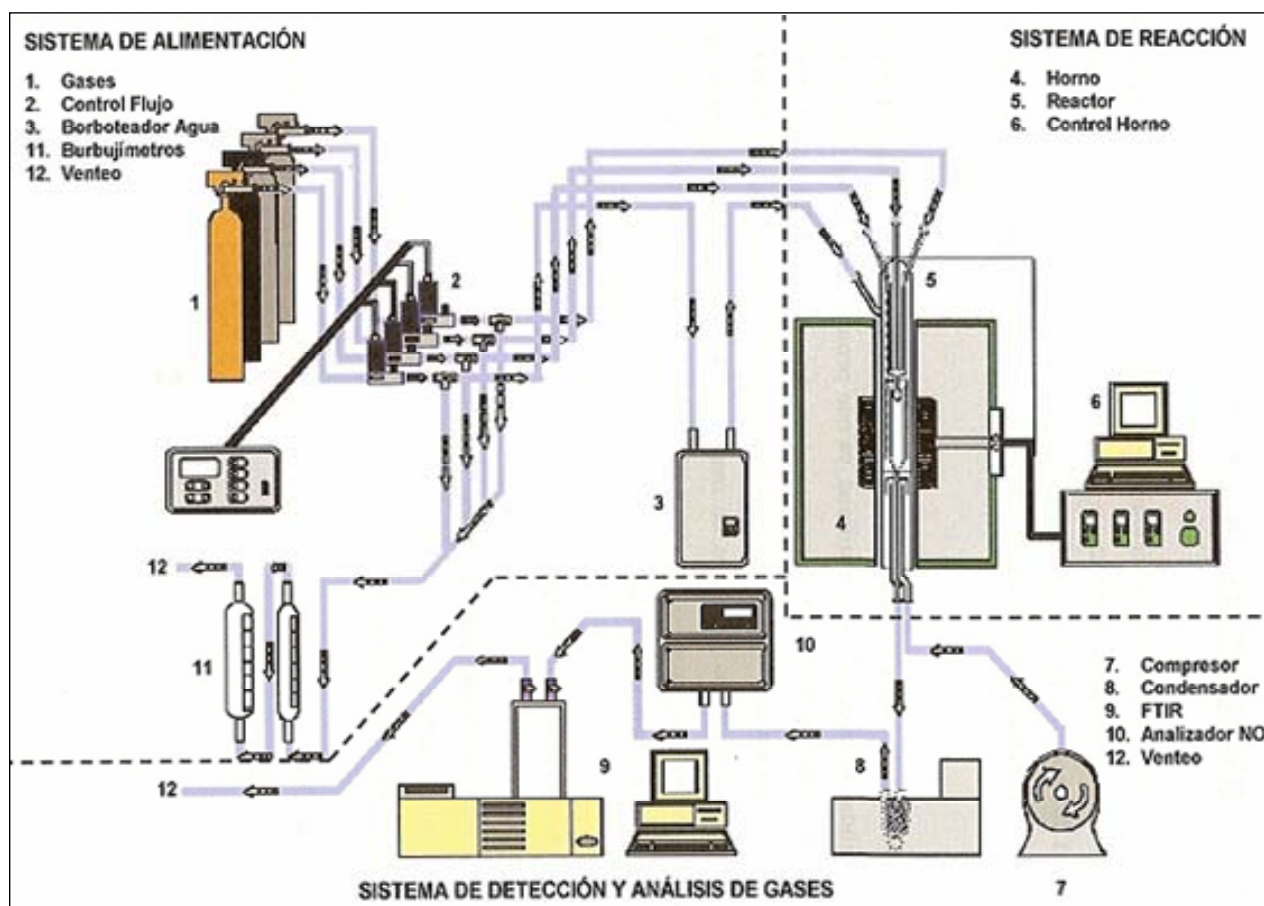


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental.

3.1.1 Sistema de alimentación

El sistema de alimentación de gases incluye: botellas de gas a presión, medidores de flujo másico, flujómetro digital, sistema de inyección de agua y conducciones.

3.1.2 Sistema de reacción

El reactor es un tubo de cuarzo cuyo diseño es análogo al propuesto por Kristensen y cols. [1996] con el objetivo de trabajar en condiciones de flujo pistón.

El reactor consta de tres partes: zona de entrada de gases, zona de reacción y zona de salida de gases. En la zona de entrada hay tres inyectores en la parte superior y una entrada de flujo principal (CO_2 o N_2 en este caso) en el lateral por lo que consta de un total de cuatro entradas. La zona de reacción tiene un diámetro interno de 8,7 mm y una longitud de 20 cm. En la última zona del reactor, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. El termopar de tipo K mide en todo momento la temperatura de la zona de reacción.

El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico de tubo vertical que tiene tres zonas calefactoras que proporcionan una temperatura aproximadamente uniforme en la zona de reacción, acompañada de una fuerte caída de la temperatura en las zonas anterior y posterior. Para conocer la temperatura exacta a lo largo del reactor se necesita elaborar un perfil de temperaturas bien definido para el reactor, como se explica en el Anexo C.

3.1.3 Sistema de detección y análisis de gases

Los equipos que integran el sistema de detección y análisis de gases son: Analizador de NO de infrarrojos, Analizador de NH_3 de ultravioleta y Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*). Los distintos compuestos que se analizan vienen recogidos en la tabla 3.1, junto con el equipo utilizado para su medida.

Tabla 3.1 Lista de gases y equipos en que se analizan.

Gas analizado	Equipo utilizado
Monóxido de nitrógeno (NO)	Analizador de NO
Cianuro de hidrógeno (HCN)	Espectrómetro FTIR
Amoníaco (NH_3)	Espectrómetro FTIR Medidor UV
Óxido nitroso (N_2O)	Espectrómetro FTIR

3.2 Planteamiento de los experimentos

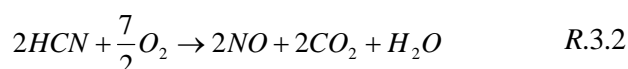
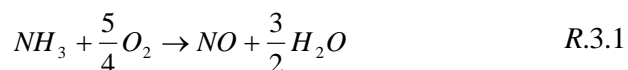
El objetivo del presente trabajo es el estudio de una etapa clave en el proceso de reburning, ésta es la interacción de NH₃ y HCN con NO en condiciones de oxi-combustión. Para ello, se pretende hacer un análisis de la influencia de las principales variables, como la temperatura, la concentración de oxígeno y la concentración de NO para distintas mezclas de NH₃, HCN y NO. Además, se han realizado algunos experimentos en condiciones de combustión de aire con el objetivo de comparar la atmósfera de combustión.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de cuarzo de flujo pistón, a temperaturas comprendidas en un intervalo 500-1.150 °C (773-1.423 K), para diferentes concentraciones de oxígeno que dan lugar a distintas estequiometrías ($\lambda=0,2; 0,7; 1$ y 2) y para diferentes concentraciones de NO (0, 500, 1.000 y 2.000 ppm).

El parámetro utilizado para describir la estequiometría en cada experimento es la relación de exceso de aire (λ); que se define como la relación entre el oxígeno presente y el estequiométrico. Cuando $\lambda > 1$, los reactivos se encuentran en una mezcla oxidante o pobre en combustible, mientras que si $\lambda < 1$, los reactivos forman una mezcla reductora o rica en combustible,

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

La cantidad estequiométrica de oxígeno es la cantidad mínima necesaria para la oxidación completa de los reactivos. Las reacciones de oxidación de HCN y NH₃ son las siguientes:



Debido a que la oxidación de HCN en oxi-combustión y combustión en aire ya ha sido estudiada por Giménez-López y cols. 2009, la primera parte de los experimentos se centra en la oxidación de NH₃ en condiciones de oxi-combustión y combustión en aire. Se han planteado 8 experimentos en los que se parte de 1.000 ppm de NH₃ y la cantidad de oxígeno determinada por λ . Se añade un 25% de Ar como inerte el cual se hace pasar por un borboteador añadiendo aproximadamente 8.120 ppm de H₂O. Por último se completa con CO₂ o N₂ hasta un caudal total de 1.000 mL (STP)/min. La tabla 3.2 muestra la composición de los experimentos realizados para estudiar la oxidación de NH₃.

Tabla 3.2 Composición de los experimentos de oxidación de NH₃ sin NO.

Experimento	λ	NH ₃ (ppm)	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	N ₂	CO ₂
1 A	0,2	1.000	250	8.100	25%	---	75%
1 B	0,2	1.000	250	8.100	25%	75%	---
2 A	0,7	1.000	875	8.100	25%	---	75%
2 B	0,7	1.000	875	8.100	25%	75%	---
3 A	1	1.000	1.250	8.100	25%	---	75%
3 B	1	1.000	1.250	8.100	25%	75%	---
4 A	2	1.000	2.500	8.100	25%	---	75%
4 B	2	1.000	2.500	8.100	25%	75%	---

En cuanto a la interacción de NH₃-NO se ha tomado como modelo a seguir el caso anterior y se ha añadido la misma cantidad de NO que NH₃. En este caso, el estudio se ha realizado únicamente en condiciones de oxi-combustión. La tabla 3.3 resume la composición de los experimentos para mezclas NH₃:NO en relación 1:1.

Tabla 3.3 Composición de los experimentos de interacción de NH₃-NO con relación 1:1.

Experimento	λ	NH ₃ (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	CO ₂
5 A	0,2	1.000	1.000	250	8.100	25%	75%
6 A	0,7	1.000	1.000	875	8.100	25%	75%
7 A	1	1.000	1.000	1.250	8.100	25%	75%
8 A	2	1.000	1.000	2.500	8.100	25%	75%

Para completar el estudio de la interacción NH₃-NO es necesario tener datos de más mezclas, por lo tanto se han estudiado las relaciones 1:0,5 y 1:2 considerando una estequiometría de $\lambda=1$. La tabla 3.4 muestra la composición de dichos experimentos.

Tabla 3.4 Composición de los experimentos de interacción de NH₃-NO para distintas relaciones NH₃-NO.

Experimento	λ	NH ₃ (ppm)	NO (ppm)	Relación NH ₃ :NO	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	CO ₂
9 A	1	1.000	500	1:0,5	1.250	8.100	25%	75%
10 A	1	1.000	2.000	1:2	1.250	8.100	25%	75%

Como se describía anteriormente, la oxidación de HCN en condiciones de oxi-combustión y combustión con aire ya ha sido estudiada por Giménez-López y cols. 2009. En el presente trabajo se tomarán únicamente los datos de oxidación en condiciones de oxi-combustión con el objetivo de ser comparados y ampliados. La tabla 3.5 muestra la composición de los experimentos de oxidación de HCN en condiciones de oxi-combustión realizados por Giménez-López y cols. 2009.

Tabla 3.5 Composición de los experimentos de oxidación de HCN en condiciones de oxi-combustión realizados por Giménez-López y cols. 2009.

Experimento	λ	HCN (ppm)	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	CO ₂
1 C	0,2	1.000	350	8.100	25%	75%
2 C	0,7	1.000	1.225	8.100	25%	75%
3 C	1	1.000	1.750	8.100	25%	75%
4 C	2	1.000	3.500	8.100	25%	75%

En cuanto a la interacción de HCN-NO, el método de estudio empleado es análogo al del caso NH₃-NO. Por lo tanto, se ha tomado en primer lugar una serie de experimentos en relación 1:1 para después poder ser comparados con relaciones 1:0,5 y 1:2 en el caso de $\lambda=1$. Las tablas 3.6 y 3.7 resumen la composición de las mezclas HCN-NO.

Tabla 3.6 Composición de los experimentos de interacción de HCN-NO con relación 1:1.

Experimento	λ	HCN (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	CO ₂
5 C	0,2	1.000	1.000	350	8.100	25%	75%
6 C	0,7	1.000	1.000	1.225	8.100	25%	75%
7 C	1	1.000	1.000	1.750	8.100	25%	675%
8 C	2	1.000	1.000	3.500	8.100	25%	75%

Tabla 3.7 Composición de los experimentos de interacción de HCN-NO para distintas relaciones HCN-NO

Experimento	λ	HCN (ppm)	NO (ppm)	Relación HCN:NO	O ₂ (ppm)	H ₂ O (ppm)	Ar	CO ₂
9 C	1	1.000	500	1:0,5	1.750	8.100	25%	75%
10 C	1	1.000	2.000	1:2	1.750	8.100	25%	75%

Todas las tablas anteriores muestran los valores teóricos de concentración en condiciones STP a partir de los cuales se calculan los valores reales.

En el Anexo D se explica el procedimiento general para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa necesaria, la forma de extraer los resultados y la propia descripción del experimento.

Capítulo 4. Análisis de resultados

Capítulo 4. Análisis de resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en los distintos experimentos. Los experimentos se dividen en tres apartados, la oxidación de amoníaco en ausencia y presencia de monóxido de nitrógeno y la oxidación de cianuro de hidrógeno en presencia de monóxido de nitrógeno. Las variables estudiadas son además de la temperatura, la concentración de oxígeno, la concentración de monóxido de nitrógeno y la atmósfera en que tiene lugar la reacción. Los resultados completos de todos los experimentos se encuentran en el Anexo E.

En la corriente de salida se analizan NH_3 y NO en los experimentos de oxidación de NH_3 y HCN , NO , N_2O y NH_3 en los experimentos de oxidación de HCN .

4.1 Oxidación de NH_3

4.1.1 Influencia de la concentración de oxígeno

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de amoníaco sin NO . Las concentraciones de oxígeno han sido calculadas en función de unas relaciones de exceso de oxígeno (λ) determinadas:

- Condiciones muy reductoras: $\lambda=0,2$.
- Condiciones reductoras: $\lambda=0,7$.
- Condiciones estequiométricas: $\lambda=1$.
- Condiciones oxidantes: $\lambda=2$.

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los resultados de oxidación de NH_3 para diferentes λ y atmósfera de CO_2 y N_2 respectivamente.

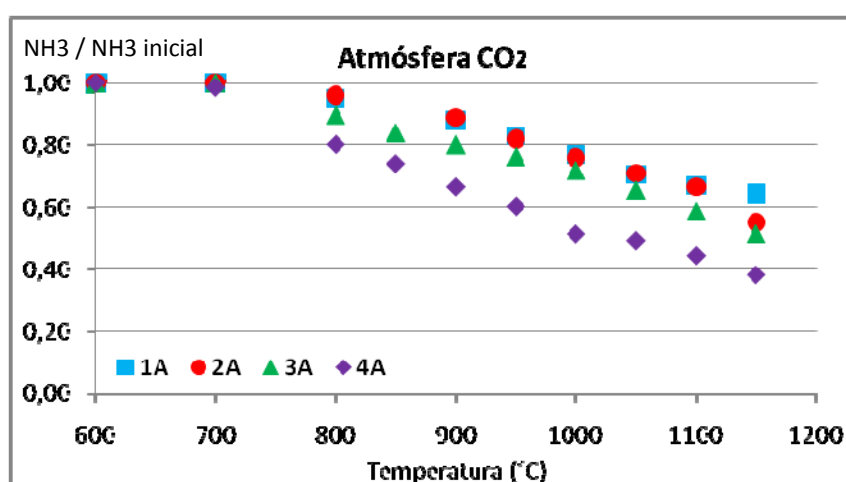


Figura 4.1 Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de NH_3 en los experimentos 1A a 4A. $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; $[\text{CO}_2]=75\%$; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

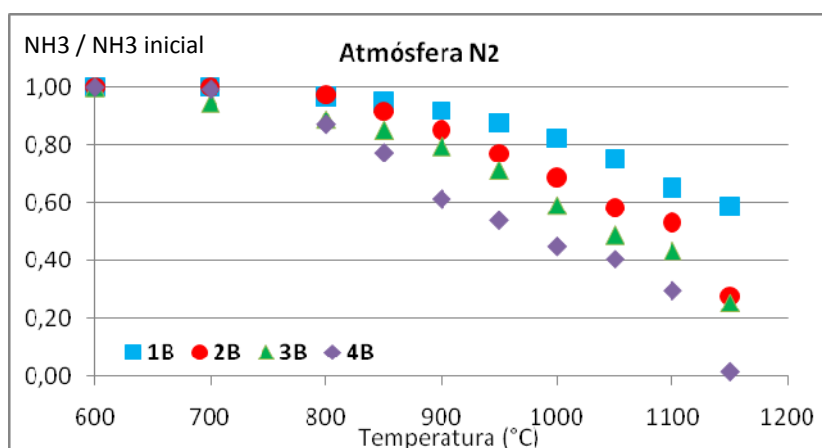
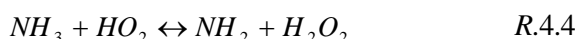
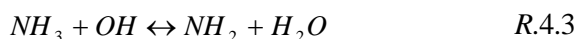
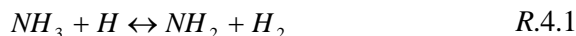


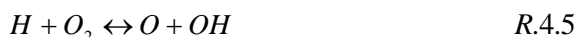
Figura 4.2 Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de NH_3 en los experimentos 1B a 4B. $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; $[\text{N}_2]=75\%$; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

La concentración de oxígeno no influye en la temperatura de inicio de la reacción, al igual que en los estudios de oxidación de HCN realizados por Giménez-López y cols. 2010. Además, el perfil de concentración de NH_3 también es independiente de la concentración de oxígeno.

La concentración de oxígeno influye en la evolución de NH_3 dado que determina la reserva de radicales O , H y OH , esenciales para iniciar el proceso de oxidación de NH_3 mediante las reacciones 4.1 a 4.4.



El incremento en la concentración de oxígeno provoca un aumento de la concentración de radicales OH debido a las reacciones 4.5 y 4.6.



Por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de oxígeno, la reserva de radicales es mayor y la conversión de NH_3 es también mayor.

Observando los resultados experimentales se comprueba como la concentración de NH_3 disminuye a medida que aumenta la de oxígeno; por ejemplo el 20% del NH_3 ha reaccionado cuando se alcanza 975 °C en el caso de $\lambda=0,2$ y $0,7$ mientras que para $\lambda=1$ se consigue a 875 °C y para $\lambda=2$ a 800 °C en el caso de atmósfera de CO_2 . Por la misma razón, para una misma temperatura la conversión es mayor si la concentración de oxígeno es mayor.

Comparando las figuras 4.1 y 4.2 se observa que la separación de los resultados entre las distintas concentraciones de oxígeno es mayor en N_2 que en CO_2 . Por lo tanto, se puede decir que la influencia de la concentración de oxígeno es mayor en atmósfera de N_2 . Además, en atmósfera de CO_2 para condiciones reductoras ($\lambda=0,2$ y $0,7$) la reactividad del NH_3 es prácticamente la misma y sólo para la temperatura más elevada estudiada ($1.150\text{ }^\circ C$) se puede observar una mayor oxidación en el caso de $\lambda=0,7$ con respecto a $\lambda=0,2$.

En cuanto a la formación de NO como producto de la oxidación de NH_3 , se produce más NO en atmósfera de N_2 en todos los casos salvo en condiciones muy oxidantes ($\lambda=2$), donde la formación de NO es similar. Estos resultados pueden verse en las figuras 4.3 y 4.4, que muestran los resultados de formación de NO por oxidación de NH_3 para diferentes λ y atmósfera de CO_2 y N_2 respectivamente.

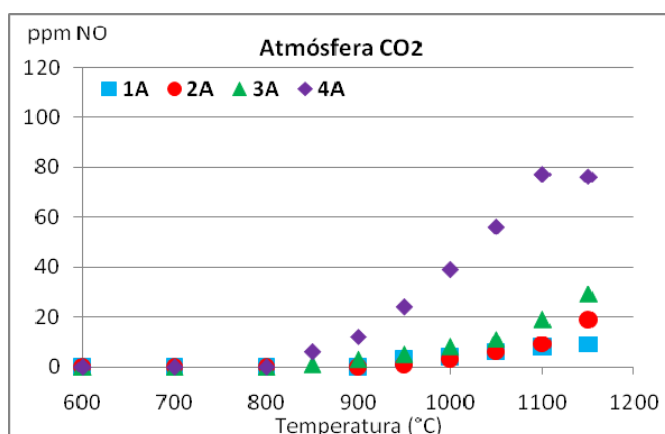


Figura 4.3 Influencia de la concentración de oxígeno en la formación de NO en los experimentos 1A a 4A. $[NH_3]=1.000\text{ ppm}$; $[H_2O]=8.100\text{ ppm}$; $[Ar]=25\%$; $[CO_2]=75\%$; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

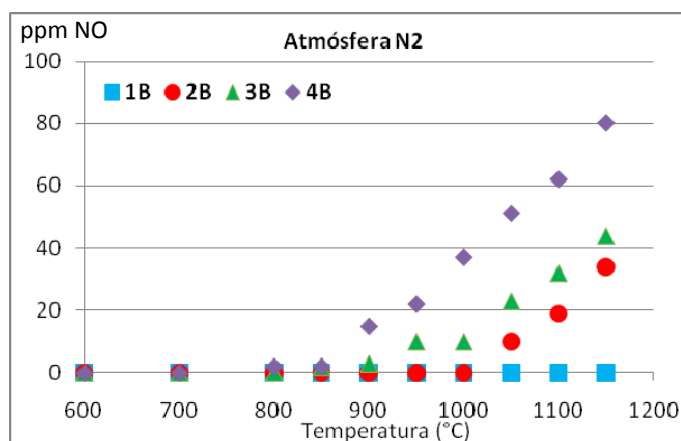


Figura 4.4 Influencia de la concentración de oxígeno en la formación de NO en los experimentos 1B a 4B. $[NH_3]=1.000\text{ ppm}$; $[H_2O]=8.100\text{ ppm}$; $[Ar]=25\%$; $[N_2]=75\%$; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

4.1.2 Influencia de la atmósfera CO₂/N₂

Comparando los resultados experimentales de oxidación de NH₃ en atmósfera de CO₂ y N₂, se comprueba una mayor oxidación de NH₃ en atmósfera de N₂ para todas las estequiometrías. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran la influencia de la atmósfera para todas las λ estudiadas.

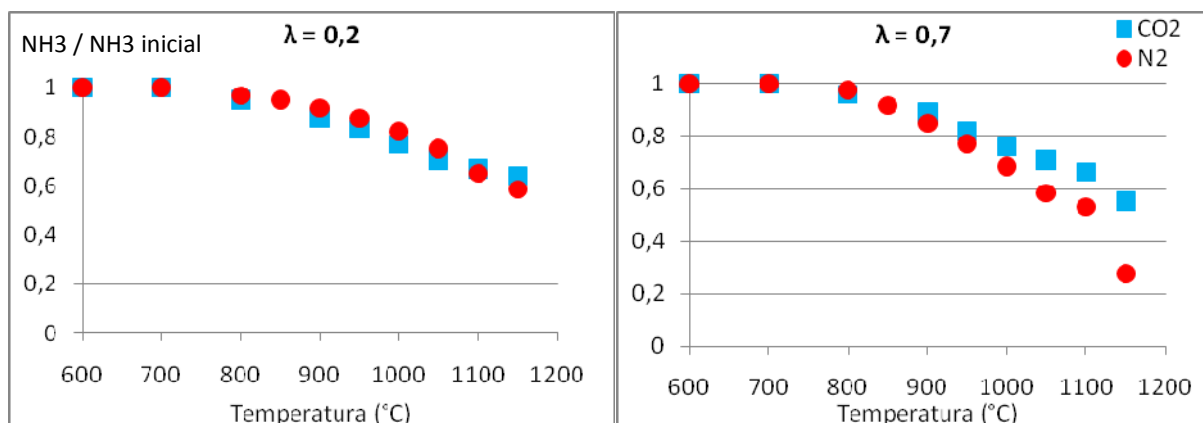


Figura 4.5 Influencia de la atmósfera CO₂/N₂ en la oxidación de NH₃ en los experimentos 1A-1B (izquierda) y 2A-2B (derecha).

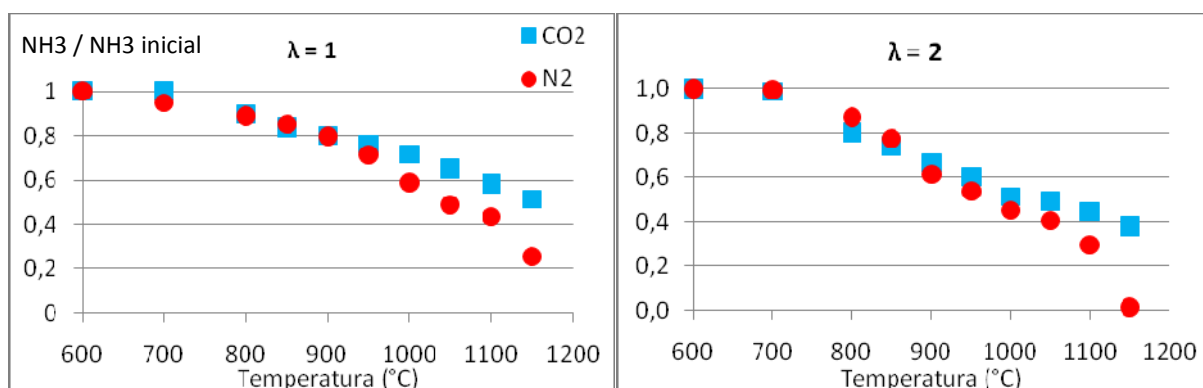


Figura 4.5 Influencia de la atmósfera CO₂/N₂ en la oxidación de NH₃ en los experimentos 3A-3B (izquierda) y 4A-4B (derecha).

La atmósfera en que tiene lugar la combustión, es decir, el gas mayoritario, es un parámetro clave en la combustión. Varios estudios han concluido que la sustitución de N₂ como gas mayoritario en combustión con aire por CO₂ en oxi-combustión provoca una disminución en la concentración de radicales O, H y OH y por lo tanto de un descenso de la reactividad [Giménez-López y cols. 2009; Mendiara y Glarborg 2009].

En atmósfera de CO₂, el aumento en la importancia de la reacción 4.7 provoca que la reacción 4.8 se produzca en menor medida debido a que ambas compiten por el radical H. La reacción 4.8 es la principal reacción de iniciación en procesos de combustión en aire.



Debido a esto, Giménez-López y cols. observaron una menor oxidación de HCN en atmósfera de CO₂ con respecto a N₂ para todas las concentraciones de oxígeno estudiadas, desde condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) a condiciones muy oxidantes ($\lambda=2$).

4.2 Interacción NH₃-NO

En el proceso de reburning, la oxidación de NH₃ tiene lugar en presencia de NO de ahí que haya que conocer cómo afecta la concentración de NO a la oxidación de NH₃. En primer lugar se han realizado una serie de experimentos análogos a los experimentos 1A a 4A pero añadiendo una cantidad equivalente de NO. De este modo se puede comparar la oxidación de NH₃ en ausencia y presencia de una cantidad equivalente de NO para todas las λ estudiadas.

Para el caso de una concentración de oxígeno estequiométrica, $\lambda=1$, se han realizado dos experimentos análogos a los anteriores con concentraciones de NO de 500 ppm y 2.000 ppm. De este modo para $\lambda=1$ se tendrán las relaciones NH₃-NO: 1:0; 1:0,5; 1:1; y 1:2.

4.2.1 Influencia de la concentración de oxígeno

Con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de NH₃ en presencia de NO se han comparado los experimentos 5A a 8A. La figura 4.6 muestra los resultados de dichos experimentos.

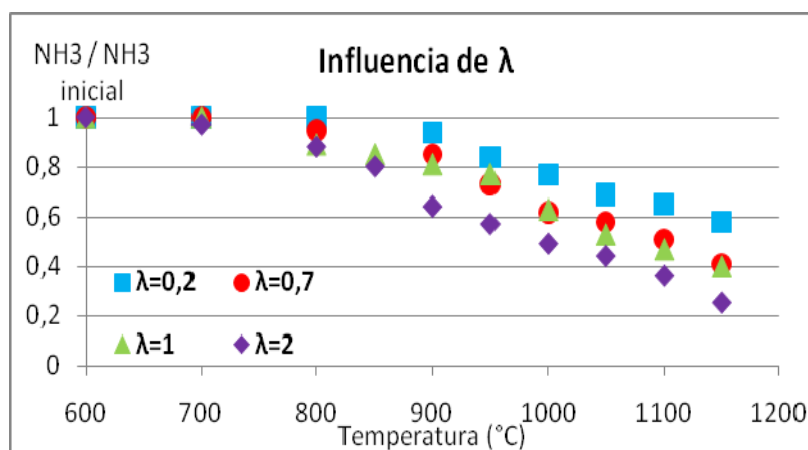


Figura 4.6 Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de NH₃ en los experimentos 5A a 8A. [NH₃]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [Ar]=25%; [CO₂]=75%; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

Los resultados experimentales muestran como una mayor concentración de oxígeno favorece la interacción $\text{NH}_3\text{-O}_2\text{-NO}$; esto puede observarse en la gran diferencia de conversión de NH_3 que se alcanza en $\lambda=0,7$ con respecto a $\lambda=0,2$ debido a que la concentración de oxígeno se multiplica por 3,5. Sin embargo entre $\lambda=0,7$ y $\lambda=1$ apenas existe diferencia debido a que en este caso la concentración de oxígeno se multiplica por 1,4.

En cuanto a la conversión de NO , se comprueba para valores de λ de 0,7 a 2 que a medida que aumenta la concentración de oxígeno aumenta la conversión de NO debido a la reacción R.4.10. El intervalo de temperaturas en el que se ha estudiado es demasiado bajo como para ver el final de esta reacción en atmósfera de CO_2 . En la figura 4.7 se muestran los resultados de reducción de NO para todo el intervalo de concentración de oxígeno estudiado.

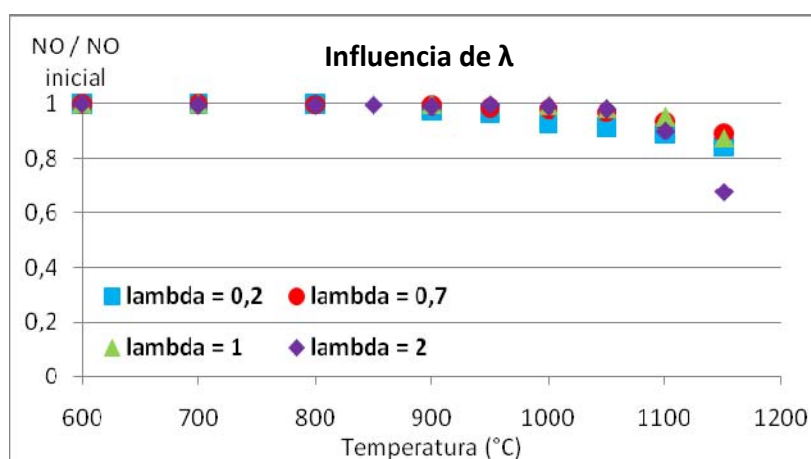
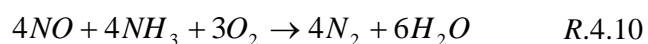
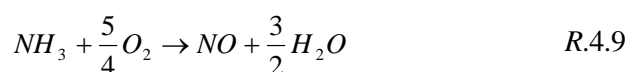


Figura 4.7 Influencia de la concentración de oxígeno en la reducción de NO para los experimentos 5A a 8A. $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; $[\text{CO}_2]=75\%$; $\lambda=0,2; 0,7; 1; 2$.

En el caso de $\lambda=0,2$ se observa una ligera mayor reactividad del NO en el intervalo 950-1.050 °C por lo que en este caso no se sigue la tendencia anteriormente descrita. Esto puede deberse a que en estas condiciones de tan baja concentración de oxígeno la reacción R.A.10 no está favorecida. Por lo tanto estamos en unas nuevas condiciones en las que el NO podría seguir una ruta distinta, pudiendo reaccionar con radicales provenientes de la descomposición del NH_3 debida a la falta de O_2 .

4.2.2 Influencia de la presencia de NO

En combustión con aire es conocida la interacción $\text{NH}_3\text{-NO-O}_2$ debido a los procesos de reducción de NO_x , SCR y SNCR. En el proceso no catalítico, la SNCR, la presencia de oxígeno es necesaria para que se produzca la interacción $\text{NH}_3\text{-NO}$; de tal manera que a la reacción de oxidación (R.4.9) de NH_3 hay que añadir ahora la reacción de reducción de NO (R.4.10).



Las figuras 4.8 y 4.9 muestran la influencia de la presencia de NO en la oxidación de NH₃ para todas las λ estudiadas.

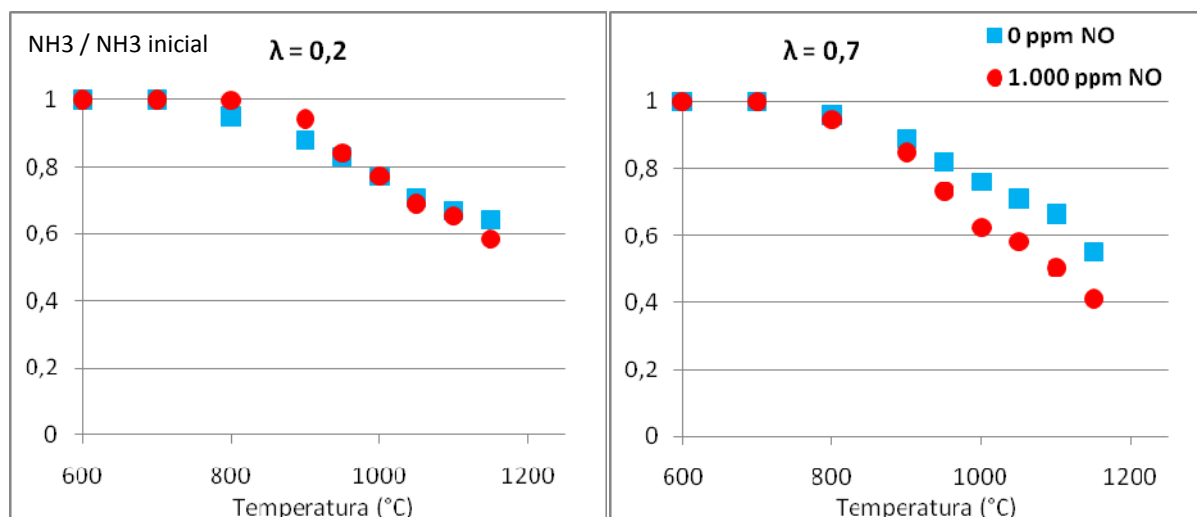


Figura 4.8 Influencia de la presencia de NO en la oxidación de NH₃ en los experimentos 1A-5A (izquierda) y 2A-6A (derecha).

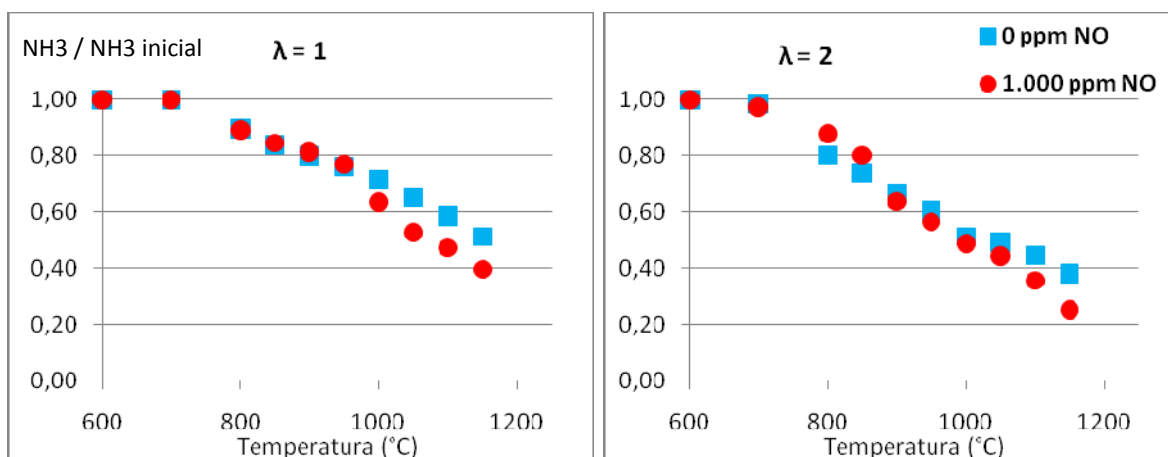


Figura 4.9 Influencia de la presencia de NO en la oxidación de NH₃ en los experimentos 3A-7A (izquierda) y 4A-8A (derecha).

Para todos los casos estudiados excepto para $\lambda=0,2$; se comprueba que la oxidación de NH_3 se ve acelerada por la presencia de NO. Esto se debe a que la concentración de oxígeno es tan baja en el caso de $\lambda=0,2$ que el efecto de adición de NO apenas tiene repercusión. El efecto de la concentración de NO es menor en $\lambda=2$ que en $\lambda=0,7$ y $\lambda=1$ debido a la elevada concentración de oxígeno que favorece la oxidación de NH_3 respecto a la interacción $\text{NH}_3\text{-O}_2\text{-NO}$; reacción R.4.10.

4.2.3 Influencia de la concentración de NO

Dado que el efecto de la concentración de NO es similar en todas las concentraciones de oxígeno excepto en condiciones muy reductoras, se ha escogido el caso de condiciones estequiométricas para ampliar el estudio de la influencia de la concentración de NO.

La figura 4.10 muestra los resultados de oxidación de NH_3 en condiciones estequiométricas para concentraciones de 0, 500, 1.000 y 2.000 ppm de NO.

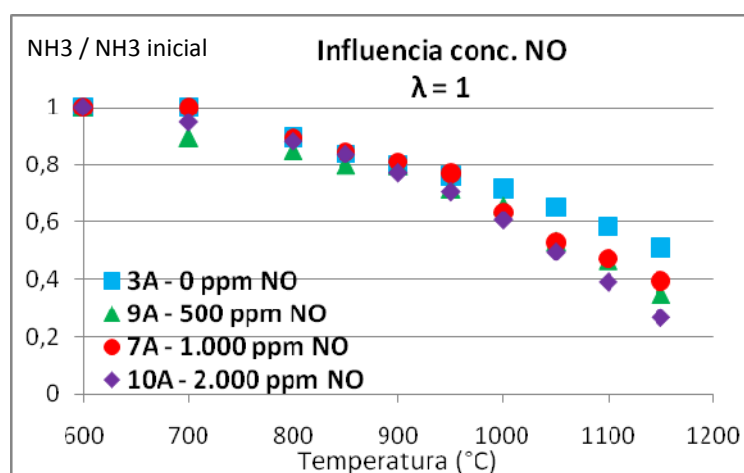


Figura 4.10 Influencia de la concentración de NO en la oxidación de NH_3 en condiciones estequiométricas.

Observando los resultados experimentales se comprueba cómo la aceleración de la oxidación de NH_3 por la presencia de NO no sigue una tendencia lineal. Por ejemplo, los resultados para una concentración de NO de 500 y 1.000 ppm son muy similares. Únicamente se consigue una mayor oxidación a altas temperaturas y una concentración de NO de 2.000 ppm. Debido a este último resultado y aunque la tendencia no esté completamente clara, podría decirse que la presencia de NO acelera la reacción y que cuanto mayor es la concentración de NO mayor es dicha aceleración, aunque las diferencias no sean excesivamente altas.

En cuanto a la conversión de NO, la figura 4.11 muestra la influencia de la relación $\text{NH}_3\text{:NO}$ en la reducción de NO en condiciones estequiométricas.

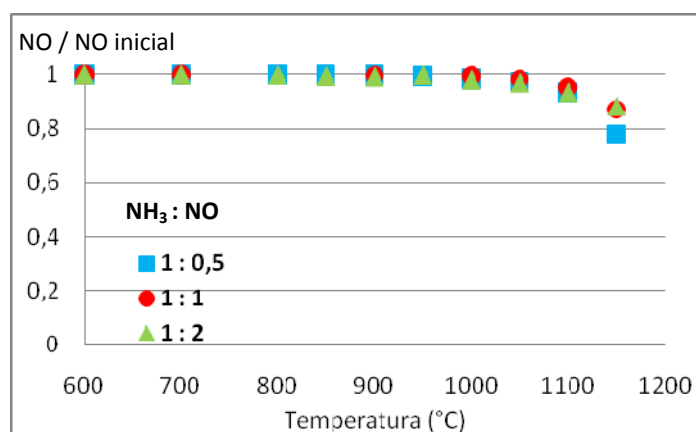


Figura 4.11 Influencia de la relación NH₃-NO en la reducción de NO en condiciones estequiométricas.

Observando los resultados de reducción de NO para distintas relaciones NH₃:NO, no se aprecian diferencias significativas en el porcentaje de reducción de NO.

En el proceso SNCR existe una temperatura óptima en la cual se alcanza el máximo de reducción de NO por interacción con NH₃ y O₂. Dicha temperatura varía según las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso pero se sitúa alrededor de 950-1.000 °C. Comparando este dato con los experimentales se puede concluir que el cambio de atmósfera de N₂ a CO₂ desplaza este punto óptimo a temperaturas mayores debido a la menor reactividad del NH₃ en atmósfera de CO₂.

Al igual que en el caso de NH₃, es necesario comprender la interacción entre HCN y NO debido a que en el proceso de reburning la oxidación de HCN tiene lugar en presencia de NO.

4.3 Interacción HCN-NO

4.3.1 Influencia de la concentración de oxígeno

Con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de HCN en presencia de NO se han comparado los experimentos 5C a 8C. La figura 4.12 muestra los resultados de dichos experimentos.

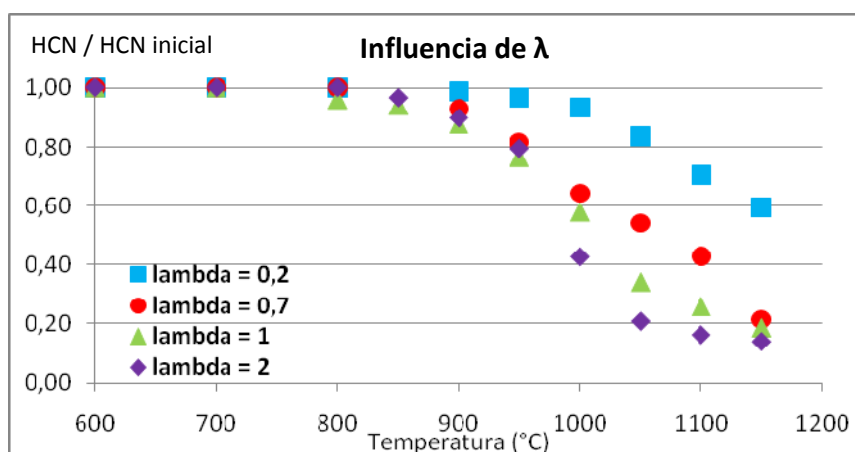


Figura 4.12 Influencia de la concentración de oxígeno en la oxidación de HCN en los experimentos 5C a 8C. [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [Ar]=25%; [CO₂]=75%; λ=0,2; 0,7; 1; 2.

Se observa una clara diferenciación entre las distintas λ estudiadas a partir de 900-950 °C, que es cuando se inicia la reacción, obteniendo mayor conversión de HCN a medida que aumenta la concentración de O₂. A las temperaturas más altas estudiadas se obtiene prácticamente la misma conversión en condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y muy oxidantes ($\lambda=2$) aunque se sigue manteniendo el orden de conversión según la λ utilizada.

En cuanto a la conversión de NO, la figura 4.13 muestra la influencia de la concentración de oxígeno en la reducción de NO en los experimentos 5C a 8C. Se observa de nuevo que la reacción comienza a 950 °C, temperatura a la cual se inicia la diferenciación entre las distintas λ manteniendo siempre el orden de mayor reducción de NO cuanto más oxidantes son las condiciones. Al igual que con la conversión de HCN, a las temperaturas más elevadas estudiadas (1.150 °C) la influencia de la concentración de oxígeno es muy baja, excepto para el caso de $\lambda=0,2$.

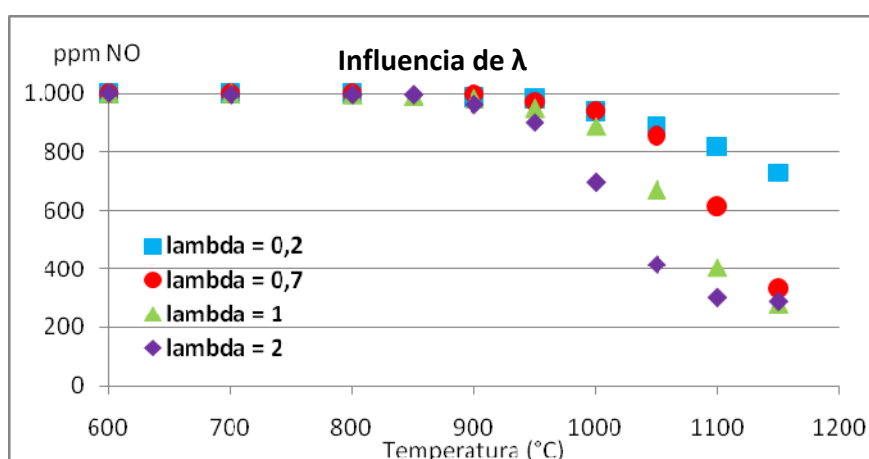


Figura 4.13 Influencia de la concentración de oxígeno en la reducción de NO en los experimentos 5C a 8C. [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [Ar]=25%; [CO₂]=75%; λ=0,2; 0,7; 1; 2.

Observando ambas figuras se concluye que la concentración de oxígeno no cambia la temperatura de inicio de la reacción aunque si cambia el perfil de concentración. Para condiciones reductoras ($\lambda < 1$) se comprueba una forma convexa mientras que en condiciones estequiométricas y oxidantes la reacción ocurre muchos más deprisa y el perfil de concentración adquiere una forma cóncava.

4.3.2 Influencia de la presencia de NO

Con el objetivo de determinar la influencia de la presencia de NO en la oxidación de HCN, se han comparado los experimentos 1C a 4C realizados por Giménez-López y cols. [2009] con los experimentos 5C a 8C realizados en el presente trabajo. Por lo tanto se obtiene un estudio de la oxidación de HCN en ausencia y presencia de NO en una relación HCN:NO de 1:1 para cuatro λ distintas. Las figuras 4.14 y 4.15 muestran la influencia de la concentración de NO en la oxidación de HCN para todas las λ estudiadas.

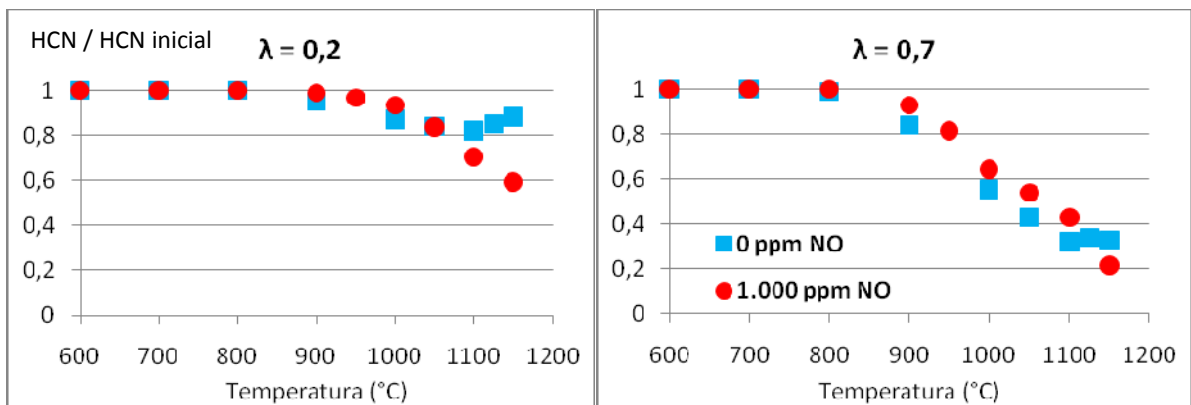


Figura 4.14 Influencia de la presencia de NO en la oxidación de HCN en los experimentos 1C-5C (izquierda) y 2C-6C (derecha).

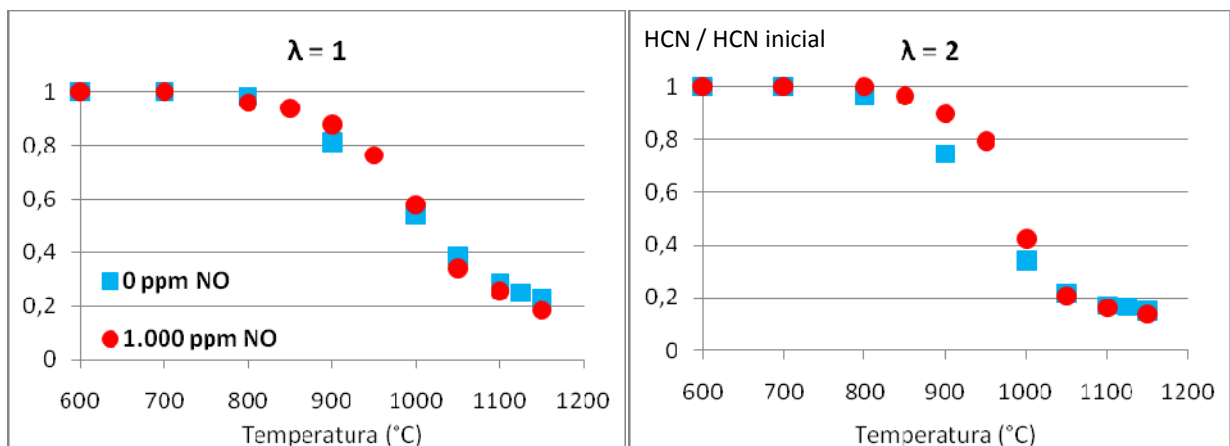


Figura 4.15 Influencia de la presencia de NO en la oxidación de HCN en los experimentos 3C-7C (izquierda) y 4C-8C (derecha).

Al contrario que en el caso de oxidación de NH_3 en donde la presencia de NO acelera la reacción, en la oxidación de HCN se observa para todas las λ que el NO inhibe la oxidación de HCN en el tramo de temperaturas comprendido entre el inicio de la reacción y 1.050-1.100 °C. Cuando se alcanzan las temperaturas más elevadas, la influencia del NO desaparece y las conversiones de HCN tienden a igualarse e incluso a ser superiores en presencia de NO.

Para el caso de condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) la presencia de NO rompe la tendencia del HCN a estabilizarse e incluso de aumentar su concentración a altas temperaturas, ya que la conversión de HCN va aumentando con la temperatura para todo el intervalo de temperaturas estudiado.

4.3.3 Influencia de la concentración de NO

Al igual que en la oxidación de NH_3 , se ha escogido el caso de condiciones estequiométricas para ampliar el estudio de la influencia de la concentración de NO. La figura 4.16 muestra los resultados de oxidación de HCN en condiciones estequiométricas para concentraciones de 0, 500, 1.000 y 2.000 ppm de NO.

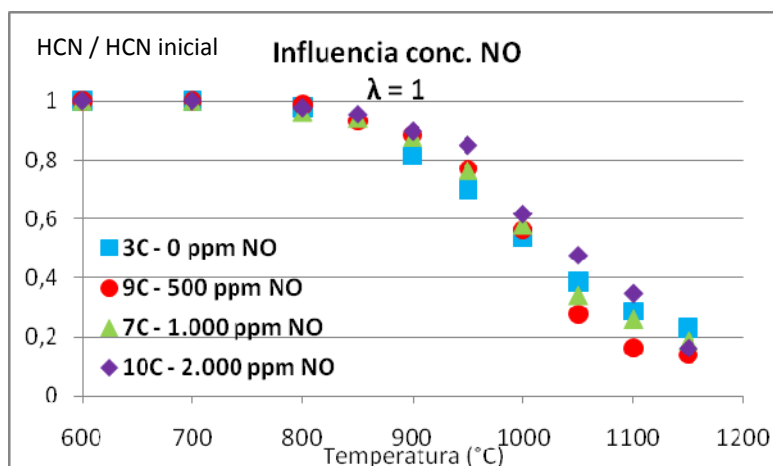


Figura 4.16 Influencia de la concentración de NO en la oxidación de HCN en condiciones estequiométricas.

Una vez más se comprueba como existen dos tramos diferenciados en la oxidación de HCN en presencia de NO. El primero en el cual la oxidación se ve inhibida por la presencia de NO se sitúa entre las temperaturas 900 y 1.000 °C. En 1.000 °C tiende a igualarse la conversión de HCN y a partir de esta temperatura la presencia de NO acelera la oxidación de HCN. Sin embargo, se obtiene una mayor conversión con 500 ppm de NO en comparación con 2.000 ppm con lo que se puede concluir que un exceso de NO no acelera el proceso de oxidación de HCN a altas temperaturas, sino que parece que incluso tiende a retardarlo.

La figura 4.17 muestra como la reactividad del NO es mayor en pequeñas concentraciones que en concentraciones elevadas. Esta tendencia es similar a la observada para el NH₃ en el apartado 4.2.3 pero en este caso no hay un valor límite de la relación HCN/NO en el que la reducción de NO ya no varíe, sino que para todos los valores estudiados, la reducción de NO aumenta con el aumento de la relación HCN/NO.

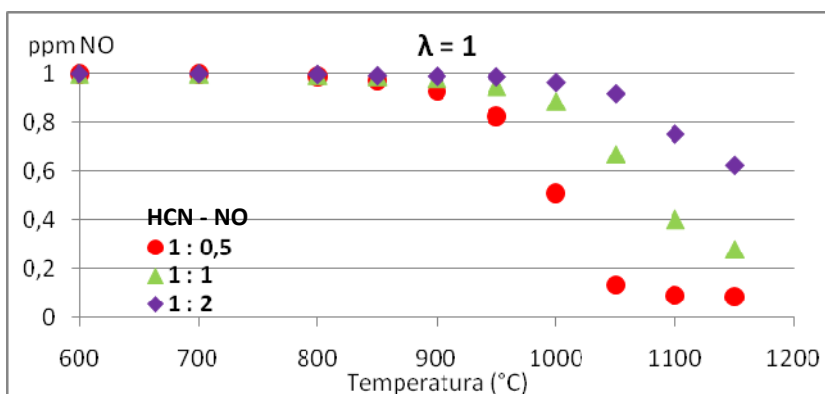


Figura 4.17 Influencia de la relación HCN-NO en la reducción de NO en condiciones estequiométricas.

Capítulo 5.

Modelado cinético

Capítulo 5. Modelado cinético

Esta sección muestra los resultados de simulación del mecanismo cinético-químico utilizado para modelar la oxidación de amoníaco y cianuro de hidrógeno en condiciones de oxi-combustión así como sus respectivas interacciones con NO. Los datos obtenidos en la simulación se comparan con los resultados experimentales y se muestran los principales caminos de reacción para la oxidación de amoníaco y cianuro de hidrógeno en ausencia y presencia de NO.

5.1 Software y modelo utilizados

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

El modelo cinético utilizado en este trabajo fue propuesto por Glarborg y cols. 1998 en su estudio sobre la interacción entre hidrocarburos y NO en un reactor de flujo pistón. El mecanismo sirve como modelo para la oxidación de hidrocarburos C_1 y C_2 , HCN y NH_3 y su interacción entre estos y NO. Este modelo se actualizó con las reacciones correspondientes a la interacción entre formaldehído y NO [Glarborg y cols 2003]. Más recientemente, en 2008, Dagaut y cols. revisaron y actualizaron la oxidación y formación de HCN. Por último, Giménez-López y cols. 2009 realizaron un estudio tanto experimental como de modelado cinético de la oxidación de HCN en condiciones de oxi-combustión en el que añadieron varias reacciones en las que interviene el CO_2 para adaptar el modelo a dichas condiciones.

El mecanismo completo se muestra en el Anexo G, incluyendo las 117 especies y 553 reacciones que lo forman.

5.2 Comparación entre datos experimentales y teóricos

La comparación entre los datos predichos con el modelo cinético utilizado y los obtenidos experimentalmente, para todos los experimentos realizados, se muestra en el anexo H. La simulación se realiza en las condiciones teóricas a las que tienen lugar los experimentos (temperatura, presión, flujo total, concentración de reactantes y tiempo de residencia). A continuación, se muestra brevemente un ejemplo de la comparación de los resultados.

5.2.1 Oxidación de NH₃

Como se muestra en la Figura 5.1, para el experimento en condiciones estequiométricas y atmósfera de CO₂, se observa que el modelo sobrestima los resultados experimentales en el intervalo de temperaturas estudiado. Las velocidades de las reacciones de iniciación de la secuencia de reacciones para la oxidación de NH₃ predichas por el modelo son suficientemente lentas, bajo las condiciones del experimento 3A, para que se produzca la conversión de NH₃ a mayor temperatura que la observada experimentalmente. Este hecho se produce en todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. Una vez que tiene comienzo la reacción, esta se da en un intervalo de temperaturas mucho más corto en el modelo que el obtenido experimentalmente.

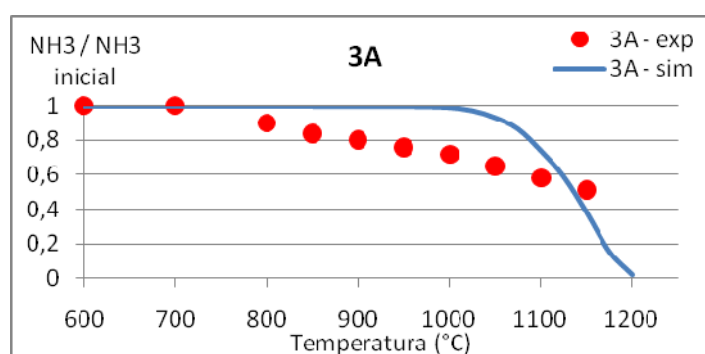


Figura 5.1 Comparación en la oxidación de NH₃ entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 3A.

En cuanto a la formación de NO, los datos experimentales se ajustan mucho mejor que los datos de oxidación de NH₃ puesto que el perfil de concentración de NO es similar, aunque está desplazado hacia mayores temperaturas en el modelo, ya que la formación de NO según los datos experimentales comienza a 850 °C y según los datos teóricos a 1.000 °C. Este desajuste en los datos experimentales y simulados de formación de NO se ha observado para todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. La figura 5.2 muestra la comparación entre los resultados experimentales y teóricos en la formación de NO para el experimento 3A.

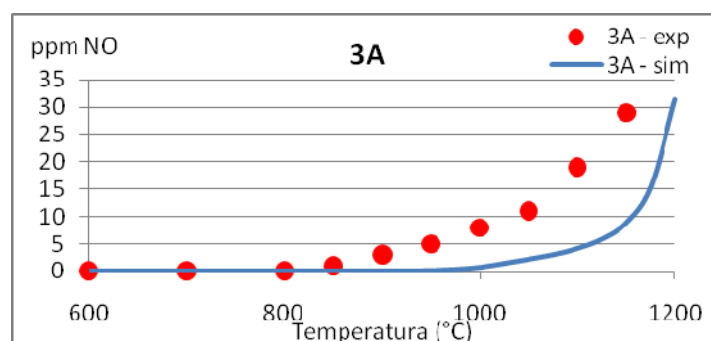


Figura 5.2 Comparación en la formación de NO entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 3A.

La discrepancia entre datos experimentales y teóricos se mantiene para la oxidación de NH_3 en atmósfera de N_2 como puede verse en el Anexo H.

5.2.2 Interacción NH_3 -NO

Al añadir NO en la oxidación de NH_3 se observa la misma tendencia que anteriormente sin NO, es decir, el modelo sobrestima los resultados experimentales (figura 5.3). También se ha comprobado el mismo resultado para todas las λ estudiadas.

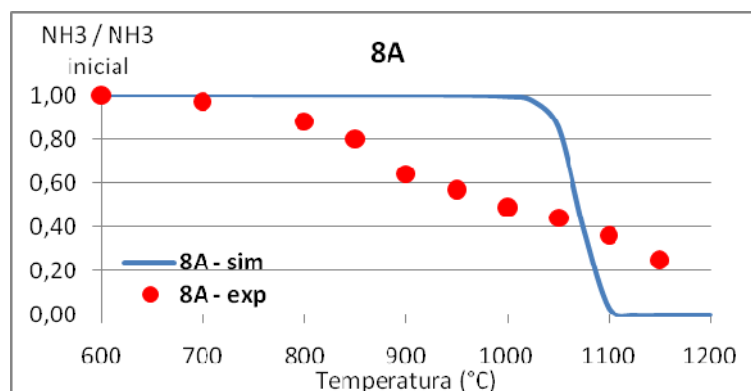


Figura 5.3 Comparación en la oxidación de NH_3 entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 8A.

La reducción de NO, está favorecida en el modelo dado que comienza a 1.000 $^{\circ}\text{C}$ según los datos teóricos y a 1.100 $^{\circ}\text{C}$ experimentalmente. El intervalo de temperaturas experimental es demasiado bajo como para ver el mínimo de NO en todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. La figura 5.4 muestra los resultados experimentales y teóricos de reducción de NO en el experimento 8A.

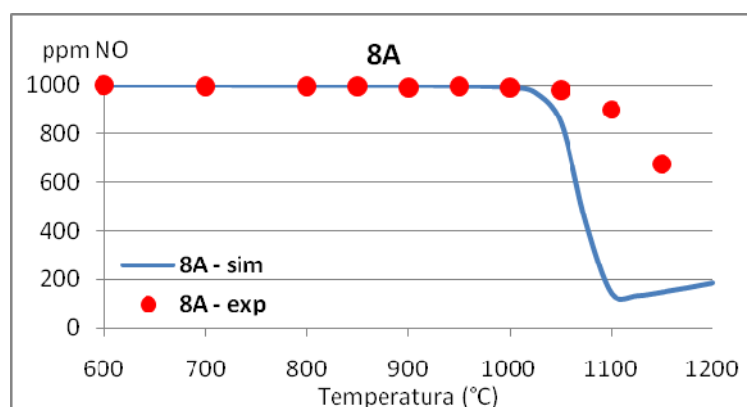


Figura 5.4 Comparación en la reducción de NO entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 8A.

Los experimentos 9A y 10A con 500 y 1.000 ppm de NO respectivamente y $\lambda=1$ siguen la misma tendencia.

5.2.3 Interacción HCN-NO

Como se puede observar en la figura 5.7 el modelo ajusta muy bien los datos de oxidación de HCN en presencia de NO. Este ajuste preciso se repite en todas las λ estudiadas y también para los compuestos analizados: NO (figura 5.8) y N_2O (figura 5.9).

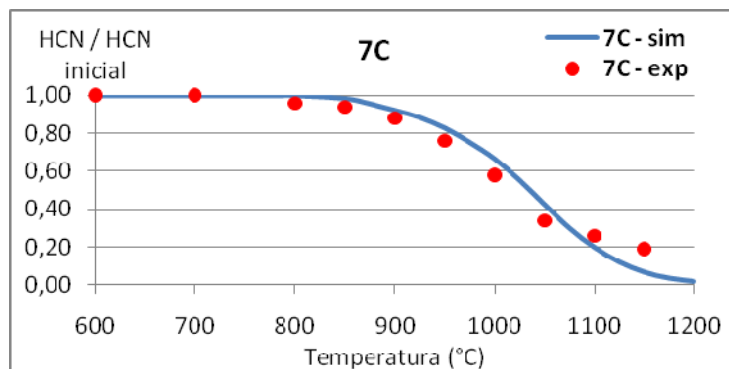


Figura 5.5 Comparación en la oxidación de HCN entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 7C.

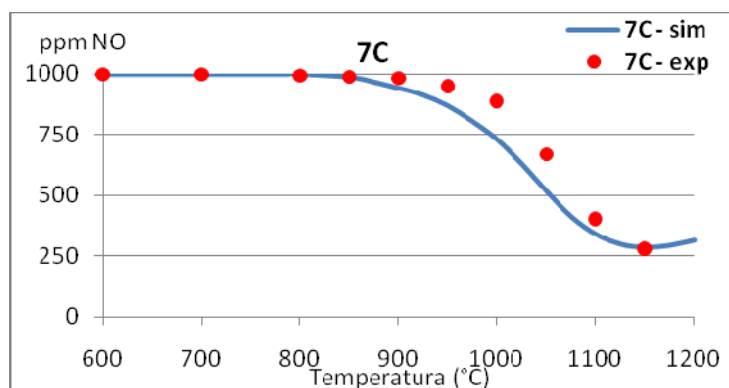


Figura 5.6 Comparación en la reducción de NO entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 7C.

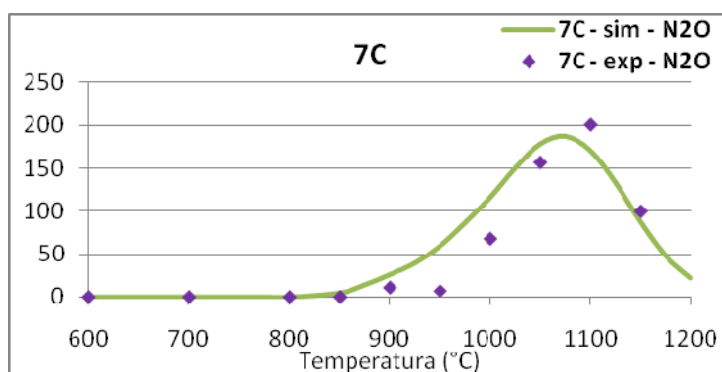


Figura 5.7 Comparación en la formación de N₂O entre resultados experimentales (puntos) y simulados (línea) para el experimento 7C.

5.3 Principales caminos de reacción

Se ha realizado un análisis de velocidad de reacción para obtener información sobre los caminos de reacción más importantes en la oxidación de NH₃ y HCN. Este análisis se ha realizado para todas los experimentos realizados con el objetivo de conocer las distintas rutas de oxidación en función de variables como λ, atmósfera CO₂/N₂ y concentración de NO.

En todas las figuras se muestra la ruta predominante despreciando aquellas reacciones con una velocidad demasiado baja con respecto a las principales como para tenerlas en cuenta. Sin embargo, dentro de un mismo esquema de reacción se destacan las reacciones más rápidas frente a las más lentas con una línea más gruesa.

5.4.1 Oxidación de NH₃

La figura 5.8 muestra el camino de reacción predominante en la oxidación de NH₃ en atmósfera de CO₂ para todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. El mecanismo es idéntico para todas las λ y únicamente aparecen dos reacciones más en el caso de condiciones estequiométricas y oxidantes. Esto se debe a que la mayor concentración de oxígeno produce más radicales OH por medio de las reacciones R.5.1 y R.5.2.



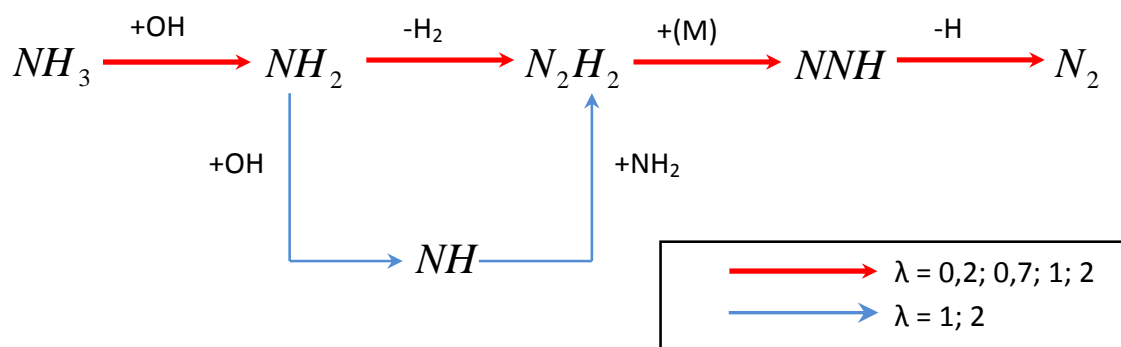


Figura 5.8 Rutas de reacción predominantes en la oxidación de NH_3 en atmósfera de CO_2 para todas las λ estudiadas. Experimentos 1A a 4A.

El mismo estudio se ha realizado para la oxidación de NH_3 en atmósfera de N_2 ; los resultados se muestran en la figura 5.9.

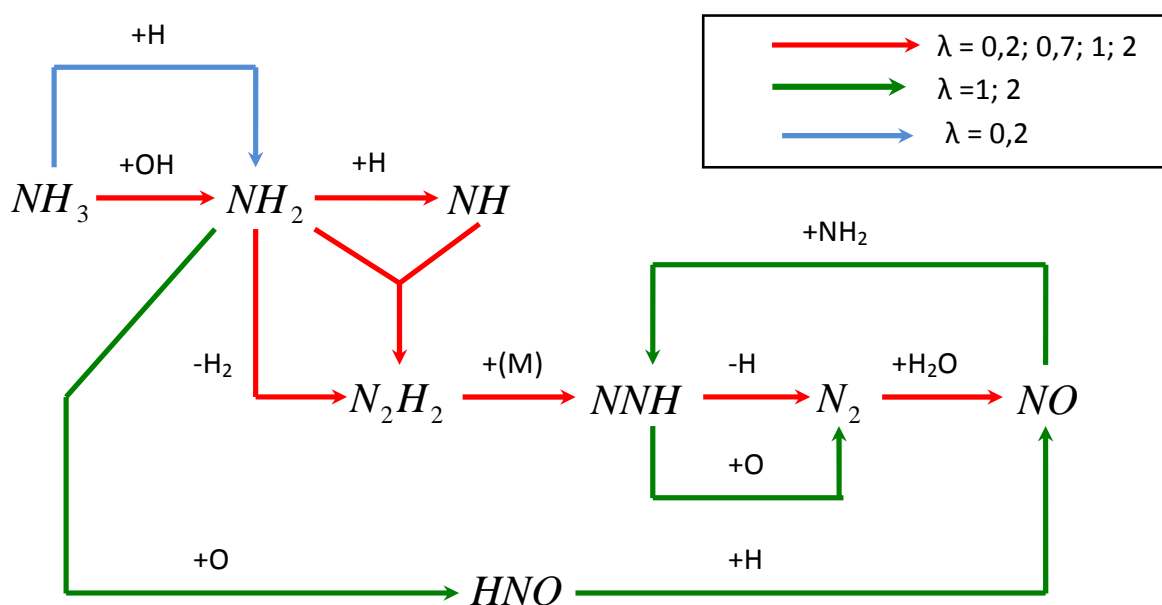


Figura 5.9 Rutas de reacción predominantes en la oxidación de NH_3 en atmósfera de N_2 para todas las λ estudiadas. Experimentos 1B a 4B.

Como ya se comentaba en el apartado 4.1.1, en atmósfera de CO_2 se produce una competencia por el radical H entre las reacciones R.5.3 y R.5.4. Al tener lugar dicha competencia en atmósfera de N_2 , existe una mayor cantidad de radicales H lo que provoca que el mecanismo varíe con respecto a atmósfera de CO_2 .



Además, como se advertía en los datos experimentales, se produce más cantidad de NO en atmósfera de N₂ que en CO₂. Esto se debe a que las reacciones de formación de NO que se producen en atmósfera de N₂ son más rápidas que en CO₂ a tenor de lo visto en el mecanismo de reacción.

5.4.2 Interacción NH₃-NO

Se han estudiado las rutas de reacción para los experimentos 7A, 9A y 10A en comparación con el experimento 3A con el objetivo de conocer el mecanismo por el cual la presencia de NO acelera la oxidación de NH₃.

La figura 5.10 muestra el camino de reacción predominante en la oxidación de NH₃ para todas las λ y concentraciones de NO estudiadas: 500, 1.000 y 2.000 ppm.

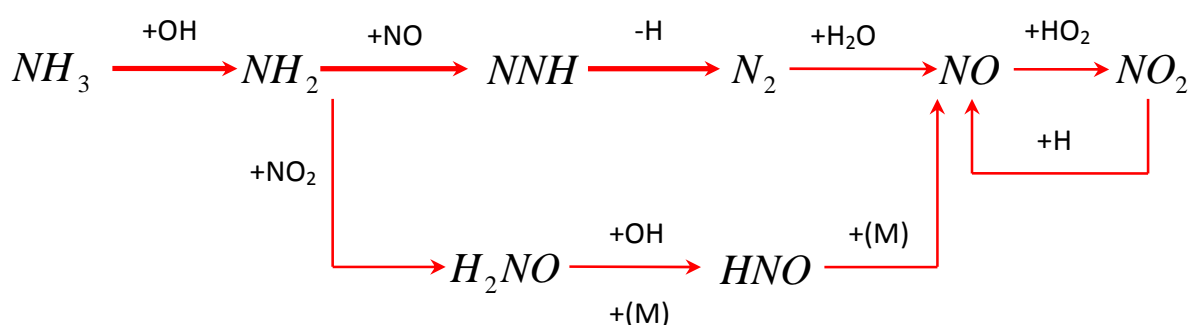


Figura 5.10 Rutas de reacción predominantes en la oxidación de NH₃ en atmósfera de CO₂ para todas las λ estudiadas. Experimentos 1A a 4A.

La presencia de NO acelera la oxidación de NH₃ debido a la reacción entre éste y NH₂ para dar NNH. Este camino requiere de un paso intermedio, N₂H₂, en el caso de no haber NO.

5.4.3 Interacción HCN-NO

Dado que el mecanismo de oxidación de HCN en ausencia de NO y atmósfera de CO₂ ya ha sido estudiado en Giménez-López y cols. 2009; en el presente trabajo únicamente se muestra el camino de reacción en la oxidación de HCN en presencia de NO.

La figura 5.11 muestra el camino de reacción predominante en la oxidación de HCN en atmósfera de CO₂ y para todas las λ y concentraciones de NO estudiadas: 500, 1.000 y 2.000 ppm.

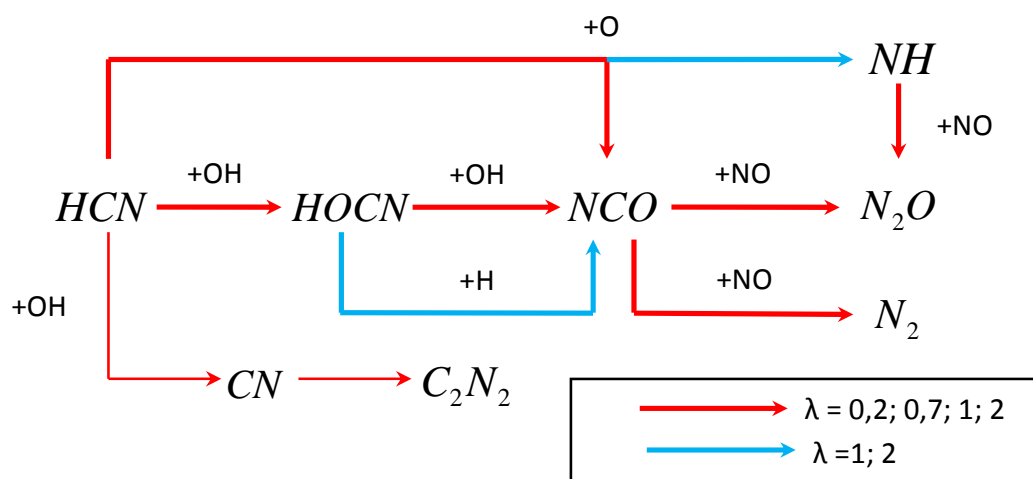


Figura 5.11 Rutas de reacción predominantes en la oxidación de HCN en atmósfera de CO₂ para todas las λ y concentraciones de NO estudiadas. Experimentos 5C a 10C.

Capítulo 6.

Conclusiones y trabajo futuro

Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro

Teniendo en cuenta que una de las claves del proceso de reburning es la oxidación de HCN y NH₃ y el auge que tendrá la oxi-combustión en los próximos años, se ha estudiado la oxidación de ambos compuestos en atmósfera de CO₂; característica de la oxi-combustión.

El estudio experimental se ha llevado a cabo en un reactor de flujo pistón isoterma a presión atmosférica, estudiándose variables clave como temperatura (600-1.150 °C), concentración de oxígeno ($\lambda=0,2$; 0,7; 1 y 2), presencia y concentración de NO. Además, en el caso del NH₃ se ha estudiado la influencia de la atmósfera (CO₂-N₂) debido a la ausencia de un estudio similar.

Los resultados experimentales se han simulado mediante un *software* de cinética química, Chemkin-Pro, que permite calcular concentraciones de salida así como determinar caminos preferenciales de reacción.

Las principales conclusiones derivadas de este trabajo son las siguientes:

1. La oxidación de NH₃ sin NO se ve desfavorecida en atmósfera de CO₂ con respecto a atmósfera de N₂ en todas las estequiometrías estudiadas. La diferencia es menor en condiciones muy reductoras. Esto se debe a la menor existencia de radicales en atmósfera de CO₂. La influencia de la concentración de oxígeno es mayor en atmósfera de N₂ que en CO₂. En atmósfera de CO₂ se obtiene una oxidación similar en $\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$. La formación de NO está favorecida en atmósfera de N₂, en parte debido a la reacción $N_2 + H_2O \leftrightarrow NO + NH_2$. Únicamente en condiciones oxidantes la tendencia a la formación de NO se iguala en ambas atmósferas.
2. Respecto a la interacción NH₃-NO, la presencia de NO acelera la oxidación de NH₃ en todas las concentraciones de oxígeno estudiadas. Únicamente a las temperaturas más elevadas estudiadas (1.150 °C) se observa que cuanto mayor es la concentración de NO mayor es la aceleración de la oxidación de NH₃.
3. En la interacción HCN-NO, la influencia de la concentración de oxígeno tiende a ser menor a las temperaturas más elevadas (1.100-1.150 °C); excepto para el caso de condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) donde se observa una gran diferencia.
4. La presencia de NO inhibe la oxidación de HCN hasta las temperaturas 1.050-1.150 °C donde la oxidación de HCN es prácticamente independiente de la presencia de NO y se obtienen valores similares. Esto se ha observado en condiciones estequiométricas y oxidantes mientras que para $\lambda=0,2$ y $\lambda=0,7$ la falta de oxígeno hace que el NO incluso acelere la conversión de HCN.

5. En cuanto a la simulación de los experimentos, el modelo desarrollado para el estudio de la oxidación de HCN, que predice con exactitud los datos experimentales de conversión de HCN, reducción de NO y formación de N₂O, no es capaz de predecir correctamente la oxidación de NH₃ en atmósfera de CO₂ y/o N₂ ni tampoco en ausencia y/o presencia de NO.

Trabajo futuro

1. En el proceso de reburning tiene lugar la oxidación conjunta de HCN y NH₃ en presencia de NO por lo que en un futuro trabajo se debería estudiar la oxidación de distintas mezclas HCN-NO-NH₃ en atmósfera de CO₂.
2. Se considera interesante el estudio de la influencia de otros gases de combustión como el CO en la interacción HCN-NO-NH₃ debido a la importancia que tiene este gas en la reserva de radicales y por lo tanto en todo el proceso.
3. El mecanismo de reacción utilizado en el presente trabajo debe ser mejorado con respecto a la oxidación de NH₃ en ambas atmósferas, CO₂ y N₂.

Capítulo 7.

Bibliografía

Capítulo 7. Bibliografía

7.1 Artículos y libros

Alzueta M. U., Glarborg P. and Dam-Johansen K.

Low temperature interactions between hydrocarbons and nitric oxide: An experimental study.

Combustion and Flame: 109, 1-2, 25-36, **1997**.

Bilbao R., Millera A. and Alzueta M. U.

Influence of the temperature and oxygen concentration on NO_x reduction in the natural-gas reburning process.

Industrial & Engineering Chemistry Research: 33, 11, 2846-2852, **1994**.

Bilbao R., Millera A. and Alzueta M. U.

Experimental study of the influence of the operating variables on natural gas reburning efficiency.

Industrial Engineering Chemistry Research: 34, 4531-4539, **1995**.

Bilbao R., Alzueta M. U., Millera A. and Cantín V.

Experimental study and modelling of the burnout zone in the natural gas reburning process.

Chemical Engineering Science: 50, 16, 2579-2587, **1995**.

Buhre B. J. P., Elliott L. K., Sheng C. D., Gupta R. P. and Wall T. F.

Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation.

Progress in Energy and Combustion Science: 31, 4, 283-307, **2005**.

Caldararu F., Patrascu S., Caldararu M., Paraschiv A. and Nicolaescu D.

The far to equilibrium time evolution of the ozone layer: steady-state and critical behaviour.

Atmospheric Environment: 33, 26, 4243-4254, **1999**.

Chui E. H., Majeski A. J., Douglas M. A., Tan Y. and Thambimuthu K. V.

Numerical investigation of oxy-coal combustion to evaluate burner and combustor design concepts.

Energy: 29, 9-10, 1285-1296, **2004**.

Dagaut P., Glarborg P. and Alzueta M. U.

The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry.

Progress in Energy and Combustion Science: 34, 1, 1-46, **2008**.

Fenimore C. P.

Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames.

Proceedings of the Combustion Institute: 13, 1, 373-380, **1971**.

- Giménez-López J., Millera A., Bilbao R. and Alzueta M. U.
HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study.
Combustion and Flame: 157, 2, 267-276, **2010**.
- Glarborg P., Alzueta M. U., Kjærsgaard K. and Dam-Johansen K.
Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor.
Combustion and Flame: 132, 4, 629-638, **2003**.
- Glarborg P., Jensen A. D. and Johnsson J. E.
Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems.
Progress in Energy and Combustion Science: 29, 2, 89-113, **2003**.
- Hu Y. Q., Kobayashi N. and Hasatani M.
The reduction of recycled-NO_x in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio.
Fuel: 80, 13, 1851-1855, **2001**.
- Kim H. K., Kim Y., Lee S. M. and Ahn K. Y.
NO reduction in 0.03-0.2 MW oxy-fuel combustor using flue gas recirculation technology.
Proceedings of the Combustion Institute: 31, 2, 3377-3384, **2007**.
- Kristensen P. G., Glarborg P. and Dam-Johansen K.
Nitrogen chemistry during burnout in fuel-staged combustion.
Combustion and Flame: 107, 3, 211-222, **1996**.
- Likens G.E., Bormann F.H. and Johnson N.M.
Acid Rain
Environment: 14, 2, 33-40. **1972**.
- McEwan M.J. and Phillips L.F.
Chemistry of the atmosphere
Editorial Arnold, London, **1975**.
- Mendiara T. and Glarborg P.
Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane.
Combustion and Flame: 156, 10, 1937-1949, **2009**.
- Normann F., Andersson K., Leckner B. and Johnsson F.
Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process.
Progress in Energy and Combustion Science: 35, 5, 385-397, **2009**.
- Olivier J. G. J., Bouwman A. F., Van der Hoek K. W. and Berdowski J. J. M.
Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990.
Environmental Pollution: 102, 1, Supplement 1, 135-148, **1998**.

Seepana S. and Jayanti S.

Flame structure and NO generation in oxy-fuel combustion at high pressures.

Energy Conversion and Management: 50, 4, 1116-1123, **2009**.

Skreiberg Ø., Kilpinen P. and Glarborg P.

Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor.

Combustion and Flame: 136, 4, 501-518, **2004**.

Smoot L. D., Hill S. C. and Xu H.

NO_x control through reburning.

Progress in Energy and Combustion Science: 24, 5, 385-408, **1998**.

Wall T., Liu Y., Spero C., Elliott L., Khare S., Rathnam R., Zeenathal F., Moghtaderi B., Buhre B., Sheng C., Gupta R., Yamada T., Makino K. and Yu J.

An overview on oxyfuel coal combustion--State of the art research and technology development.

Chemical Engineering Research and Design: 87, 8, 1003-1016, **2009**.

Wendt J. O. L., Sternling C. V. and Matovich M. A.

Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection.

Proceedings Comb. Inst.: 14, 1, 897-904, **1973**.

Zeldovich Y.B.

The oxidation of nitrogen in combustion and explosions.

Acta Physicochimica: 21, 577-628, **1946**.

7.2 Internet

ALSTOM POWER: Empresa multinacional de generación eléctrica.

<http://www.power.alstom.com>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Carbon dioxide capture and storage. IPCC. 2005.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): órgano principal para la evaluación del cambio climático; establecido por el programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP) y la Organización Meteorológica Mundial (WMO) para proveer al mundo con una visión científica clara sobre el estado actual del clima cambio y su potencial ambiental y consecuencias socio-económicas. Fundado en 1.988.

Texto completo (inglés): http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf

Resumen (español): http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option. International Energy Agency. 2008.

Agencia Internacional de la Energía (IEA): organización intergubernamental que actúa como asesor de política energética a 28 países miembros en sus esfuerzos para asegurar energía sostenible, asequible y limpia para sus ciudadanos. Fundada durante la crisis petrolera de 1.973-74.

<http://www.iea.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Carbon dioxide capture and geological storage: A core element of a global energy technology strategy to address climate change. Global Energy Technology Strategy Program. Abril 2006.

Global Energy Technology Strategy Program (GTSP): programa de investigación a largo plazo destinado a abordar las cuestiones del cambio climático en el contexto de una organización internacional, carácter público y privado.

Fundado con el nombre de GTSP en 1997.

<http://www.globalchange.umd.edu/gtsp>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Documento de visión. Plataforma Tecnológica del CO₂. Mayo de 2008.

Plataforma Tecnológica Española del CO₂: creada en el año 2006 por el Ministerio de Educación y ciencia con el objetivo de contribuir a la mejora de la eficiencia energética y al desarrollo de tecnologías de captura, transporte, almacenamiento y uso del CO₂, y a su implantación en la industria, para que España cumpla sus compromisos de reducción de emisiones.

<http://www.pteco2.es>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

International Performance Assessment Centre for the geologic storage of Carbon Dioxide.

IPAC-CO₂: Organización fundada en 2008 con el objetivo de proporcionar información objetiva, las mejores prácticas, asesoramiento y evaluaciones a los gobiernos y la industria en materia de captura y almacenamiento de CO₂.

<http://www.ipac-co2.com>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4).

<http://www.ipcc.ch>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Monthly Electricity Statistics, December 09. International Energy Agency (IEA). Diciembre de 2009.

<http://www.iea.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

National Energy Technology Laboratory.

NETL: El Laboratorio Nacional de Tecnología Energética es uno de los diecisiete laboratorios nacionales del Departamento de Energía de E.E.U.U. El NETL implementa un amplio espectro de programas de investigación y desarrollo en materia de energía y medio ambiente.

Fundado con el nombre de NETL en 1999.

<http://www.netl.doe.gov/>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Nitrogen Oxides – NO_x Emissions. Department of Chemical Engineering. **Queen's University.** Kingston, Ontario. Canadá. <http://www.chemeng.queensu.ca/>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Oxy-fuel combustion application for coal fired power plant. Stanley Santos and Mike Haines. Noviembre de 2005.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG): programa de investigación establecido en 1.991 como un acuerdo de ejecución de la Agencia Internacional de Energía.

<http://www.ieaghg.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Propulsion & Combustion Lab, Dept. of Aerospace Eng, School of Mechanical, Aerospace & Systems Eng, KAIST. Yuseong-Gu, Daejeon, Korea. <http://procom.kaist.ac.kr/>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Rock formations suitable for CCS. CO₂ capture project. 2008.

CO₂ Capture Project: Asociación de las compañías de energía líderes mundiales, en colaboración con instituciones académicas y gubernamentales para investigar y desarrollar tecnologías para ayudar a la captura y almacenamiento de CO₂.

Fundado en 1999.

<http://www.co2captureproject.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Storing CO₂ underground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG).

<http://www.ieaghg.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

The Challenge of Carbon Capture. EPRI Jorunal, Spring 2007.

The Electric Power Research Institute (EPRI): organización fundada en 1.973 dedicada a la investigación y desarrollo de generación, distribución y utilización de la electricidad en beneficio público. www.epri.com

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

World Energy Outlook 2007. International Energy Agency (IEA).

<http://www.iea.org>

Fecha de la última entrada: Julio de 2010.

Interacción de NH₃ y HCN con NO en condiciones de oxi-combustión

ANEXOS

INDICE

ANEXO A. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	- 5 -
A.1 Cambio climático y captura de CO ₂	- 55 -
A.1.1 Captación	- 63 -
A.1.2 Transporte y almacenamiento.....	- 66 -
A.1.3 Costes de la CAC.....	- 76 -
A.1.4 Investigación	- 78 -
A.2 Los óxidos de nitrógeno	- 80 -
A.2.1 Formación	- 82 -
A.2.2 Impacto ambiental	- 83 -
A.2.3 Métodos de eliminación	- 85 -
A.2.4 Química del reburning	- 90 -
A.3 Oxi-combustión	- 97 -
A.3.1 Investigación en oxi-combustión	- 101 -
ANEXO B. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	107
B.1 Instalación experimental.....	- 108 -
B.2 Sistema de alimentación	- 109 -
B.2.1 Gases	- 109 -
B.2.2 Medidores de flujo.....	- 112 -
B.2.3 Flujómetro digital.....	- 113 -
B.2.4 Sistema de inyección de agua	- 114 -
B.2.5 Conducciones	- 116 -
B.3 Sistema de reacción	- 117 -
B.3.1. Reactor flujo pistón.....	- 117 -

B.3.2.	Horno eléctrico	- 120 -
B.4	Sistema de detección y análisis de gases.....	- 122 -
B.4.1.	Espectrofotómetro FTIR.....	- 122 -
B.4.2.	Medidor UV.....	- 125 -
B.4.3.	Analizador de NO	- 127 -
B.5	Obtención de valores experimentales en el FTIR	- 128 -
ANEXO C. PERFIL DE TEMPERATURAS		130
C.1	Perfil de temperaturas	- 131 -
ANEXO D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		134
D.1	Introducción.....	- 135 -
D.2	Procedimiento experimental	- 135 -
D.2.1.	Preparación de los equipos.....	- 135 -
D.2.2.	Realización del experimento.....	- 136 -
ANEXO E. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....		- 137 -
E.1	Introducción.....	- 138 -
E.2	Resultados de los experimentos de oxidación de NH ₃ sin NO.....	- 138 -
E.3	Resultados de los experimentos de oxidación de NH ₃ con NO	- 142 -
E.4	Resultados de los experimentos de oxidación de HCN con NO	- 145 -
ANEXO F. SOFTWARE CHEMKIN-PRO		- 149 -
F.1	Introducción.....	- 150 -
F.2	Estructura del programa	- 150 -
ANEXO G. MECANISMO DE REACCIÓN		- 153 -
G.1	Mecanismo de reacción.....	- 154 -
G.1.1.	Especies.....	- 155 -
G.1.2.	Reacciones	- 158 -

ANEXO H. COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS . - 175 -

H.1.	Oxidación de NH_3	- 176 -
H.2.	Interacción NH_3 -NO.....	- 184 -
H.3.	Interacción HCN-NO	- 190 -

ANEXO A. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

A.1 Cambio climático y captura de CO₂

El Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) de la ONU asegura que el calentamiento global es inequívoco y se debe a la acción humana con una probabilidad superior al 90%. En 2007 el IPCC junto con el ex-vicepresidente de EEUU Al Gore recibieron el premio Nobel de la Paz por “construir y divulgar un mayor conocimiento sobre el cambio climático causado por el hombre y por fijar la base de las medidas que son necesarias para contrarrestar ese cambio”.

Las consecuencias del cambio climático que ya son visibles en todo el planeta son [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007]:

- Aumento de la temperatura terrestre (+0,74 °C en el período 1906-2005) y de los océanos. Entre los años 1995-2006 once figuran entre los doce más cálidos en los registros existentes desde 1850.
- Aumento del nivel del mar (1,8 mm/año) como consecuencia del aumento de la temperatura de los océanos y el deshielo de los polos.
- Aumento de la actividad ciclónica desde 1970 debido a la mayor temperatura de los océanos.
- Mayor desequilibrio de las precipitaciones entre las zonas húmedas y secas del planeta.

Los gases de efecto invernadero (CO₂, N₂O, CH₄, hidrofluorocarbonos y perfluorocarbonos) absorben la radiación infrarroja que la superficie terrestre refleja cuando incide sobre ella la radiación solar de onda corta. Sin la presencia de estos gases la temperatura media de la Tierra sería de unos -15 °C. El CO₂ es el gas con menor potencial de calentamiento pero la gran cantidad de emisiones anuales frente a los otros hace que sea el más influyente; esto se puede comprobar en la tabla A.1. De todos los gases de efecto invernadero (GEI), el CO₂ es el responsable del 64% del calentamiento global antropogénico [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 y Documento de Visión 2008, PTECO₂].

Tabla A.1 Emisiones totales antropogénicas de GEI en 2004 en unidades de CO₂ equivalente [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007].

Gas	Porcentaje
CO ₂ (combustibles fósiles)	56,6%
CO ₂ (deforestación)	17,3%
CO ₂ (otros)	2,8%
CH ₄	14,3%
N ₂ O	7,9%
Hidrofluorocarbonos y Perfluorocarbonos	1,1%

El CO₂ procede en su mayor parte de las emisiones producidas por las centrales térmicas, del transporte por carretera y diversas actividades industriales como se puede ver en tabla A.2 [World Energy Outlook 2007, IEA].

Tabla A.2 Emisión mundial de CO₂ antropogénico en 2005 [World Energy Outlook 2007, IEA].

Sector	Emisiones (Gt) 1 Gt = 10 ⁹ t	Porcentaje
Producción eléctrica	9,6	36,5%
Industria (acero, cemento...)	6,8	25,8%
Transporte	5,2	19,7%
Residencial	2,2	8,3%
Reformado de petróleo	0,9	3,4%
Comercial	0,9	3,4%
Agricultura	0,7	2,6%
TOTAL	26,3	

La mayoría de las emisiones debido a estas actividades se han mantenido constantes o han aumentado ligeramente en los últimos años. Sin embargo, las emisiones debido a la generación eléctrica y al transporte por carretera han aumentado sensiblemente con respecto a los valores de 1970. Como se muestra en la figura A.1, la producción eléctrica se ha triplicado y el transporte por carretera se ha duplicado [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007].

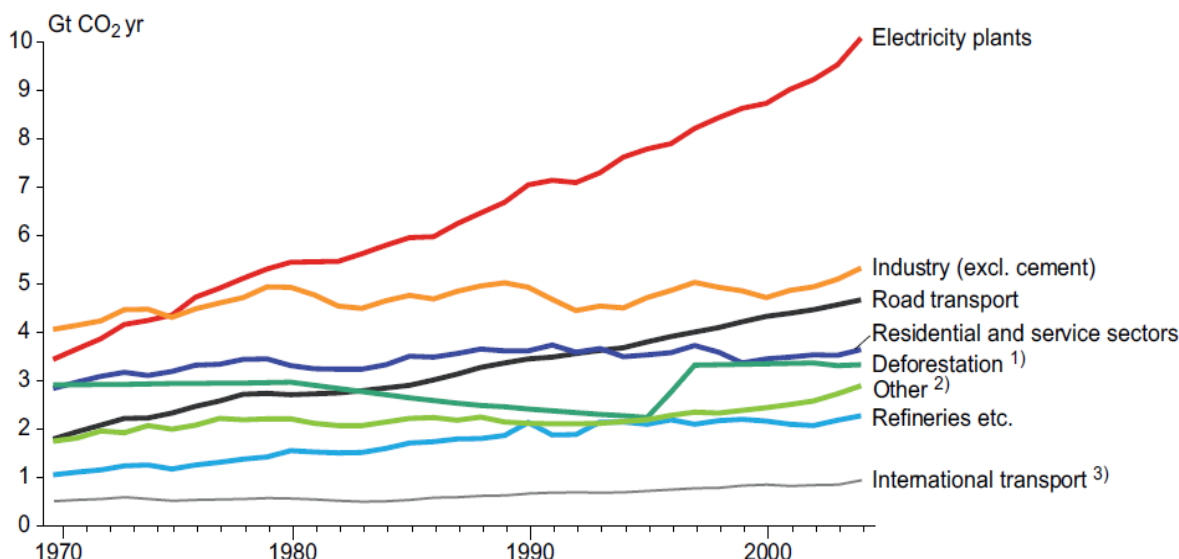


Figura A.1 Evolución de las emisiones globales de CO₂ según sectores [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007].

El aumento de las emisiones de CO₂ como consecuencia del incremento del consumo de energía eléctrica se entiende cuando se comprueba que el 61% de la energía eléctrica que se produjo en 2009 en los países de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) provenía de la quema de combustibles fósiles. La figura A.2 muestra el origen de la energía eléctrica producida en la OCDE en el año anterior [Monthly Electricity Statistics: December 2009, IEA].

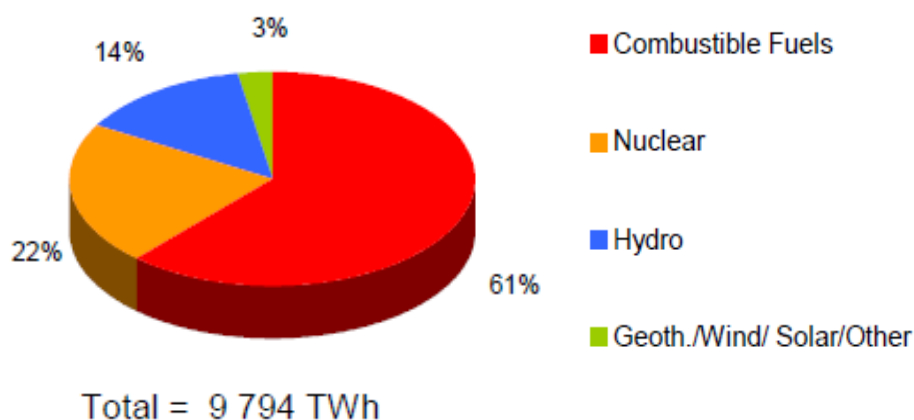


Figura A.2 Evolución de las emisiones globales de CO₂ según sectores [Monthly Electricity Statistics: December 2009, IEA].

El aumento de emisiones observado en los últimos años ha hecho que la concentración atmosférica de CO₂ haya alcanzado niveles nunca conocidos (ver figura A.3) y es que desde la época pre-industrial se ha incrementado un 35,4% [Documento de Visión 2008, PTECO₂].

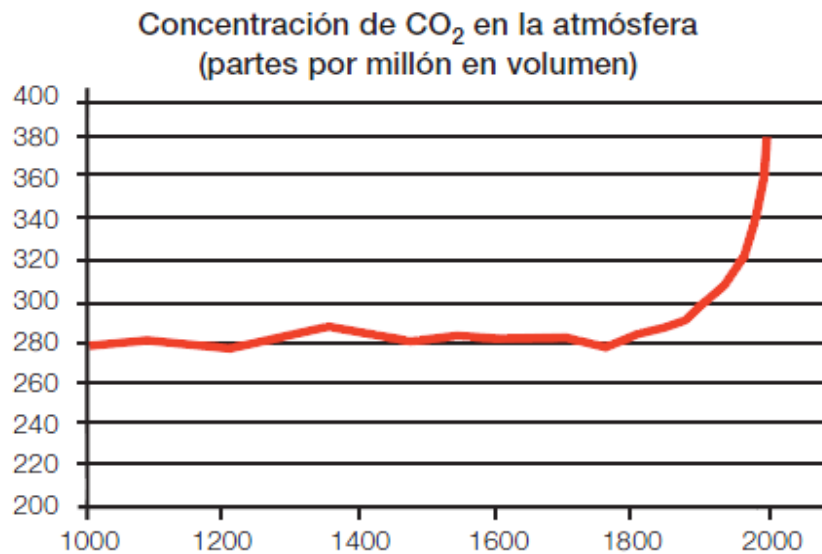


Figura A.3 Concentración atmosférica de CO₂ en el último milenio [Documento de Visión 2008, PTECO₂].

El primer intento por parte de la comunidad internacional de controlar las emisiones de CO₂ fue la firma del protocolo de Kioto el 11 de Diciembre de 1997. En dicho acuerdo los países firmantes se comprometieron a reducir las emisiones en un 5,2% con respecto a sus emisiones de 1990 para el período 2008-2012. En la práctica el acuerdo apenas ha sido cumplido y se antoja insuficiente para evitar que la temperatura de la superficie terrestre se incremente por encima de 2 °C. Este es límite que fijó la Unión Europea en su comunicación *COM 2008 (30) final: Dos veces 20 para el 2020. El cambio climático, una oportunidad para Europa*, en la que Europa debe comprometerse a reducir las emisiones de CO₂ en un 20% para el 2020 y un 50% para el 2050 con el objetivo último de mantener la concentración de GEI por debajo de 450 ppm equivalente de CO₂ [Documento de Visión 2008, PTECO₂].

Este objetivo coincide por el marcado por el IPCC en el que un aumento considerado admisible de 2,4 °C se corresponde con una concentración de GEI de 450 ppm equivalentes de CO₂; esto implica reducir las emisiones de CO₂ a la mitad en 2050 [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007]. La relación entre el aumento de la temperatura terrestre, la concentración de CO₂ y en consecuencia con las emisiones antropogénicas de dicho gas queda clara en la tabla A.3.

Tabla A.3 Relaciones entre emisiones, concentración de CO₂ y cambio climático [CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option, IEA].

Aumento de temperatura (°C)	Concentración atmosférica de GEI (ppm equivalente CO ₂)	Concentración atmosférica CO ₂ (ppm)	Emisiones de CO ₂ en 2050 (% sobre emisiones del año 2000)
2,0 – 2,4	445 – 490	350 – 400	Entre -85 y -50
2,4 – 2,8	490 – 535	400 – 440	Entre -60 y 30
2,8 – 3,2	535 - 590	440 – 485	Entre -30 y +5
3,2 – 4,0	590 - 710	485 - 570	Entre +10 y +60

Por lo tanto queda clara la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ y esto hay que hacerlo cuando se espera que la demanda de energía se duplique en 2030 con respecto a los valores actuales. Además, se prevé que el modelo energético actual dominado por los combustibles fósiles (gas, petróleo y carbón) y responsable del cambio climático continúe en los próximos años [World Energy Outlook 2007].

El aumento de la demanda de energía se debe al desarrollo de China e India que fueron responsables de la mitad del incremento en el período 2000-2006. Por su parte la continuidad de los combustibles fósiles está justificada por el aumento de la demanda energética y por factores económicos y de seguridad de suministro [Documento de Visión PTECO₂, World Energy Outlook 2007]. Tanto el incremento de la demanda energética como la continuidad de los combustibles fósiles se pueden observar en la figura A.4. La cuota de los combustibles fósiles se sitúa en torno al 85%.

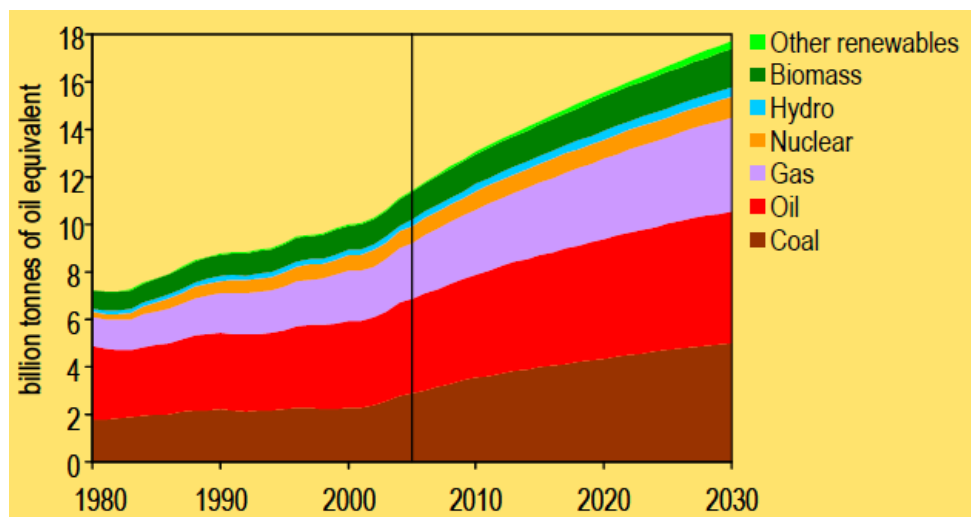


Figura A.4 Aumento de la demanda de energía primaria previsto hasta 2030 [World Energy Outlook 2007].

El mayor consumo de energía elevaría las emisiones anuales de CO₂ a 47 Gt en 2030, lo que supone un aumento del 57% con respecto a las 27 Gt emitidas en 2005. Para evitar este incremento de emisiones de CO₂ y con el objetivo último de estabilizar la concentración de GEI en 450 ppm (equivalente 23 Gt de CO₂ en 2030), el IPCC aporta las soluciones necesarias para mitigar las consecuencias del efecto invernadero. Estas son:

- **Uso eficiente de la energía**: el objetivo es utilizar la energía estrictamente necesaria puesto que no existe energía más limpia que aquella que no se utiliza.
- **Mayor participación de la energía renovable y nuclear** puesto que no emiten CO₂.
- **Mejora de la eficiencia energética**: es decir utilizar menos combustibles para producir la misma cantidad de energía y por lo tanto emitir menos CO₂. Por ejemplo, en 1890 hacían falta 3.700g de carbón para producir 1 kWh mientras que en 1950 únicamente 680g [Minimización de emisiones de CO₂, Instituto de Carboquímica].
- **Cambiar a combustibles con un menor contenido en carbono**: por ejemplo cambiando el combustible a gas natural y el tipo de caldera a ciclo combinado con turbina de gas (NGCC) se puede reducir la cantidad de CO₂ emitido en un 40%. [Minimización de emisiones de CO₂, Instituto de Carboquímica].
- **Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC o CCS)**: se trata de cerrar el “ciclo del carbono” y devolver el CO₂ a su fuente de origen en lugar de emitirlo a la atmósfera. En procesos en los que se produce una corriente lo suficientemente concentrada de CO₂ este puede ser separado, comprimido y enfriado al estado supercrítico (T_c=31 °C, P_c=72,8 atm) para ser transportado a su lugar de destino (almacenamiento geológico o marino, uso industrial o carbonatación de mineral).

La importancia de la CAC reside en que es aplicable a procesos que en total suman el 60% de las emisiones mundiales de CO₂; estos son la generación eléctrica y un conjunto de procesos industriales tales como el refinado de petróleo, la producción de acero y cemento y la síntesis de amoníaco [World Energy Outlook 2007, Documento de Visión 2008: PTECO₂]. Además, la CAC puede reducir el coste de estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en un 30%; siendo compatible con las infraestructuras energéticas existentes [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 y Documento de Visión 2008, PTECO₂].

El IPCC destaca que todas las opciones anteriormente descritas serán insuficientes por sí mismas y que los objetivos sólo se alcanzarán con el desarrollo en paralelo de todas ellas. En lo referente a captura de CO₂ el *World Energy Outlook 2007* afirma que esta tecnología será capaz de asumir el 12% de la reducción total de emisiones de CO₂ en 2030 y del 19% en 2050. La figura A.5 muestra la contribución de todas las medidas de mitigación propuestas por el IPCC.

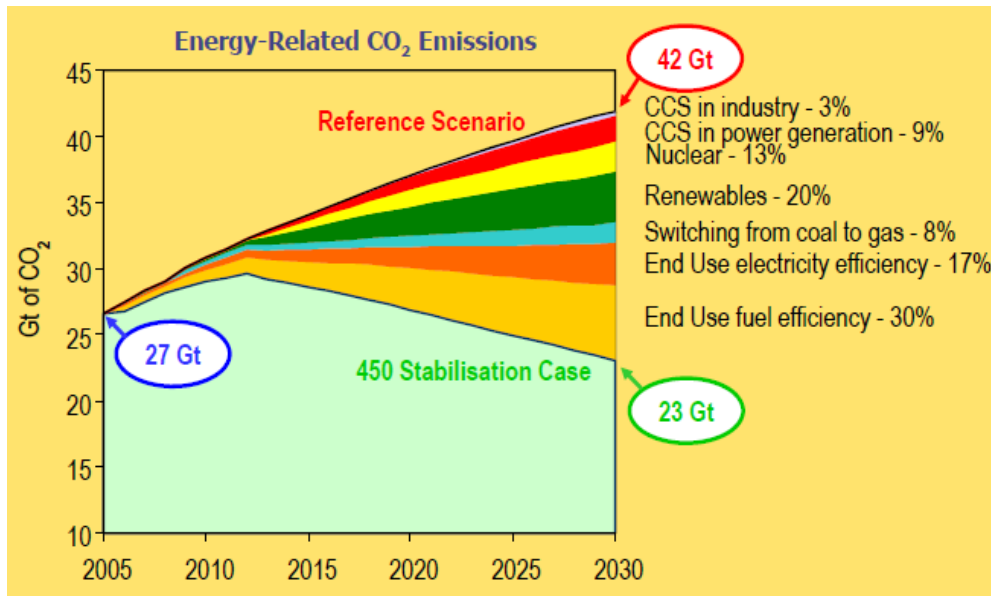


Figura A.5 Contribución de cada una de las medidas de reducción de emisiones de CO₂ [World Energy Outlook 2007].

A más largo plazo, el IPCC maneja 40 escenarios de emisiones y ha realizado más de 180 proyecciones según diferentes modelos de crecimiento y desarrollo energético en los cuales la captura y almacenamiento de CO₂ juega un papel muy importante. Esto se debe entre otras causas a que puede reducir el coste de estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en un 30% siendo además compatible con las infraestructuras ya existentes [Documento de Visión 2008, PTECO₂]. Dos de los escenarios de emisiones propuestos por el IPCC se muestran en la figura A.6.

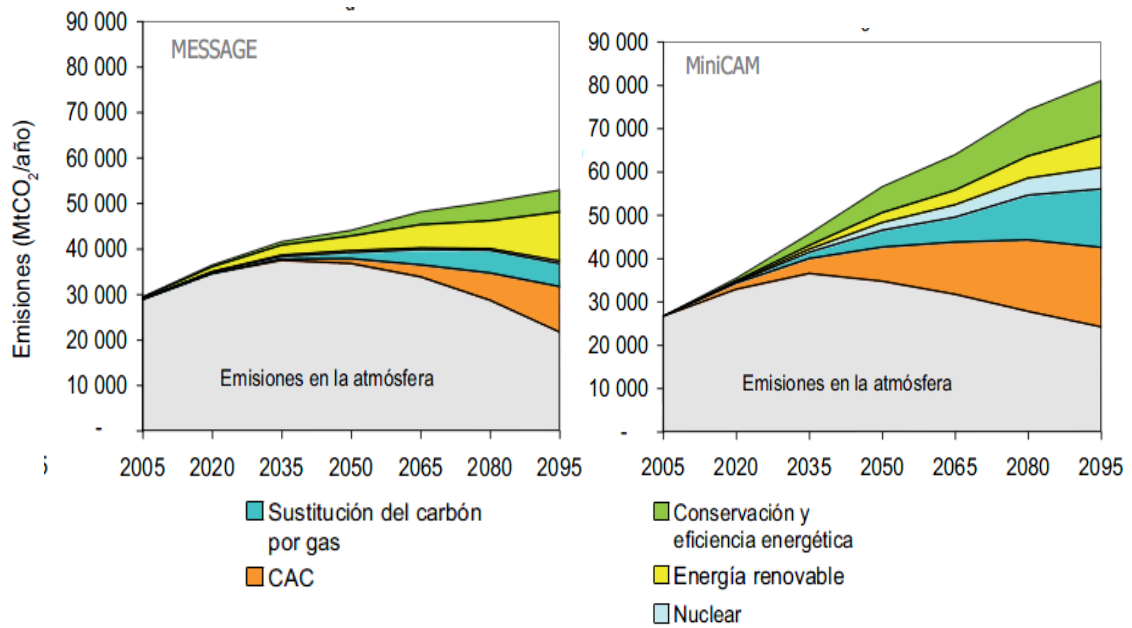


Figura A.6 Contribución de las medidas propuestas por el IPCC en este milenio [IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007].

A.1.1 Captación

La figura A.7 muestra los procesos en los que se puede aplicar la captación de CO₂; todos ellos requieren una fase de separación del CO₂, O₂ o H₂ de un flujo de gas principal (gas de combustión, gas de síntesis, aire o gas natural sin refinar). Estas fases de separación pueden realizarse por medio de absorbentes físicos o químicos, membranas, adsorbentes sólidos o mediante separación criogénica. La elección de una tecnología de captación está determinada en gran parte, por las condiciones del proceso en que deba aplicarse, es decir, concentración de CO₂ en la corriente gaseosa, temperatura y presión de la misma [CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option, IEA].

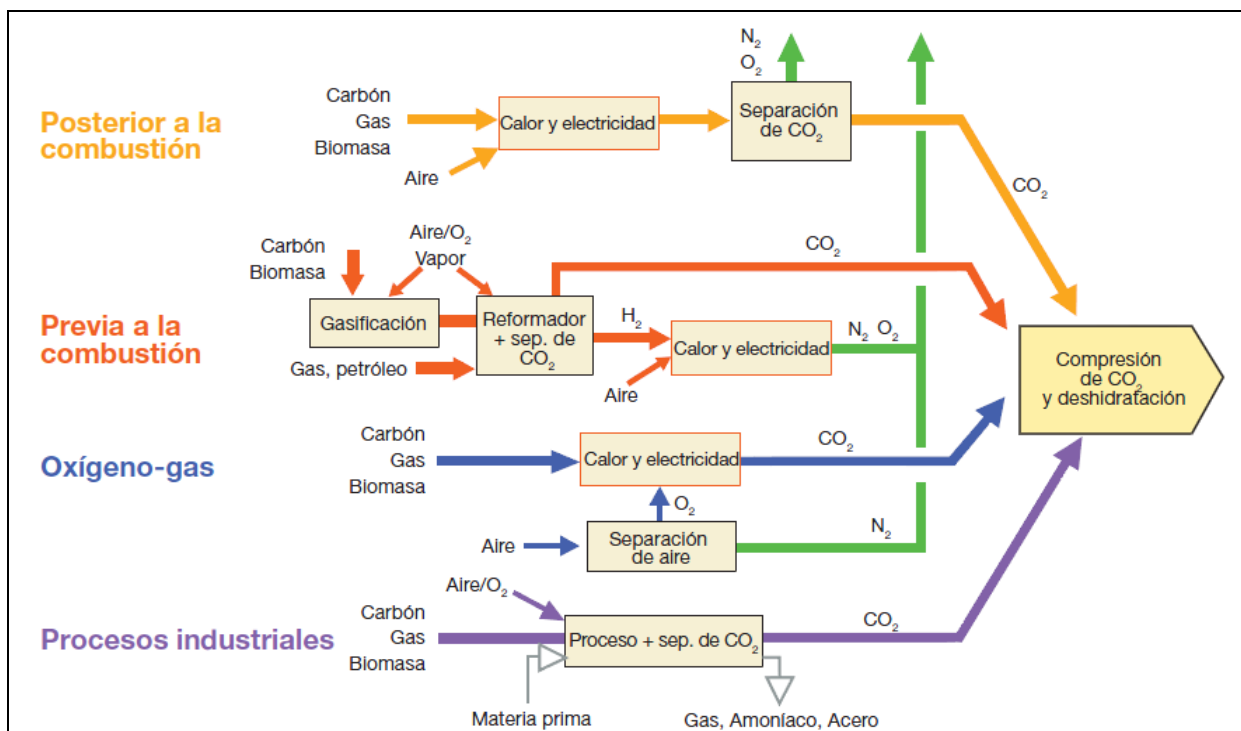


Figura A.7 Esquema de los procesos de captura de CO₂ [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

En cuanto a la generación eléctrica, la CAC se puede aplicar a procesos de post-combustión y pre-combustión en aire y procesos de combustión con oxígeno (oxi-combustión).

- **Post-combustión:** la generación eléctrica por combustión en aire genera una corriente de CO₂ en nitrógeno con una concentración que varía entre 3 y 15%. La tecnología que se puede aplicar en un menor plazo de tiempo para separar el CO₂ en estos procesos es la absorción-desorción química con monoetanolamina (MEA). En la etapa de absorción, la MEA reacciona con el CO₂ contenido en la corriente gaseosa produciendo una fase líquida rica en CO₂. Esta fase líquida se hace pasar por un desorbedor o *stripper* en donde esta se calienta para desorber el CO₂ y regenerar el absorbente el cual es devuelto al absorbedor.

Actualmente se está trabajando en la mejora de dicho proceso de captura de CO₂ mediante el uso de otros absorbentes que tengan mayor capacidad de absorción y requieran menor energía para desorber el CO₂ que la MEA. Esto se debe a que el uso de la absorción con MEA en una planta de carbón pulverizado produciría un descenso de la energía neta producida de 29% y aumentaría el coste de la energía eléctrica un 65%.

Una posible alternativa a la MEA es la absorción con carbonato de amonio el cual tiene el doble de capacidad de absorción que la MEA y la mitad de penalización energética en su regeneración. Además, el proceso de regeneración se realiza a presión por lo que la siguiente etapa de compresión del CO₂ necesita menos energía puesto que el CO₂ se encuentra parcialmente presurizado. Todo esto hace que en el mismo caso que antes, el descenso de energía neta producida pasaría a ser de 10% con un aumento del coste de la energía eléctrica de 25%. [The Challenge of Carbon Capture, EPRI y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Pre-combustión:** el combustible se procesa en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en H₂ y CO (gas de síntesis). Mediante la reacción del CO con el vapor en un segundo reactor se produce hidrógeno adicional y CO₂. El CO₂ es separado y se obtiene hidrógeno libre de carbono listo para su combustión en centrales eléctricas de ciclo combinado de gasificación integrada (CCGI). Aunque las fases iniciales de conversión del combustible son más complejas y costosas que en los sistemas de pre-combustión, las altas concentraciones de CO₂ producidas (entre 15 y 60% en volumen seco) y las altas presiones de trabajo hacen más favorable la separación de CO₂.

Hoy en día, tanto CO₂ como H₂S son separados del gas de síntesis mediante procesos de absorción física (Selexol, Rectisol). Sin embargo, se está estudiando el uso de membranas porque puede mejorar la eficiencia y el coste de la captura de CO₂ dado que el CO₂ abandonaría las membranas a una presión mucho mayor que la actual en procesos de absorción física; necesitando por lo tanto menor energía para su posterior compresión. Se estima que el uso de membranas reduciría el coste y la energía auxiliar requerida a la mitad [The Challenge of Carbon Capture, EPRI y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Oxi-combustión:** consiste en la quema del combustible en presencia de O₂ puro en lugar de aire lo que incrementa la concentración de CO₂ en el gas de combustión hasta un 95% en base seca. La oxi-combustión requiere separar inicialmente el oxígeno del aire, adquiriendo, así, el oxígeno un grado de pureza del 95 al 99%. Como método de captación de CO₂ en centrales térmicas, los sistemas de oxi-combustión están en la fase de demostración. Los sistemas de oxi-combustión pueden, en principio, captar casi todo el CO₂ producido. No obstante, la necesidad de sistemas adicionales de tratamiento de gas para eliminar contaminantes, como los óxidos de azufre y de nitrógeno reduce el nivel de CO₂ captado a algo más del 90% [The Challenge of Carbon Capture, EPRI y Carbon dioxide capture and storage, IPCC]. El Anexo A.3 se dedica exclusivamente a la oxi-combustión.

De todas las tecnologías descritas anteriormente para la captura de CO₂, la oxi-combustión es la más cercana a su aplicación comercial debido a la alta concentración de CO₂ en el gas a tratar (hasta un 98%) lo que hace más fácil y económica su separación y compresión [Mendiara y Glarborg 2009].

A.1.2 Transporte y almacenamiento

Una vez que el CO₂ ha sido separado éste debe ser transportado a su lugar de destino mediante tuberías o buques. El transporte de CO₂ en estado supercrítico es la opción más viable debido a la experiencia adquirida con la tecnología *enhanced oil recovery*, EOR. Para el transporte en vehículos marítimos y terrestres la opción más adecuada es la licuefacción, como demuestra la experiencia del gas licuado de petróleo, GLP y el transporte a pequeña escala de CO₂ con fines industriales. Los costos dependen en gran medida de la distancia y de la cantidad transportada. La figura A.8 muestra la diferencia en los costes del transporte de CO₂ en función de la distancia para gasoductos (marítimos o terrestres) y buques para un flujo másico de 6 MtCO₂/año [Documento de Visión 2008, PTECO₂ y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

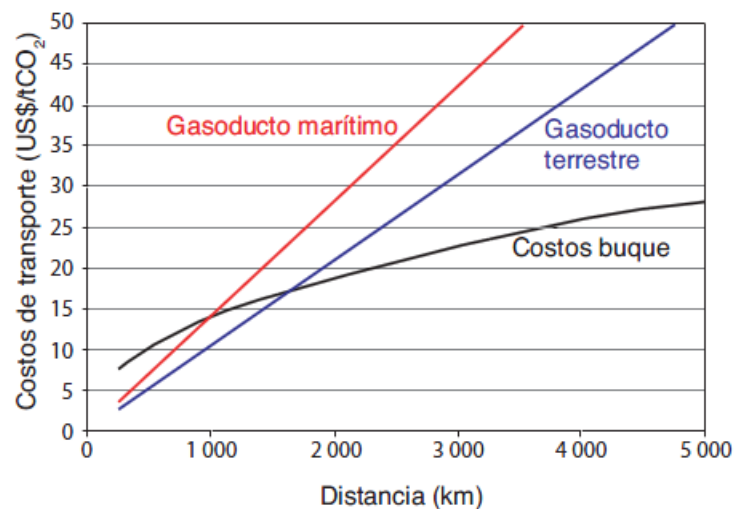


Figura A.8 Coste del transporte de CO₂ en función de la distancia para un flujo másico de 6 MtCO₂/año [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Uso industrial:** Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en que el CO₂ actúa como reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que usan directamente el CO₂, como en el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios. En la actualidad, la tasa aproximada de utilización de CO₂ es de 120 Mt de CO₂ al año en todo el mundo, con exclusión de su uso con fines de recuperación mejorada de petróleo. La mayor parte (dos terceras partes del total) se utiliza para producir urea, que se emplea en la fabricación de fertilizantes y otros productos.

Por lo tanto, el uso industrial representa una mínima parte con respecto al total de emisiones antropogénicas y se espera que la contribución de los usos industriales de CO₂ a la mitigación del cambio climático sea moderada. [Documento de Visión 2008, PTECO₂ y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Almacenamiento oceánico:** debido a que el CO₂ es soluble en el agua, se producen intercambios naturales de CO₂ entre la atmósfera y las aguas en la superficie oceánica hasta que se alcanza un equilibrio. Si la concentración atmosférica de CO₂ aumenta, el océano absorbe CO₂ adicional gradualmente. Como consecuencia del aumento de la concentración atmosférica de CO₂ causado por actividades humanas, actualmente los océanos absorben CO₂ con una intensidad de unas 7 Gt de CO₂ al año. La mayor parte de este dióxido de carbono reside ahora en las capas superiores del océano y, hasta la fecha, ha dado lugar a una disminución aproximada del 0,1 del pH en la superficie oceánica debido a la naturaleza ácida del CO₂ en el agua [Minimización de emisiones de CO₂, Instituto de Carboquímica y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

El proceso consistiría en la inyección y disolución de CO₂ en la columna de agua (por lo general, a más de 1.000 metros de profundidad) por medio de un gasoducto fijo o un buque. Otra alternativa es el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marítima en el fondo oceánico a más de 3.000 m de profundidad, donde el CO₂ forma hidratos con el agua que tienen mayor densidad que el agua y se espera que forme un “lago” que aumentaría el tiempo de residencia del CO₂.

El almacenamiento oceánico aún no se ha desplegado ni demostrado a escala experimental y sigue en la fase de investigación. Los efectos crónicos de la inyección directa de CO₂ en el océano sobre los organismos y ecosistemas en amplias zonas oceánicas y durante largos períodos de tiempo aún no han sido estudiados. La inyección de algunas Gt de CO₂ produciría un cambio apreciable en la química de la región oceánica en que se llevara a cabo, mientras que la inyección de cientos de Gt de CO₂ produciría cambios más importantes en la región que hubiera recibido la inyección y acabaría por causar cambios apreciables en todo el volumen oceánico. [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Carbonatación mineral:** consiste en la fijación de CO₂ mediante el uso de óxidos de magnesio (MgO) y calcio (CaO), que están presentes en rocas de silicatos de formación natural como la serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), el olivino (Mg₂SiO₄) y la wollastonita (CaSiO₃). Las reacciones químicas entre estos materiales y el CO₂ producen compuestos como el carbonato de magnesio (MgCO₃) y el carbonato cálcico (CaCO₃). Estos óxidos también aparecen en pequeñas proporciones en algunos desechos industriales, como la escoria y las cenizas del acero inoxidable.



La carbonatación mineral produce sílice (SiO_2) y carbonatos que se mantienen estables durante largos períodos de tiempo y que, por tanto, pueden eliminarse en zonas como las minas de silicato o pueden reutilizarse con fines de construcción. El potencial de almacenamiento de la carbonatación mineral está limitado por la fracción de reservas de silicatos cuya explotación sea posible desde el punto de vista técnico, por cuestiones ambientales como el volumen de la eliminación de productos, y por obstáculos jurídicos y sociales relacionados con el lugar de almacenamiento.

El proceso de carbonatación mineral se produce de forma natural y se conoce como “meteorización”. En la naturaleza, el proceso es muy lento, por lo que debe ser acelerado de forma considerable a fin de convertirlo en un método de almacenamiento viable para el CO_2 captado procedente de fuentes antropogénicas. La investigación en el ámbito de la carbonatación mineral se centra, por tanto, en la identificación de vías para el proceso que puedan alcanzar velocidades de reacción que sean viables para fines industriales y lograr que la reacción tenga un mayor rendimiento energético que consiga abaratar el excesivo coste del proceso. La tecnología de carbonatación mineral que utiliza silicatos naturales se halla en la fase de investigación, pero algunos procesos que usan desechos industriales están en la fase de demostración. Las fases que componen esta forma de fijación de CO_2 se representan en la figura A.9 [Minimización de emisiones de CO_2 , Instituto de Carboquímica y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

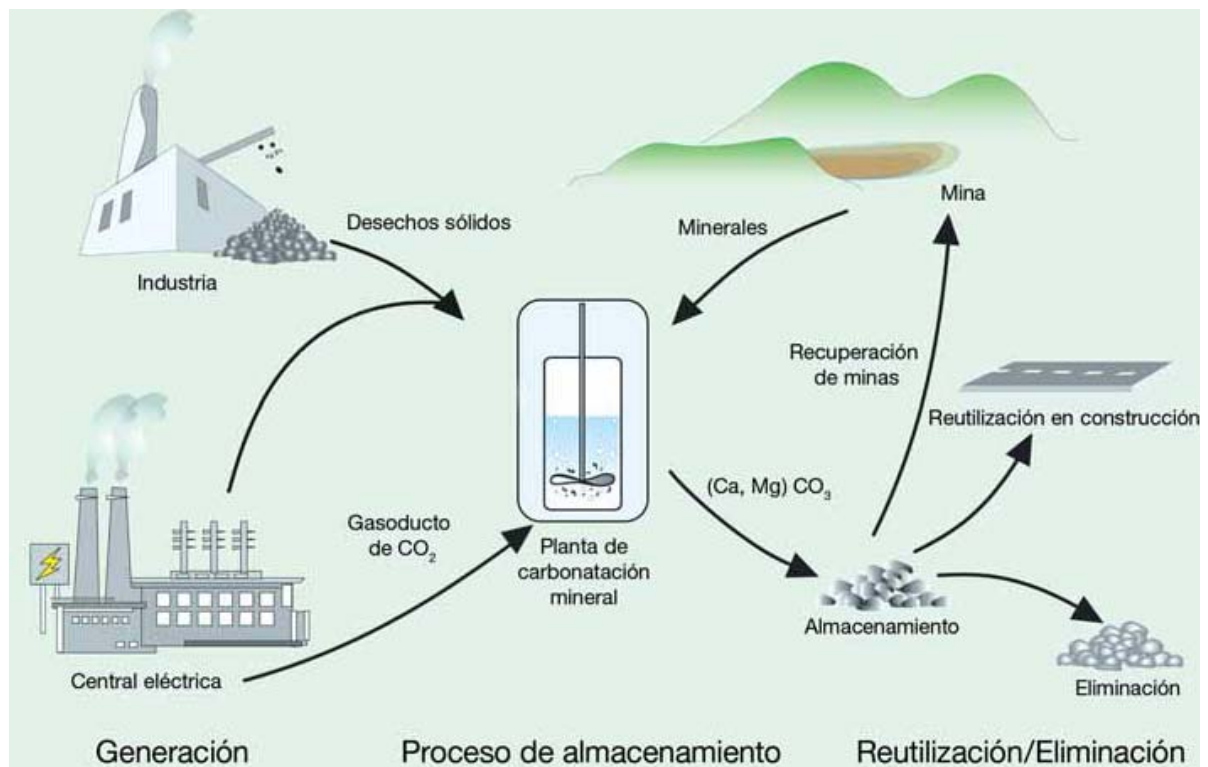


Figura A.9 Fases de la carbonatación mineral de las rocas de silicatos o los residuos industriales [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

- **Almacenamiento geológico:** Las formaciones rocosas porosas que retienen o han retenido fluidos anteriormente –como gas natural, petróleo salmuera– son candidatos potenciales para el almacenamiento geológico de CO₂. Éste engloba una serie de opciones diversas que se detallan a continuación.

1. **Almacenamiento en pozos de petróleo y gas natural agotados:**

Los yacimientos de petróleo y gas natural han demostrado ser trampas naturales de líquidos y gases durante millones de años. Una vez que el pozo está agotado, el CO₂ inyectado llenaría los poros de las rocas que previamente contenían petróleo y gas y el sello proporcionado por la capa de roca impermeable almacenaría el CO₂ de manera segura y permanente; tal y como lo ha hecho con el petróleo y el gas natural [Rock formation suitable for CCS, CO₂ capture Project y National Energy Technology Laboratory].

La geología de estos pozos es conocida y las técnicas usadas en la extracción y monitoreo de petróleo y gas puede ser adaptada fácilmente al CO₂. Esto hace que esta alternativa sea la mejor en la actualidad y con toda seguridad sea la primera en utilizarse para almacenar CO₂ a gran escala [Rock formation suitable for CCS, CO₂ capture Project y Storing CO₂ underground, IEAGHG].

Para el caso de pozos de gas natural, la capacidad de almacenamiento de CO₂ duplica la capacidad original de gas natural del pozo [Minimización de emisiones de CO₂, Instituto de Carboquímica].

2. **Inyección en pozos de petróleo y gas casi agotados (EOR):**

La técnica *Enhanced Oil Recovery* con CO₂ se utiliza en Estados Unidos desde los años 70 para facilitar la explotación de pozos casi agotados. En realidad, se puede utilizar otros gases como N₂, hidrocarburos, vapor o productos químicos como polímeros alcalinos. La elección de un fluido u otro depende de factores como la profundidad del pozo, la composición del petróleo y su densidad y viscosidad. La utilización de CO₂ se limita a pozos de más de 600 metros de profundidad donde queda un 20-30% del crudo original y ya se han utilizado métodos secundarios como la inundación con agua. Además la densidad del petróleo debe ser mayor de 22 °API y su viscosidad no superior a 10 cp [CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option, IEA].

Cuando en un pozo próximo al fin de su vida útil se inyecta CO₂ a baja presión (14-21 MPa), este se disuelve en el crudo disminuyendo su viscosidad y facilitando su paso a través de las cavidades rocosas. Cuando la mezcla de crudo y CO₂ llega a la superficie, la disminución de la presión hace que el CO₂ se libere en forma de gas siendo fácilmente capturado, comprimido e inyectado de nuevo al depósito [Minimización de emisiones de CO₂, Instituto de Carboquímica y Documento de Visión 2008, PTECO₂].

En el caso de tratarse de un pozo de gas, la técnica se conoce *Enhanced Gas Recovery* (EGR) [Rock formation suitable for CCS, CO₂ capture Project].

3. **Almacenamiento en formaciones salinas marinas (a) y/o terrestres (b):**

Las formaciones salinas son capas de roca porosa que están saturadas con salmuera. La zona comprendida entre el suelo marino o terrestre y la zona porosa de la roca es impermeable en la mayoría de los casos, haciendo de sello y evitando la migración vertical del agua salada hacia el exterior. Cuando se inyecta el CO₂ en la roca porosa éste va rellenando los poros desplazando el agua salada y quedando confinado según una serie de complejos mecanismos físicos y geo-químicos [Documento de Visión 2008, PTECO₂ y National Energy Technology Laboratory].

En primer lugar debido a la diferencia de permeabilidades ya comentada se produce el atrapamiento estructural. A este hay que sumado el atrapamiento estratigráfico producido por cambios en el tipo de roca causados por variaciones en el entorno donde se depositó la roca. Ambos constituyen la primera etapa del almacenamiento geológico en formaciones salinas. A medida que se sigue inyectado CO₂, este sigue desplazando el agua salada pero una pequeña parte que retenido o adherido en la roca porosa (*residual trapping*). El tercer mecanismo es el atrapamiento mediante la disolución en el agua salada que hace ganar densidad ala agua salada y este se hunde en el fondo haciendo más seguro el almacenamiento de CO₂. Por último y en una escala de miles de años, las reacciones químicas entre el CO₂ disuelto y los minerales rocosos forman especies iónicas de manera que una fracción del CO₂ inyectado se convertirá en carbonatos sólidos [CO₂ Capture Project y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

La figura A.10 muestra la contribución de cada uno de estos mecanismos en función del tiempo que el CO₂ ha permanecido en la formación salina sin recibir más CO₂ fresco. Queda claro que este tipo de almacenamiento geológico es más seguro a medida que transcurre el tiempo [Documento de Visión 2008, PTECO₂ y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

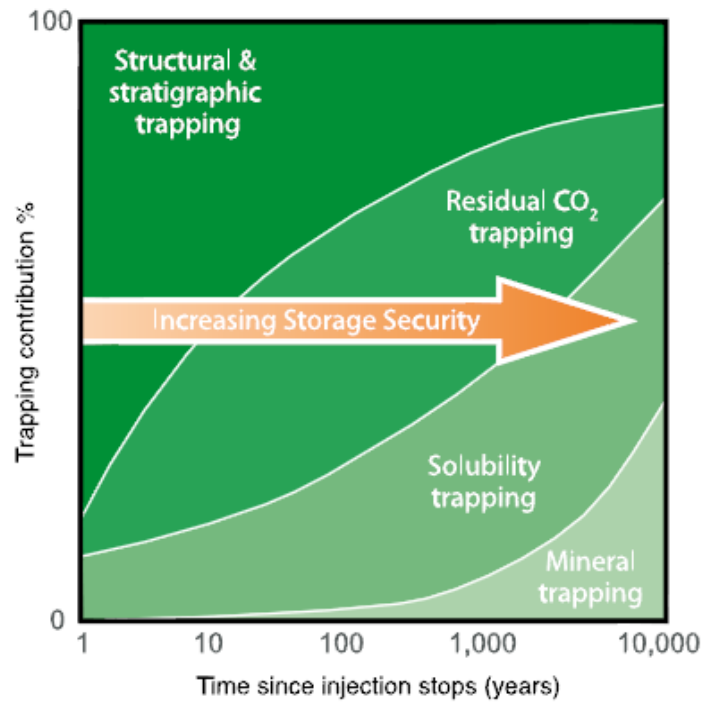


Figura A.10 Mecanismo de almacenamiento geológico de CO₂ [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

La disponibilidad de formaciones salinas es mucho más amplia que la de yacimientos de carbón, gas o petróleo por lo que representan un enorme potencial para el almacenamiento geológico de CO₂. Sin embargo, se tiene mucha menos experiencia en este campo en comparación con los yacimientos de gas y petróleo [National Energy Technology Laboratory].

4. **Inyección en lechos de carbón con extracción mejorada de CH₄ (ECBM):**

La recuperación mejorada de metano en lechos de carbón (*Enhanced Coal Bed Methane, ECBM*) es una técnica en fase de estudio por medio de la cual se pretende que las capas de carbón de difícil explotación sean utilizadas como depósitos de CO₂ liberando además CH₄ [Documento de Visión 2008].

El carbón contiene cantidades variables de metano dependiendo del tipo de carbón. Mediante despresurización o desecado se puede recuperar el metano contenido en el carbón, pero ambos métodos dejan una importante cantidad de metano en la veta de carbón. Se puede utilizar N₂ para favorecer la despresurización y provocar la desorción del metano. Sin embargo, si utilizamos CO₂ además de recuperar el metano se almacena geológicamente el CO₂. Aprovechando que el CO₂ tiene el doble de selectividad de adsorción que el metano, al inyectar CO₂ este es adsorbido por el carbón liberando metano. Esta tecnología presenta, por lo tanto, el valor añadido de recuperar metano, lo que disminuye los costes de implementación de los sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ [CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option, IEA y National Energy Technology Laboratory].

El carbón puede adsorber el doble de volumen de metano de tal manera que incluso si el metano recuperado es quemado y el CO₂ resultante es inyectado de nuevo, el lecho de carbón todavía puede proporcionar capacidad de almacenamiento de CO₂ [Rock formation suitable for CCS, CO₂ capture Project].

5. **Almacenamiento en minas de carbón no explotables o minas abandonadas:**

La explotación de una mina de carbón no es rentable cuando ésta es demasiado profunda o su espesor es demasiado bajo. El sistema de almacenamiento de CO₂ es el mismo que el descrito anteriormente [CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option, IEA y National Energy Technology Laboratory].

En el caso de una mina abandonada que no sea de carbón, la idoneidad de la mina para el almacenamiento de CO₂ depende de la naturaleza y la capacidad de sellado de la roca. Rocas muy fracturadas como las rocas de lava solidificada presentan problemas de sellado mientras que las minas en rocas sedimentarias (potasio, minas de sal o depósitos de zinc) puede resultar apropiadas para el almacenamiento de CO₂ [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

6. **Otros: almacenamiento en lechos de basalto y/o pizarra bituminosa:**

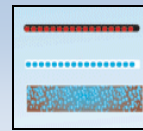
El basalto se forma por la solidificación de la lava volcánica; tiene una baja porosidad y baja permeabilidad. Sin embargo, el basalto puede tener una gran potencial de almacenamiento mineral debido a que el CO₂ inyectado puede reaccionar con los silicatos para formar carbonatos de la misma manera que en el proceso de carbonatación mineral explicado anteriormente. Se necesita mucha investigación en este campo aunque es improbable que las formaciones de basalto sean apropiadas para el almacenamiento geológico de CO₂ [NETL y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

La pizarra bituminosa (*oil shale*) es el tipo de roca sedimentaria más común y contienen un mínimo de materia orgánico (querógeno) en forma de hidrocarburos lo que da a estos sedimentos su poder de adsorber CO₂ de la misma manera que en vetas de carbón. El potencial de este tipo de almacenamiento geológico es desconocido actualmente; pero la gran cantidad de sedimentos de pizarra bituminosa existentes hace que la capacidad de almacenamiento pueda ser significativa. La investigación en este campo se centra en alcanzar velocidades de inyección viables dada la baja permeabilidad la pizarra bituminosa [NETL y Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

La figura A.11 resume todas las opciones de almacenamiento geológico descritas anteriormente [IPAC-CO₂].

Opciones de almacenamiento geológico

1. Pozos de petróleo y gas agotados
2. Pozos de petróleo y gas casi agotados (EOR)
3. Formaciones salinas marinas (a) y/o terrestres (b)
4. Lechos de carbón con extracción mejorada de CH₄ (ECBM)
5. Minas de carbón no explotables
6. Otros: lechos de basalto y/o pizarra bituminosa



Petróleo o gas producidos
 CO₂ inyectado
 CO₂ almacenado

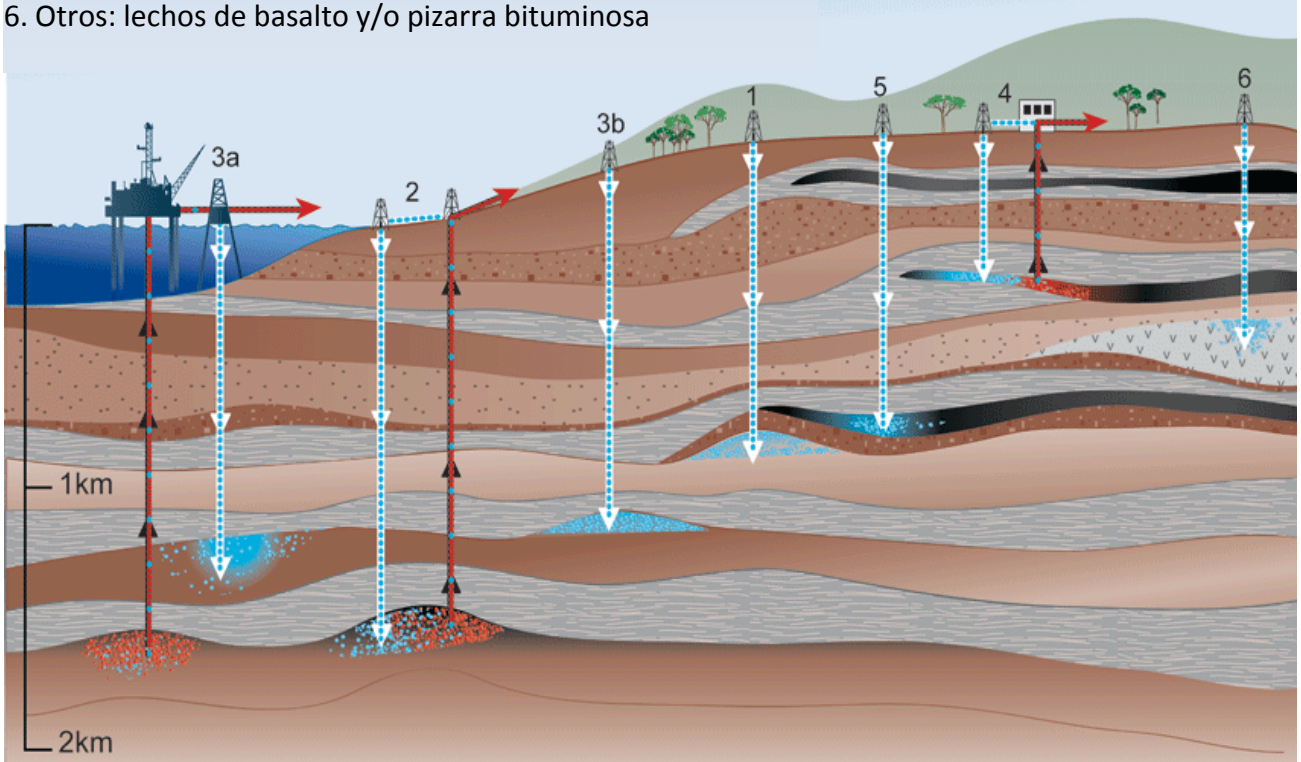


Figura A.10 Métodos de almacenamiento geológico de CO₂ [IPAC-CO₂].

Existen regiones con cuencas sedimentarias potencialmente aptas para el almacenamiento de CO₂ en todo el mundo, tanto en la tierra como en el mar. Las estimaciones del potencial técnico para las diferentes opciones de almacenamiento geológico se resumen en la tabla A.4.

Para los yacimientos de petróleo y gas se dispone de las mejores estimaciones, que están basadas en la sustitución de volúmenes de hidrocarburos por volúmenes de CO₂. Hay que destacar que salvo en el caso de la EOR, esos depósitos no estarán disponibles para el almacenamiento de CO₂ hasta que los hidrocarburos se hayan agotado, y que los cambios de presión y los efectos geomecánicos causados por la producción de hidrocarburo en el depósito pueden reducir la capacidad real. Otras formaciones o estructuras geológicas posibles (como el basalto, las pizarras bituminosas y gaseosas, las cavernas salinas y las minas abandonadas) representan oportunidades que aún no han sido lo suficientemente estudiadas en este momento para poder evaluar su potencial [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

Tabla A.4. Capacidad de almacenamiento para diversas opciones de almacenamiento geológico [CO₂ capture and storage, IPCC y CO₂ capture and geological storage, GTSP].

Tipo de almacenamiento	Capacidad teórica mundial (Gt CO₂)
Formaciones salinas profundas	1.000 – 10.000
Yacimientos de petróleo agotados	120
Yacimientos de gas natural agotados	700
Lechos de carbón con extracción mejorada de CH ₄ (ECBM)	15 – 200
Lechos de basalto	Desconocida a nivel mundial (240 en E.E.U.U)
Otros (pizarra bituminosa, cavidades)	Desconocida

A.1.3 Costes de la CAC

La aplicación generalizada de la CAC dependerá de la madurez tecnológica, los costos, el potencial global, la difusión y la transferencia de la tecnología a los países en desarrollo y su capacidad para aplicar la tecnología, los aspectos normativos, las cuestiones ambientales y la percepción pública.

Los futuros requisitos para el control de las emisiones de gases de efecto invernadero y los costos previsibles de los sistemas de CAC determinarán, en gran medida, el futuro despliegue de tecnologías de CAC en comparación con otras opciones de mitigación de los gases de efecto invernadero. Aún no se ha adquirido demasiada experiencia con respecto a la combinación de la captación, el transporte y el almacenamiento de CO₂ en un sistema de CAC plenamente integrado. Además, aunque algunos de sus componentes ya se utilizan en mercados maduros para ciertas aplicaciones industriales, la CAC aún no se ha usado en centrales eléctricas a gran escala (que es la aplicación con el mayor potencial).

La amplia escala de las distintas fases de la CAC se debe a la variabilidad de los factores propios de cada emplazamiento (especialmente las características del diseño, el funcionamiento y la financiación de las centrales eléctricas), al tipo y el costo del combustible empleado, las distancias, los terrenos y las cantidades requeridas por el transporte del CO₂; y el tipo y las características del almacenamiento de CO₂. Además, persiste la incertidumbre en torno al rendimiento y el costo de los componentes y los sistemas integrados de la tecnología de CAC nuevos y existentes. La tabla A.5 muestra los costos de las fases de la CAC descritas anteriormente [Carbon dioxide capture and storage, IPCC].

Tabla A.5. Costos de las distintas fases de la tecnología CAC para nuevas plantas instalaciones a gran escala [CO₂ capture and storage, IPCC].

Fase	Costo (US\$/tn CO ₂)	Observaciones
Captación en central térmica de carbón o gas	15 – 75	En comparación con la misma planta sin captación.
Captación en producción de H ₂ , NH ₃ o refinamiento de gas	5 – 55	Aplicable a las fuentes con alto grado de pureza que requieren un simple secado y compresión.
Captación del CO ₂ emitido por otras fuentes industriales	25 – 115	La escala refleja el uso de diversas tecnologías y combustibles.
Transporte	1 – 8	Por cada 250 km de transporte por gasoductos o buque para un flujo másico entre 5 y 40 MtCO ₂ /año.
Almacenamiento geológico	0,5 - 8	Con exclusión de los ingresos potenciales generados por EOR o ECBM.
Almacenamiento geológico: vigilancia y verificación	0,1 – 3	Esto abarca la fase previa a la inyección, la inyección y la vigilancia posterior a la inyección.
Almacenamiento oceánico	5 – 30	Con inclusión del transporte a 100-500 km de la costa; quedan excluidas la vigilancia y la verificación.
Carbonatación mineral	50 - 100	Escala correspondiente al mejor caso estudiado. Incluye el uso de energía adicional para la carbonatación

A.1.4 Investigación

Muchos de los componentes de la tecnología de CAC ya existen, incluyendo la captura, transporte por gasoductos e inyección en formaciones geológicas profundas. Sin embargo, tanto la escala como el número los sistemas CAC existentes son muy pequeños en comparación con la escala necesaria para conseguir una significativa reducción de emisiones de CO₂. La novedad que supone la CAC y la falta experiencia en mercados esenciales como la generación eléctrica son principales frenos a la expansión de la CAC [CO₂ capture and geological storage, GTSP].

Otras fases de la CAC se encuentran sin embargo en fase de investigación o de demostración. La tabla A.6 resume el estado actual de madurez de los distintos componentes de la CAC descritos anteriormente [Carbon dioxide and storage 2005, IPCC].

Debido a que varias fases de la CAC se encuentran en fase de investigación o demostración y al hecho de que los componentes que sí se encuentran en un estado maduro no se han combinado en un sistema completo de CAC, la investigación en este campo es imprescindible. El GTSP destaca que los próximos 5-10 años serán críticos para obtener la experiencia necesaria en condiciones reales de operación. Además señala cuales son las áreas de investigación más importantes; éstas son [CO₂ capture and geological storage, GTSP]:

- Mejorar continuamente las tecnologías de captura de CO₂ y asegurarse de que se desarrollan para una amplia gama de sectores industriales que potencialmente pueden beneficiarse mediante la adopción de sistemas CAC.
- Reconocimiento de los lugares candidatos a almacenar CO₂ para poder comprender la naturaleza y distribución de las posibles ubicaciones para el almacenamiento geológico. Esto es especialmente importante en países en desarrollo como China e India.
- Desarrollar una tecnología de monitoreo y verificación de CO₂ almacenado más amplia y avanzada que la actualmente existente con el fin de satisfacer las necesidades futuras en una aplicación a gran escala.

Tabla A.6. Estado actual de madurez de las distintas fases de la tecnología CAC [Carbon dioxide and storage 2005, IPCC].

Fase	Método	Investigación	Demostración	Económicamente viable bajo condiciones específicas	Mercado maduro
Captura	Post-combustión			X	
	Pre-combustión			X	
	Oxi-combustión		X		
	Industrial (síntesis de NH ₃ , reformado de gas natural)				X
Transporte	Gasoducto				X
	Buque			X	
Almacenamiento geológico	EOR				X
	Yacimientos agotados de gas o petróleo			X	
	Formaciones salinas			X	
	ECBM		X		
Almacenamiento oceánico	Inyección directa (disolución)	X			
	Inyección directa en el fondo marino	X			
Carbonatación mineral	Silicatos naturales	X			
	Materiales de desecho		X		
Uso industrial					X

A.2 Los óxidos de nitrógeno

De todos los óxidos de nitrógeno, el término NO_x hace referencia al NO y NO_2 ; monóxido y dióxido de nitrógeno respectivamente.

Hay que distinguir entre los NO_x formados de forma natural y los derivados de la actividad humana (antropogénico). Las emisiones de origen natural se deben principalmente a la combustión de biomasa, descomposición bacteriana y a descargas eléctricas naturales. Los NO_x derivados de la actividad humana pueden deberse a la industria (fuente estacionaria) y o al transporte (fuente móvil). Las emisiones de origen humano son cuantitativamente comparables a las emisiones naturales, sin embargo su impacto sobre el medio ambiente es mayor porque se producen en zonas concretas del planeta. Esto da lugar a altas concentraciones locales de NO_x .

La inhalación de NO_x tiene graves perjuicios sobre la salud humana. Favorece el desarrollo de bronquitis y neumonía y disminuye la capacidad de transporte de oxígeno por la sangre. La exposición prolongada puede llegar incluso a producir amnesia. El impacto ambiental de los NO_x se describe en el apartado A.2.2.

La tabla A.7 muestra la emisión mundial de NO_x de origen antropogénico en 1990 según sectores [Olivier y cols. 1990].

Tabla A.7 Emisión mundial de NO_x antropogénico según sectores en 1990 [Olivier y cols. 1990].

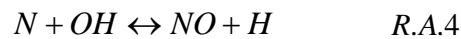
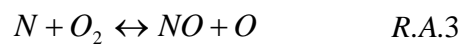
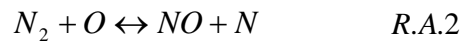
Fuente/Sector	Emisión (Gg NO _x /año) 1 Gg = 10 ⁹ g
Combustible fósil	21.912
Transporte en carretera	9.593
Generación eléctrica	6.286
Quema en la sabana	2.866
Quema de desechos de agricultura	2.218
Biofuel	1.554
Procesos industriales	1.467
Deforestación	1.083
Cemento	1.044
Residencial	864
Otros sectores de transformación	708
Transporte aéreo	579
Transporte en tierra (no carretera)	342
Hierro y acero	292
Transporte en barco	229
Producción de HNO ₃ y NH ₃	132
TOTAL	51.169
INDUSTRIA	33.395 (65,3%)
TRANSPORTE Y RESIDENCIAL	11.607 (22,7%)
INCENDIO	6.167 (12%)

Observando la tabla A.7 queda claro que la principal causa de emisión de NO_x es la industria y dentro de la industria, las actividades derivadas de combustibles fósiles y la generación eléctrica. Por lo tanto, la reducción de emisiones de NO_x en este sector es clave.

A.2.1 Formación

En lo referente a procesos de combustión, los NO_x se pueden formar por tres mecanismos diferentes. Estos son:

NO_x térmico: El físico ruso Yakov B. Zeldovich descubrió en 1946 el mecanismo de formación de NO mediante la oxidación de N₂. Las reacciones son [Zeldovich 1946]:

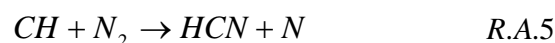


La reacción A.2 tiene una alta energía de activación y es por lo tanto la etapa limitante. Se necesitan temperaturas superiores a 1.500 °C para que se inicie el mecanismo de Zeldovich.

NO_x procedente del combustible: El carbón contiene compuestos orgánicos en los que el nitrógeno está presente, como por ejemplo la piridina (C₅H₅N) y el pirrol (C₄H₅N) [Glarborg y cols. 2003]. Durante el proceso de pirólisis o devolatilización (previo a la combustión), el nitrógeno unido al carbono pasa a la fase gas (volátil-N) o queda en la fase sólida (char-N).

La **fase volátil** está compuesta mayoritariamente por **HCN y NH₃**, siendo el HCN más importante en carbón de tipo bituminoso y el NH₃ en carbón de peor calidad y biomasa [Skreiberg y cols. 2004]. Tanto el HCN como el NH₃, pueden dar lugar a NO o N₂ dependiendo de los radicales O/OH/H existentes en la combustión, que a su vez dependen de la estequiometría y temperatura. En procesos de combustión de carbón en aire, el NO_x del combustible contribuye a un 10% del total de las emisiones de NO_x [Smoot y cols. 1998].

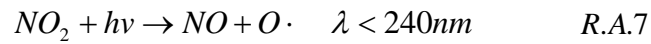
NO_x inmediato: Se forma por reacción entre nitrógeno y los hidrocarburos del combustible, formando especies intermedias que pueden oxidarse a NO. Las reacciones son [Fenimore 1971]:



Este mecanismo de formación de NO_x tiene lugar a temperaturas más bajas que el mecanismo de Zeldovich, en condiciones de alto contenido en combustible y bajos tiempos de residencia. El NO_x inmediato es de menor importancia que los dos anteriores en procesos de combustión.

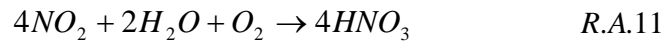
A.2.2 Impacto ambiental

Los NO_x están relacionados con tres fenómenos ambientales de vital importancia para la humanidad. Estos son, la destrucción de la capa de ozono, la lluvia ácida y el smog fotoquímico. Los clorofluorocarbonos (CFC) junto con los NO_x son los principales responsables de la **disminución de la capa de ozono**, sin la cual la vida en la Tierra sería imposible debido que absorben la radiación ultravioleta de alta frecuencia. Las reacciones químicas son las siguientes [McEwan y Phillips 1975]:



Como se puede ver, no hay consumo neto de NO puesto que vuelve a generarse. Estas reacciones tienen lugar en la estratosfera, a una altitud entre 25 y 35 km [Caldararu y cols. 1999].

El segundo fenómeno ambiental que provocan los NO_x es la **lluvia ácida**. Aunque fue descubierta en 1852, no fue hasta el final de los años 60 del siglo pasado cuando se empezó a estudiar el fenómeno. El término lluvia ácida fue usado por primera vez en 1972 [Likens y cols. 1973]. Las reacciones que tienen lugar son:

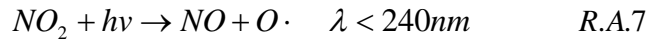


La lluvia ácida provoca la acidificación del agua superficial, lixiviación de los nutrientes del suelo y corrosión de los materiales. Los NO_x pueden viajar cientos de kilómetros arrastrados por corrientes de aire llegando a provocar lluvias ácidas en zonas muy alejadas de su foco de emisión.

El tercer fenómeno ambiental en el que intervienen los NO_x es el **smog fotoquímico**. La palabra smog está compuesta de *smoke* (humo) y *fog* (niebla). En el smog fotoquímico, los NO_x reaccionan con los compuestos orgánicos volátiles (COVs) formando O₃ a nivel de la troposfera (ozono troposférico). Como se comentaba anteriormente, el ozono estratosférico (15–50 km) es beneficioso e imprescindible para la vida en la Tierra; sin embargo el ozono troposférico (0–15 km) es perjudicial para la vida porque provoca tos, irritación del sistema respiratorio, detiene el crecimiento de cultivos agrícolas, etc.

Según el BOE 23/09/2003, COV es todo compuesto orgánico que sea resultado de la actividad humana, distinto del metano, que pueda producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar. La lista de la EPA (*environmental protection agency*) contiene 318 COVs.

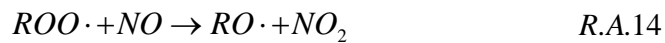
El mecanismo de reacción es el siguiente:



En ausencia de COVs el ozono generado se oxida con el monóxido de nitrógeno.



En presencia de COVs (ROO):



Por lo tanto, el NO desaparece y no oxida el ozono troposférico. Además, los RO \cdot formados reaccionan formando compuestos tóxicos como por ejemplo el peróxido de acetilnitrato (PAN). Esto contribuye a crear una situación de inversión térmica que impide que los contaminantes asciendan hacia arriba por lo que la contaminación queda atrapada y va aumentando.

La imagen A.1 muestra la presencia de smog fotoquímico en la ciudad de Pekín. Los automóviles están detrás del origen de los NO $_x$ y COVs que provocan el smog fotoquímico.



Imagen A.1 Smog fotoquímico en Pekín. Agosto de 2005.

A.2.3 Métodos de eliminación

Las **medidas** para reducir la cantidad de NO_x emitidos a la atmósfera en procesos de **combustión con aire** se pueden dividir en **primarios y secundarios**. Los primarios son aquellos que ajustan los parámetros de combustión para generar la menor cantidad posible de NO_x en el horno. Los secundarios son aquellos que convierten o capturan los NO_x presentes en la corriente gaseosa que sale del quemador, necesitando equipamiento adicional y aditivos.

Medidas primarias:

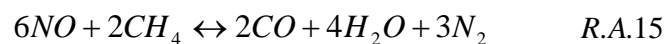
Reburning o escalonamiento del combustible: Consiste en la inyección de hidrocarburos después de la zona de combustión, así se consigue que los NO_x producidos anteriormente se reduzcan a N_2 [Wendt y cols. 1973]. El horno está dividido en tres zonas, ver figura A.12:

Primaria ($\lambda > 1$): se inyecta el combustible primario junto con el aire y el gas recirculado. En esta etapa se producen los NO_x por cualquiera de los tres métodos descritos anteriormente.

Reburning ($\lambda < 1$): se inyecta únicamente el combustible de reburning; el cual puede ser igual o distinto al combustible primario de combustión. Debido a las altas temperaturas, el combustible se fracciona por craqueo térmico produciendo los hidrocarburos (Chi) que reaccionan con los NO_x formados en la etapa anterior. Esta reacción produce HCN y NH_3 como compuestos intermedios. Esto se produce en una zona rica en combustible (atmósfera reductora).

Burnout ($\lambda > 1$): se inyecta únicamente aire para asegurar que todo el combustible en exceso se queme. En esta etapa HCN y NH_3 se oxidan y son los productos derivados de esta oxidación los que reducen el NO a N_2 .

En el siguiente apartado se profundiza más en el mecanismo de reacción pero éste se puede simplificar como [Smoot y cols. 1998]:



λ se define como la relación de exceso de aire y es igual a O_2 disponible / O_2 estequiométrico. Es decir:

- $\lambda > 1$, Condiciones oxidantes (exceso de oxígeno).
- $\lambda = 1$, Condiciones estequiométricas.
- $\lambda < 1$, Condiciones reductoras (defecto de oxígeno).

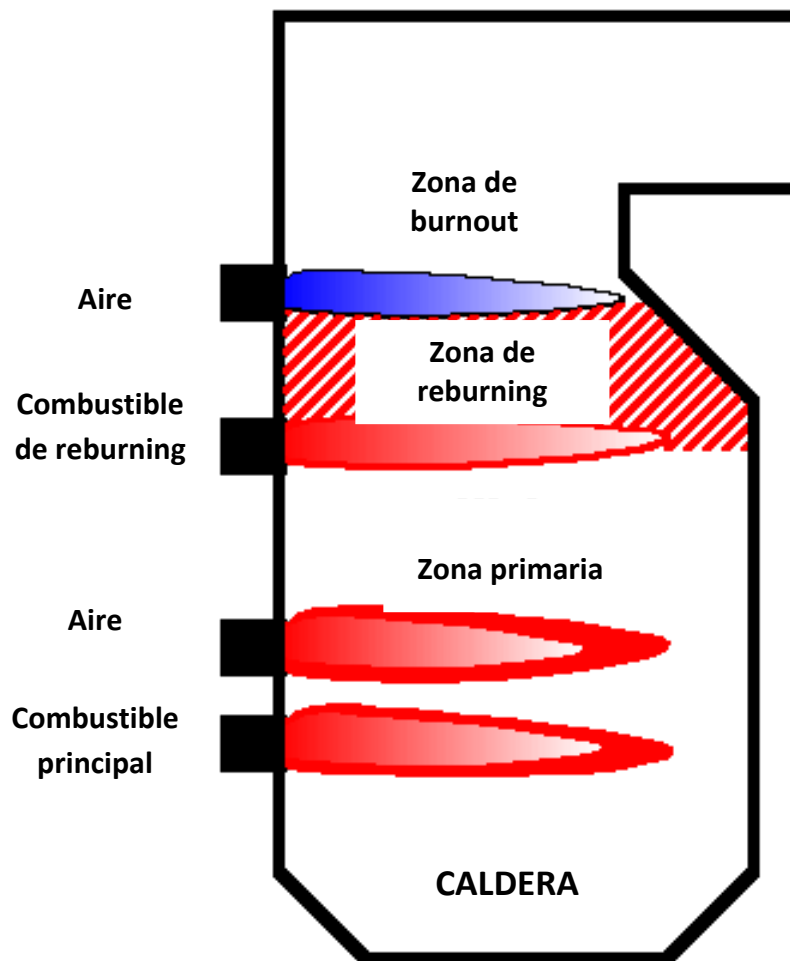


Figura A.12 Esquema del proceso de reburning.

En reburning se intenta evitar la reacción R.A.16 puesto que consume CH_i . Esto se produce en zonas de bajo contenido en combustible [Smoot y cols. 1998].



El combustible de reburning puede ser sólido, líquido o gas. El gas natural no contiene nitrógeno unido al combustible (combustible-N), sulfuros y reacciona más rápido que el carbón o combustibles líquidos.

Sin embargo, existe un límite de hidrocarburos en el combustible de reburning por encima del cual ya no se aprecia un aumento en la reducción de NO_x . Esto se puede comprobar en la figura A.13 la cual muestra la variación en la reducción de NO en función de la longitud del horno para varias concentraciones de CH_4 [Smoot y cols. 1998].

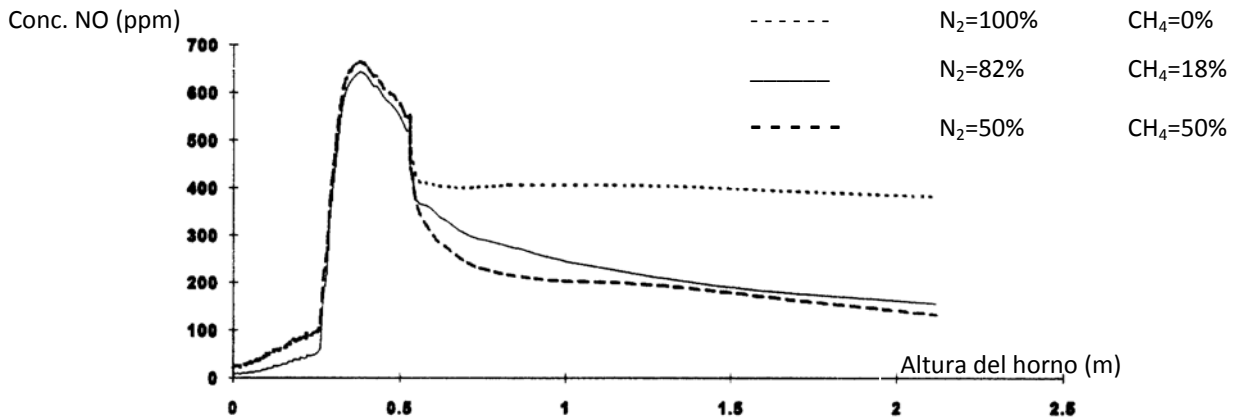


Figura A.13 Efecto de la concentración de CH₄ en la reducción de NO [Smoot y cols. 1998].

Las variables que afectan a la reducción de NO_x en el proceso de reburning son:

- Temperatura.
- Tipo de combustible utilizado como combustible de reburning.
- Relación estequiométrica (λ).
- Concentración de NO.
- Tiempo de residencia.
- Relación de gas de reburning sobre el total (normalmente 10-30%).

La influencia de las condiciones de funcionamiento principales en la zona de reburning usando gas natural sobre las concentraciones de NO, HCN y NH₃ fueron analizadas por Bilbao y cols. 1995. Las variables estudiadas fueron:

- Temperatura: 1.200 – 1.500 °C.
- Concentración de gas natural o fracción del gas de reburning: 0,08 – 0,50.
- Relación de exceso de aire: 0,75 – 1,05.
- Concentración inicial de NO: 100 – 1.200 ppm.
- Tiempo de residencia del gas: 94 – 280 ms.

Verificaron una significativa reducción de NO para temperaturas mayores de 1200°C, que podía deberse a la formación de cantidades significativas de especies intermedias como HCN. Un aumento de la temperatura producía un aumento de la eficiencia del proceso de reburning, sin embargo, hay que tener en cuenta que altas temperaturas favorecen la formación de NO térmico. Para temperaturas altas, la reducción de NO era importante para relaciones de exceso de aire menores de 0,93; sin embargo, la concentración de HCN aumentaba para relaciones mayores. Para temperaturas bajas, es necesario introducir una cantidad suficiente de gas natural para conseguir una elevada reducción de NO, que dependerá a su vez de la cantidad de O₂ en la zona de reburning. Para una concentración inicial de NO superior a 700 ppm la reducción de NO es casi independiente NO_{inicial} y esta disminuye ligeramente cuando NO_{inicial} disminuye. Para mayores tiempos de residencia, la eficiencia del proceso de reburning aumenta.

La primera planta industrial en utilizar reburning fue una planta japonesa a inicios de los años 80 propiedad de la empresa Mitsubishi, consiguiendo una reducción de NO_x de más del 50% [Smoot y cols. 1998].

La tecnología del reburning puede utilizarse con todo tipo de combustibles fósiles y en combinación con calderas de baja emisión en NO_x . Según [Smoot y cols. 1998], utilizando gas natural como gas reburning (5-20% del total) en combinación con un quemador de baja emisión en NO_x se consiguió reducir entre un 60% y 73% la emisión en NO_x .

Dentro de la tecnología del reburning existe una técnica llamada *advanced reburning* que consiste en la inyección de amoníaco o urea después de la inyección del gas de reburning. Se han llegado a conseguir conversiones del 70-80% de NO_x [Smoot y cols. 1998].

Escalonamiento de aire

Esta tecnología se basa en producir una combustión controlada disminuyendo la concentración de O_2 en la primera etapa y por lo tanto la temperatura de la llama de combustión. De esta manera se produce menos NO_x térmico. El mayor inconveniente de esta técnica es la baja eficiencia de combustión. Por sí solo el escalonamiento del aire es capaz de reducir las emisiones de NO_x un 30%.

Quemadores de baja emisión en NO_x

Estos hornos alcanzan el efecto de escalonamiento de aire debido a su diseño. A esta tecnología se le conoce como combustión diluida o escalonada [Hu y cols. 2001]. Además, se combinan fácilmente con otras tecnologías como reburning o medidas secundarias [Normann y cols. 2009]. La figura A.14 muestra el diseño de un quemador de baja emisión de NO_x .

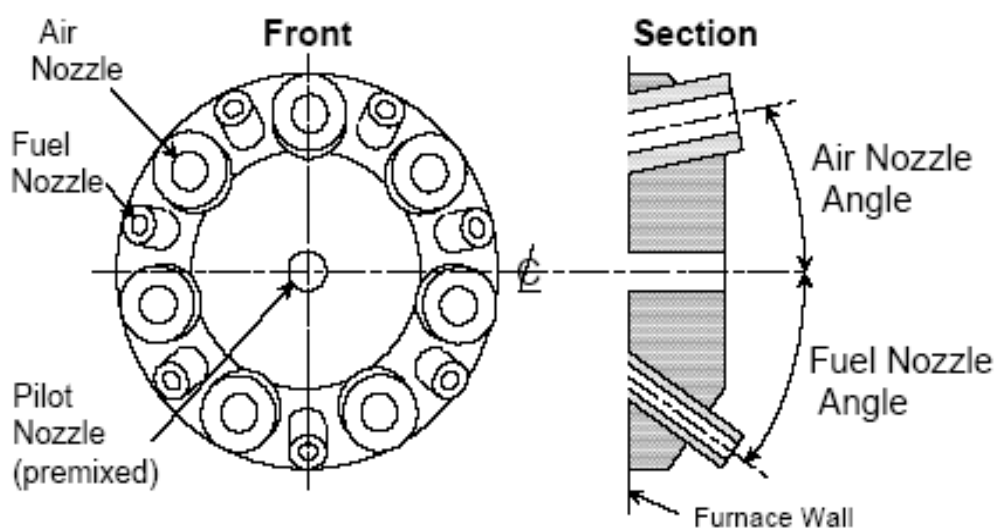


Figura A.14 Quemador de baja emisión en NO_x [Queen's University, Canada].

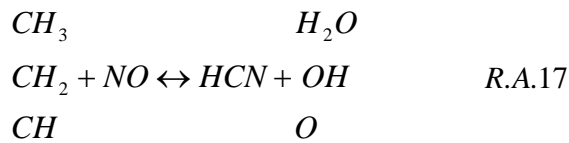
Los métodos secundarios se enumeran a continuación pero no se detallan puesto que se alejan de la línea de investigación.

Medidas secundarios:

- Reducción catalítica selectiva (SCR)
- Reducción catalítica no selectiva (SNCR)
- Absorción
- Separación de fases

A.2.4 Química del reburning

La reducción de NO mediante hidrocarburos es conocida desde la década de los 50; siendo posteriormente denominada como reburning por Wendt en 1973 el cual observó que al inyectar CH₄ inmediatamente después de la llama primaria, la producción de NO_x se reducía en un 50% [Wendt y cols. 1973]. Como se describía en el apartado anterior, los NO_x formados en la primera zona de combustión reaccionan con los hidrocarburos del combustible de reburning formando HCN (reacción R.A.17) y una pequeña parte de NH₃. Posteriormente, ambos compuestos intermedios acaban formando N₂ mediante una serie de reacciones controladas por los radicales O/OH/H.



Kristensen et. al 1996, estudiaron las reacciones producidas durante la etapa de burnout resumiendo además los trabajos a escala de laboratorio y piloto realizados sobre la etapa de reburning, es decir, la reacción entre hidrocarburos y NO para dar lugar a HCN y NH₃. Como se puede observar en la figura A.18 la concentración relativa de NO, es decir NO/TFN (nitrógeno total), disminuye conforme la atmósfera se hace más reductora (valores menores de λ). Al mismo tiempo las concentraciones relativas de HCN y NH₃ aumentan debido a la reacción entre NO y los hidrocarburos del gas natural utilizado como gas de reburning. Un total de 10-25% del NO inicial es transformado a NH₃ y el resto a HCN; estas variaciones se deben las distintas temperaturas y λ utilizadas.

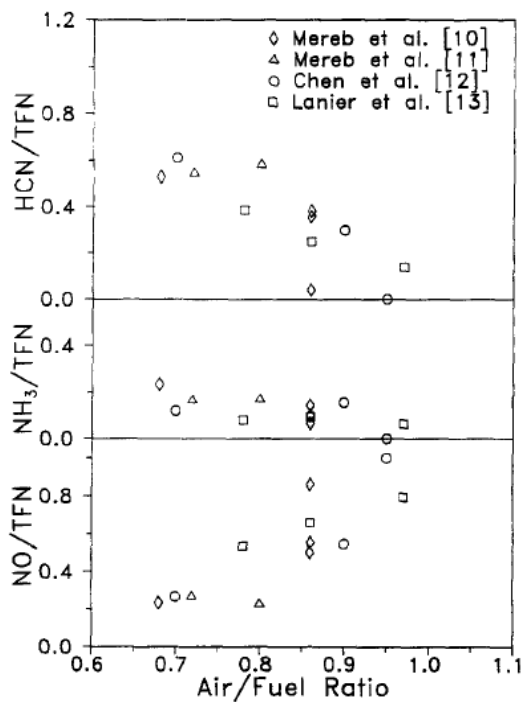


Figura A.18 Concentración relativa de HCN, NH₃ y NO a la salida de la zona de reburning [Kristensen y cols. 1996].

Para conocer la evolución de HCN y NH₃ formados en la etapa de reburning, Kristensen y cols. prepararon una serie de mezclas NO, NH₃, HCN, CO y O₂ en atmósfera de N₂. La figura A.19 muestra la concentración de NO a la salida del reactor para los experimentos indicados en la tabla A.8. En dicha figura se puede observar como existe una temperatura mínima en la cual la concentración de NO es mínima (T_{min}).

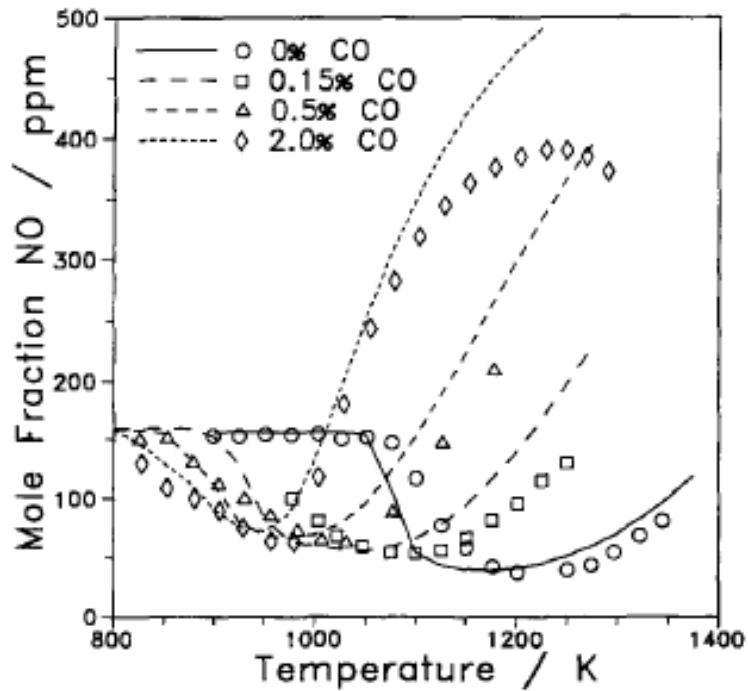


Figura A.19 Concentración a la salida de NO en función de la temperatura para distintas concentraciones de CO [Kristensen y cols. 1996].

Tabla A.8 Composición del gas de entrada en los experimentos 1, 3, 5 y 7 representados en la figura A.20 [Kristensen y cols. 1996].

Experimento	NO (ppm)	NH ₃ (ppm)	HCN (ppm)	CO	O ₂	N ₂	T _{min} (K)
1	156	96	356	0	4%	Bal.	1.150
3	159	95	349	0,15	4%	Bal.	1.075
5	158	95	348	5	4%	Bal.	1.025
7	158	95	346	2	4%	Bal.	950

En la figura A.20 se muestran las concentraciones a la salida del reactor para NH₃ y HCN. Se comprueba como el NH₃ reacciona a temperaturas inferiores que el HCN. Analizando las figuras A.19 y A.20 Kristensen et. al concluyeron que el NH₃ es el primero en reducir NO hasta una temperatura próxima a T_{mín} en la cual el HCN comienza a reaccionar.

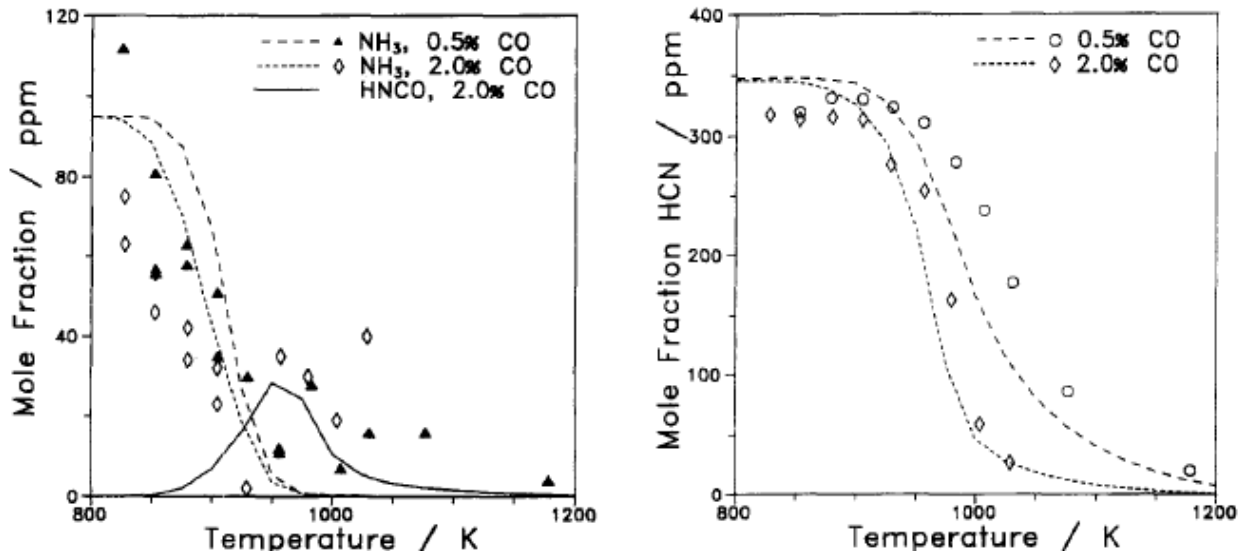
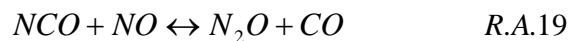
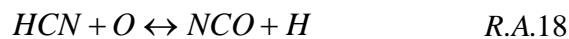
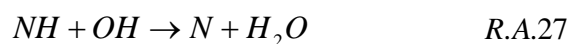
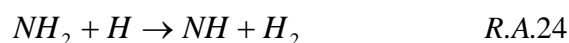
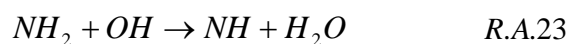
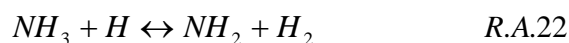
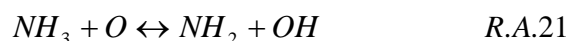
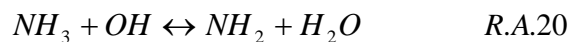


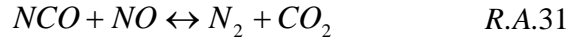
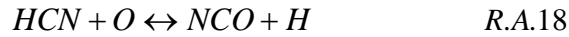
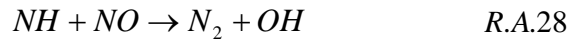
Figura A.20 Concentración a la salida de NH₃ (izquierda) y HCN (derecha) en función de la temperatura [Kristensen y cols. 1996].

La entrada de HCN en el mecanismo de reacción produce N₂O el cual hay que tener en cuenta puesto que es un gas de efecto invernadero. La temperatura a la que aparece el máximo de concentración de N₂O coincide en todos los experimentos con la temperatura a la que comienza a reaccionar el HCN.

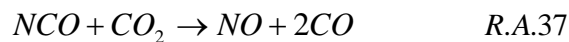
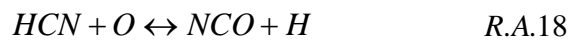
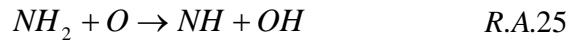
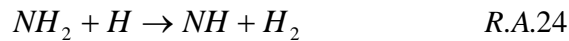
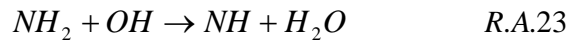
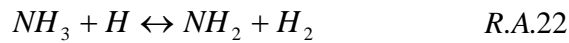
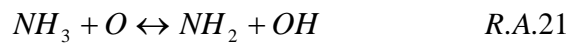
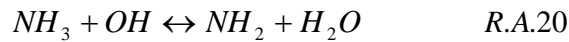


Las reacciones de reducción de NO más importantes son las reacciones de NO con NH, N y NCO, los cuales son productos de la oxidación de NH₃ y HCN respectivamente.

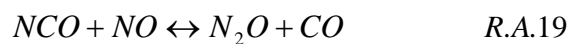
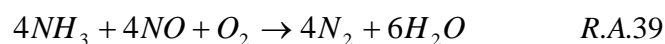




A temperaturas superiores a T_{\min} , tanto el HCN como el NH_3 comienzan a oxidarse a NO como puede comprobarse en la figura A.19. Las reacciones son las siguientes:

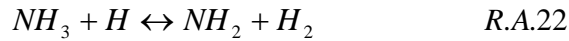
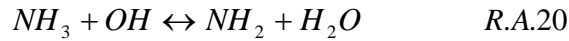


En conclusión, hasta temperaturas próximas a T_{\min} el NH_3 actúa como reductor de NO de la misma manera que lo hace en el proceso SNCR (reacción R.A.39) y a temperaturas ligeramente superiores el HCN comienza a reaccionar produciendo N_2 o N_2O según la selectividad de las reacciones R.A.19 y R.A.31. A temperaturas superiores de esta T_{\min} comienza la oxidación de HCN y NH_3 a NO según el mecanismo anteriormente descrito.

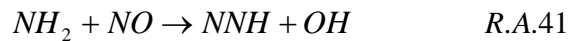
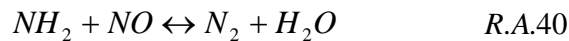


En un artículo más reciente Skreiberg y cols. 2004 estudiaron la influencia de la presencia de NO en la oxidación de NH₃ concluyendo que la conversión de NH₃ aumenta con la presencia de NO. Además, a bajas temperaturas (no superiores a 1.400 K) el mecanismo tiene lugar vía NH₂ o NNH en lugar de NH y N como sí ocurre a temperaturas superiores.

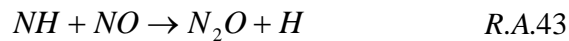
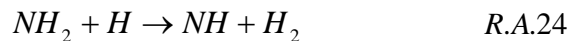
El NH₃ es convertido a NH₂ según las reacciones R.A.20 y R.A.22.



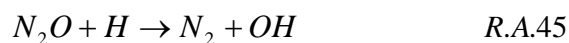
En presencia de NO se produce la reducción directa (R.A.40) o indirecta vía NNH (R.A.41 y 42) de este:



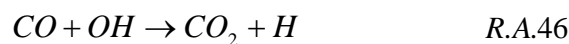
Una mínima parte de NH₂ se consume debido a las siguientes reacciones:



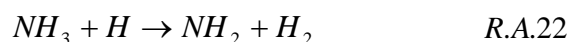
Este óxido nitroso formado se descompone a N₂ rápidamente por medio de las siguientes reacciones:



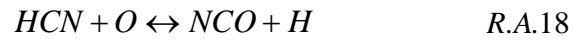
En cuanto a la influencia del CO, en la figura A.19 se puede observar como la temperatura de mínima concentración de NO se alcanza a menores temperaturas conforme aumenta la concentración de CO. Tanto Kristensen y cols. 1996 como Skreiberg y cols. 2004 atribuyen el descenso de T_{mín} al aumento de la concentración de radicales O/H producto de la oxidación de CO:



Según Skreiberg y cols. el hidrógeno atómico H formado anteriormente reacciona con NH₃ según la reacción R.A.22; de esta manera CO y NH₃ no compiten por los mismos radicales y la presencia de CO favorece la conversión de NH₃ a NO o N₂.



La figura A.21 muestra el mecanismo de reacción de reburning explicado anteriormente [Queen's University; Canada]; las reacciones son las siguientes [Smoot y cols. 1998]:



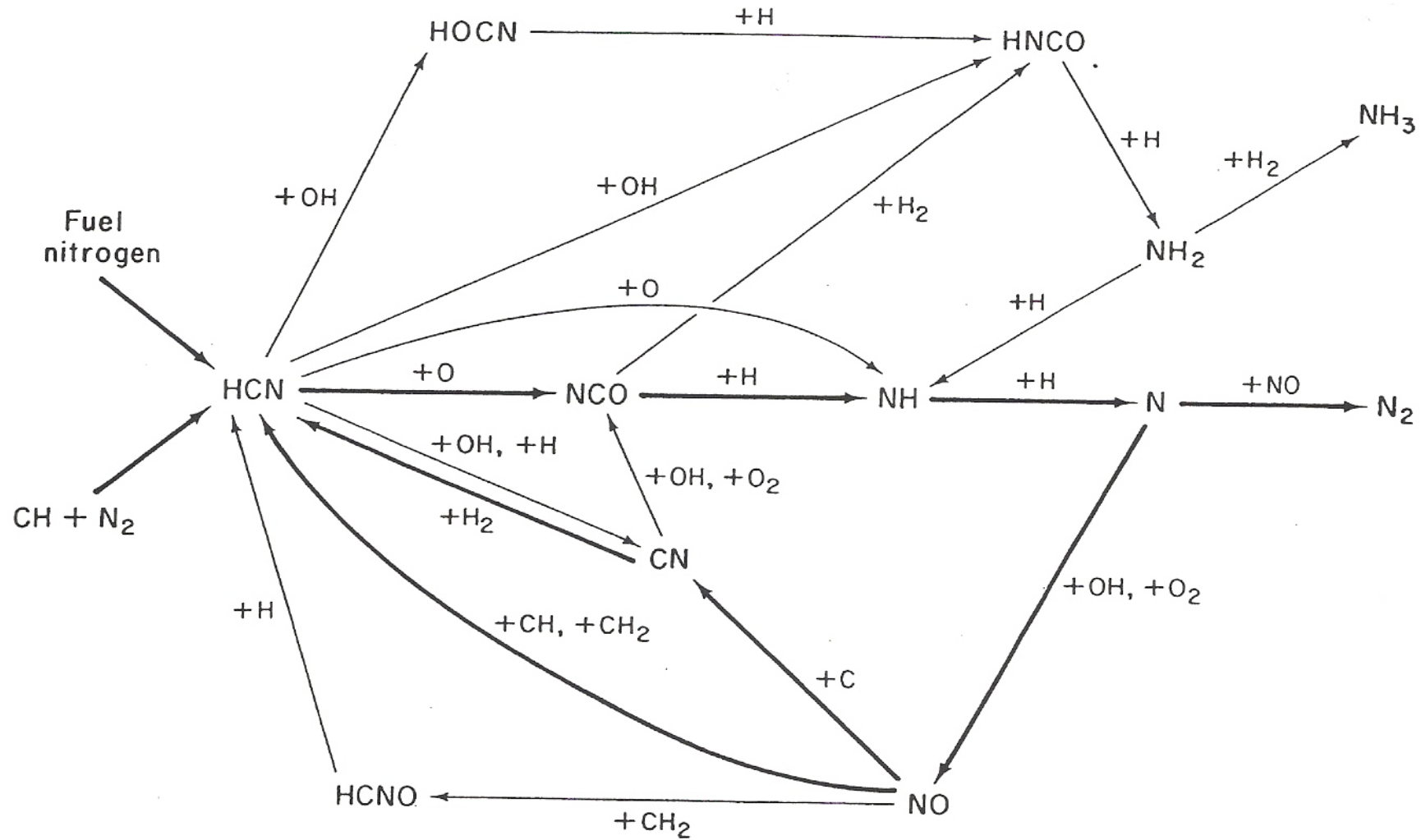


Figura A.21 Mecanismo de reacción para llamas con alto contenido en hidrocarburos [Queen's University, Canada].

A.3 Oxi-combustión

La oxi-combustión consiste en la quema de combustibles fósiles de O₂ puro (más del 95% de pureza) y recirculación de gas de salida al horno. La recirculación de gas permite el control del proceso de combustión: temperatura de la llama, concentración de O₂ y tiempo de residencia τ [Buhre y cols. 2005]. La figura A.22 muestra una central térmica de oxi-combustión y captura de CO₂ a partir de carbón [ALSTOM POWER] Además de controlar el proceso de combustión, la recirculación de gas favorece la reducción de emisiones de NO_x. Esto se debe al efecto de *reburning* que se produce al recircular el gas [Normann y cols. 2009, Kim y cols. 2009].

El tiempo de residencia τ se define como:
$$\tau = \frac{V_{\text{horno}}}{F_{O_2} + F_{\text{inerte}} + F_{\text{gas_recirc.}}}$$

Siendo V_{horno} el volumen de la cámara de combustión, F_{O_2} el flujo de oxígeno, F_{inerte} el flujo de otros gases introducidos junto con el oxígeno (N₂, Ar) y $F_{\text{gas_recirc}}$ el flujo de gas que se recircula al horno.

Las siguientes características son las que han hecho volver el interés hacia la oxi-combustión y plantearse la transición de combustión en aire a combustión en oxígeno [Buhre y cols. 2005]:

- Produce una corriente de CO₂ de alta pureza lista para su captura y almacenamiento.
- Es capaz de adaptarse tanto a plantas térmicas existentes como a plantas nuevas.
- Tiene un alto potencial en lo referente a reducción de emisiones de NO_x.
- Se puede adaptar a los actuales quemadores de baja emisión en NO_x.
- Es una tecnología cercana a la emisión cero y se considera capaz de cumplir con futuras restricciones en cuanto a emisiones.

Sin embargo, aunque la oxi-combustión produce una quema más limpia que la combustión en aire, en lo referente a producción eléctrica es un 9% menos efectiva. Esto se debe a que tanto el suministro de O₂ de alta pureza como la compresión de CO₂ tienen un alto consumo energético [Buhre y cols. 2005, Wall y cols. 2009].

La técnica de oxi-combustión no es algo nuevo, sin embargo lo que sí es relativamente nuevo es su aplicación a la generación eléctrica con captura de CO₂. La tabla A.9 recoge la evolución histórica de la oxi-combustión.

Tabla A.9. Evolución histórica de la oxi-combustión [Oxy-fuel combustion application for coal fired power plant 2005, IEAGHG].

Década	Aplicación de la oxi-combustión
1.940 – 1.960	Soldadura, corte de metales y pulido por llama.
1.960 – 1.970	Combustión con aire enriquecido (<i>oxygen enrich combustion</i> , OEC) en la industria del vidrio, aluminio y cemento.
1.982	Abraham y cols. proponen la oxi-combustión con recirculación de gas como método de obtención de CO ₂ puro para la extracción mejorada de petróleo (EOR).
1.990 – 2.000	Reducción de emisiones de NO _x en industria del vidrio y calderas de carbón con tecnología OEC.
2.000 – 2.010	Generación eléctrica con captura de CO ₂ : calderas de oxi-combustión.

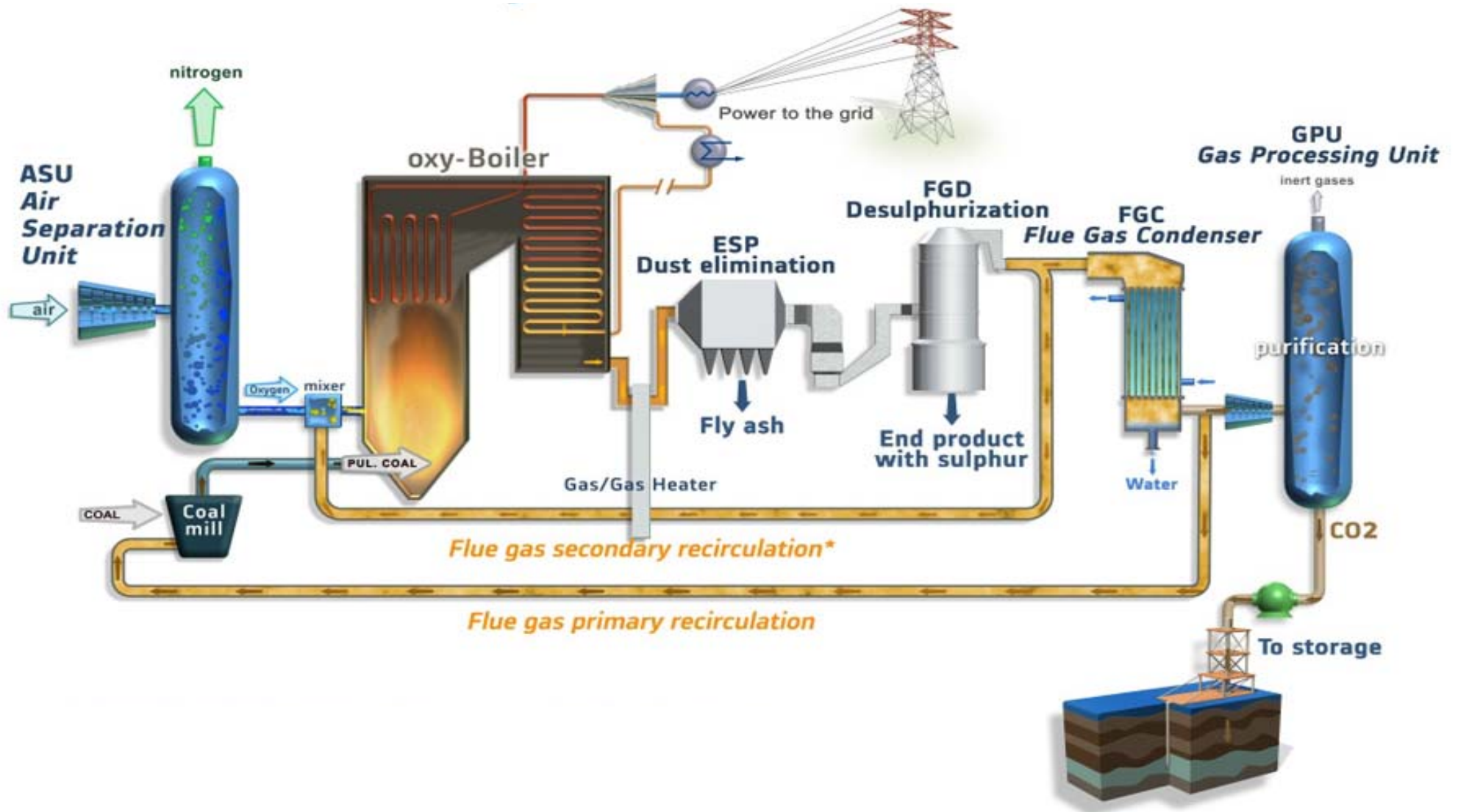


Figura A.22 Esquema de una planta de generación eléctrica a partir de carbón mediante oxi-combustión con captura de CO₂ [ALSTOM POWER].

Una planta de oxi-combustión difiere de una de combustión en aire no sólo en el hecho de usar oxígeno puro como oxidante en lugar de aire, sino también en que en oxi-combustión el objetivo es facilitar la captura de CO₂ mientras que en combustión en aire el objetivo es tratar la corriente gaseosa antes de que se emita a la atmósfera. Estas dos consideraciones hacen que las condiciones en las que los NO_x deben ser controlados cambien con respecto a combustión en aire. Las nuevas condiciones son [Buhre y cols. 2005]:

- Concentración mínima de N₂.
- Aumenta la concentración de los productos de combustión (CO₂ y H₂O) por lo que la atmósfera cambia de ser O₂/N₂ a ser O₂/CO₂.
- El gas se recircula (conteniendo NO_x) en lugar de ser tratado posteriormente provocando un efecto parecido al reburning en combustión con aire, es decir, la reacción entre los NO_x y los hidrocarburos del combustible.
- El tiempo de residencia y la temperatura cambian dependiendo de la recirculación de gas.
- Reducción del volumen del gas de combustión producido (80% antes de la recirculación) debido a la no utilización de aire y a la recirculación de gas [Buhre y cols. 2005, Norman y cols. 2009].

El cambio en la atmósfera de N₂ a CO₂ influye en la transferencia de calor y en la cinética de las reacciones de combustión [Wall y cols. 2009]. Esto se debe a las diferentes propiedades entre ambos gases:

- Densidad: El peso molecular del CO₂ es 44 mientras que es 28 en el caso del N₂. Por lo tanto, la densidad del gas en oxi-combustión es mayor que en combustión con aire [Wall y cols. 2009, Buhre y cols. 2005].
- Capacidad calorífica: La relación de capacidad calorífica del CO₂/N₂ es de 1,6. Esto tiende a disminuir la temperatura de combustión, lo que se compensa con una mayor concentración de O₂ [Normann y cols. 2009].

El alto potencial de la oxi-combustión en la minimización de emisiones de NO_x se debe tanto al menor NO_x térmico producido como a la reducción de los NO_x al recircular el gas (efecto parecido al *reburning* en aire). En el apartado A.2.1 se comentaba que el NO_x formado a partir del nitrógeno unido al combustible era aproximadamente de un 10% en combustión de carbón en aire. Teniendo esto en cuenta y que el NO_x inmediato es de menor importancia en combustión es fácil concluir que el principal origen de los NO_x en combustión con aire (79% N₂ y 21% O₂) es el NO_x térmico; siempre y cuando se alcancen altas temperaturas (1.500 °C).

Por el contrario en oxi-combustión, la concentración de N₂ es muy baja y se debe únicamente a las impurezas en la producción de oxígeno y en el aire que haya podido penetrar en el proceso (por ejemplo en el sistema de alimentación de carbón) [Normann y cols. 2009]. Por esta razón, en oxi-combustión apenas existe NO_x de origen térmico (Mecanismo de Zeldovich) y por eso la oxi-combustión produce menos NO_x que la combustión en aire.

Por la misma razón, es fácil entender que la mayoría del NO_x formado en oxi-combustión se debe al nitrógeno unido al combustible. De ahí que sea clave estudiar el mecanismo por el cual se forman.

A.3.1 Investigación en oxi-combustión

Por todo lo expuesto anteriormente, la investigación en oxi-combustión ha aumentado en los últimos años. Dicha investigación se centra en [Buhre y cols. 2005]:

- Mejora de la eficiencia en licuación y almacenamiento de CO₂.
- Reducción en las emisiones de NO_x.
- Producción más barata de oxígeno puro.
- Diseño de quemadores [Chui y cols. 2004].

En el capítulo de introducción se comentaba que pese a que no existen plantas de oxi-combustión a escala industrial, sí que existen plantas piloto. En total existen cinco plantas, cada una de ellas centradas en el estudio de determinados aspectos como por ejemplo, escalado de los resultados experimentales, transferencia de calor, ignición y estabilidad de la llama, emisión de contaminantes, etc. La tabla A.10 muestra la información de dichas plantas y sus conclusiones en lo referente a emisiones de NO_x [Buhre y cols. 2005, Oxy-fuel combustion application for coal fired power plant 2005: IEAGHG].

Tabla A.10 Resumen de las plantas piloto de oxi-combustión existentes [Buhre y cols. 2005, Oxy-fuel combustion application for coal fired power plant 2005: IEAGHG].

Organización - Web	País - Capacidad	Conclusiones sobre NO _x
EERC and ANL http://www.undeerc.org	Estados Unidos 3 MW	Descenso de hasta un 50% con respecto a combustión en aire. También descienden las emisiones de SO _x .
IFRF http://www.ifrf.net	Holanda 2,5 MW	Los quemadores de baja emisión en NO _x pueden utilizar la tecnología de oxi-combustión.
IHI http://www.ihl.co.jp/index-e.html	Japón 1,2 MW	La reducción de NO _x se debe a la rápida reducción de estos en la llama. Siendo HCN y NH ₃ especies intermedias. La dosificación de combustible aumenta la conversión de los NO _x .
Air Liquide, B&W http://www.babcock.com	Estados Unidos 1,5 MW	Descenso significativo de las emisiones de NO _x mediante la dosificación de fuel.
CANMET http://www.nrcan-rncan.gc.ca	Canadá 0,3 MW	La conversión de NO _x depende, entre otros, de la concentración de oxígeno y por lo tanto de la temperatura de la llama. Incluso con sólo un 3% de N ₂ , la diferencia de emisiones de NO _x entre oxi-combustión y combustión en aire desciende significativamente.

Dentro de la investigación sobre la reducción de NO_x en oxi-combustión existen muchos aspectos que están siendo estudiados por su influencia en la formación de NO_x. Algunos de ellos son:

- Estructura de la llama bajo altas presiones [Seepana y Jayanti 2009].
- Recirculación del gas [Kim y cols. 2009].
- Oxidación de compuestos intermedios: HCN [Giménez-López y cols. 2009] y NH₃ [Mendiara y Glarborg 2009].

Si la oxi-combustión se realiza a presión, se facilita la eliminación de SO₂, se reduce el aire que puede entrar al horno y al mismo tiempo se reduce el volumen de CO₂ a tratar para su almacenamiento. Seepana y Jayanti han estudiado la combustión de metano en atmósfera de CO₂ diluido con O₂ en el rango de presiones 0,1-3 MPa para concentraciones de oxígeno de 23,3 y 20%. En lo referente a emisiones de NO_x, concluyeron que se dobla su formación cuando la presión aumenta de 1 a 30 atm a pesar del descenso en la concentración de radicales H y OH que favorecen la formación de NO_x como ya se comentaba en el apartado 2.1. Además encontraron que para una concentración de oxígeno de 20% y presión 30 atm la llama producida es la misma que para 23,3% de oxígeno y 1 atm. Bajo estas condiciones de alta presión y ligero aumento de la dilución de oxígeno se puede producir una llama estable y de baja producción de NO_x.

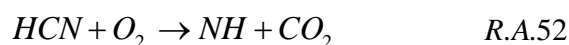
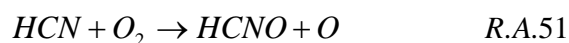
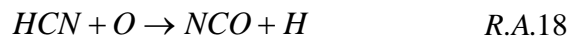
Keun Kim y Yongmo Kim han estudiado el efecto de la recirculación del gas de combustión al horno en la formación de NO_x. Para ello utilizaron dos quemadores de 0,03 y 0,2 MW. En el caso del quemador de 0,03 MW y 40% de gas recirculado, las emisiones de NO_x se redujeron un 93%; mientras que para el mismo porcentaje de gas y 0,2 MW de potencia, la reducción fue del 85%. Como conclusión afirman que la tecnología de recirculación de gas es efectiva a relaciones mayores de 40% de gas recirculado sobre el gas total de combustión.

Giménez-López y cols. han estudiado la oxidación de HCN en atmósferas de CO₂ y N₂ para condiciones de baja y elevada concentración de O₂.

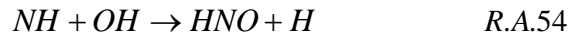
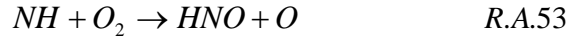
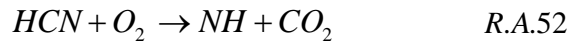
En atmósfera de CO₂ la reacción R.A.47 provoca que la reacción R.A.48 se produzca en menor medida y disminuye la concentración de radicales O y H.



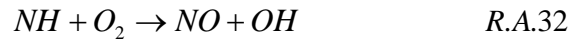
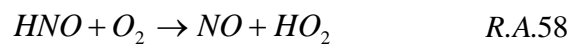
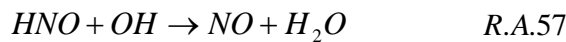
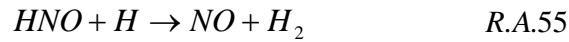
Ambos radicales son los precursores de la mayor parte de las reacciones que se producen, entre ellas la oxidación de HCN. Las reacciones 16 y 22 a 25 necesitan el radical O para producirse.



Además de NH y NCO, la oxidación de HCN produce también HNO a través de NH como compuesto intermedio:

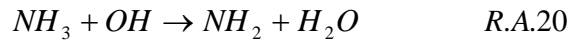


Estos tres compuestos, NH, NCO y HNO reaccionan produciendo NO.



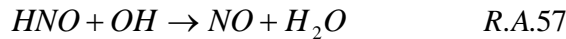
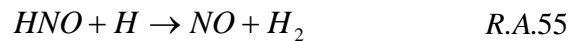
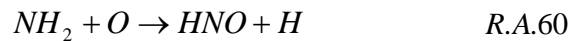
En conclusión, en atmósfera de CO₂ se observa una menor oxidación de HCN comparado con atmósfera de N₂ como consecuencia del incremento de importancia de la reacción R.A.47. Esto lleva a una menor producción de NO con NCO, HNO y NH como compuestos intermedios. Este hecho se ha observado tanto para condiciones de elevada como de baja concentración de O₂. Sin embargo, para concentraciones elevadas de O₂ aumenta la oxidación de HCN y por lo tanto la formación de NO.

Mendiara y Glarborg han estudiado la oxidación de NH₃ durante la combustión de metano en condiciones de oxi-combustión (CO₂ como gas mayoritario) y combustión en aire (N₂ como gas mayoritario). El rango de temperaturas es de 700-1.500 °C. La mayor parte del NH₃ es oxidado según la reacción R.A.20.

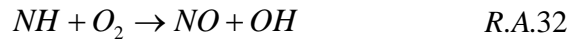
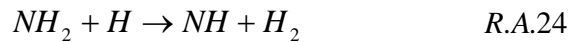


Las siguientes reacciones en las que interviene el grupo amino (NH₂) determinan si el átomo de nitrógeno acaba como NO o N₂. Dichas reacciones están determinadas por los radicales O/H/OH.

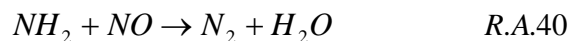
Cuando el gas mayoritario es N₂, la formación de NO tiene lugar mayoritariamente con HNO como compuesto intermedio, reacciones R.A.55 a R.A.58.



Además, una pequeña parte de NO se forma con NH como especie intermedia.



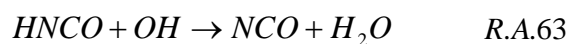
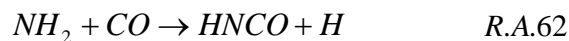
La reducción de NO tiene lugar a través de las reacciones R.A.28 y R.A.40.



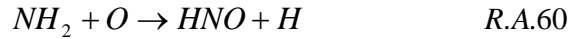
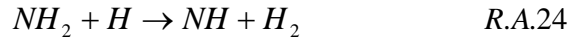
Cuando el gas mayoritario es CO₂, la formación de NO está favorecida por el aumento de la relación OH/H provocado por la reacción R.A.47.



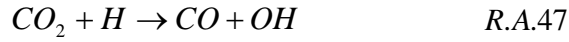
Además, este CO formado produce HNCO que también acaba como NO:



Sin embargo, debido a la baja concentración de radicales O y H, las reacciones R.A.24 y R.A.60 tienen lugar en menor medida:



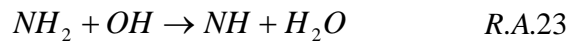
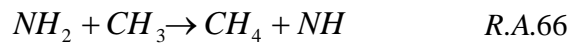
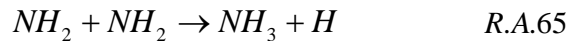
Este descenso de la concentración de radicales O y H se debe a que en atmósfera de CO₂, la reacción R.A.47 compite con el oxígeno de tal manera que la reacción R.A.48 tiene lugar en menor medida que en atmósfera de N₂.



Es decir, la reacción R.A.47 consume el radical H y al producirse en menor medida la reacción R.A.48, se producen menos radicales O que en atmósfera de N₂.

Como consecuencia de esta disminución en la concentración de radicales O y H, las reacciones de formación de NO a partir de HNO (reacciones R.A.55 a R.A.58) y NH (reacción R.A.32) son mucho menos importantes puesto que sus compuestos intermedios HNO y NH se producen en menor cantidad (reacciones R.A.24 y R.A.60).

Al producirse en menor cuantía las reacciones R.A.24 y R.A.60, las reacciones más importantes que tienen lugar son las siguientes:



Estas tres reacciones disminuyen la cantidad de NH₂ disponible y por lo tanto la formación de NO, ya sea con HNO (reacciones R.A.55 a R.A.58) o NH (reacción R.A.32) como compuesto intermedio. De esta manera, se aumenta la probabilidad de formación de N₂ en lugar de NO.

ANEXO B. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

B.1 Instalación experimental

El estudio experimental ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Procesos termoquímicos perteneciente al I3A.

La planta se divide en tres partes:

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de reacción.
- Sistema de detección y análisis de gases.

La Figura B.1 muestra el sistema experimental en el que se han llevado a cabo los experimentos.

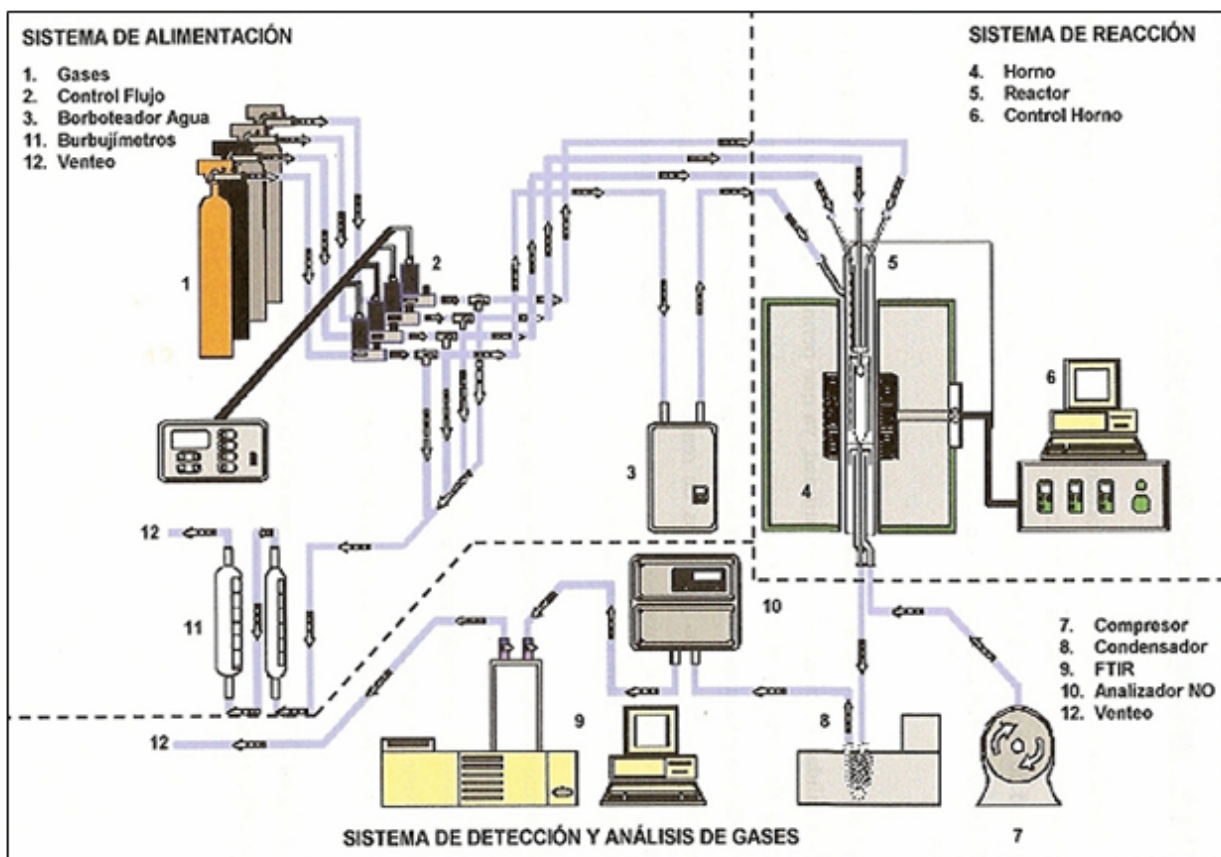


Figura B.1 Esquema de la instalación experimental.

B.2 Sistema de alimentación

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

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son:

- Gases.
- Medidores de flujo másico.
- Flujómetro digital.
- Sistema de inyección de agua.
- Conducciones.

B.2.1 Gases

Los gases utilizados en este proyecto son NH_3 , HCN , NO , O_2 , CO_2 , Ar y N_2 , que se obtienen de botellas a presión.

Cada botella consta de un manorreductor con dos llaves (reguladores) y sus correspondientes indicadores de presión:

- **Manómetro de alta:** Permite conocer en cualquier momento la presión del gas en el interior de la botella.
- **Manómetro de baja:** Indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el medidor de flujo másico.

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

Las botellas de NH_3 y HCN se encuentran diluidas en Ar mientras que las botellas de NO y O_2 están diluidas tanto en CO_2 como en N_2 . Por último, N_2 , CO_2 y Ar están presentes como gases puros.

En la tabla B.1 se muestran las concentraciones de los gases que se utilizan en los distintos experimentos.

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

GAS	PUREZA
NH ₃	1,02% en Ar
HCN	1,03% en Ar
NO	0,515% en N ₂
NO	0,99% en CO ₂
O ₂	0,457% en N ₂
O ₂	1,8% en N ₂
O ₂	1,04% en CO ₂
O ₂	1,95% en CO ₂
CO ₂	100%
N ₂	100%
Ar	100%

Sabiendo la concentración inicial de los diferentes reactivos y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000mlN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos se obtiene por la siguiente ecuación:

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

Donde:

- Q_i = Caudal de gas i en condiciones normales (mlN/min).
- Q_t = Caudal total de gases en condiciones normales (mlN/min).
- C_g = Concentración inicial del gas i en cada experimento (ppm).
- C_0 = Concentración del gas i en la botella a presión (ppm).

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

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

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

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

Donde:

- T_{real} = Temperatura en las condiciones ambientales del laboratorio.
- P_{real} = Presión en las condiciones ambientales del laboratorio.
- T_N = Temperatura en condiciones normales ($T_N=273K$).
- P_N = Presión en condiciones normales ($P_N=760mmHg$).

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

B.2.2 Medidores de flujo

Para trabajar con un caudal constante a lo largo de todo el experimento se regula el caudal de los reactantes mediante medidores de flujo másico suministrados por la casa comercial FISHER-ROSEMOUNT, modelo 5850 TRP (ver imagen B.1). Dichos medidores constan de un sensor de caudal y una válvula de control.

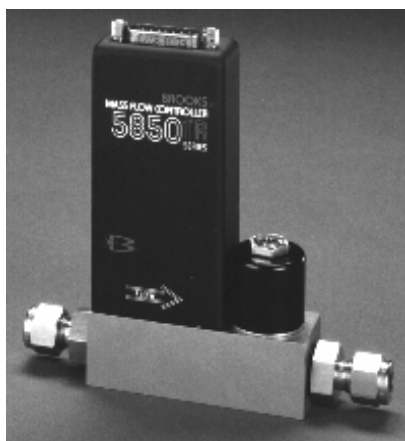


Imagen B.1 Medidor de flujo másico FISHER-ROSEMOUNT.

A estos medidores llega el caudal de gases de la botella y de ahí salen hasta el reactor. El control del caudal se realiza mediante un módulo de control digital MFC de 8 canales suministrado por el servicio de Instrumentación y Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este módulo se controla mediante el software H3Z_2002 (ver imagen B.2) que permite regular el grado de apertura del medidor, cuyo valor es recomendable que esté comprendido entre el 10-90% del valor máximo permitido por el regulador. En cada experimento, se ajusta la apertura de la válvula y se mide el caudal real mediante el uso del flujómetro digital con el fin de obtener el caudal deseado de cada reactante.



Imagen B.2 Medidores de flujo másico y ordenador de control.

B.2.3 Flujómetro digital

Los medidores de flujo másico son necesarios para mantener un flujo constante de gas, sin embargo, no permiten saber el caudal real que se utiliza, ya que están calibrados con nitrógeno (en condiciones normales de presión y temperatura). Así, cuando se trabaja en distintas condiciones, es necesario medir el caudal real alimentado, para lo que se utiliza el flujómetro digital (ver imagen B.3).



Imagen B.3 Flujómetro digital AGILENT (modelo OPTI FLOW 650).

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

B.2.4 Sistema de inyección de agua

Se debe suministrar vapor de agua a la mezcla de gases para evitar que se produzca el efecto conocido como *quenching*. Este consiste en la recombinación de radicales en las paredes del reactor lo que produce que existan muchos menos radicales derivados del NH_3 y HCN en el reactor y por lo tanto una disminución de la reactividad de todas las especies. Al introducir vapor de agua, los radicales H y OH quedan adheridos a la pared del reactor lo que provoca que una cantidad menor de radicales derivados del NH_3 y HCN se recombinen y por lo tanto tengamos una cantidad de radicales más próxima a la real.

En todos los experimentos se introduce una determinada concentración de agua en fase gas (aproximadamente 8.100 ppm). Para mantener la cantidad de vapor de agua constante en todos los experimentos se hace pasar un caudal constante de Ar de 250 mlN/min por el borboteador.

El sistema de inyección de agua está formado por un borboteador lleno de agua, por cuya parte inferior se hace pasar la corriente de Ar. El gas se satura de agua y abandona el borboteador por la parte superior. Se trabaja con el agua del borboteador a temperatura ambiente. En la imagen B.4 se muestra el borboteador de agua.



Imagen B.4 Sistema de inyección de agua.

Para calcular la cantidad de vapor de agua arrastrada por el caudal de Ar introducido al borboteador. En este modelo se supone la saturación de la corriente de Ar y se basa en las ecuaciones B.4 a B.7:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{Total}} = y_V \quad Ec.B.4$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{Ar}} = y_V \quad Ec.B.5$$

$$Q_{H_2O} \times (1 - y_v) = Q_{Ar} \times y_v \quad Ec.B.6$$

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

Donde:

- Q_{H_2O} = Caudal de agua introducido (mlN/min).
- Q_{Total} = Caudal total de gases que entra al reactor (1.000 mL/min).
- Q_{Ar} = Caudal de Argón que entra en el borboteador (250 mlN/min).
- P_{sr} = Presión del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases en el reactor (mbar) ($P_{sr} = 1000mbar$).
- P_v = Presión de vapor de agua a la temperatura del borboteador (mbar).
- y_v = Fracción molar de vapor de agua.

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la ecuación de Antoine (Ec. B.8). Los parámetros de la ecuación son referentes al N_2 , sin embargo, suponemos que son también validos para Ar ya que experimentos previos en la planta demostraron que la cantidad de H_2O que se absorbe por el mismo caudal de una corriente de N_2 y otra de Ar era similar.

$$\ln P_v (mmHg) = A - \frac{B}{T_{borboteador} (K) + C} \Rightarrow P_v = 23,36mmHg = 31,14mbar \quad Ec.B.8$$

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

$$T_{borboteador} = 25^\circ C = 298 K$$

Por lo tanto: $Q_{H_2O} = 8,93mlN / min \Rightarrow [H_2O] = 8.122 ppm$

B.2.5 Conducciones

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

Las líneas empiezan en los medidores de flujo y siguen hacia un panel de válvulas de tres vías (ver imagen B.5), desde las que las conducciones se conectan directamente con el reactor.

Dependiendo de la orientación de la llave, el gas circulará hacia el bypass de salida o hacia la entrada del reactor. De la misma forma, el caudal de salida del reactor puede ser conducido a los distintos analizadores de gases, hacia el flujómetro o ser conducido hacia la calle.



Imagen B.5 Panel de válvulas de tres vías.

B.3 Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por:

- Reactor cerámico de flujo pistón.
- Horno eléctrico.
- Sistema de control de temperatura del horno.

B.3.1. Reactor flujo pistón

El reactor es un tubo de cuarzo que ha sido fabricado por la empresa APLITEC y su diseño es análogo al propuesto por el grupo CHEC (*Combustión and Harmful Emisión Control*) [Kristensen y cols., 1996] con el objetivo de evitar en lo posible la dispersión axial de gas y funcionar así en régimen de flujo pistón.

El reactor dispone de cuatro entradas: tres inyectores (1) y la entrada de flujo principal (2). Las tres entradas superiores mantienen la mezcla de reacción por separado durante la etapa de calentamiento mientras que la entrada lateral se utiliza para introducir el gas principal, es decir, CO₂ o N₂ en este caso. Ambas corrientes se unen a la temperatura de reacción deseada en la zona de mezcla de gases (3), donde se inicia la zona de reacción (4) [Kristensen y cols. 1996; Alzueta y cols. 1997]. Las medidas de la zona de reacción son: 8,7 mm de diámetro interno y 20 cm de largo en la zona de reacción.

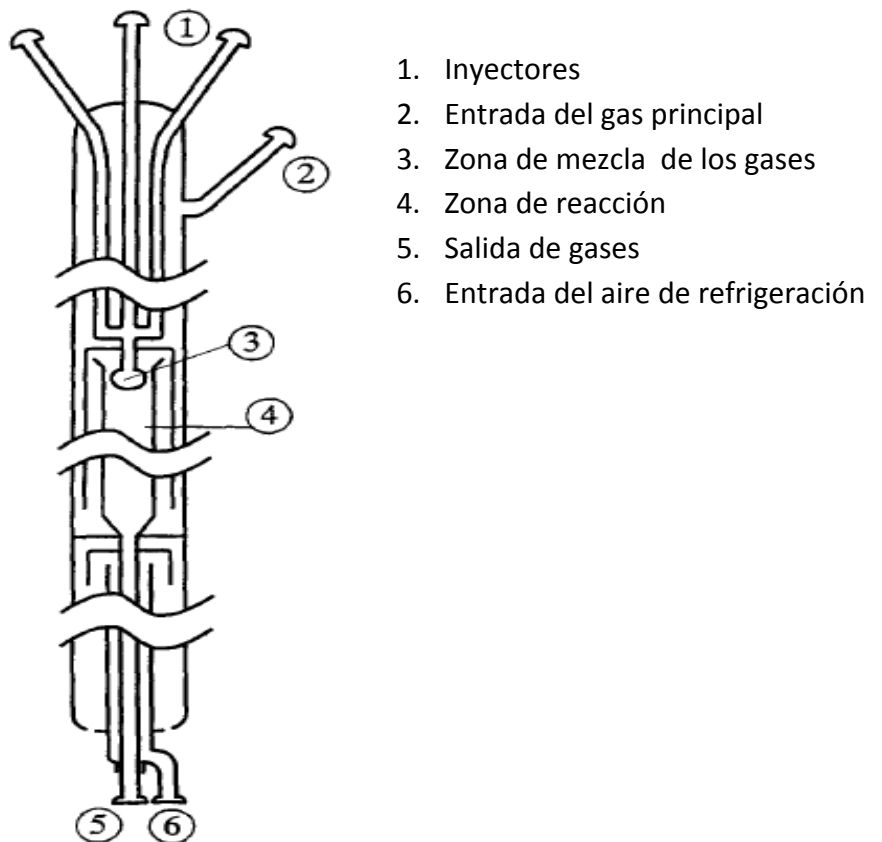


Figura B.2 Esquema del reactor [Kristensen y cols. 1996].

La reacción tiene lugar en aproximadamente 200 milisegundos. Este es un valor medio del tiempo de residencia. El valor de esta variable para cada experimento viene dado por la ecuación B.9.

$$t_r = \frac{V_{REACTOR}}{Q_{TOTAL}} = \frac{192,09 \cdot P_{sr}}{Q_{t,N} \cdot T_{sr}} = \frac{194,6}{T_{sr}} \quad Ec.B.9$$

Donde:

- t_r = Tiempo de residencia (s).
- P_{sr} = Presión del reactor (mbar).
- T_{sr} = Temperatura del reactor (K).
- $Q_t (P_{sr}, T_{sr})$ = Caudal total de gases reactantes a la presión y temperatura del reactor (ml/min).
- $Q_{t,N}$ = Caudal total de gases reactantes en condiciones normales (mlN/min).

Posteriormente, y bajo condiciones de flujo pistón, los productos de reacción atraviesan la zona de refrigeración donde la reacción se detiene gracias al flujo de aire (6) que enfría las paredes exteriores del tubo de salida de los gases. El termopar de tipo K mide en todo momento la temperatura de la zona de reacción.

La figura B.3 muestra las dimensiones del reactor de las tres zonas que lo componen: inyectores y mezcla, reacción y salida.

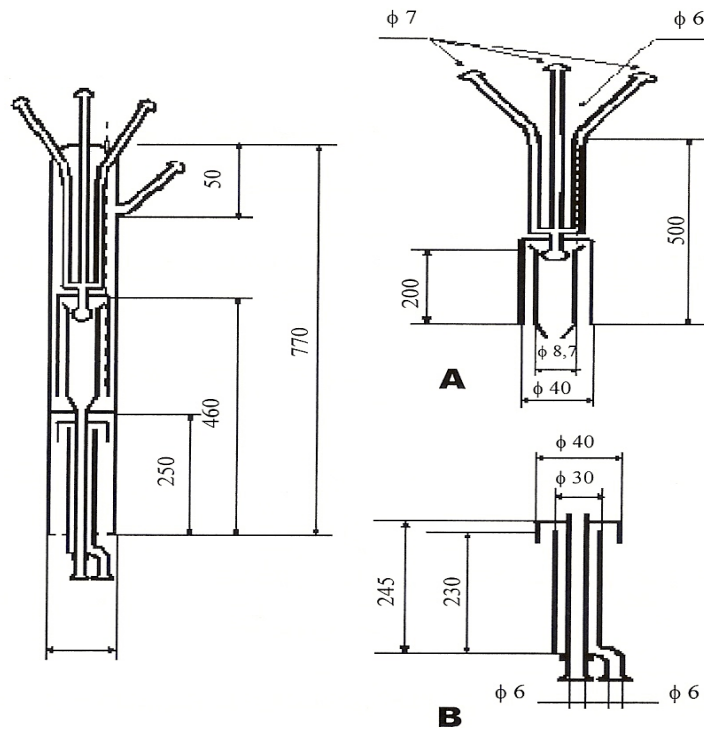


Figura B.3 Dimensiones del reactor (mm) A) Zona de inyectores, mezcla y reacción B) Zona de salida.

Las uniones entre las entradas y salidas del reactor con sus respectivas conducciones se realizan mediante rótulas móviles de cuarzo que evitan las roturas por tensión debidas a la dilatación. Para evitar fugas en estos elementos de unión se aplica grasa de alto vacío. Además, es importante señalar que la manipulación de los elementos de cuarzo (reactor, rótulas) debe realizarse con extremo cuidado debido a su fragilidad y elevado coste. La imagen B.6 muestra las conexiones entre las conducciones y el reactor en la parte superior del mismo.



Imagen B.6 Conexiones entre las conducciones y la parte superior del reactor.

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

B.3.2. Horno eléctrico

El reactor de cuarzo se encuentra ubicado en un horno eléctrico de tubo vertical abierto de 20 kW de potencia de la empresa Horns Hobersal S.L modelo TR-1 con tres zonas calefactoras independientes que proporcionan la temperatura adecuada para cada experimento mediante una unidad de control que regula la potencia de trabajo. La temperatura máxima que permite alcanzar este equipo es 1.150 °C. La imagen B.7 muestra el reactor en el interior del horno calefactor.



Imagen B.7 Horno eléctrico con el reactor en su interior.

Otro de los principales objetivos del horno es crear condiciones isotermas (10 K de diferencia máxima) en la zona de reacción. Para conseguir este objetivo, este equipo dispone de tres zonas calefactoras que pueden ser reguladas individualmente.

Para evitar pérdidas de calor, el horno está reforzado por dos tipos de aislantes diferentes: aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana de cuarzo que cubre la holgura existente entre el reactor y el horno, a la entrada y salida del mismo.

El sistema de control de temperatura está montado en una caja independiente (ver imagen B.8). Está formado por un módulo regulador de temperatura y módulo que controla la potencia de trabajo del horno para alcanzar las temperaturas deseadas en las zonas calefactores.

El módulo regulador de temperatura está constituido por tres controladores PID y cuenta con 4 programas de 15 segmentos, microprocesador, alarma y memoria no volátil.

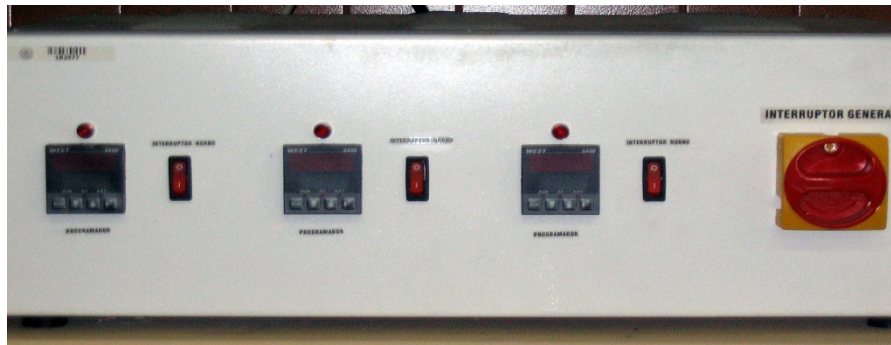


Imagen B.8 Sistema de control de temperatura.

Es importante realizar el perfil de temperaturas de la zona de reacción para asegurarse de que se trabaja en condiciones isotermas. El procedimiento seguido, así como los resultados obtenidos, se recogen en el Anexo C.

B.4 Sistema de detección y análisis de gases

La concentración de los gases de salida del reactor debe ser detectada y analizada para lo que se dispone de los siguientes equipos:

- Espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red.*)
- Analizador de NO por infrarrojos.
- Microcromatógrafo de gases.
- Analizador de NH₃ por ultravioleta.

Los gases analizados y el equipo en el que se analizan se muestran en la tabla B.2

Tabla B.2 Lista de gases y equipos en los que son analizados.

GAS	EQUIPO DE MEDICIÓN
NH ₃	Espectrómetro FTIR Medidor UV
HCN	Espectrómetro FTIR
N ₂ O	Espectrómetro FTIR
NO	Analizador NO de IR

B.4.1. Espectrofotómetro FTIR

El instrumento utilizado en esta instalación para detectar y analizar la concentración de HCN y NH₃ es un espectrómetro multiplex que utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de datos (FTIR). Además, también se ha utilizado para medir la formación de N₂O y NH₃ en los experimentos de oxidación de HCN.

El equipo ha sido fabricado por Ati Mattson, modelo GENESIS II (ver imagen B.9). Los componentes principales son:

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



Imagen B.9 Espectrómetro FTIR Ati Mattson GENESIS II.

El FTIR se maneja mediante el software Winfirst v.3.1, que a su vez actúa de sistema de recogida, lectura y almacén de datos. Es importante destacar que antes de comenzar la recogida de datos, es necesario realizar un blanco, más comúnmente llamado *Background*. Para ello, se introduce en la celda de gases una corriente de 1.000 mL/min de N_2 .

El software Winfirst v.3.1 dispone de una librería de datos que contiene espectros de diversos compuestos en un amplio intervalo de concentraciones, pero no tiene datos que puedan ser usados para cuantificar la concentración de NH_3 o HCN. Por lo tanto, se tiene que hacer un calibrado para ambas sustancias. Para ello, se obtienen espectros para distintas concentraciones de HCN y NH_3 ; el intervalo de concentraciones escogido es 250, 500, 750 y 1.000 ppm de ambos compuestos.

El procedimiento que se sigue para determinar la concentración de HCN es el siguiente: se carga el espectro del experimento que se quiere analizar y se compara este espectro con los espectros de HCN que tenemos calibrados previamente, seleccionando el más parecido a nuestro pico de HCN. Para cuantificarlo, hay que medir la altura del pico del HCN o NH_3 previamente calibrado y del espectro a analizar y por interpolación calcular la concentración de HCN/ NH_3 del experimento.

La figura B.4 muestra el funcionamiento del espectrómetro FTIR. Las ondas de luz emitidas por la fuente de radiación infrarroja (láser de He-Ne) viajan al interferómetro. El divisor de haz envía la luz en dos direcciones perpendiculares. Parte va a un espejo inmóvil y parte a un espejo móvil. Cuando mayor es la trayectoria del espejo móvil mayor es la resolución del instrumento. Al combinarse nuevamente las ondas de luz, la diferencia de longitudes de onda produce interferencia constructiva y destructiva: interferograma. La muestra gaseosa absorbe todas las longitudes de onda características de su espectro y resta las específicas del interferograma. Esta variación de energía en el dominio del tiempo es registrada por el detector. Posteriormente, la señal eléctrica de salida del detector es transformada en formato digital (convertidor ACD) para poder ser reconocida por el ordenador. Mediante una rutina matemática (transformada de Fourier) se convierte en el interferograma (señal en el dominio del tiempo) en un espectro (señal en el dominio de la frecuencia).

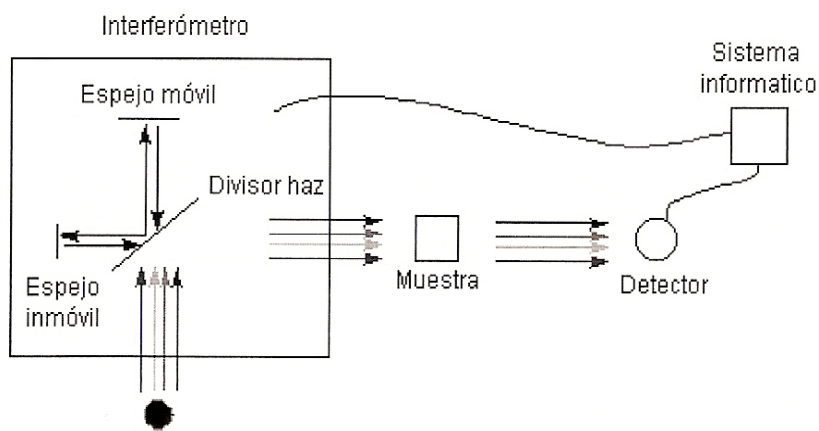


Figura B.4 Espectrómetro FTIR Ati Mattson GENESIS II.

B.4.2. Medidor UV

El medidor UV de NH_3 se conecta en serie con el medidor FTIR de tal manera que la salida del FTIR está conectada a la entrada del medidor UV. El equipo ha sido fabricado por Tethys Instruments y se muestra en la imagen B.10.

El principio de funcionamiento es el mismo que el del FTIR, es decir, la interacción de la radiación electromagnética con el gas contenido en la celda del equipo. En este caso, la fuente de radiación es una lámpara de UV en lugar de IR por lo que al ser de una longitud de onda más corta, 10^{-8} frente a 10^{-5} m, tiene más energía y provoca la excitación de los electrones de enlace en comparación con la radiación IR que provoca únicamente vibración y rotación en las moléculas. La identificación de las especies se realiza midiendo la longitud de onda absorbida que es una única para cada especie y el análisis cuantitativo se determina midiendo la intensidad de dicha absorción.



Imagen B.10 Medidor UV de NH_3 Tethys Instruments modelo EXM400.

Se ha comprobado que los resultados de ambos medidores muestran una gran similitud. La figura B.5 y B.6 muestra la gran semejanza entre los valores medidos por el FTIR y el medidor UV en los experimentos 1A y 4A respectivamente.

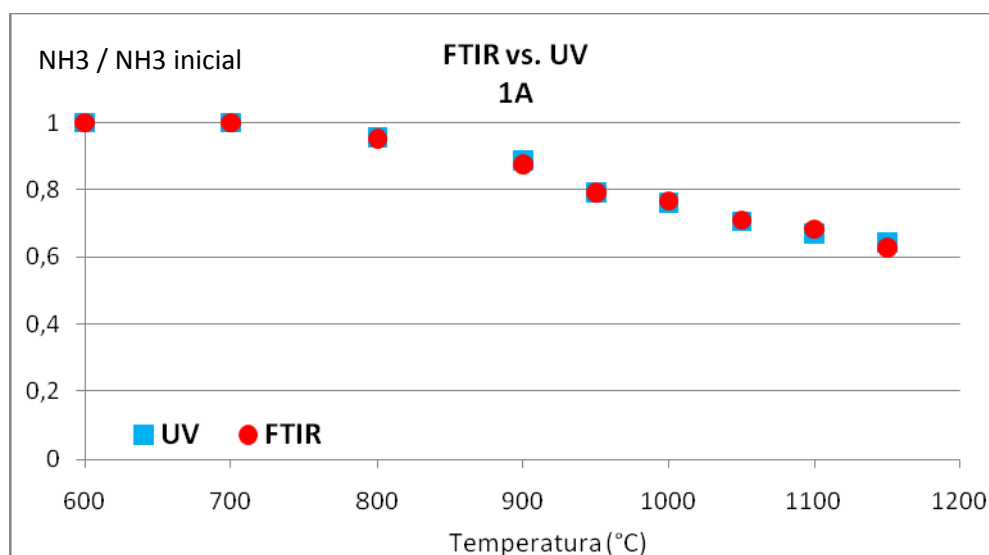


Figura B.5 Comparación entre los resultados del FTIR y el medidor UV para el experimento 1A.

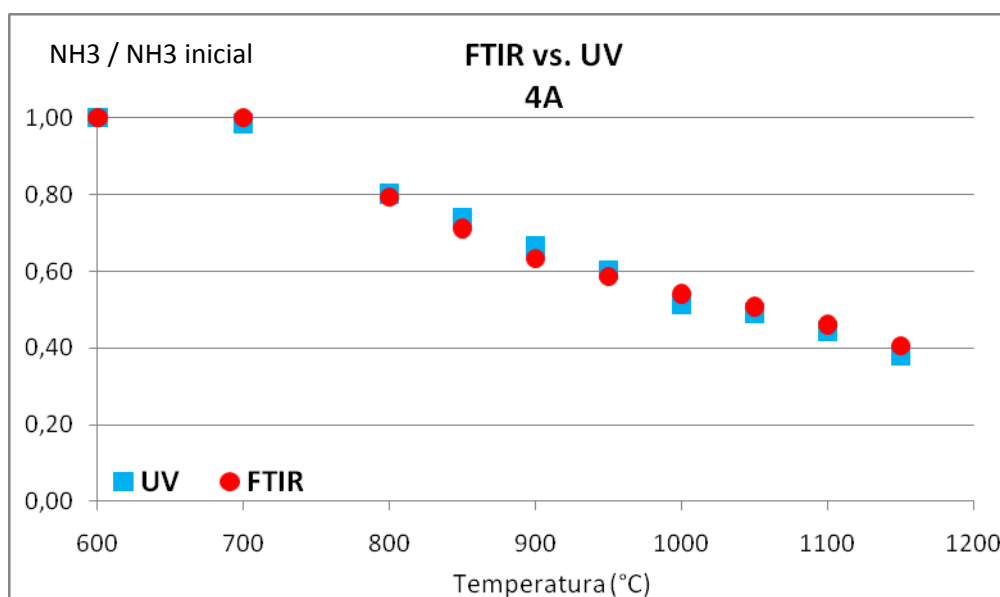


Figura B.6 Comparación entre los resultados del FTIR y el medidor UV para el experimento 4A.

Debido a la gran similitud entre ambos medidores, se han utilizado los resultados de uno u otro indistintamente para todos los experimentos.

B.4.3. Analizador de NO

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

El analizador utilizado ha sido fabricado por ABB, modelo URAS14 de detección en el infrarrojo (ver imagen B.11). El aparato consta de una celda de análisis construida en aluminio con recubrimiento interior de oro y ventanas de fluoruro cálcico. Los gases introducidos en la celda son irradiados y absorben diferente energía dependiendo de la concentración de las especies. La energía restante es devuelta y transformada en corriente eléctrica, pudiéndose leer en forma de mA en el ordenador y en ppm en la pantalla del equipo. El equipo tiene que calibrarse al comienzo de cada experimento.



Imagen B.11 Analizador de NO, modelo URAS14 de ABB.

B.5 Obtención de valores experimentales en el FTIR

La concentración de N_2 y de NO en los gases de salida del reactor se obtiene directamente de la lectura del micro-GC y del analizador de NO respectivamente. Sin embargo, la concentración de HCN y NH_3 se obtiene del espectrómetro FTIR y a continuación se describe el proceso a seguir para la obtención de estos valores.

Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia que detecta el espectrómetro varía proporcionalmente con la concentración. Sin embargo, empíricamente se comprueba que esta variación no es lineal, especialmente en el caso de las moléculas ligeras (CO , NO , etc.). Esto es debido en gran parte a que las bandas de absorción en el infrarrojo son relativamente estrechas. Por este motivo, es imprescindible disponer de un calibrado de todas las especies que vayan a ser analizadas en los experimentos. Las figuras B.7 y B.8 muestran los espectros IR de las muestras patrón para NH_3 y HCN respectivamente.

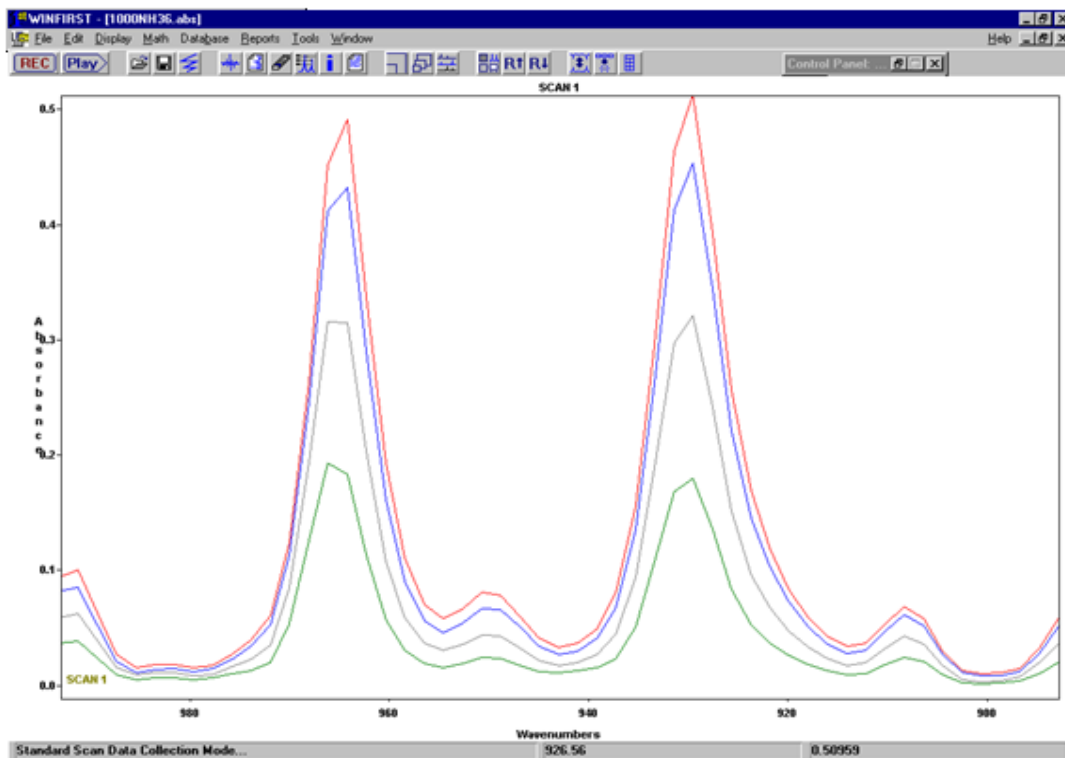


Figura B.7 Espectros IR para concentraciones de 250, 500, 750 y 1.000 ppm de NH_3 .

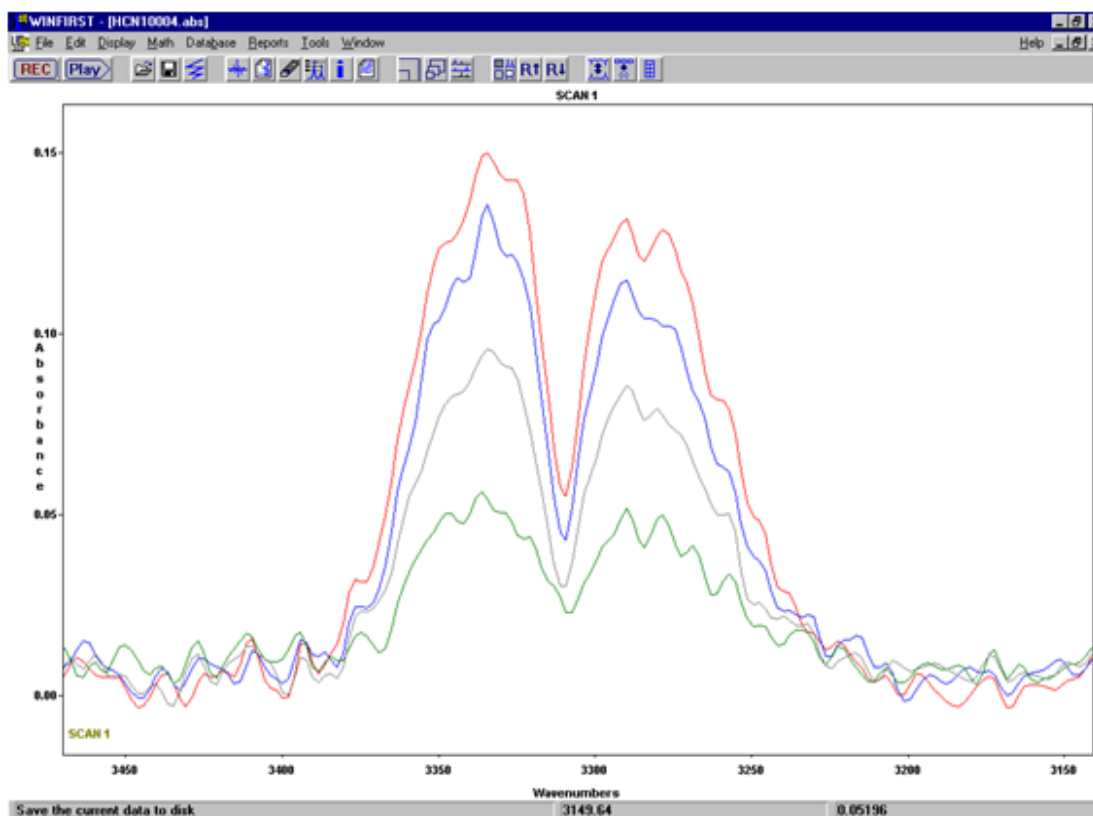


Figura B.8 Espectros IR para concentraciones de 250, 500, 750 y 1.000 ppm de HCN.

Una vez que se tienen los espectros de las muestras patrón se debe medir la altura de dichos picos de absorbancia con el propio software Winfirst v.3.1 para poder relacionar la altura de los picos con la concentración. La tabla B.3 muestra la altura de los picos de las muestras patrón de NH₃.

Tabla B.3 Altura de los picos de las muestras patrón de NH₃ en CO₂.

Concentración de NH ₃	Altura del pico (965 cm ⁻¹)
1.000	0,47526
750	0,42006
500	0,30749
250	0,18748

Por lo tanto si la muestra de un experimento determinado tiene una altura de 0,43096; únicamente hay que interpolar para conocer la concentración correspondiente a dicho pico.

$$\frac{1000 - x}{0,47526 - 0,43096} = \frac{1.000 - 750}{0,47526 - 0,42006} \Rightarrow x = 799 \text{ ppm} \quad \text{Ec.B.10}$$

ANEXO C. PERFIL DE TEMPERATURAS

C.1 Perfil de temperaturas

El objetivo de realizar el perfil de temperaturas del reactor es asegurar una temperatura homogénea dentro de la zona de la reacción; algo imprescindible para obtener unos resultados fiables en los experimentos. Se considerará que la zona de reacción tiene una temperatura homogénea cuando la variación de temperatura a lo largo de la zona de reacción no exceda los 10 °C.

Para conseguir este objetivo se actúa sobre las resistencias del horno calefactor. El horno calefactor dispone de tres zonas de calentamiento cuya temperatura es controlada de modo individual por cada controlador. La zona de reacción está comprendida entre estas tres zonas. Cuando se establece un valor de temperatura con el controlador en las tres resistencias, éste no es el valor real que se da en la zona de reacción puesto que se producen desviaciones. Esto da lugar a que se tenga que buscar qué valor de consigna se debe asignar en el controlador para alcanzar la temperatura deseada en la zona de reacción, y que ésta sea lo más homogénea posible.

Para determinar los valores de consigna adecuados para alcanzar las temperaturas deseadas durante los experimentos se han realizado perfiles de temperaturas a lo largo de toda la longitud de la zona de reacción para las temperaturas: 500, 600, 700, 850, 975 y 1.100 °C. Se ha tomado este intervalo de temperaturas porque es la zona donde se produce la reacción.

El método usado para alcanzar este objetivo consiste en introducir un termopar tipo K en la zona de reacción e ir midiendo la temperatura real que se da dentro de la zona de reacción. La temperatura se mide cada dos centímetros a lo largo de los 20 centímetros de los que consta la zona de reacción. Para cada medida hay que esperar a que se estabilice la temperatura. Si los valores de temperaturas se salen de lo deseado se cambia la consigna de las resistencias y se vuelve a medir hasta que se consiga una temperatura homogénea y ajustada al valor deseado.

En la figura C.1 se observa el resultado del perfil de temperaturas usando el valor de consigna que se ha considerado el adecuado para cada temperatura. Hay que señalar que el centímetro 20 corresponde a la entrada de los gases en la zona de reacción y el centímetro 0 a la salida.

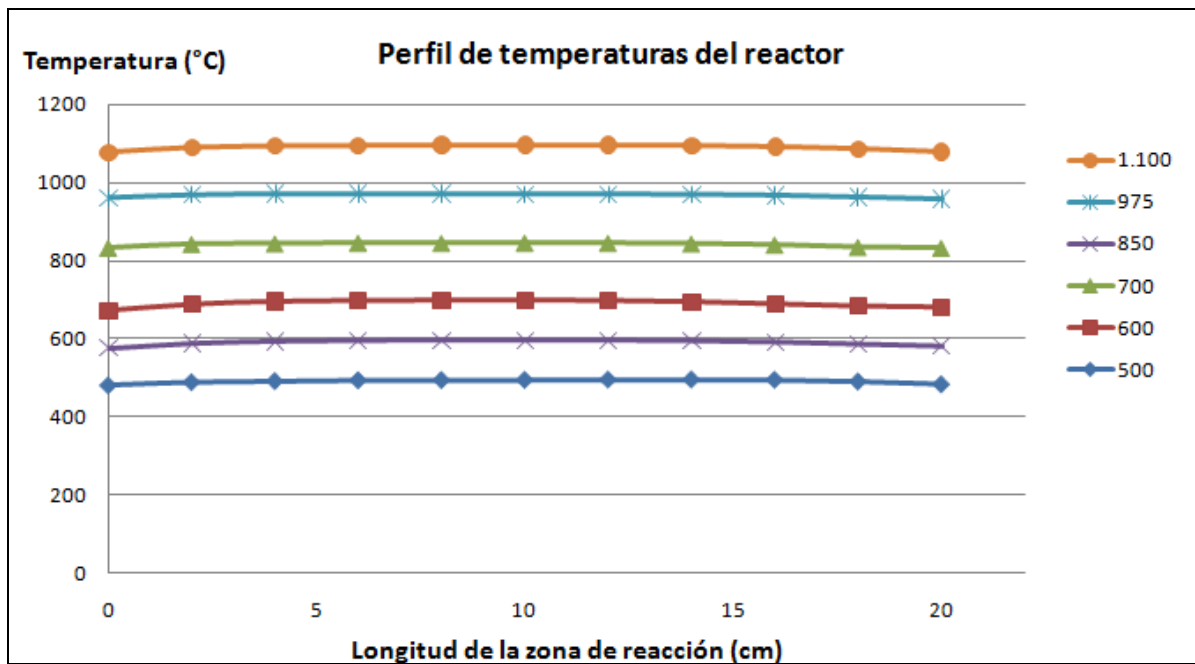


Figura C.1 Perfil de temperaturas del reactor.

Hay que señalar que los valores correspondientes a los 0, 2 y 20 centímetros se alejan del objetivo previsto de la variación de como máximo 10 °C a lo largo de la zona de reacción. Estos valores discrepantes se producen por estar en los extremos de la zona de reacción, y en el caso del extremo inferior, centímetros 0 y 2, también por la influencia de la refrigeración, y son imposibles de corregir manteniendo la temperatura del resto de la zona de reacción homogénea. En el resto de la zona de reacción el perfil de temperaturas es muy bueno, consiguiéndose para la mayoría de las temperaturas variaciones de aproximadamente 5°C.

En la tabla C.1 se muestra la temperatura de consigna seleccionada en cada controlador, así como la temperatura media alcanzada en la zona de reacción con estas consignas, descontando los valores obtenidos en los centímetros 0, 2 y 18.

Tabla C.1 Puntos de consigna de los controladores del horno.

Temperatura buscada (°C)	Temperatura media en la zona de reacción (°C)	Punto de consigna del controlador 1 (°C)	Punto de consigna del controlador 2 (°C)	Punto de consigna del controlador 3 (°C)
600	602,0	600	580	600
700	696,9	700	675	700
850	796,8	850	825	855
900	846,7	900	875	900
950	946,5	955	925	955
1.000	996,3	1.005	970	1.005
1.050	1.045,4	1.055	1.020	1.055
1.100	1.092,3	1.105	1.080	1.105
1.150	1.143,4	1.155	1.020	1.155

ANEXO D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

D.1 Introducción

Para estudiar la interacción de NH₃ y HCN con NO en condiciones de oxi-combustión se llevan a cabo 20 experimentos en un reactor de cuarzo de flujo pistón a escala de laboratorio.

Se pretende analizar la influencia de las variables más relevantes del proceso, como son:

- Temperatura: comprendida en un intervalo entre 773-1.423 K.
- Concentración de oxígeno: incluyendo condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), ligeramente reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=2$).
- Concentración de NO: valores de 0, 500, 1.000 y 2.000 ppm de no de tal manera que se obtengan relaciones NH₃:NO y HCN:NO de 1:0, 1:0,5, 1:1 y 1:2.

D.2 Procedimiento experimental

D.2.1. Preparación de los equipos

Para que los resultados experimentales sean fiables es necesario calibrar los equipos de medición antes de comenzar cualquier experimento.

Calibración del FTIR

Para el calibrado del FTIR se deja pasar un caudal de 1.000 mL/min de N₂ durante 15min. El objetivo de dejar pasar esta mezcla es el de realizar un *background*, es decir, la línea base de los espectros que se obtengan durante el experimento.

Calibración del analizador de NO

El analizador de NO requiere dos puntos de calibración: “gas cero” en el que se usa una corriente de N₂ y “cubetas de calibración” en el que el propio equipo utiliza una concentración de 4.170 ppm de NO.

Calibración del medidor UV

El medidor UV de NH₃ requiere dos pasos para ser calibrado. En el primero se debe pasar una corriente de N₂ con un caudal aproximado de 1.000 mL/min para limpiar la celda durante 15 minutos y a continuación validar como concentración cero. En segundo lugar, se hace pasar una botella patrón de NH₃ con una concentración conocida de 9.980 ppm durante 10 minutos y calibrar una media de las últimas medidas como una concentración de 9.980 ppm.

D.2.2. Realización del experimento

1. Calcular el caudal de cada gas que se necesita introducir en función de las condiciones del experimento.
2. Verificar las conexiones de las botellas a los medidores.
3. Abrir las botellas de los gases reactantes.
4. Medida de caudales necesarios de cada gas reactante, para lo cual se ajusta la abertura de la válvula de control de flujo másico y se comprueba que el caudal suministrado es el deseado con el flujómetro digital.
5. Calibrar los equipos de medición: analizador de NO, FTIR y medidor UV.
6. Comprobar las conexiones entre los controladores de flujo y las entradas al reactor y entre las salidas del reactor y los distintos medidores.
7. Se pone en marcha el sistema de refrigeración mediante aire comprimido.
8. Se abren los medidores de flujo según las aberturas obtenidas anteriormente.
9. Se conecta el horno y se indica la temperatura deseada, siendo la inicial de 500 °C.
10. Para la toma de los datos se espera a que la temperatura y la concentración de compuestos sean completamente estables.
11. Para obtener la concentración de NO a la salida se anotan los valores de concentración obtenidos para NO leídos en el analizador de NO.
12. Para obtener la concentración de NH₃ y/o HCN a la salida se sigue el procedimiento descrito en el apartado B.4.3 del Anexo B.
13. Cuando ya se ha realizado el análisis para una temperatura determinada, se incrementa la temperatura hasta el siguiente valor deseado, se espera hasta que se estabilice la temperatura en los controladores y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.
14. Terminado el experimento, se cierran las botellas de gases, se apaga el horno y los distintos equipos.

ANEXO E. RESULTADOS EXPERIMENTALES

E.1 Introducción

Los resultados de todos los experimentos se presentan en este anexo de forma numérica mediante tabla.

E.2 Resultados de los experimentos de oxidación de NH₃ sin NO

Los experimentos 1A a 4A y 1B a 4B se han realizado para estudiar la oxidación de NH₃ sin NO con distintas concentraciones de O₂ en condiciones de oxi-combustión y combustión en aire respectivamente. Las tablas E.1 a E.8 muestran los resultados de dichos experimentos.

Tabla E.1 Resultados del experimento 1A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	NH ₃ / NH ₃ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	1,00	0
800	0,95	0
900	0,88	0
950	0,83	3
1.000	0,77	4
1.050	0,71	6
1.100	0,67	8
1.150	0,64	9

Tabla E.2 Resultados del experimento 1B, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	1,00	0
800	0,97	0
850	0,95	0
900	0,92	0
950	0,88	0
1.000	0,82	0
1.050	0,75	0
1.100	0,65	0
1.150	0,59	0

Tabla E.3 Resultados del experimento 2A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	1,00	0
800	0,96	0
900	0,89	0
950	0,82	1
1.000	0,76	3
1.050	0,71	6
1.100	0,67	9
1.150	0,55	19

Tabla E.4 Resultados del experimento 2B, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	1,00	0
800	0,97	0
850	0,92	0
900	0,85	0
950	0,77	0
1.000	0,69	0
1.050	0,58	10
1.100	0,53	39
1.150	0,28	44

Tabla E.5 Resultados del experimento 3A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	1,00	0
800	0,90	0
850	0,84	1
900	0,80	3
950	0,76	5
1.000	0,72	8
1.050	0,65	11
1.100	0,58	19
1.150	0,51	29

Tabla E.6 Resultados del experimento 3B, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	0,95	0
800	0,89	0
850	0,85	2
900	0,80	3
950	0,71	10
1.000	0,59	10
1.050	0,49	23
1.100	0,43	32
1.150	0,25	44

Tabla E.7 Resultados del experimento 4A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	0,98	0
800	0,80	0
850	0,74	6
900	0,66	12
950	0,60	24
1.000	0,51	39
1.050	0,49	56
1.100	0,44	77
1.150	0,38	76

Tabla E.8 Resultados del experimento 4B, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	0
700	0,99	0
800	0,87	2
850	0,77	2
900	0,61	15
950	0,54	22
1.000	0,45	37
1.050	0,40	51
1.100	0,30	62
1.150	0,01	80

E.3 Resultados de los experimentos de oxidación de NH_3 con NO

Los experimentos 5A a 8A son equivalentes a los experimentos 1A a 4A respectivamente con la adición de 1.000 ppm de NO. Las tablas E.9 a E.12 muestran los resultados de dichos experimentos.

Tabla E.9 Resultados del experimento 5A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	1.000
700	1,00	1.000
800	1,00	1.000
900	0,94	975
950	0,84	968
1.000	0,77	931
1.050	0,69	917
1.100	0,65	890
1.150	0,58	843

Tabla E.10 Resultados del experimento 6A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	1.000
700	1,00	1.000
800	0,95	998
900	0,85	995
950	0,73	985
1.000	0,62	982
1.050	0,58	969
1.100	0,51	937
1.150	0,41	895

Tabla E.11 Resultados del experimento 7A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	1.000
700	1,00	1.000
800	0,89	1.006
850	0,85	1.003
900	0,81	998
950	0,77	1.002
1.000	0,63	995
1.050	0,53	983
1.100	0,47	953
1.150	0,40	873

Tabla E.12 Resultados del experimento 8A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	1.000
700	0,97	995
800	0,88	995
850	0,80	995
900	0,64	990
950	0,57	995
1.000	0,49	990
1.050	0,44	980
1.100	0,36	900
1.150	0,25	675

Los experimentos 9A y 10A se han realizado para poder ser comparados con los experimentos 3A y 7A; en ambos se parte de 1.000 ppm de NH_3 y 500 y 2.000 ppm de NO respectivamente. Las tablas E.13 y E.14 muestran los resultados de dichos experimentos.

Tabla E.13 Resultados del experimento 9A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=500$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	500
700	0,89	500
800	0,85	500
850	0,80	500
900	0,80	500
950	0,72	497
1.000	0,66	493
1.050	0,53	487
1.100	0,47	467
1.150	0,35	390

Tabla E.14 Resultados del experimento 10A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=2.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	$\text{NH}_3 / \text{NH}_3$ inicial	NO (ppm)
600	1,00	2.000
700	0,95	2.000
800	0,88	1.997
850	0,84	1.988
900	0,77	1.985
950	0,71	1.997
1.000	0,61	1.961
1.050	0,50	1.940
1.100	0,39	1.872
1.150	0,27	1.767

E.4 Resultados de los experimentos de oxidación de HCN con NO

Los experimentos 5C a 8C son equivalentes a los experimentos 5A a 8A respectivamente con la sustitución de 1.000 ppm de HCN por 1.000 ppm de NH_3 . Las tablas E.15 a E.18 muestran los resultados de dichos experimentos.

Tabla E.15 Resultados del experimento 5C, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; $[\text{HCN}]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=350$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N_2O (ppm)
600	1,00	1.000	0
700	1,00	1.000	0
800	1,00	1.000	0
900	0,99	988	0
950	0,97	983	0
1.000	0,93	940	9
1.050	0,84	890	9
1.100	0,70	818	9
1.150	0,59	728	30

Tabla E.16 Resultados del experimento 6C, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.225 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)
600	1,00	1.000	0
700	1,00	1.000	0
800	1,00	1.000	0
900	0,93	998	7
950	0,82	973	7
1.000	0,64	943	21
1.050	0,54	855	57
1.100	0,43	615	133
1.150	0,21	335	119

Tabla E.17 Resultados del experimento 7C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)
600	1,00	1.000	0
700	1,00	1.000	0
800	0,96	995	0
850	0,94	990	0
900	0,88	982	11
950	0,76	950	7
1.000	0,58	887	68
1.050	0,34	670	157
1.100	0,26	403	201
1.150	0,19	280	100

Tabla E.18 Resultados del experimento 8C, condiciones iniciales $\lambda=2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=3.500 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)
600	1,00	1.000	0
700	1,00	995	0
800	1,00	995	0
850	0,97	995	0
900	0,90	962	16
950	0,79	900	60
1.000	0,43	695	160
1.050	0,21	415	245
1.100	0,16	303	168
1.150	0,14	290	68

Los experimentos 9C y 10C se han realizado para poder ser comparados con los experimentos 3C y 7C; en ambos se parte de 1.000 ppm de HCN y 500 y 2.000 ppm de NO respectivamente. Las tablas E.19 y E.20 muestran los resultados de dichos experimentos.

Tabla E.19 Resultados del experimento 9C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=500 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)
600	1,00	500	0
700	1,00	500	0
800	0,99	495	0
850	0,93	487	0
900	0,89	465	0
950	0,77	412	39
1.000	0,56	256	106
1.050	0,28	67	166
1.100	0,16	45	103
1.150	0,14	43	39

Tabla E.20 Resultados del experimento 10C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=2.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

Temperatura (°C)	HCN /HCN inicial	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)
600	1,00	2.000	0
700	1,00	2.000	0
800	0,98	1.995	0
850	0,95	1.985	0
900	0,90	1.980	0
950	0,85	1.975	17
1.000	0,62	1.930	38
1.050	0,48	1.840	86
1.100	0,35	1.507	164
1.150	0,16	1.247	138

ANEXO F. SOFTWARE

CHEMKIN-PRO

F.1 Introducción

Para el desarrollo del modelado cinético de la oxidación de NH_3 y HCN en condiciones de oxidación se ha utilizado el software de cinética química CHEMKIN. Este software es una herramienta informática, programada en código FORTRAN, orientada a resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea, e incluso algunos en fase heterogénea. Entre otros problemas que se pueden resolver con esta herramienta, destacan los relacionados con la combustión, la catálisis y la corrosión.

En este estudio se utiliza la versión más actual del software, CHEMKIN-Pro [Chemkin-Pro, 2008], especialmente diseñada para aplicaciones de simulación química que requieran mecanismos complejos. CHEMKIN-Pro es una versión comercial suministrada por la compañía *Reaction Design*, sucesora del código de combustión Chemkin-II [Lutz y cols. 1990] desarrollado por los laboratorios *Sandia National*.

F.2 Estructura del programa

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

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

- **Gas Phase Chemistry**: es el fichero en el que se introducen las reacciones que integran el mecanismo de reacción. Este fichero se realiza en una notación química familiar y debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción, así como la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, se deben incluir los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción.
- **Thermodynamic Data**: es la base de datos donde está incluida toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie química en un formato específico.

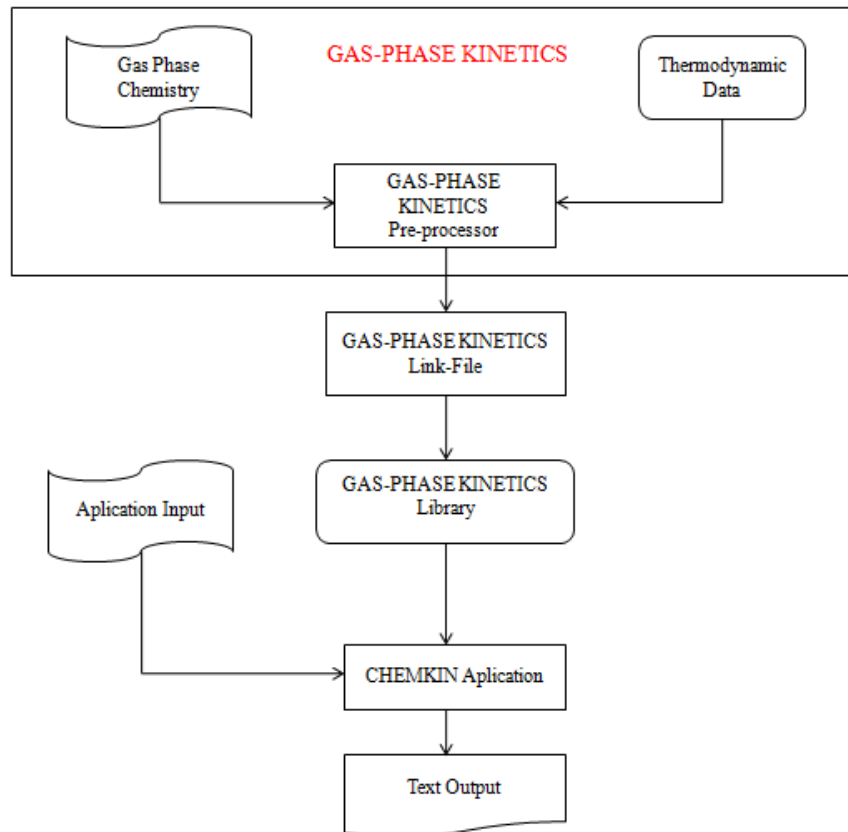


Figura F.1 Esquema de la estructura general de funcionamiento del software CHEMKIN-Pro.

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

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

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

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

El modelo de temperatura constante es menos preciso que la introducción del perfil de temperaturas completo pero agiliza la resolución computacional, puesto que permite realizar estudios paramétricos de temperatura (resolver el mismo caso manteniendo exactamente las mismas condiciones excepto la temperatura, que irá variando en función de lo que haya asignado el usuario). De esta manera, se puede realizar la simulación de todo el perfil de temperaturas deseado en una única resolución computacional, mientras que con perfiles de temperatura se tiene que resolver para cada temperatura por separado. Para nuestro caso concreto, como la temperatura a lo largo del reactor es prácticamente constante (como se ha visto en el Perfil de Temperaturas en el Anexo 3), podemos seleccionar el modelo de temperatura constante para los cálculos sin cometer un error significativo.

Durante el cálculo, y en función de la complejidad del caso a resolver, pueden aparecer problemas de convergencia en la resolución. Para solucionarlo, se pueden modificar algunos parámetros de cálculo, como las tolerancias absoluta y relativa, el número de iteraciones, el número de tramos en que se separa el reactor para el cálculo, etc. No existe un valor estándar óptimo de estos parámetros que funcione en todos los casos, sino que cada caso particular requerirá la selección de los valores más apropiados para una adecuada resolución del caso de estudio.

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

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

ANEXO G. MECANISMO DE REACCIÓN

G.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo cinético químico seleccionado se muestra a continuación, incluyendo todas las especies y reacciones. Las reacciones del modelo se muestran con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ec. G.1) que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

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

Donde:

- A = Factor pre-exponencial (mol, cm, s, K).
- β = Exponente de temperatura.
- E_a = Energía de activación (cal/mol).
- T = Temperatura (K).
- R = Constante universal de los gases (1,989 cal/mol K).

Las especies y reacciones del mecanismo se muestran en los siguientes apartados tal como se extraen del programa CHEMKIN-Pro.

G.1.1. Especies

1. CH₄
2. C₂H₆
3. CO
4. HCN
5. NO
6. N₂
7. O₂
8. H₂
9. C₂H₄
10. C₂H₂
11. N₂O
12. HNCO
13. NH₃
14. CO₂
15. CH₂O
16. NO₂
17. H
18. C
19. CH
20. CH₂
21. CH₂(S)
22. CH₃
23. O
24. OH
25. H₂O
26. C₂
27. C₂H
28. C₂H₃
29. HCO
30. C₂H₅
31. CH₂OH
32. CH₃O
33. CH₃OH
34. HO₂
35. H₂O₂
36. C₃H₂
37. H₂CCCH
38. AR
39. C₂O
40. C₃H₄
41. C₃H₄P
42. HCCO
43. CH₂CHCH₂
44. CH₃CCCH₂

45. CH₃CHCH
46. CH₂CO
47. HCCOH
48. C₃H₆
49. C₂H₂OH
50. CH₂HCO
51. CH₃CO
52. CH₃HCO
53. CH₃O₂
54. CH₃OOH
55. C₄H
56. C₄H₂
57. H₂CCCCCH
58. HCCHCCH
59. CH₂CHCCH
60. CH₂CHCCH₂
61. CH₂CHCHCH
62. CH₂CHCHCH₂
63. OCHCHO
64. C₅H₂
65. H₂CCCCCH
66. HCCCHCCH
67. C₅H₅
68. H₂C₄O
69. C₆H₂
70. C₆H₄
71. C₆H₅
72. C₆H₆
73. C₆H₅O
74. C₆H₅C₂H
75. C₅H₄O
76. C₅H₄OH
77. C₅H₅O
78. C₅H₆
79. C₅H₅(L)
80. C₃H
81. C₆H₅OH
82. FULVENE
83. C₆H₇
84. C₆H₈13
85. C₆H₈14
86. C₇H₇
87. C₇H₈
88. C₇H₈O
89. A₁YNE*
90. C₈H₈
91. C₈H₁₀

- 92. INDENE*
- 93. INDENE
- 94. C₁₀H₇S
- 95. C₁₀H₇P
- 96. C₁₀H₇O
- 97. C₁₀H₇OH
- 98. C₁₀H₈
- 99. NO₃
- 100. HNO
- 101. HONO
- 102. H₂NO
- 103. NH₂
- 104. NH
- 105. N
- 106. N₂H₂
- 107. NNH
- 108. CN
- 109. NCO
- 110. HOCN
- 111. HCNO
- 112. C₂N₂
- 113. NCN
- 114. CH₃CN
- 115. CH₂CN
- 116. H₂CN
- 117. HOCO

G.1.2. Reacciones

REACTIONS CONSIDERED				A	b	E
1.	OH+H2=H2O+H			2.14E+08	1.5	3449.0
2.	O+OH=O2+H			2.02E+14	-0.4	0.0
3.	O+H2=OH+H			5.06E+04	2.7	6290.0
4.	H+O2+M=HO2+M			2.10E+18	-1.0	0.0
	H2O	Enhanced by	1 .000E+01			
	CO2	Enhanced by	4 .200E+00			
	H2	Enhanced by	2 .860E+00			
	CO	Enhanced by	2 .110E+00			
	N2	Enhanced by	0 .000E+00			
5.	H+O2+N2=HO2+N2			6.70E+19	-1.4	0.0
6.	OH+HO2=H2O+O2			1.90E+16	-1.0	0.0
7.	H+HO2=2OH			1.69E+14	0.0	874.0
8.	H+HO2=H2+O2			4.28E+13	0.0	1411.0
9.	H+HO2=O+H2O			3.01E+13	0.0	1721.0
10.	O+HO2=O2+OH			3.25E+13	0.0	0.0
11.	2OH=O+H2O			4.33E+03	2.7	-2485.7
12.	H+H+M=H2+M			1.00E+18	-1.0	0.0
	H2O	Enhanced by	0 .000E+00			
	H2	Enhanced by	0 .000E+00			
	CO2	Enhanced by	0 .000E+00			
13.	H+H+H2=H2+H2			9.20E+16	-0.6	0.0
14.	H+H+H2O=H2+H2O			6.00E+19	-1.2	0.0
15.	H+H+CO2=H2+CO2			5.49E+20	-2.0	0.0
16.	H+OH+M=H2O+M			1.60E+22	-2.0	0.0
	H2O	Enhanced by	5 .000E+00			
17.	H+O+M=OH+M			6.20E+16	-0.6	0.0
	H2O	Enhanced by	5 .000E+00			
18.	O+O+M=O2+M			1.89E+13	0.0	-1788.0
	H2O	Enhanced by	5 .000E+00			
	CO	Enhanced by	2 .000E+00			
	CO2	Enhanced by	3 .000E+00			
	H2	Enhanced by	2 .000E+00			
19.	HO2+HO2=H2O2+O2			4.20E+14	0.0	11982.0
	Declared duplicate reaction...					
20.	HO2+HO2=H2O2+O2			1.30E+11	0.0	-1629.0
	Declared duplicate reaction...					
21.	H2O2+M=OH+OH+M			1.30E+17	0.0	45500.0
	H2O	Enhanced by	5 .000E+00			
	CO	Enhanced by	2 .000E+00			
	CO2	Enhanced by	3 .000E+00			
	H2	Enhanced by	2 .000E+00			
22.	H2O2+H=HO2+H2			1.69E+12	0.0	3755.0
23.	H2O2+H=OH+H2O			1.02E+13	0.0	3576.0

24.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	6.63E+11	0.0	3974.0
25.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7.83E+12	0.0	1331.0
26.	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	2.10E+16	-1.0	620.0
	Low pressure limit: 0.12600E+51	-0.96700E+01	0.62200E+04	
	TROE centering:	0.53250E+00	0.15100E+03	0.10380E+04
	N2	Enhanced by 1	.430E+00	
	H2O	Enhanced by 8	.590E+00	0. 4,97E+08
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
27.	$\text{CH}_3 + \text{H}(+\text{M}) = \text{CH}_4(+\text{M})$	1.30E+16	-0.6	383.0
	Low pressure limit: 0.17500E+34	-0.47600E+01	0.24400E+04	
	TROE centering:	0.78300E+00	0.74000E+02	0.29410E+04
	H2	Enhanced by 2	.860E+00	
	H2O	Enhanced by 8	.570E+00	
	CH4	Enhanced by 2	.860E+00	
	CO	Enhanced by 2	.140E+00	
	CO2	Enhanced by 2	.860E+00	
	C2H6	Enhanced by 4	.290E+00	
	N2	Enhanced by 1	.430E+00	
28.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	7.90E+13	0.0	56000.0
29.	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.30E+04	3.0	8040.0
30.	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.60E+06	2.1	2460.0
31.	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.02E+09	1.5	8604.0
32.	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.80E+11	0.0	18700.0
33.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	8.00E+12	0.0	0.0
34.	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	6.74E+13	0.0	0.0
35.	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$	1.68E+13	0.0	0.0
36.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	7.54E+12	0.0	28299.0
37.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	6.38E+11	0.0	13515.0
38.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$	7.80E+08	1.2	0.0
	Low pressure limit: 0.54000E+26	-0.33000E+01	0.00000E+00	
	N2	Enhanced by 1	.100E+00	
	H2O	Enhanced by 1	.000E+01	
39.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.00E+14	0.0	0.0
40.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3.60E+13	0.0	0.0
41.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	6.00E+13	0.0	0.0
42.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	2.50E+11	0.0	-1570.0
43.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	2.40E+12	0.0	9940.0
44.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HCO}$	2.00E+12	0.0	11665.0
45.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$	1.80E+11	0.0	18500.0
46.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	2.40E+13	0.0	0.0
47.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	3.00E+11	0.0	0.0
48.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	1.20E+13	0.0	0.0
49.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{OH}$	1.80E+12	0.0	13700.0
50.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	1.00E+11	0.0	300.0

51.	CH3O2+CH3O2=CH3OH+CH2O+O2	4.00E+09	0.0	-2210.0
52.	CH3OOH=CH3O+OH	6.30E+14	0.0	42300.0
53.	CH3OOH+H=CH3O2+H2	8.80E+10	0.0	1860.0
54.	CH3OOH+H=CH3O+H2O	8.20E+10	0.0	1860.0
55.	CH3OOH+O=CH3O2+OH	1.00E+12	0.0	3000.0
56.	CH3OOH+OH=CH3O2+H2O	1.80E+12	0.0	-378.0
57.	CH2OH+H=CH3+OH	1.83E+14	0.2	111.0
58.	CH3O+H=CH3+OH	4.65E+13	0.3	28.0
59.	CH3+OH=CH2+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
60.	CH3+HCO=CH4+CO	1.20E+14	0.0	0.0
61.	CH3+H=CH2+H2	9.00E+13	0.0	15100.0
62.	CH3+OH(+M)=CH3OH(+M)	6.30E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.18900E+39	-0.63000E+01	0.31000E+04	
	TROE centering: 0.21050E+00	0.83500E+02	0.53980E+04	0. 8,37E+08
	N2	Enhanced by 1	.430E+00	
	H2O	Enhanced by 8	.580E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
63.	CH3OH+OH=CH2OH+H2O	5.27E+06	1.9	-286.0
64.	CH3OH+OH=CH3O+H2O	9.30E+05	1.9	-286.0
65.	CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E+05	2.5	3080.0
66.	CH3OH+H=CH2OH+H2	1.70E+07	2.1	4868.0
67.	CH3OH+H=CH3O+H2	4.24E+06	2.1	4868.0
68.	CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	9.64E+10	0.0	12578.0
69.	CH2O+H(+M)=CH3O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
	Low pressure limit: 0.15400E+31	-0.48000E+01	0.55600E+04	
	TROE centering: 0.75800E+00	0.94000E+02	0.15550E+04	0. 4,20E+08
	N2	Enhanced by 1	.430E+00	
	H2O	Enhanced by 8	.580E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
70.	H+CH2O(+M)=CH2OH(+M)	5.40E+11	0.5	3600.0
	Low pressure limit: 0.91000E+32	-0.48200E+01	0.65300E+04	
	TROE centering: 0.71870E+00	0.10300E+03	0.12910E+04	0. 4,16E+08
	N2	Enhanced by 1	.430E+00	
	H2O	Enhanced by 8	.580E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
71.	CH3O+H=CH2O+H2	7.58E+08	1.5	519.0
72.	CH2OH+H=CH2O+H2	4.00E+06	1.9	147.0
73.	CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
74.	CH2OH+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
75.	CH3O+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0

76.	CH2OH+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
77.	CH3O+O2=CH2O+HO2	6.30E+10	0.0	2600.0
78.	CH3O+CO=CH3+CO2	9.50E+25	-4.9	9080.0
79.	CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.57E+15	-1.0	0.0
	Declared duplicate reaction...			
80.	CH2OH+O2=CH2O+HO2	7.23E+13	0.0	3577.0
	Declared duplicate reaction...			
81.	CH2+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	0.0
82.	CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
83.	CH2+OH=CH2O+H	2.50E+13	0.0	0.0
84.	CH+O2=HCO+O	3.30E+13	0.0	0.0
85.	CH+O=CO+H	5.70E+13	0.0	0.0
86.	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
87.	CH+OH=C+H2O	4.00E+07	2.0	3000.0
88.	CH+CO2=HCO+CO	3.40E+12	0.0	690.0
89.	CH+H=C+H2	1.50E+14	0.0	0.0
90.	CH+H2O=CH2O+H	5.72E+12	0.0	-751.0
91.	CH+CH2O=CH2CO+H	9.46E+13	0.0	-515.0
92.	CH+C2H2=C3H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
93.	CH+CH2=C2H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
94.	CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
95.	CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0.0	0.0
96.	C+O2=CO+O	2.00E+13	0.0	0.0
97.	C+OH=CO+H	5.00E+13	0.0	0.0
98.	C+CH3=C2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0
99.	C+CH2=C2H+H	5.00E+13	0.0	0.0
100.	CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.0	1000.0
101.	CH2+O=CO+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
102.	CH2+O=CO+H2	3.00E+13	0.0	0.0
103.	CH2+O2=CO+H2O	2.20E+22	-3.3	2867.0
104.	CH2+O2=CO2+H+H	3.29E+21	-3.3	2867.0
105.	CH2+O2=CH2O+O	3.29E+21	-3.3	2867.0
106.	CH2+O2=CO2+H2	2.63E+21	-3.3	2867.0
107.	CH2+O2=CO+OH+H	1.64E+21	-3.3	2867.0
108.	CH2+CH2=C2H2+H+H	4.00E+13	0.0	0.0
109.	CH2+HCCO=C2H3+CO	3.00E+13	0.0	0.0
110.	CH2+C2H2=H2CCCH+H	1.20E+13	0.0	6600.0
111.	CH2+CH4=CH3+CH3	4.30E+12	0.0	10030.0
112.	CH2O+OH=HCO+H2O	7.82E+07	1.6	-1055.0
113.	CH2O+H=HCO+H2	1.30E+08	1.6	2166.0
114.	CH2O(+M)=HCO+H(+M)	8.00E+15	0.0	87730.0
	Low pressure limit: 0.12600E+37	-0.55000E+01	0.94000E+05	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00	

115.	CH2O(+M)=CO+H2(+M)	3.70E+13	0.0	71970.0
	Low pressure limit: 0.43900E+39	-0.61000E+01	0.94000E+05	
	H2 Enhanced by 2	.000E+00		
	CO Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2 Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O Enhanced by 5	.000E+00		
116.	CH2O+O=HCO+OH	1.80E+13	0.0	3080.0
117.	CH2O+CH3=HCO+CH4	7.80E-08	6.1	1967.0
118.	CH2O+HO2=HCO+H2O2	3.00E+12	0.0	13000.0
119.	CH2O+O2=HCO+HO2	6.00E+13	0.0	40660.0
120.	HCO+OH=H2O+CO	1.00E+14	0.0	0.0
121.	HCO+M=H+CO+M	3.48E+17	-1.0	17010.0
	CO Enhanced by 1	.870E+00		
	H2 Enhanced by 1	.870E+00		
	CH4 Enhanced by 2	.810E+00		
	CO2 Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O Enhanced by 5	.000E+00		
122.	HCO+H=CO+H2	1.19E+13	0.2	0.0
123.	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
124.	HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
125.	HCO+O2=HO2+CO	7.58E+12	0.0	406.0
126.	CO+O+M=CO2+M	6.17E+14	0.0	3000.0
	H2 Enhanced by 2	.000E+00		
	CO Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2 Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O Enhanced by 5	.000E+00		
127.	CO+OH=CO2+H	8.00E+10	0.0	0.0
	Declared duplicate reaction...			
128.	CO+OH=CO2+H	8.80E+05	1.8	954.0
	Declared duplicate reaction...			
129.	CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0.0	47688.0
130.	HO2+CO=CO2+OH	5.80E+13	0.0	22934.0
131.	C2H6+CH3=C2H5+CH4	5.50E-01	4.0	8300.0
132.	C2H6+H=C2H5+H2	5.40E+02	3.5	5210.0
133.	C2H6+O=C2H5+OH	3.00E+07	2.0	5115.0
134.	C2H6+OH=C2H5+H2O	7.23E+06	2.0	864.0
135.	C2H6+O2=C2H5+HO2	5.00E+13	0.0	55000.0
136.	C2H6+HO2=C2H5+H2O2	1.30E+13	0.0	20460.0
137.	C2H4+H=C2H3+H2	5.42E+14	0.0	14902.0
138.	C2H4+O=CH3+HCO	8.10E+06	1.9	180.0
139.	C2H4+O=CH2HCO+H	4.70E+06	1.9	180.0
140.	C2H4+O=CH2CO+H2	6.80E+05	1.9	180.0
141.	C2H4+OH=C2H3+H2O	2.02E+13	0.0	5955.0
142.	C2H4+O2=CH2HCO+OH	2.00E+08	1.5	39000.0
143.	C2H4+HO2=CH3HCO+OH	2.20E+12	0.0	17200.0
144.	C2H4+CH3=C2H3+CH4	5.00E+11	0.0	15000.0

145.	CH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	4.00E+13	0.0	0.0
146.	C ₂ H ₄ +H(+M)=C ₂ H ₅ (+M)	1.08E+12	0.5	1822.0
	Low pressure limit: 0.11120E+35	-0.50000E+01	0.44480E+04	
	TROE centering: 0.50000E+00	0.95000E+02	0.95000E+02	0. 2,00E+07
	H ₂ Enhanced by 2	.000E+00		
	CO Enhanced by 2	.000E+00		
	CO ₂ Enhanced by 3	.000E+00		
	H ₂ O Enhanced by 5	.000E+00		
147.	C ₂ H ₅ +H=CH ₃ +CH ₃	4.89E+12	0.3	0.0
148.	H+C ₂ H ₅ (+M)=C ₂ H ₆ (+M)	5.20E+17	-1.0	1580.0
	Low pressure limit: 0.20000E+42	-0.70800E+01	0.66850E+04	
	TROE centering: 0.84220E+00	0.12500E+03	0.22190E+04	0. 6,88E+08
	H ₂ Enhanced by 2	.000E+00		
	CO Enhanced by 2	.000E+00		
	CO ₂ Enhanced by 3	.000E+00		
	H ₂ O Enhanced by 5	.000E+00		
149.	C ₂ H ₅ +O ₂ =C ₂ H ₄ +HO ₂	1.00E+10	0.0	-2190.0
150.	C ₂ H ₅ +O=CH ₃ +CH ₂ O	4.20E+13	0.0	0.0
151.	C ₂ H ₅ +O=CH ₃ HCO+H	5.30E+13	0.0	0.0
152.	C ₂ H ₅ +O=C ₂ H ₄ +OH	3.00E+13	0.0	0.0
153.	C ₂ H ₅ +OH=C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.40E+13	0.0	0.0
154.	C ₂ H ₅ +HCO=C ₂ H ₆ +CO	1.20E+14	0.0	0.0
155.	C ₂ H ₅ +CH ₂ O=C ₂ H ₆ +HCO	5.50E+03	2.8	5860.0
156.	C ₂ H ₅ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +CH ₄	1.10E+12	0.0	0.0
157.	C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅ =C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄	1.50E+12	0.0	0.0
158.	C ₂ H ₂ +O=CH ₂ +CO	6.10E+06	2.0	1900.0
159.	C ₂ H ₂ +O=HCCO+H	1.43E+07	2.0	1900.0
160.	H ₂ +C ₂ H=C ₂ H ₂ +H	4.09E+05	2.4	864.3
161.	H+C ₂ H ₂ (+M)=C ₂ H ₃ (+M)	3.64E+10	1.1	2640.0
	Low pressure limit: 0.22540E+41	-0.72690E+01	0.65770E+04	
	TROE centering: 0.50000E+00	0.67500E+03	0.67500E+03	
	H ₂ Enhanced by 2	.000E+00		
	CO Enhanced by 2	.000E+00		
	CO ₂ Enhanced by 3	.000E+00		
	H ₂ O Enhanced by 5	.000E+00		
162.	C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂	4.00E+13	0.0	0.0
163.	C ₂ H ₃ +O=CH ₂ CO+H	3.00E+13	0.0	0.0
164.	C ₂ H ₃ +O ₂ =CH ₂ O+HCO	4.58E+16	-1.4	1015.0
165.	C ₂ H ₃ +O ₂ =CH ₂ HCO+O	3.03E+11	-0.3	10.7
166.	C ₂ H ₃ +O ₂ =C ₂ H ₂ +HO ₂	1.34E+06	1.6	-383.5
167.	C ₂ H ₃ +OH=C ₂ H ₂ +H ₂ O	2.00E+13	0.0	0.0
168.	C ₂ H ₃ +CH ₂ =C ₃ H ₄ +H	3.00E+13	0.0	0.0
169.	C ₂ H ₃ +C ₂ H=C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
170.	C ₂ H ₃ +C ₂ H=H ₂ CCCCH+H	3.00E+13	0.0	0.0
171.	C ₂ H ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₂ +CH ₄	2.10E+13	0.0	0.0
172.	C ₂ H ₃ +CH ₂ O=C ₂ H ₄ +HCO	5.40E+03	2.8	5860.0

173.	$C_2H_3+HCO=C_2H_4+CO$	9.00E+13	0.0	0.0
174.	$C_2H_3+C_2H_3=CH_2CHCCH_2+H$	9.00E+12	0.0	0.0
175.	$C_2H_3+C_2H_3=H_2CCCH+CH_3$	1.80E+13	0.0	0.0
176.	$C_2H_3+C_2H_3=C_2H_4+C_2H_2$	6.30E+13	0.0	0.0
177.	$C_2H_3+CH=CH_2+C_2H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
178.	$OH+C_2H_2=C_2H+H_2O$	3.37E+07	2.0	14000.0
179.	$OH+C_2H_2=HCCOH+H$	5.04E+05	2.3	13500.0
180.	$OH+C_2H_2=CH_2CO+H$	2.18E-04	4.5	-1000.0
181.	$OH+C_2H_2=CH_3+CO$	4.83E-04	4.0	-2000.0
182.	$OH+C_2H_2(+M)=C_2H_2OH(+M)$	1.52E+08	1.7	1000.0
	Low pressure limit: 0.18100E+24	-0.20000E+01	0.00000E+00	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00	
183.	$HCCOH+H=HCCO+H_2$	3.00E+07	2.0	1000.0
184.	$HCCOH+OH=HCCO+H_2O$	1.00E+07	2.0	1000.0
185.	$HCCOH+O=HCCO+OH$	2.00E+07	3.0	1900.0
186.	$C_2H_2+O=C_2H+OH$	3.16E+15	-0.6	15000.0
187.	$C_2H_2OH+H=CH_2HCO+H$	5.00E+13	0.0	0.0
188.	$C_2H_2OH+O=OCHCHO+H$	5.00E+13	0.0	0.0
189.	$C_2H_2OH+O_2=OCHCHO+OH$	1.00E+12	0.0	5000.0
190.	$CH_2HCO+H=CH_3+HCO$	1.00E+14	0.0	0.0
191.	$CH_2HCO+H=CH_3CO+H$	3.00E+13	0.0	0.0
192.	$CH_2HCO+O=CH_2O+HCO$	5.00E+13	0.0	0.0
193.	$CH_2HCO+OH=CH_2CO+H_2O$	2.00E+13	0.0	0.0
194.	$CH_2HCO+OH=CH_2OH+HCO$	1.00E+13	0.0	0.0
195.	$CH_2HCO+CH_3=C_2H_5+HCO$	5.00E+13	0.0	0.0
196.	$CH_2HCO+CH_2=C_2H_4+HCO$	5.00E+13	0.0	0.0
197.	$CH_2HCO+CH=C_2H_3+HCO$	1.00E+14	0.0	0.0
198.	$CH_2HCO+O_2=OH+OCHCHO$	2.22E+11	0.0	1500.0
199.	$OCHCHO+M=HCO+HCO+M$	1.00E+17	0.0	25000.0
200.	$OCHCHO+H=CH_2O+HCO$	3.00E+13	0.0	0.0
201.	$CH_2HCO+M=CH_3+CO+M$	2.00E+16	0.0	42000.0
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00	
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00	
202.	$CH_3HCO+OH=CH_3CO+H_2O$	2.30E+10	0.7	-1110.0
203.	$CH_3HCO+H=CH_3CO+H_2$	4.10E+09	1.2	2400.0
204.	$CH_3HCO+CH_3=CH_3CO+CH_4$	2.00E-06	5.6	2464.0
205.	$CH_3CO(+M)=CH_3+CO(+M)$	2.80E+13	0.0	17100.0
	Low pressure limit: 0.21000E+16	0.00000E+00	0.14000E+05	
	TROE centering: 0.50000E+00	0.10000E-29	0.10000E+31	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00	
	CO	Enhanced by 2	.000E+00	

	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	H2O	Enhanced by	5	.000E+00			
206.	CH3CO+H=CH3+HCO				2.10E+13	0.0	0.0
207.	CH3CO+H=CH2CO+H2				1.20E+13	0.0	0.0
208.	CH3CO+O=CH3+CO2				1.50E+14	0.0	0.0
209.	CH3CO+O=CH2CO+OH				4.00E+13	0.0	0.0
210.	CH3CO+OH=CH2CO+H2O				1.20E+13	0.0	0.0
211.	CH3HCO=CH3+HCO				7.10E+15	0.0	81280.0
212.	CH3HCO+O=CH3CO+OH				5.80E+12	0.0	1800.0
213.	CH3HCO+O2=CH3CO+HO2				3.00E+13	0.0	39000.0
214.	CH3HCO+HO2=CH3CO+H2O2				3.00E+12	0.0	12000.0
215.	CH2CO+O=CO2+CH2				1.75E+12	0.0	1350.0
216.	CH2CO+H=CH3+CO				5.93E+06	2.0	1300.0
217.	CH2CO+H=HCCO+H2				3.00E+07	2.0	10000.0
218.	CH2CO+O=HCCO+OH				2.00E+07	2.0	10000.0
219.	CH2CO+OH=HCCO+H2O				1.00E+07	2.0	3000.0
220.	CH2CO+OH=CH2OH+CO				7.20E+12	0.0	0.0
221.	CH2CO+OH=CH3+CO2				3.00E+12	0.0	0.0
222.	CH2+CO(+M)=CH2CO(+M)				8.10E+11	0.5	4510.0
	Low pressure limit:	0.18800E+34		-0.51100E+01	0.70950E+04		
	TROE centering:	0.59070E+00		0.27500E+03	0.12260E+04		0. 5,19E+08
	H2	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	H2O	Enhanced by	8	.580E+00			
	N2	Enhanced by	1	.430E+00			
223.	C2H+O2=CO+CO+H				2.52E+13	0.0	0.0
224.	C2H+C2H2=C4H2+H				2.47E+12	0.5	-391.0
225.	C2H+CH4=CH3+C2H2				7.23E+12	0.0	976.0
226.	CH+CO(+M)=HCCO(+M)				5.00E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.18800E+29		-0.37400E+01	0.19360E+04		
	TROE centering:	0.57570E+00		0.23700E+03	0.16520E+04		0. 5,07E+08
	N2	Enhanced by	1	.430E+00			
	H2O	Enhanced by	8	.580E+00			
	CO	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	H2	Enhanced by	2	.000E+00			
227.	HCCO+C2H2=H2CCCH+CO				1.00E+11	0.0	3000.0
228.	H+HCCO=CH2(S)+CO				1.00E+14	0.0	0.0
229.	O+HCCO=H+CO+CO				1.00E+14	0.0	0.0
230.	HCCO+O2=CO2+CO+H				3.90E+07	1.7	1000.0
231.	HCCO+O2=CO+CO+OH				4.30E+06	1.7	1000.0
232.	CH+HCCO=C2H2+CO				5.00E+13	0.0	0.0
233.	HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO				1.00E+13	0.0	0.0
234.	HCCO+OH=C2O+H2O				6.00E+13	0.0	0.0
235.	C2O+H=CH+CO				1.00E+13	0.0	0.0

236.	$C_2O+O=CO+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
237.	$C_2O+OH=CO+CO+H$	2.00E+13	0.0	0.0
238.	$C_2O+O_2=CO+CO+O$	2.00E+13	0.0	0.0
239.	$CH_2(S)+M=CH_2+M$	1.00E+13	0.0	0.0
	H Enhanced by 0	.000E+00		
	H ₂ O Enhanced by 0	.000E+00		
	C ₂ H ₂ Enhanced by 0	.000E+00		
	C ₆ H ₆ Enhanced by 0	.000E+00		
	N ₂ Enhanced by 0	.000E+00		
	AR Enhanced by 0	.000E+00		
240.	$CH_2(S)+CH_4=CH_3+CH_3$	1.68E+13	0.0	-527.0
241.	$CH_2(S)+CH_4=CH_2+CH_4$	1.87E+12	0.0	-527.0
242.	$CH_2(S)+C_2H_6=CH_3+C_2H_5$	1.20E+14	0.0	0.0
243.	$CH_2(S)+O_2=CO+OH+H$	7.00E+13	0.0	0.0
244.	$CH_2(S)+H_2=CH_3+H$	7.00E+13	0.0	0.0
245.	$CH_2(S)+H_2O=CH_3+OH$	6.24E+15	-0.7	0.0
246.	$CH_2(S)+H_2O=CH_2+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
247.	$CH_2(S)+C_2H_2=H_2C_2CCH+H$	1.80E+14	0.0	0.0
248.	$CH_2(S)+C_2H_2=CH_2+C_2H_2$	4.00E+13	0.0	0.0
249.	$CH_2(S)+H=CH_2+H$	2.00E+14	0.0	0.0
250.	$CH_2(S)+O=CO+H+H$	3.00E+13	0.0	0.0
251.	$CH_2(S)+OH=CH_2O+H$	3.00E+13	0.0	0.0
252.	$CH_2(S)+H=CH+H_2$	3.00E+13	0.0	0.0
253.	$CH_2(S)+CO_2=CH_2O+CO$	1.10E+13	0.0	0.0
254.	$CH_2(S)+CH_3=C_2H_4+H$	2.00E+13	0.0	0.0
255.	$CH_2(S)+CH_2CO=C_2H_4+CO$	1.60E+14	0.0	0.0
256.	$CH_2(S)+C_6H_6=C_6H_5+CH_3$	1.70E+14	0.0	0.0
257.	$CH_2(S)+C_6H_6=CH_2+C_6H_6$	7.00E+13	0.0	0.0
258.	$CH_2(S)+N_2=CH_2+N_2$	1.26E+13	0.0	430.0
259.	$CH_2(S)+AR=CH_2+AR$	1.45E+13	0.0	884.0
260.	$C_2H+O=CH+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
261.	$C_2H+OH=HCCO+H$	2.00E+13	0.0	0.0
262.	$C_2H+OH=C_2+H_2O$	4.00E+07	2.0	8000.0
263.	$C_2+H_2=C_2H+H$	4.00E+05	2.4	1000.0
264.	$C_2+O_2=CO+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
265.	$C_2+OH=C_2O+H$	5.00E+13	0.0	0.0
266.	$C_4H_2+OH=H_2C_4O+H$	6.66E+12	0.0	-410.0
267.	$C_3H_2+O_2=HCCO+CO+H$	2.00E+12	0.0	1000.0
268.	$C_3H_2+O=C_2H_2+CO$	1.00E+14	0.0	0.0
269.	$C_3H_2+OH=C_2H_2+HCO$	5.00E+13	0.0	0.0
270.	$C_3H_2+CH_2=H_2CCCCH+H$	3.00E+13	0.0	0.0
271.	$C_3H_2+CH_3=CH_2CHCCH+H$	2.00E+13	0.0	0.0
272.	$C_3H_2+C_2H_2=HCCCCHCCH+H$	5.00E+12	0.0	5000.0
273.	$C_3H_2+H_2CCCCH=C_6H_4+H$	1.00E+13	0.0	0.0
274.	$C_3H_2+HCCO=HCCHCCH+CO$	3.00E+13	0.0	0.0
275.	$C_3H_2+CH_2(S)=H_2CCCCH+H$	5.00E+13	0.0	0.0

276.	H2C4O+OH=C2H2+CO+HCO	1.00E+13	0.0	0.0
277.	H2CCCH+O2=CH2CO+HCO	3.00E+10	0.0	2868.0
278.	H2CCCH+O=CH2O+C2H	1.40E+14	0.0	0.0
279.	H2CCCH+H=C3H2+H2	5.00E+13	0.0	1000.0
280.	H2CCCH+OH=C3H2+H2O	2.00E+13	0.0	0.0
281.	H2CCCH+CH2=CH2CHCCH+H	4.00E+13	0.0	0.0
282.	H2CCCH+CH=HCCHCCH+H	7.00E+13	0.0	0.0
283.	H2CCCH+CH=H2CCCCH+H	7.00E+13	0.0	0.0
284.	CH2CHCCH+OH=HCCHCCH+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
285.	CH2CHCCH+H=HCCHCCH+H2	2.00E+07	2.0	15000.0
286.	CH2CHCCH+OH=H2CCCCH+H2O	1.00E+07	2.0	2000.0
287.	H+HCCHCCH=H2CCCCH+H	1.00E+14	0.0	0.0
288.	H2CCCCH+O2=CH2CO+HCCO	1.00E+12	0.0	0.0
289.	H2CCCCH+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
290.	H2CCCCH+O=CH2CO+C2H	2.00E+13	0.0	0.0
291.	H2CCCCH+O=H2C4O+H	2.00E+13	0.0	0.0
292.	H2CCCCH+H=C4H2+H2	5.00E+13	0.0	0.0
293.	H2CCCCH+CH2=C3H4+C2H	2.00E+13	0.0	0.0
294.	CH2CHCCH+H=H2CCCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
295.	CH2CHCHCH+OH=CH2CHCCH+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
296.	CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
297.	C6H6+H=C6H5+H2	3.00E+07	2.0	8000.0
298.	C6H6+OH=C6H5+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
299.	C6H6+O=C6H5+OH	2.40E+13	0.0	4700.0
300.	C2H3+C2H2=CH2CHCCH+H	2.00E+12	0.0	5000.0
301.	C2H2+CH2CHCHCH=C6H6+H	8.21E+08	0.8	6348.0
302.	HCCHCCH+C2H2=C6H5	1.67E+10	0.4	7719.3
303.	C3H4+H=C3H4P+H	1.00E+13	0.0	5000.0
304.	C3H4+H=H2CCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
305.	C3H4+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
306.	C3H4P+H=H2CCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
307.	C3H4P+H=CH3+C2H2	1.00E+14	0.0	4000.0
308.	C3H4P+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
309.	C6H5+OH=C6H5O+H	5.00E+13	0.0	0.0
310.	C6H5+OH=C6H4+H2O	1.00E+07	2.0	1000.0
311.	C6H5+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0.0	6120.0
	Declared duplicate reaction...			
312.	C6H5+O2=C6H5O+O	3.00E+13	0.0	8981.0
	Declared duplicate reaction...			
313.	C6H5O=C5H5+CO	7.40E+11	0.0	43853.0
314.	CH2+C4H2=H2CCCCH+H	1.30E+13	0.0	4326.0
315.	CH+C4H2=C5H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
316.	CH2(S)+C4H2=H2CCCCH+H	3.00E+13	0.0	0.0
317.	C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	0.0	0.0
318.	C4H2+OH=C4H+H2O	1.00E+07	2.0	1000.0
319.	C4H2+H=C4H+H2	2.00E+07	2.0	2000.0

320.	$C_4H+O_2=CO+CO+C_2H$		1.20E+12	0.0	0.0
321.	$C_4H_2+C_2H=C_6H_2+H$		4.00E+13	0.0	0.0
322.	$C_2H_2+O_2=HCO+HCO$		2.00E+08	1.5	30100.0
323.	$C_2H_2+M=C_2H+H+M$		9.08E+30	-3.7	127138.0
	H2	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00		
324.	$C_2H_4+M=C_2H_2+H_2+M$		3.50E+16	0.0	71500.0
	N2	Enhanced by 1	.500E+00		
	H2O	Enhanced by 1	.000E+01		
325.	$C_2H_3+H(+M)=C_2H_4(+M)$		6.10E+12	0.3	280.0
	Low pressure limit:	0.98000E+30	-0.38600E+01	0.33200E+04	
	TROE centering:	0.78200E+00	0.20750E+03	0.26630E+04	0. 6,10E+08
	H2	Enhanced by 2	.850E+00		
	CO	Enhanced by 2	.100E+00		
	CO2	Enhanced by 2	.850E+00		
	H2O	Enhanced by 7	.140E+00		
	CH4	Enhanced by 2	.850E+00		
	C2H6	Enhanced by 4	.290E+00		
	N2	Enhanced by 1	.430E+00		
326.	$C_2H_3+C_2H_4=CH_2CHCH_2+H$		5.00E+11	0.0	7304.0
327.	$CH_2CHCH_2+H=CH_2CHCH_2+H$		3.00E+07	2.0	13000.0
328.	$CH_2CHCH_2+H=CH_2CHCCH_2+H$		3.00E+07	2.0	6000.0
329.	$CH_2CHCH_2+OH=CH_2CHCH_2+H_2O$		2.00E+07	2.0	5000.0
330.	$CH_2CHCH_2+OH=CH_2CHCCH_2+H_2O$		2.00E+07	2.0	2000.0
331.	$CH_2CHCH_2+H=CH_2CHCCH_2+H$		1.00E+14	0.0	0.0
332.	$CH_2CHCCH_2+H=CH_3+H_2CCCH$		1.00E+14	0.0	0.0
333.	$CH_2CHCCH_2+OH=CH_2CHCCH_2+H_2O$		3.00E+13	0.0	0.0
334.	$H_2CCCCH(+M)=C_4H_2+H(+M)$		1.00E+14	0.0	55000.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.48000E+05	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00		
335.	$HCCHCCH(+M)=C_4H_2+H(+M)$		1.00E+14	0.0	36000.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00		
	H2O	Enhanced by 5	.000E+00		
336.	$CH_2CHCCH_2(+M)=CH_2CHCCH_2+H(+M)$		1.00E+14	0.0	50000.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.42000E+05	
	H2	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO	Enhanced by 2	.000E+00		
	CO2	Enhanced by 3	.000E+00		

	H2O	Enhanced by	5	.000E+00			
337.	CH2CHCHCH(+M)=CH2CHCCH+H(+M)				1.00E+14	0.0	37000.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00		0.30000E+05		
	H2	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	H2O	Enhanced by	5	.000E+00			
338.	H+C6H5=C6H6				5.00E+13	0.0	0.0
339.	H+C6H5=C6H4+H2				2.00E+07	2.0	1000.0
340.	H2CCCH+H(+M)=C3H4(+M)				1.00E+17	-0.8	315.0
	Low pressure limit:	0.35000E+34	-0.48800E+01		0.22250E+04		
	TROE centering:	0.70860E+00	0.13400E+03		0.17840E+04		0. 5,74E+08
	H2	Enhanced by	2	.860E+00			
	H2O	Enhanced by	8	.570E+00			
	CH4	Enhanced by	2	.860E+00			
	CO	Enhanced by	2	.140E+00			
	CO2	Enhanced by	2	.860E+00			
	C2H6	Enhanced by	4	.290E+00			
341.	H2CCCH+H(+M)=C3H4P(+M)				1.00E+17	-0.8	315.0
	Low pressure limit:	0.35000E+34	-0.48800E+01		0.22250E+04		
	TROE centering:	0.70860E+00	0.13400E+03		0.17840E+04		0. 5,74E+08
	H2	Enhanced by	2	.860E+00			
	H2O	Enhanced by	8	.570E+00			
	CH4	Enhanced by	2	.860E+00			
	CO	Enhanced by	2	.140E+00			
	CO2	Enhanced by	2	.860E+00			
	C2H6	Enhanced by	4	.290E+00			
342.	H+NO+M=HNO+M				4.00E+20	-1.8	0.0
	H2O	Enhanced by	1	.000E+01			
	O2	Enhanced by	1	.500E+00			
	H2	Enhanced by	2	.000E+00			
	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	N2	Enhanced by	0	.000E+00			
343.	H+NO+N2=HNO+N2				7.00E+19	-1.5	0.0
344.	NO+O+M=NO2+M				7.50E+19	-1.4	0.0
	N2	Enhanced by	1	.700E+00			
	O2	Enhanced by	1	.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1	.000E+01			
345.	OH+NO+M=HONO+M				5.10E+23	-2.5	-68.0
	H2O	Enhanced by	5	.000E+00			
346.	HO2+NO=NO2+OH				2.10E+12	0.0	-479.0
347.	NO2+H=NO+OH				8.40E+13	0.0	0.0
348.	NO2+O=NO+O2				3.90E+12	0.0	-238.0
349.	NO2+O(+M)=NO3(+M)				1.30E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.10000E+29	-0.40800E+01		0.24700E+04		
	N2	Enhanced by	1	.500E+00			

	O2	Enhanced by	1	.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1	.860E+01			
350.	NO2+NO2=NO+NO+O2				1.60E+12	0.0	26123.0
351.	NO2+NO2=NO3+NO				9.60E+09	0.7	20900.0
352.	NO3+H=NO2+OH				6.00E+13	0.0	0.0
353.	NO3+O=NO2+O2				1.00E+13	0.0	0.0
354.	NO3+OH=NO2+HO2				1.40E+13	0.0	0.0
355.	NO3+HO2=NO2+O2+OH				1.50E+12	0.0	0.0
356.	NO3+NO2=NO+NO2+O2				5.00E+10	0.0	2940.0
357.	HNO+H=H2+NO				4.50E+11	0.7	655.0
358.	HNO+O=NO+OH				1.00E+13	0.0	0.0
359.	HNO+OH=NO+H2O				3.60E+13	0.0	0.0
360.	HNO+O2=HO2+NO				1.00E+13	0.0	25000.0
361.	HNO+NO2=HONO+NO				6.00E+11	0.0	2000.0
362.	HNO+HNO=N2O+H2O				9.00E+08	0.0	3100.0
363.	HNO+NH2=NH3+NO				3.63E+06	1.6	-1252.0
364.	H2NO+M=HNO+H+M				2.50E+15	0.0	50000.0
	H2O	Enhanced by	5	.000E+00			
	N2	Enhanced by	2	.000E+00			
365.	H2NO+H=HNO+H2				3.00E+07	2.0	2000.0
366.	H2NO+H=NH2+OH				5.00E+13	0.0	0.0
367.	H2NO+O=HNO+OH				3.00E+07	2.0	2000.0
368.	H2NO+O=NH2+O2				2.00E+14	0.0	0.0
369.	H2NO+OH=HNO+H2O				2.00E+07	2.0	1000.0
370.	H2NO+NO=HNO+HNO				2.00E+04	2.0	13000.0
371.	H2NO+NO2=HNO+HONO				6.00E+11	0.0	2000.0
372.	HONO+H=H2+NO2				1.20E+13	0.0	7352.0
373.	HONO+O=OH+NO2				1.20E+13	0.0	5961.0
374.	HONO+OH=H2O+NO2				4.00E+12	0.0	0.0
375.	NH3+M=NH2+H+M				2.20E+16	0.0	93470.0
376.	NH3+H=NH2+H2				6.40E+05	2.4	10171.0
377.	NH3+O=NH2+OH				9.40E+06	1.9	6460.0
378.	NH3+OH=NH2+H2O				2.00E+06	2.0	566.0
379.	NH3+HO2=NH2+H2O2				3.00E+11	0.0	22000.0
380.	NH2+H=NH+H2				4.00E+13	0.0	3650.0
381.	NH2+O=HNO+H				6.60E+14	-0.5	0.0
382.	NH2+O=NH+OH				6.80E+12	0.0	0.0
383.	NH2+OH=NH+H2O				4.00E+06	2.0	1000.0
384.	NH2+HO2=H2NO+OH				5.00E+13	0.0	0.0
385.	NH2+HO2=NH3+O2				1.00E+13	0.0	0.0
386.	NH2+NO=NNH+OH				8.90E+12	-0.3	0.0
387.	NH2+NO=N2+H2O				1.30E+16	-1.2	0.0
	Declared duplicate reaction...						
388.	NH2+NO=N2+H2O				- 8.90E+12	-0.3	0.0
	Declared duplicate reaction...						
389.	NH2+NO2=N2O+H2O				3.20E+18	-2.2	0.0

390.	NH ₂ +NO ₂ =H ₂ NO+NO	3.50E+12	0.0	0.0
391.	NH ₂ +H ₂ NO=NH ₃ +HNO	3.00E+12	0.0	1000.0
392.	HONO+NH ₂ =NO ₂ +NH ₃	7.11E+01	3.0	-4941.0
393.	NH ₂ +NH ₂ =N ₂ H ₂ +H ₂	8.50E+11	0.0	0.0
394.	NH ₂ +NH=N ₂ H ₂ +H	5.00E+13	0.0	0.0
395.	NH ₂ +N=N ₂ +H+H	7.20E+13	0.0	0.0
396.	NH+H=N+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
397.	NH+O=NO+H	9.20E+13	0.0	0.0
398.	NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0
399.	NH+OH=N+H ₂ O	5.00E+11	0.5	2000.0
400.	NH+O ₂ =HNO+O	4.60E+05	2.0	6500.0
401.	NH+O ₂ =NO+OH	1.30E+06	1.5	100.0
402.	NH+NO=N ₂ O+H	2.74E+15	-0.8	80.0
403.	NH+NO=N ₂ +OH	6.86E+14	-0.8	80.0
404.	NH+NO ₂ =N ₂ O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
405.	NH+NH=N ₂ +H+H	2.50E+13	0.0	0.0
406.	NH+N=N ₂ +H	3.00E+13	0.0	0.0
407.	N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
408.	N+O ₂ =NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
409.	N+NO=N ₂ +O	2.11E+13	0.0	0.0
410.	N ₂ H ₂ +M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0
	H ₂ O	Enhanced by 1	.500E+01	
	O ₂	Enhanced by 2	.000E+00	
	N ₂	Enhanced by 2	.000E+00	
	H ₂	Enhanced by 2	.000E+00	
411.	N ₂ H ₂ +H=NNH+H ₂	5.00E+13	0.0	1000.0
412.	N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	1.00E+13	0.0	0.0
413.	N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	2.00E+13	0.0	1000.0
414.	N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	1.00E+13	0.0	1000.0
415.	N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	3.00E+12	0.0	0.0
416.	N ₂ H ₂ +NH ₂ =NH ₃ +NNH	1.00E+13	0.0	1000.0
417.	N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	1.00E+13	0.0	1000.0
418.	NNH=N ₂ +H	1.00E+07	0.0	0.0
419.	NNH+H=N ₂ +H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
420.	NNH+O=N ₂ +OH	8.00E+13	0.0	0.0
421.	NNH+O=N ₂ O+H	1.00E+14	0.0	0.0
422.	NNH+O=NH+NO	5.00E+13	0.0	0.0
423.	NNH+OH=N ₂ +H ₂ O	5.00E+13	0.0	0.0
424.	NNH+O ₂ =N ₂ +HO ₂	2.00E+14	0.0	0.0
425.	NNH+O ₂ =N ₂ +O ₂ +H	5.00E+13	0.0	0.0
426.	NNH+NO=N ₂ +HNO	5.00E+13	0.0	0.0
427.	NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃	5.00E+13	0.0	0.0
428.	NNH+NH=N ₂ +NH ₂	5.00E+13	0.0	0.0
429.	N ₂ O(+M)=N ₂ +O(+M)	9.90E+10	0.0	57910.0
	Low pressure limit: 0.60000E+15	0.00000E+00	0.57450E+05	
	N ₂	Enhanced by 1	.700E+00	

	O2	Enhanced by	1	.400E+00			
	CO2	Enhanced by	3	.000E+00			
	H2O	Enhanced by	1	.200E+01			
430.	N2O+H=N2+OH				3.30E+10	0.0	4729.0
	Declared duplicate reaction...						
431.	N2O+H=N2+OH				4.40E+14	0.0	19254.0
	Declared duplicate reaction...						
432.	N2O+O=NO+NO				6.60E+13	0.0	26630.0
433.	N2O+O=N2+O2				1.00E+14	0.0	28000.0
434.	N2O+OH=N2+HO2				1.30E-02	4.7	36561.0
435.	N2O+OH=HNO+NO				1.20E-04	4.3	25081.0
436.	N2O+NO=NO2+N2				5.30E+05	2.2	46281.0
437.	CN+H2=HCN+H				3.00E+05	2.5	2237.0
438.	HCN+O=NH+CO				3.50E+03	2.6	4980.0
439.	HCN+O=NCO+H				7.60E+10	0.5	7810.0
440.	HCN+O=CN+OH				4.20E+10	0.4	20665.0
441.	HCN+OH=CN+H2O				3.90E+06	1.8	10300.0
442.	HCN+OH=HOCN+H				5.90E+04	2.4	12500.0
443.	HCN+OH=HNCO+H				2.00E-03	4.0	1000.0
444.	HCN+OH=NH2+CO				7.80E-04	4.0	4000.0
445.	HCN+CN=C2N2+H				1.50E+07	1.7	1530.0
446.	CN+O=CO+N				7.70E+13	0.0	0.0
447.	CN+OH=NCO+H				4.00E+13	0.0	0.0
448.	CN+O2=NCO+O				7.20E+12	0.0	-417.0
	Declared duplicate reaction...						
449.	CN+O2=NCO+O		-	2.80E+17	-2.0	-2.0	0.0
	Declared duplicate reaction...						
450.	CN+O2=NO+CO				2.80E+17	-2.0	0.0
451.	CN+CO2=NCO+CO				3.70E+06	2.2	26884.0
452.	CN+NO2=NCO+NO				5.30E+15	-0.8	344.0
453.	CN+NO2=CO+N2O				4.90E+14	-0.8	344.0
454.	CN+NO2=N2+CO2				3.70E+14	-0.8	344.0
455.	CN+HNO=HCN+NO				1.80E+13	0.0	0.0
456.	CN+HONO=HCN+NO2				1.20E+13	0.0	0.0
457.	CN+N2O=NCN+NO				3.90E+03	2.6	3696.0
458.	CN+HNCO=HCN+NCO				5.00E+12	0.0	0.0
459.	CN+NCO=NCN+CO				1.80E+13	0.0	0.0
460.	HNCO=NH+CO				1.10E+16	0.0	86000.0
461.	HNCO+H=NH2+CO				2.20E+07	1.7	3800.0
462.	HNCO+O=HNO+CO				1.50E+08	1.6	44012.0
463.	HNCO+O=NH+CO2				9.80E+07	1.4	8524.0
464.	HNCO+O=NCO+OH				2.20E+06	2.1	11425.0
465.	HNCO+OH=NCO+H2O				3.45E+07	1.5	3594.0
466.	HNCO+OH=NH2+CO2				1.80E+06	1.5	3594.0
467.	HNCO+HO2=NCO+H2O2				3.00E+11	0.0	22000.0
468.	HNCO+O2=HNO+CO2				1.00E+12	0.0	35000.0

469.	$\text{HNCO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NCO}$	5.00E+12	0.0	6200.0
470.	$\text{HNCO} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NCO}$	3.00E+13	0.0	23700.0
471.	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{NCO} + \text{H}_2$	2.00E+07	2.0	2000.0
472.	$\text{HOCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{OH}$	1.50E+04	2.6	4000.0
473.	$\text{HOCN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	6.40E+05	2.0	2563.0
474.	$\text{HCNO} + \text{H} = \text{HCN} + \text{OH}$	1.00E+14	0.0	12000.0
475.	$\text{HCNO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{NO}$	2.00E+14	0.0	0.0
476.	$\text{HCNO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	4.00E+13	0.0	0.0
477.	$\text{NCO} + \text{M} = \text{N} + \text{CO} + \text{M}$	3.10E+16	-0.5	48000.0
478.	$\text{NCO} + \text{H} = \text{NH} + \text{CO}$	5.00E+13	0.0	0.0
479.	$\text{NCO} + \text{O} = \text{NO} + \text{CO}$	4.70E+13	0.0	0.0
480.	$\text{NCO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{HCO}$	5.00E+12	0.0	15000.0
481.	$\text{NCO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{CO}_2$	2.00E+12	0.0	20000.0
482.	$\text{NCO} + \text{H}_2 = \text{HNCO} + \text{H}$	7.60E+02	3.0	4000.0
483.	$\text{NCO} + \text{HCO} = \text{HNCO} + \text{CO}$	3.60E+13	0.0	0.0
484.	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	6.20E+17	-1.7	763.0
485.	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	7.80E+17	-1.7	763.0
486.	$\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	2.50E+11	0.0	-707.0
487.	$\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	3.00E+12	0.0	-707.0
488.	$\text{NCO} + \text{HNO} = \text{HNCO} + \text{NO}$	1.80E+13	0.0	0.0
489.	$\text{NCO} + \text{HONO} = \text{HNCO} + \text{NO}_2$	3.60E+12	0.0	0.0
490.	$\text{NCO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{CO}$	2.00E+13	0.0	0.0
491.	$\text{NCO} + \text{NCO} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	1.80E+13	0.0	0.0
492.	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O} = \text{NCO} + \text{CN}$	4.60E+12	0.0	8880.0
493.	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{OH} = \text{HOCN} + \text{CN}$	1.90E+11	0.0	2900.0
494.	$\text{NCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{NO}$	1.00E+14	0.0	0.0
495.	$\text{NCN} + \text{OH} = \text{HCN} + \text{NO}$	5.00E+13	0.0	0.0
496.	$\text{NCN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{N}$	1.00E+14	0.0	0.0
497.	$\text{NCN} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{NCO}$	1.00E+13	0.0	0.0
498.	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CN} = \text{HCN} + \text{CH}_3$	4.00E+07	2.0	2000.0
499.	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CN} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.0	1000.0
500.	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CN} = \text{NCO} + \text{CH}_3$	1.50E+04	2.6	4980.0
501.	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	1.30E+04	3.0	1550.0
502.	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CN}$	1.00E+14	0.0	0.0
503.	$\text{CN} + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_2\text{CN} + \text{OH}$	5.00E+13	0.0	0.0
504.	$\text{H}_2\text{CN} + \text{M} = \text{HCN} + \text{H} + \text{M}$	3.00E+14	0.0	22000.0
505.	$\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$	9.00E+13	0.0	33779.0
506.	$\text{CO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	3.20E+11	0.0	20237.0
507.	$\text{CO}_2 + \text{N} = \text{NO} + \text{CO}$	1.90E+11	0.0	3400.0
508.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NCO} = \text{HNCO} + \text{HCO}$	6.00E+12	0.0	0.0
509.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{HCO} + \text{HONO}$	8.00E+02	2.8	13730.0
510.	$\text{HCO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CO}$	7.20E+12	0.0	0.0
511.	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{HONO}$	1.20E+23	-3.3	2355.0
512.	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{H} + \text{CO}_2 + \text{NO}$	8.40E+15	-0.8	1930.0
513.	$\text{HCO} + \text{HNO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	6.00E+11	0.0	2000.0
514.	$\text{CH}_4 + \text{CN} = \text{CH}_3 + \text{HCN}$	6.20E+04	2.6	-437.0

515.	NCO+CH4=CH3+HNCO	1.52E+02	3.5	4900.0
516.	CH3+NO=HCN+H2O	1.50E-01	3.5	3950.0
517.	CH3+NO=H2CN+OH	1.50E-01	3.5	3950.0
518.	CH3+N=H2CN+H	7.10E+13	0.0	0.0
519.	CH3+CN=CH2CN+H	1.00E+14	0.0	0.0
520.	CH3+HOCN=CH3CN+OH	5.00E+12	0.0	2000.0
521.	CH2+NO=HCN+OH	3.90E+11	0.0	-378.0
522.	CH2+NO=HCNO+H	3.10E+12	0.0	-378.0
523.	CH2+NO2=CH2O+NO	5.90E+13	0.0	0.0
524.	CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
525.	CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
526.	H2CN+N=N2+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
527.	CH2(S)+NO=HCN+OH	2.00E+13	0.0	0.0
528.	CH2(S)+NO=CH2+NO	1.00E+14	0.0	0.0
529.	CH2(S)+HCN=CH3+CN	5.00E+13	0.0	0.0
530.	CH+NO2=HCO+NO	1.00E+14	0.0	0.0
531.	CH+NO=HCN+O	4.80E+13	0.0	0.0
532.	CH+NO=HCO+N	3.40E+13	0.0	0.0
533.	CH+NO=NCO+H	1.90E+13	0.0	0.0
534.	CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
535.	CH+N2=HCN+N	3.70E+07	1.4	20723.0
536.	CH+N2O=HCN+NO	1.90E+13	0.0	-511.0
537.	C+NO=CN+O	2.00E+13	0.0	0.0
538.	C+NO=CO+N	2.80E+13	0.0	0.0
539.	C+N2=CN+N	6.30E+13	0.0	46019.0
540.	C+N2O=CN+NO	5.10E+12	0.0	0.0
541.	C2H6+CN=C2H5+HCN	1.20E+05	2.8	-1788.0
542.	C2H6+NCO=C2H5+HNCO	5.90E+02	3.2	818.0
543.	C2H4+CN=C2H3+HCN	5.90E+14	-0.2	0.0
544.	C2H3+NO=C2H2+HNO	1.00E+12	0.0	1000.0
545.	C2H3+N=HCN+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
546.	C2H2+NCO=HCCO+HCN	1.40E+12	0.0	1815.0
547.	C2H+NO=HCN+CO	6.03E+13	0.0	570.0
548.	CH2CO+CN=HCCO+HCN	2.00E+13	0.0	0.0
549.	HCCO+NO=HCNO+CO	5.00E+13	0.0	800.0
550.	HCCO+NO=HCN+CO2	1.02E+10	1.0	616.0
551.	HCCO+NO2=HCNO+CO2	1.60E+13	0.0	0.0
552.	HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
553.	NH+CO2=CO+HNO	8.20E+13	0.0	34500.0

NOTA: El “*tercer cuerpo*” (M) es una especie que, aunque no participa en la reacción, es imprescindible para que ésta se lleve a cabo. Actúa donando o captando la energía necesaria para que se produzca la reacción en el sentido en el que ocurre realmente.

**ANEXO H. COMPARACIÓN
ENTRE RESULTADOS
EXPERIMENTALES Y
TEÓRICOS**

H.1. Oxidación de NH₃

En este Anexo se realiza la comparación entre los resultados experimentales y los datos obtenidos a partir de la simulación utilizando el mecanismo descrito anteriormente para la oxidación de NH₃ en ausencia de NO para atmósfera de CO₂ y N₂. En las gráficas que se muestran a continuación los símbolos representan los datos experimentales y las líneas las predicciones del modelo teórico.

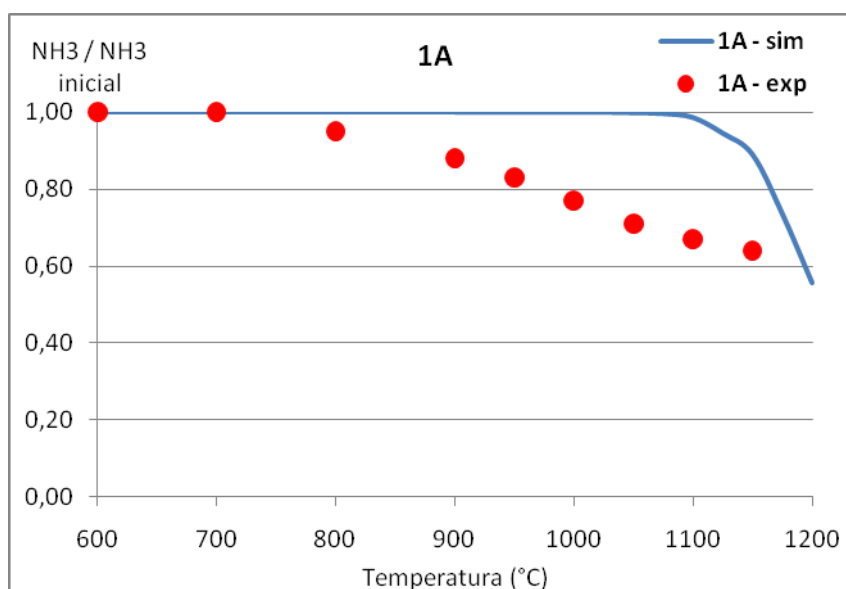


Figura H.1 Evolución de NH₃ en el experimento 1A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

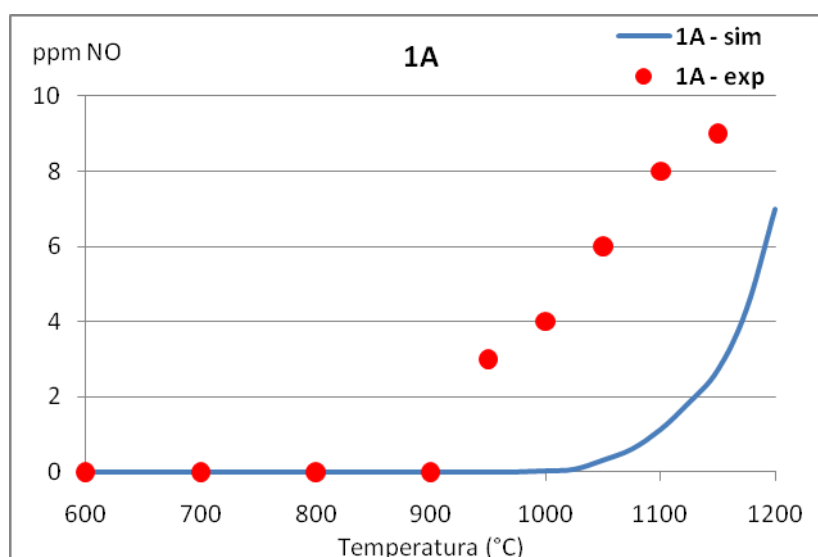


Figura H.2 Evolución de NO en el experimento 1A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

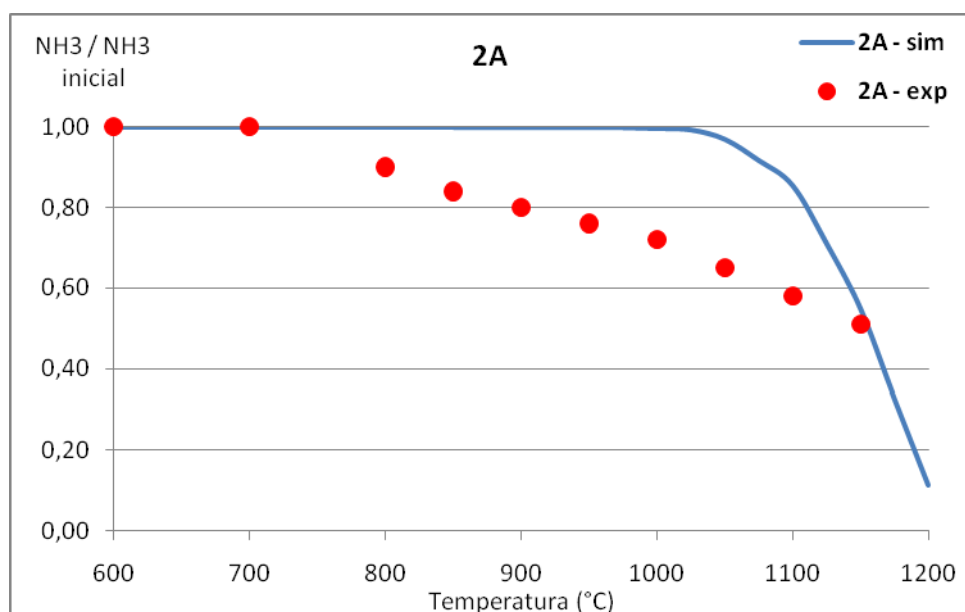


Figura H.3 Evolución de NH₃ en el experimento 2A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=875 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

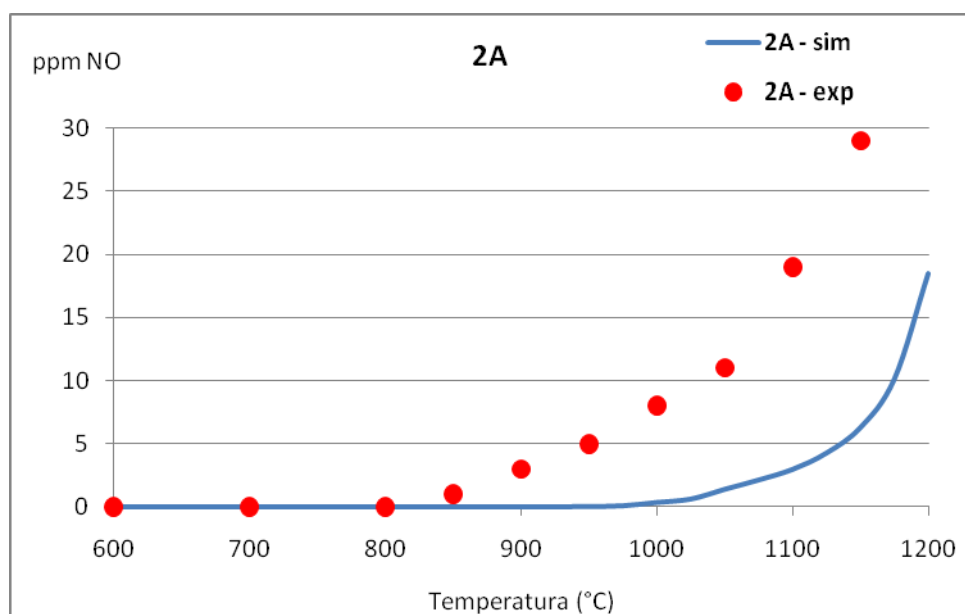


Figura H.4 Evolución de NO en el experimento 2A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=875 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

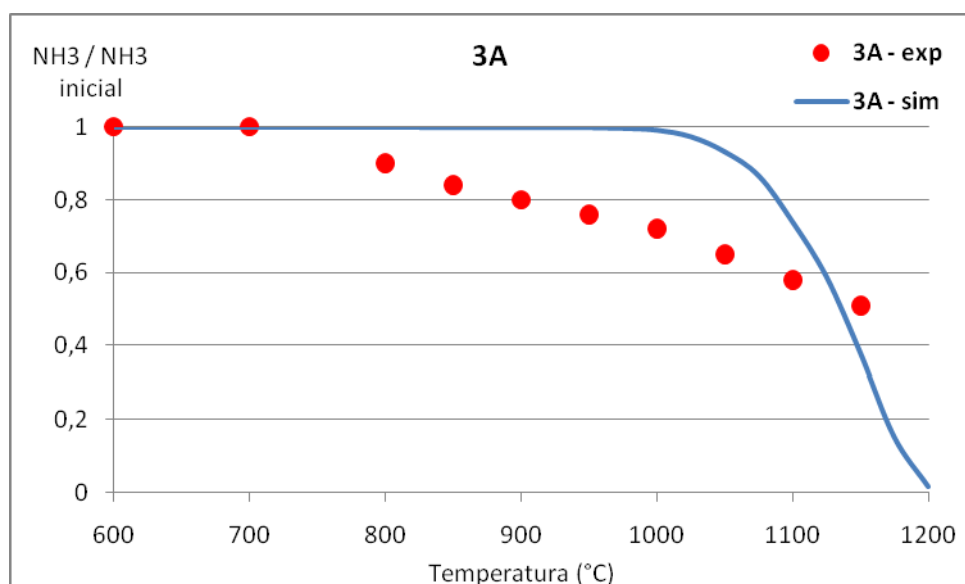


Figura H.5 Evolución de NH_3 en el experimento 3A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

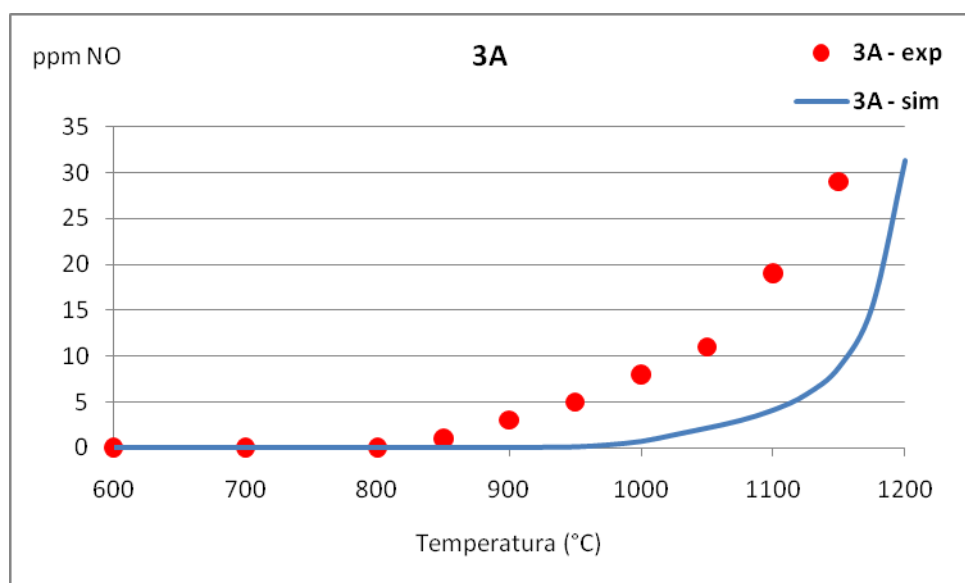


Figura H.6 Evolución de NO en el experimento 3A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

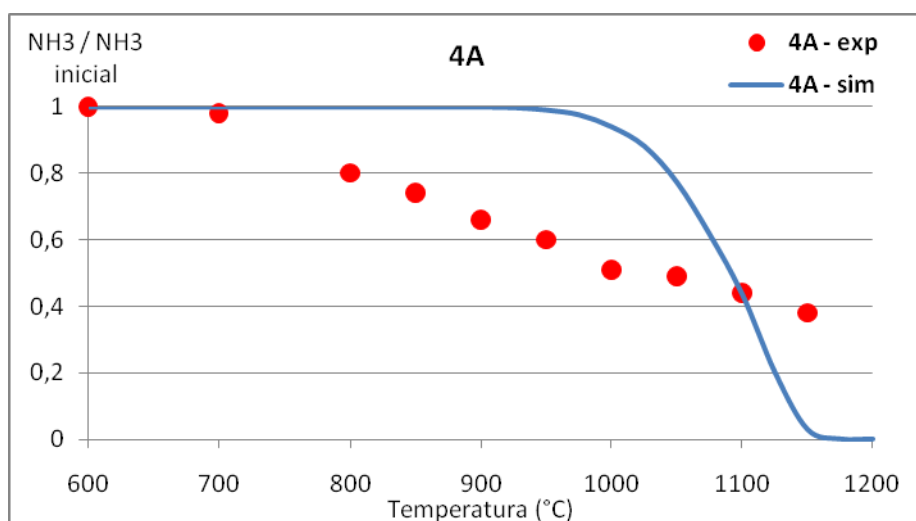


Figura H.7 Evolución de NH_3 en el experimento 4A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

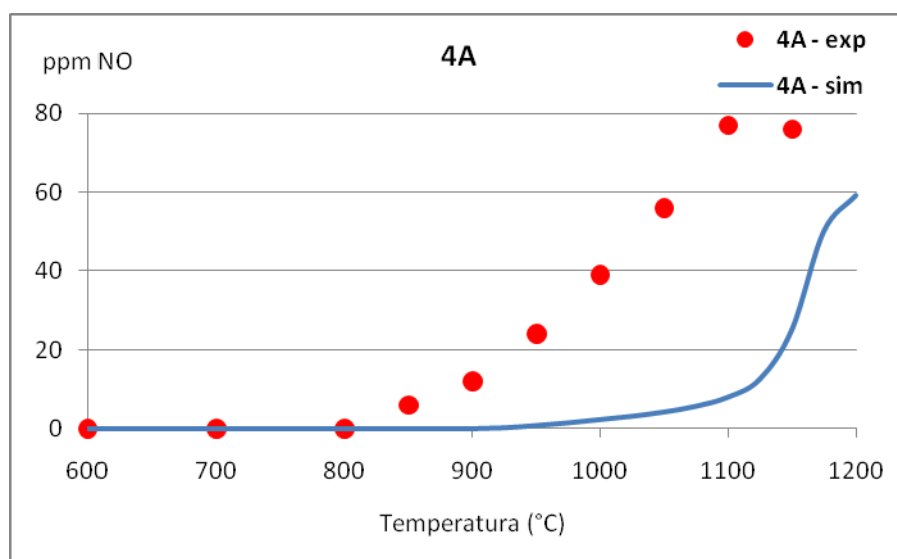


Figura H.8 Evolución de NO en el experimento 4A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

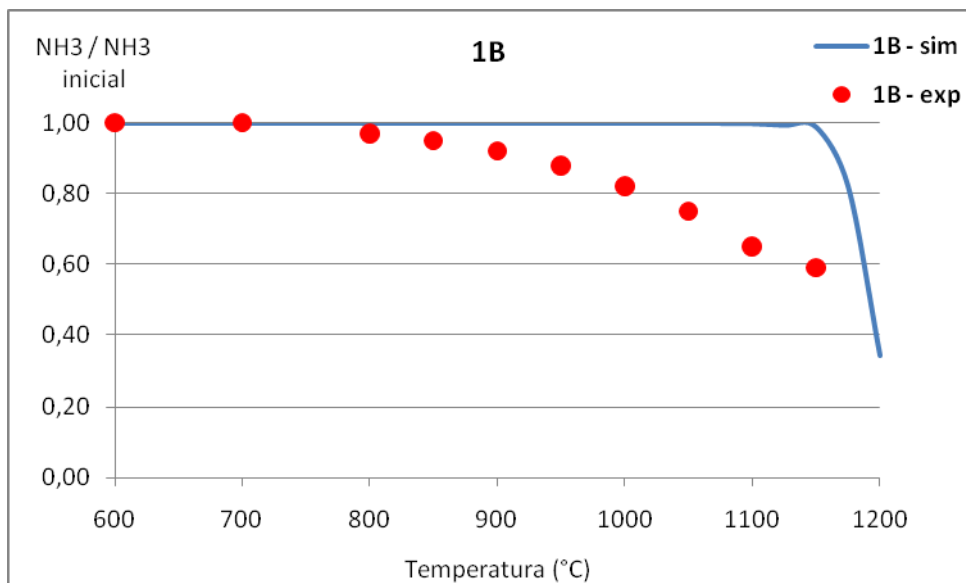


Figura H.9 Evolución de NH₃ en el experimento 1B, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; N₂: Balance.

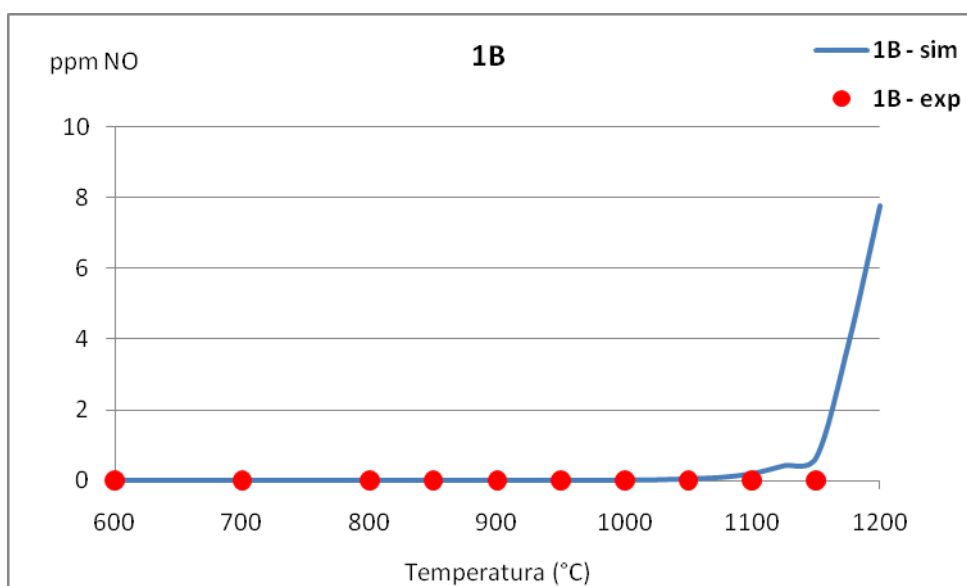


Figura H.10 Evolución de NO en el experimento 1B, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; N₂: Balance.

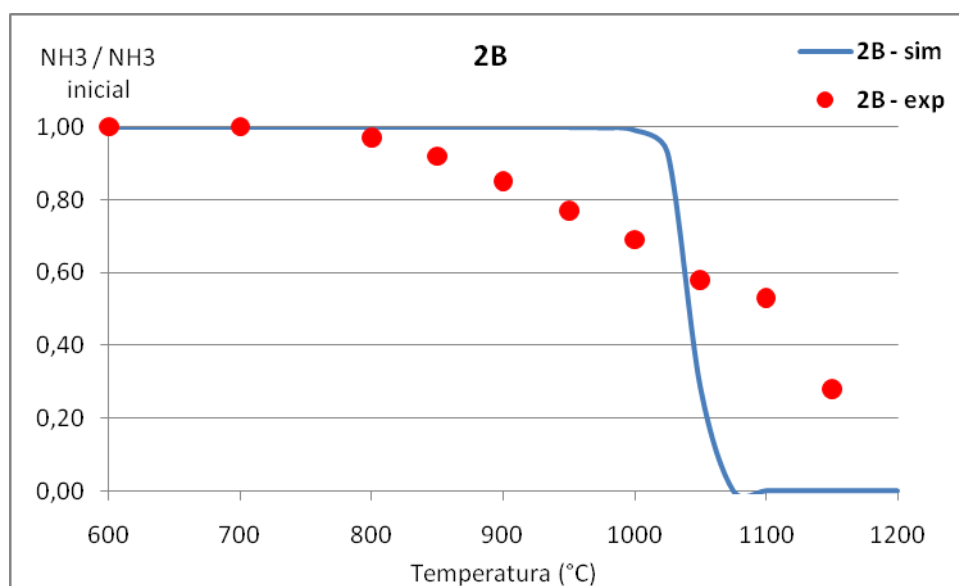


Figura H.11 Evolución de NH_3 en el experimento 2B, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

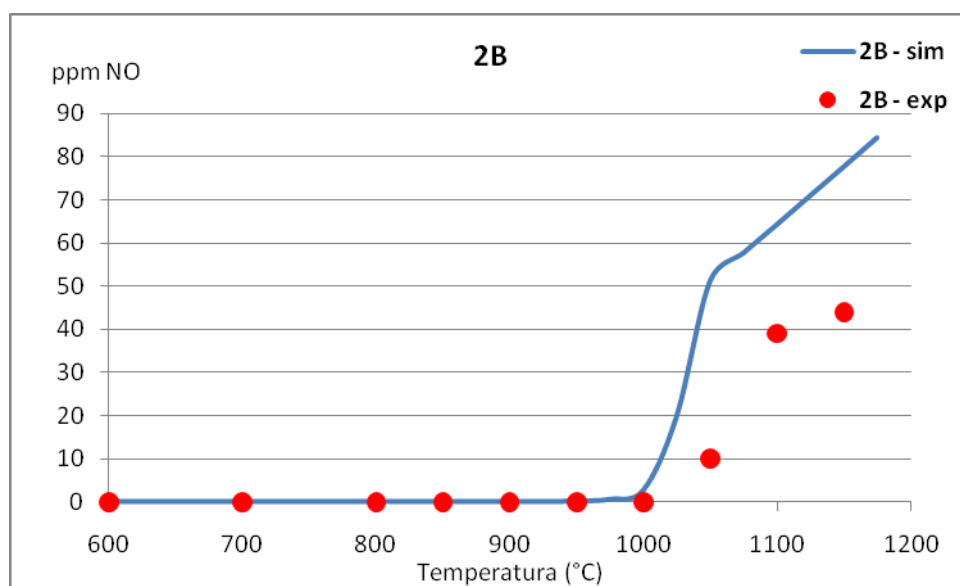


Figura H.12 Evolución de NO en el experimento 2B, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

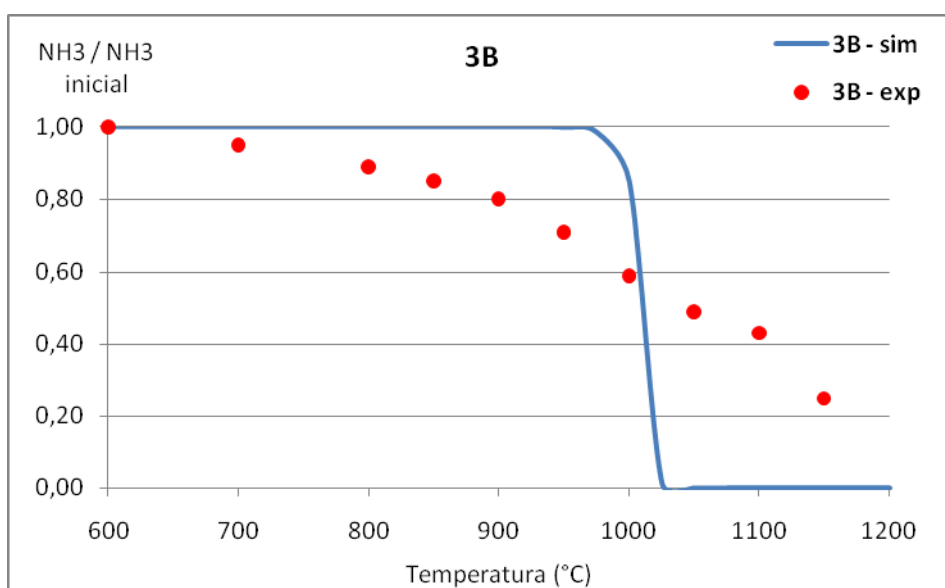


Figura H.13 Evolución de NH_3 en el experimento 3B, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

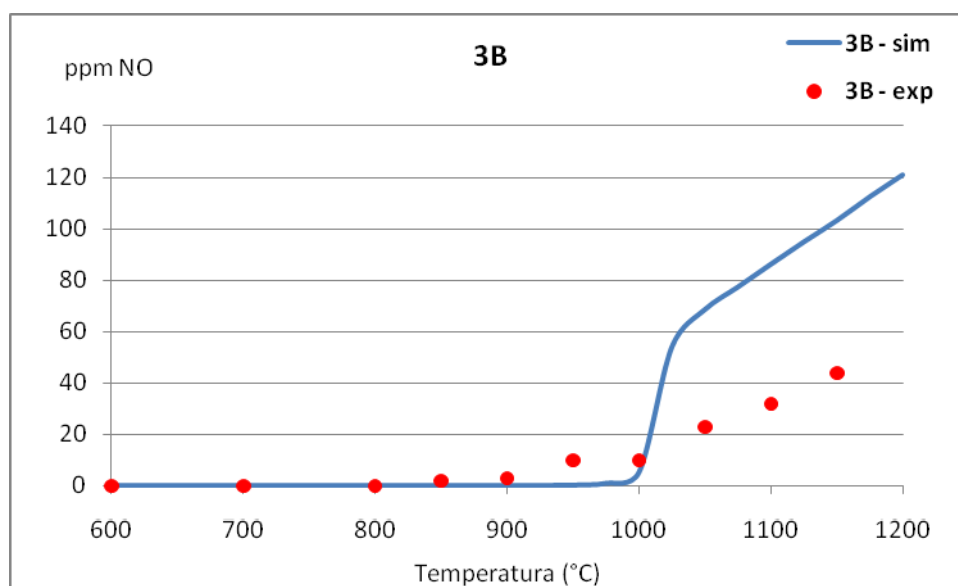


Figura H.14 Evolución de NO en el experimento 3B, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

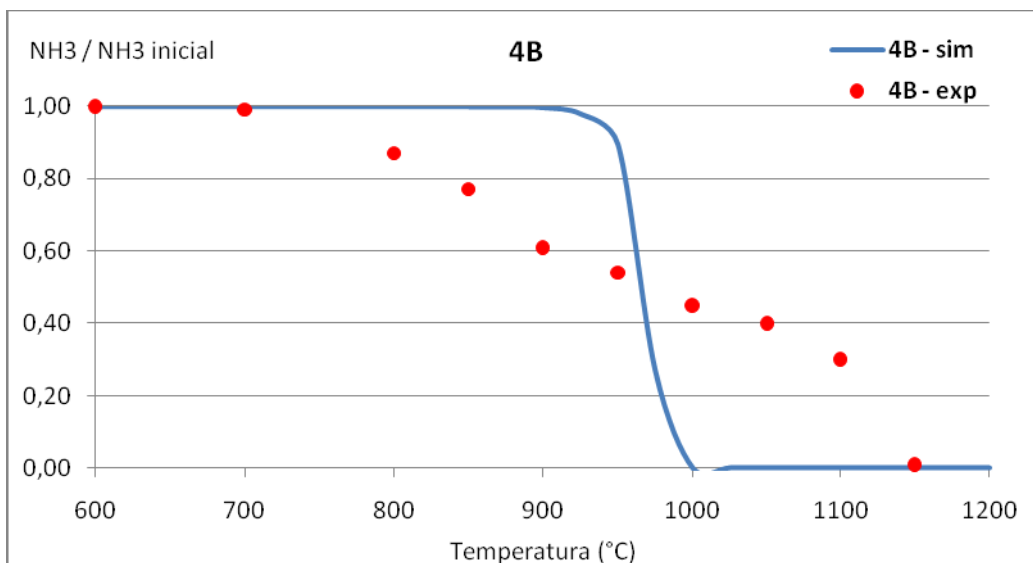


Figura H.15 Evolución de NH_3 en el experimento 4B, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

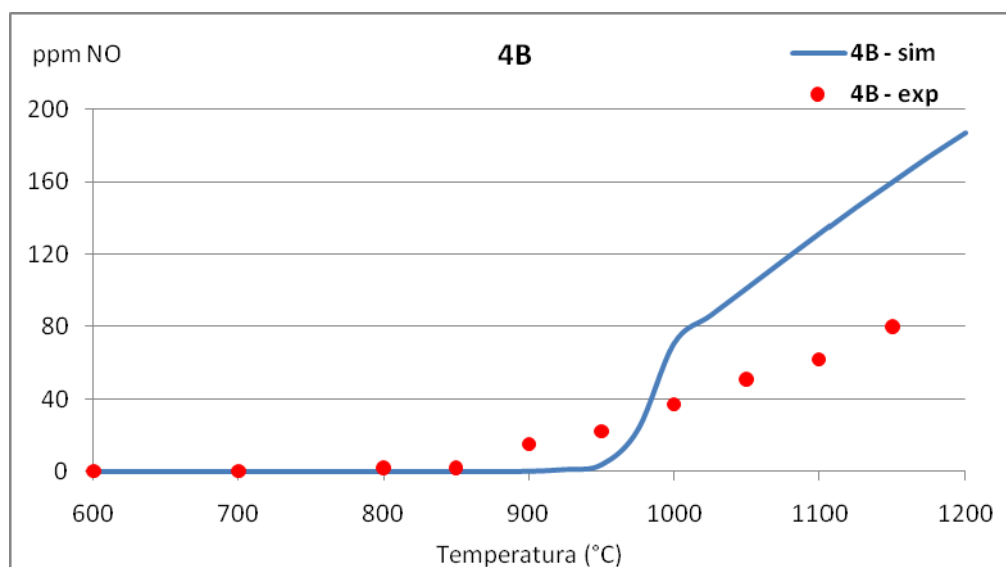


Figura H.16 Evolución de NO en el experimento 4B, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; N_2 : Balance.

H.2. Interacción NH₃-NO

En este Anexo se realiza la comparación entre los resultados experimentales y los datos obtenidos a partir de la simulación utilizando el mecanismo descrito anteriormente para la oxidación de NH₃ en presencia de NO para atmósfera de CO₂. En las gráficas que se muestran a continuación los símbolos representan los datos experimentales y las líneas las predicciones del modelo teórico.

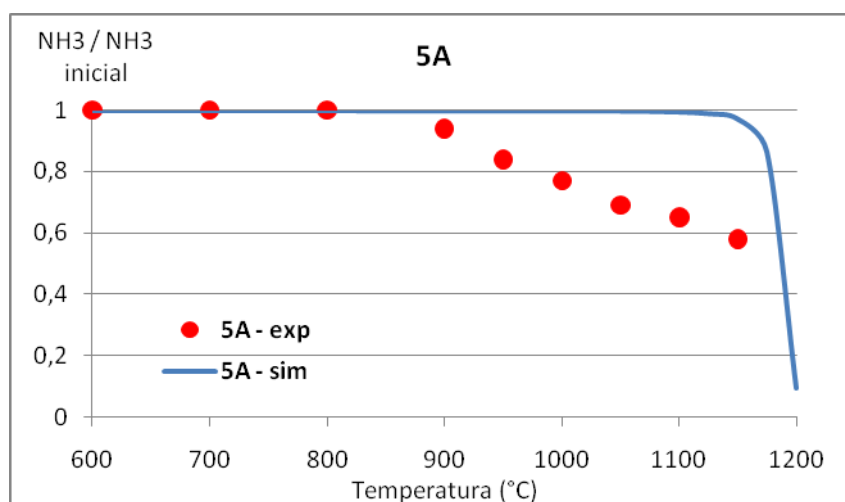


Figura H.17 Evolución de NH₃ en el experimento 5A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

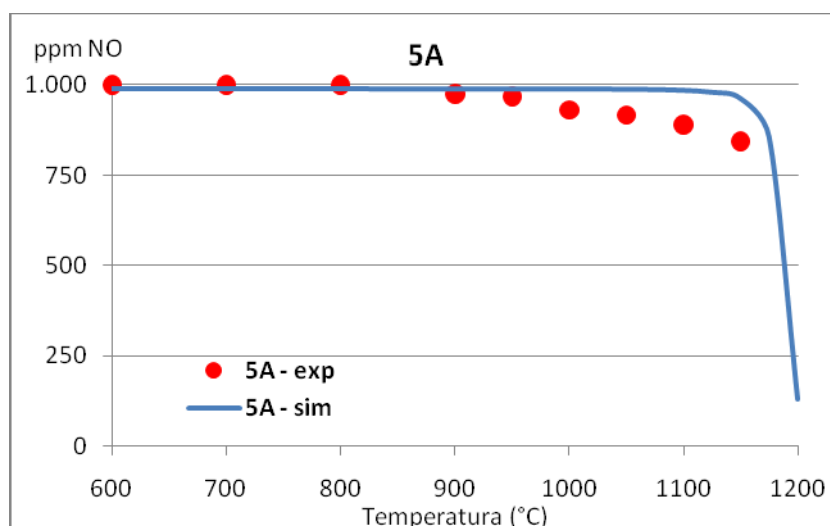


Figura H.18 Evolución de NO en el experimento 5A, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [NH₃]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=250 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

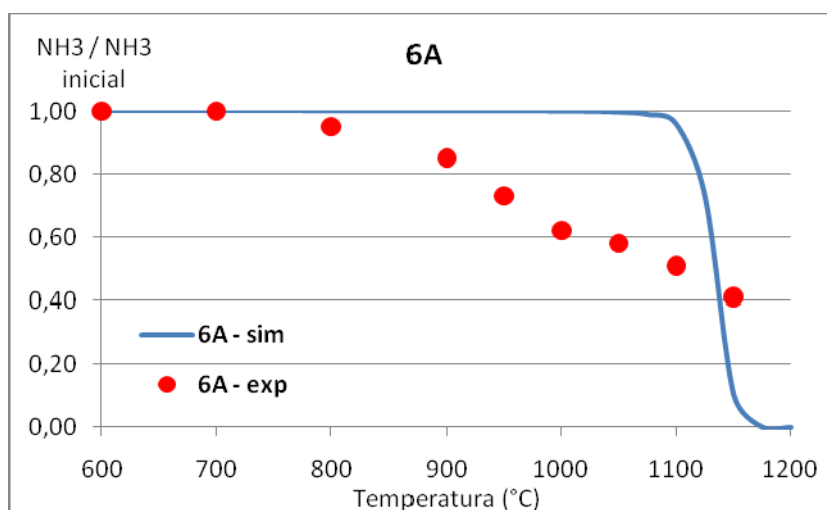


Figura H.19 Evolución de NH_3 en el experimento 6A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

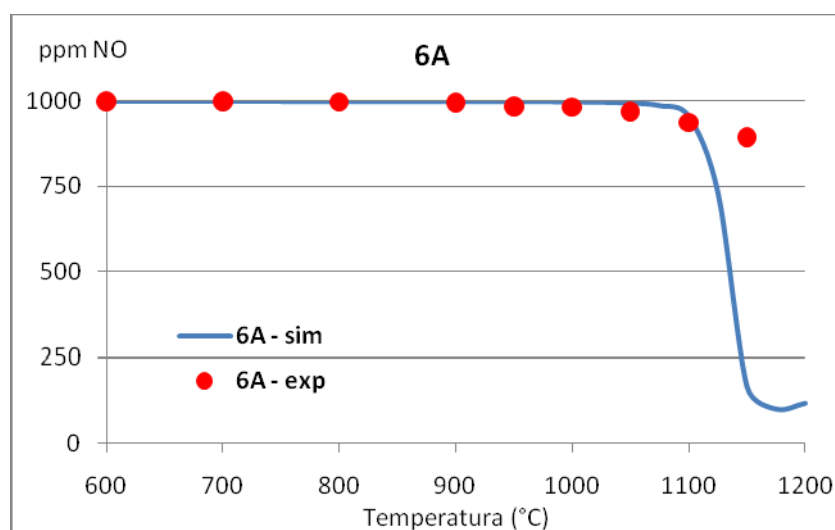


Figura H.20 Evolución de NO en el experimento 6A, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=875$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

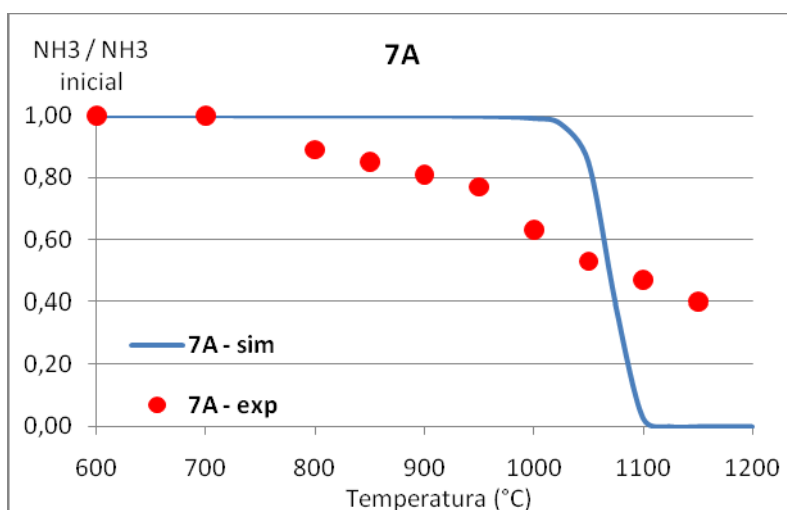


Figura H.21 Evolución de NH_3 en el experimento 7A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

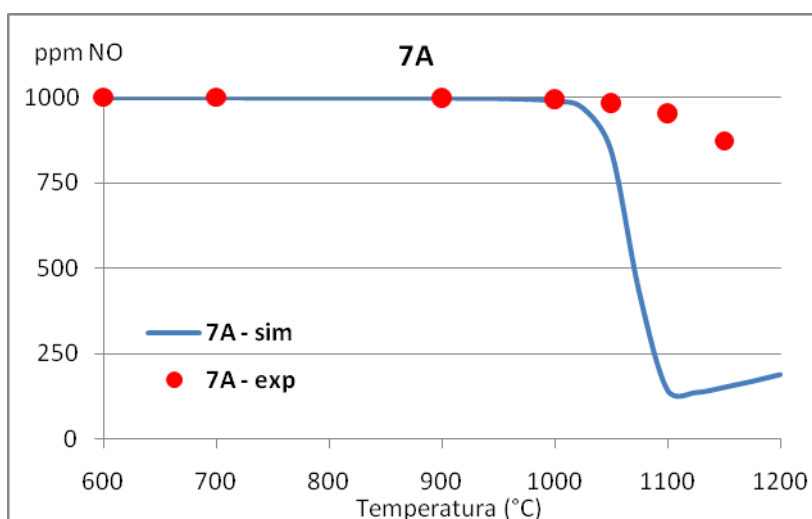


Figura H.22 Evolución de NO en el experimento 7A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

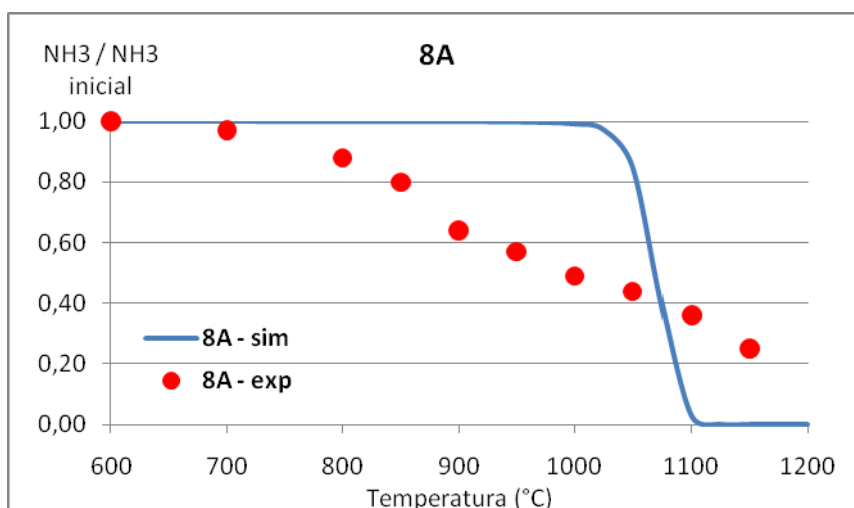


Figura H.23 Evolución de NH_3 en el experimento 8A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

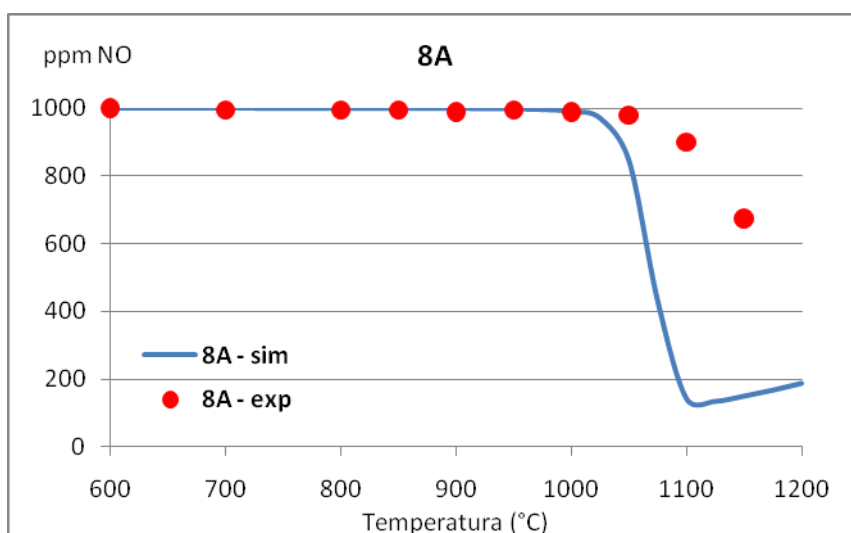


Figura H.24 Evolución de NO en el experimento 8A, condiciones iniciales $\lambda=2$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=1.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=2.500$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

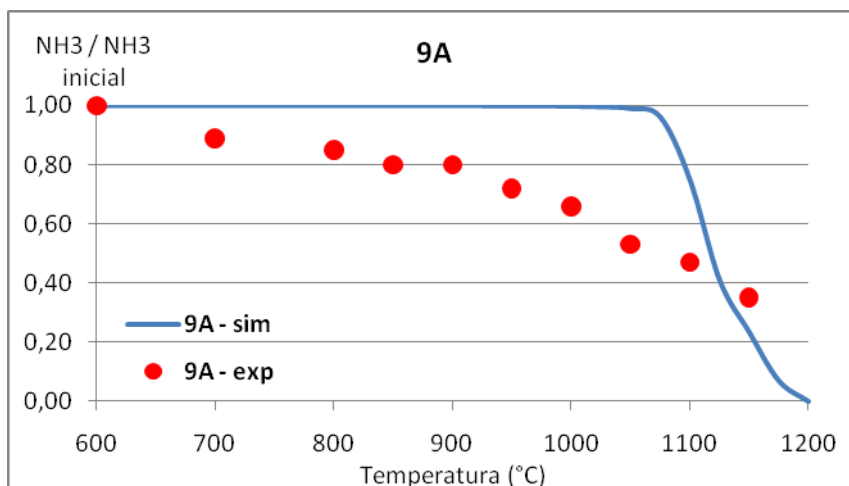


Figura H.25 Evolución de NH_3 en el experimento 9A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=500$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

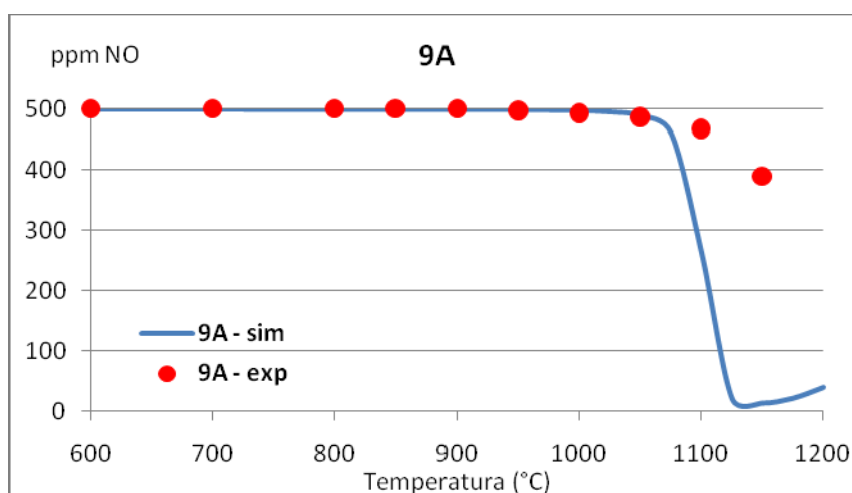


Figura H.26 Evolución de NO en el experimento 9A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=500$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

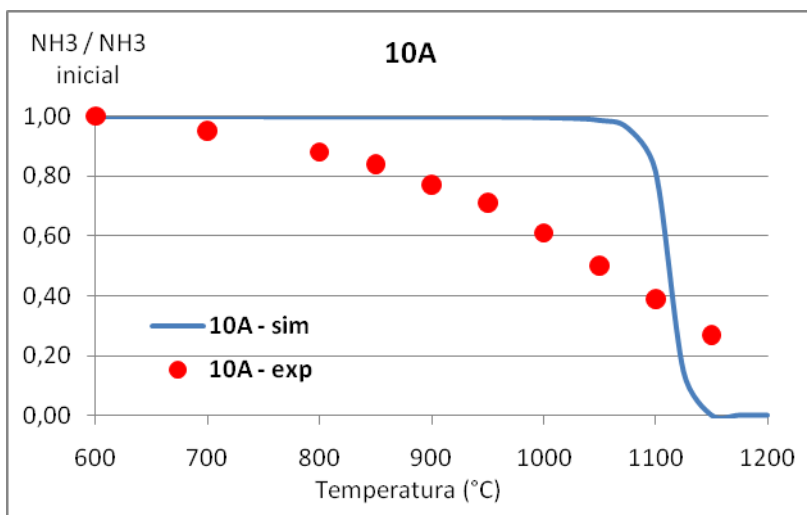


Figura H.27 Evolución de NH_3 en el experimento 10A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=2.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

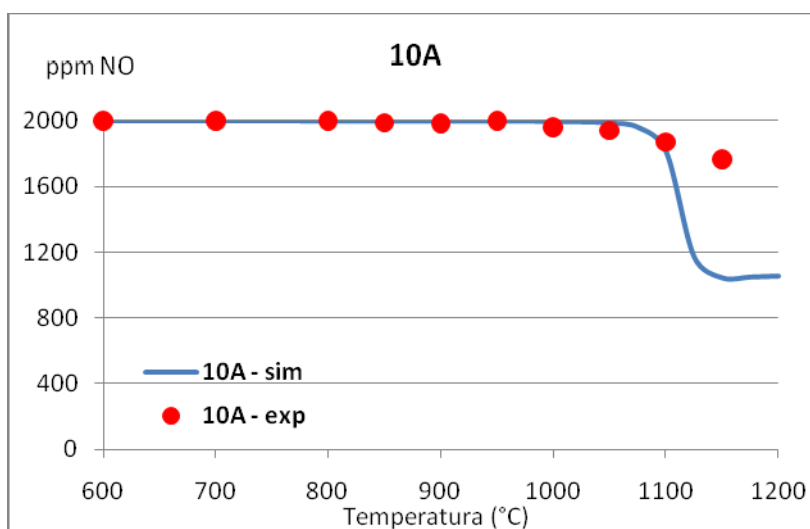


Figura H.28 Evolución de NO en el experimento 10A, condiciones iniciales $\lambda=1$; $[\text{NH}_3]=1.000$ ppm; $[\text{NO}]=2.000$ ppm; $[\text{H}_2\text{O}]=8.100$ ppm; $[\text{O}_2]=1.250$ ppm; $[\text{Ar}]=25\%$; CO_2 : Balance.

H.3. Interacción HCN-NO

En todos los datos experimentales no se ha observado la formación de NH₃ y tampoco en los datos simulados por lo que no se muestra la concentración de NH₃ en ninguna gráfica.

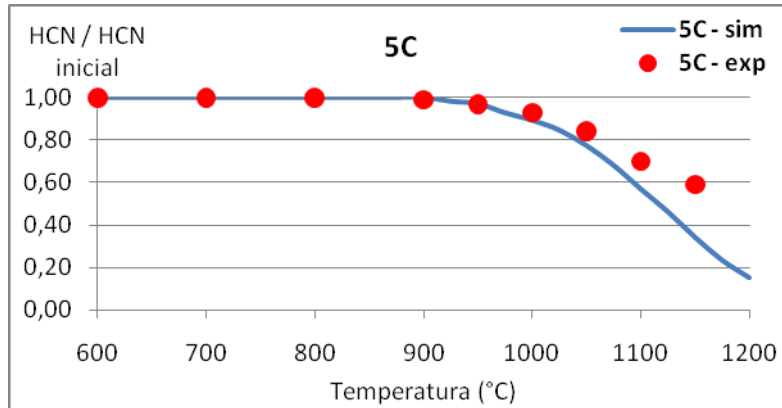


Figura H.29 Oxidación de HCN en el experimento 5C, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=350 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

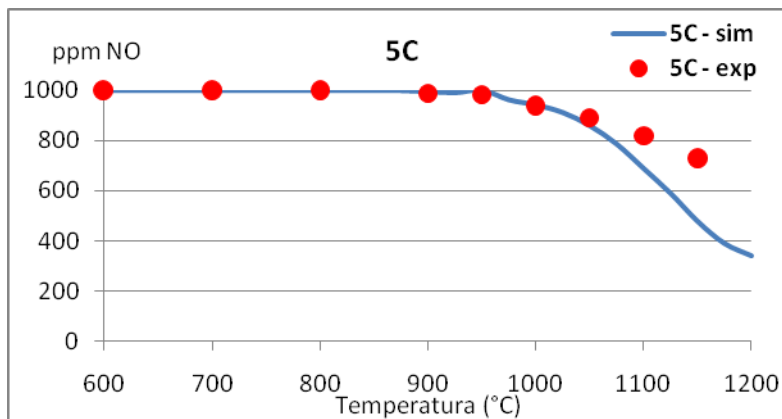


Figura H.30 Reducción de NO en el experimento 5C, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=350 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance

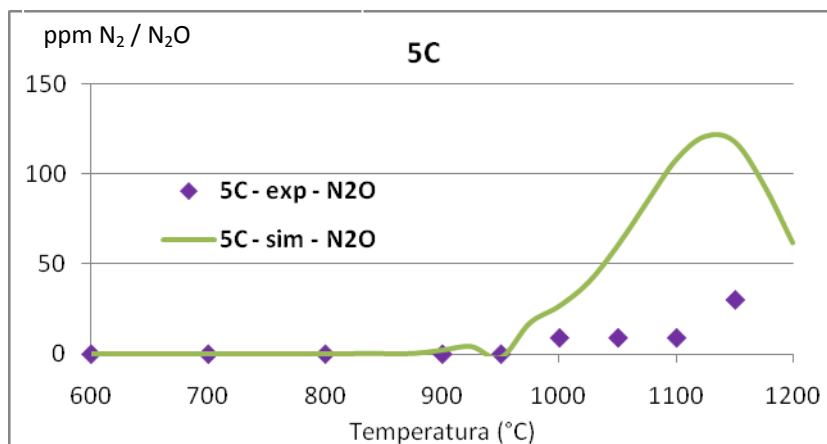


Figura H.31 Formación de N₂O en el experimento 5C, condiciones iniciales $\lambda=0,2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=350 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

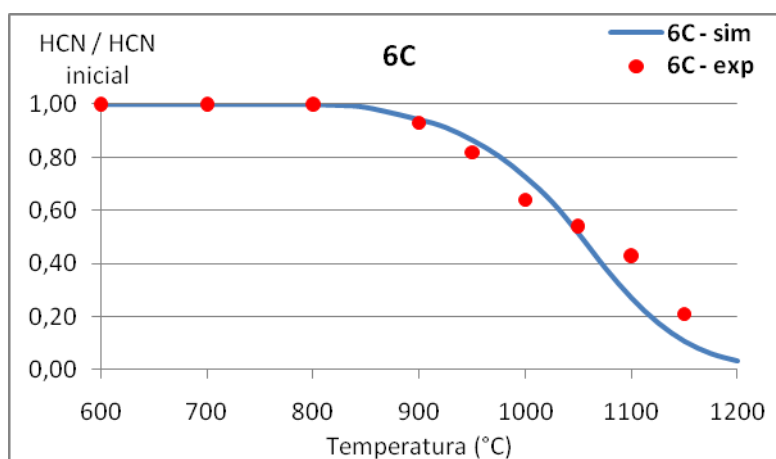


Figura H.32 Oxidación de HCN en el experimento 6C, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.225 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

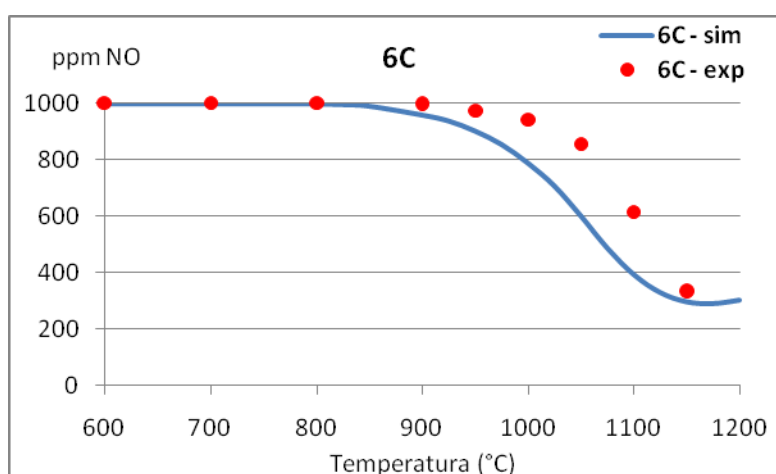


Figura H.33 Reducción de NO en el experimento 6C, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.225 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

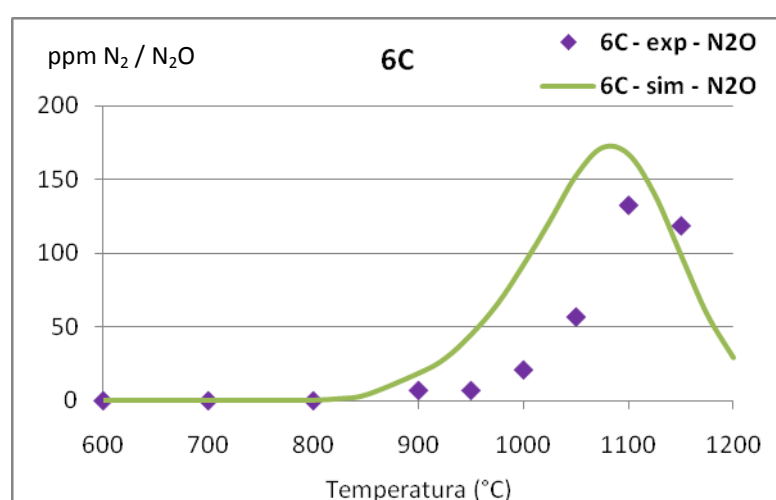


Figura H.34 Formación de N₂O en el experimento 6C, condiciones iniciales $\lambda=0,7$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.225 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

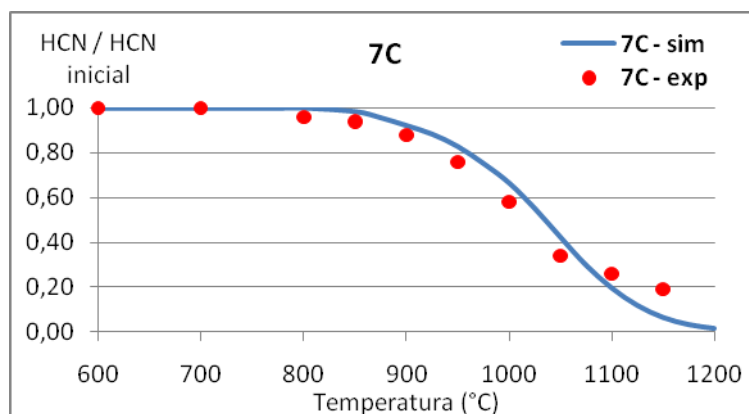


Figura H.35 Oxidación de HCN en el experimento 7C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

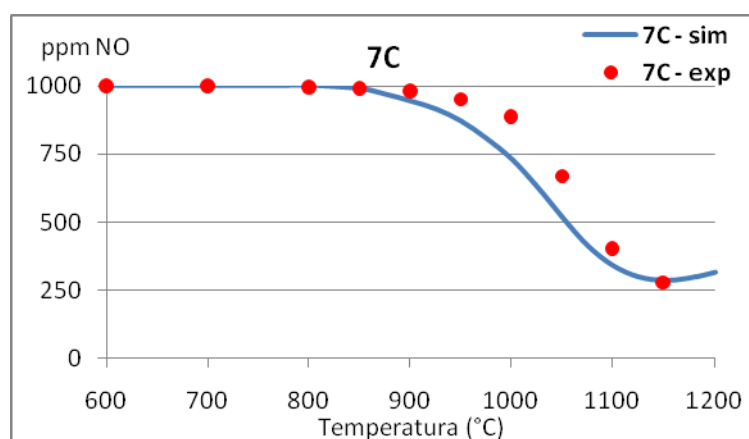


Figura H.36 Reducción de NO en el experimento 7C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

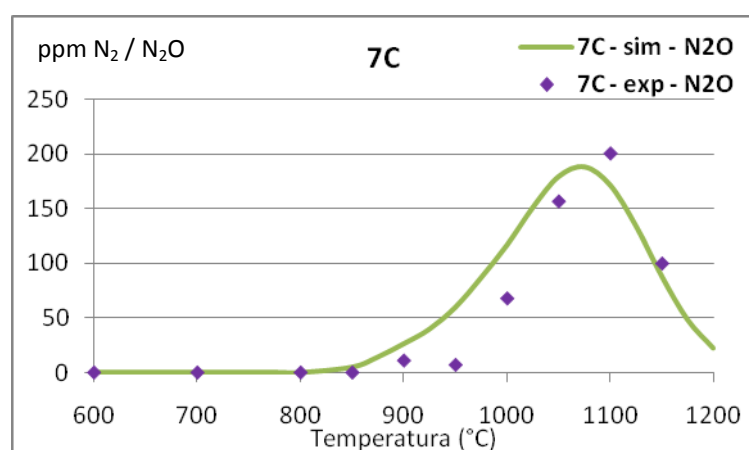


Figura H.37 Formación de N₂O en el experimento 7C. $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

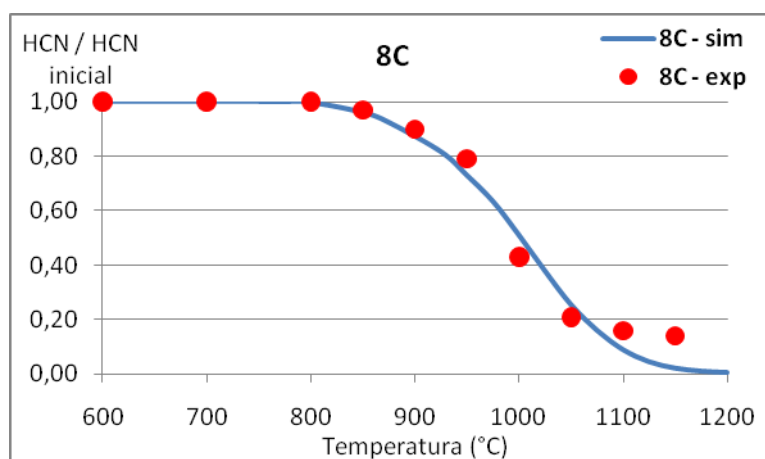


Figura H.38 Oxidación de HCN en el experimento 8C, condiciones iniciales $\lambda=2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=3.500 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

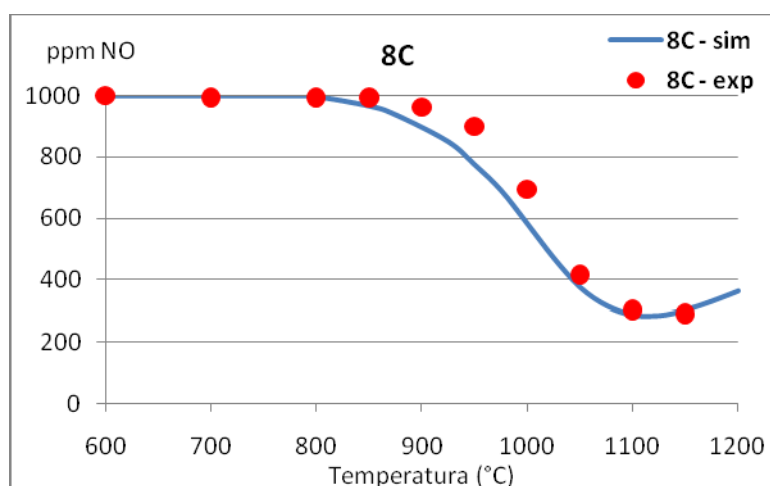


Figura H.39 Reducción de NO en el experimento 8C, condiciones iniciales $\lambda=2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=3.500 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

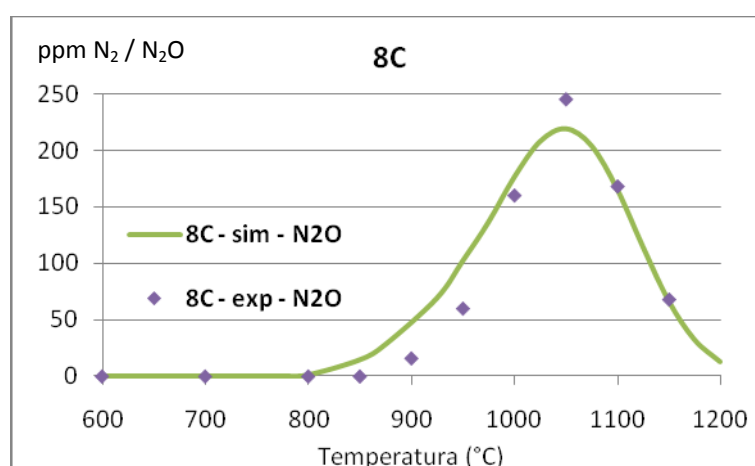


Figura H.40 Formación de N₂O en el experimento 8C. $\lambda=2$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=1.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=3.500 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

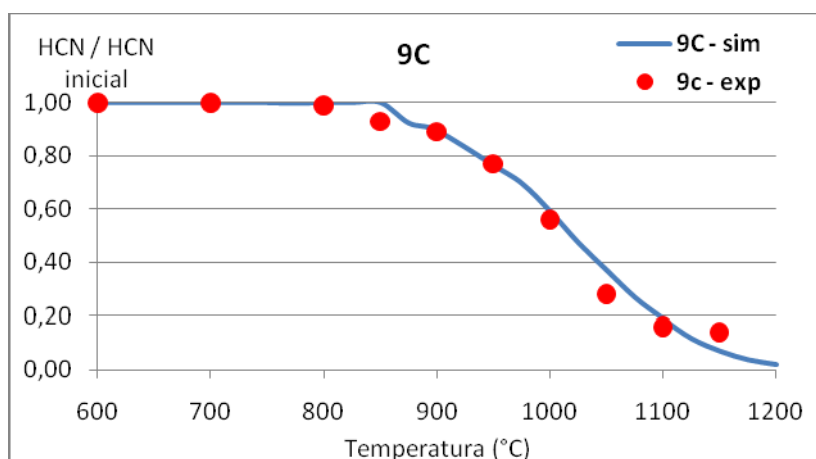


Figura H.41 Oxidación de HCN en el experimento 9C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=500 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

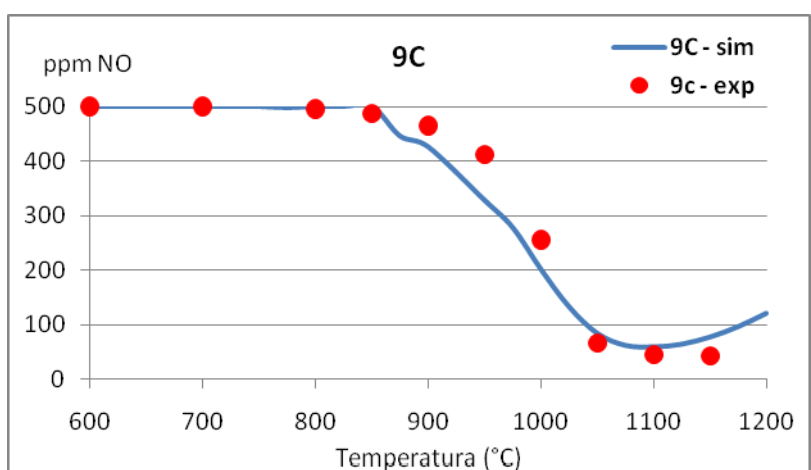


Figura H.42 Reducción de NO en el experimento 9C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=500 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

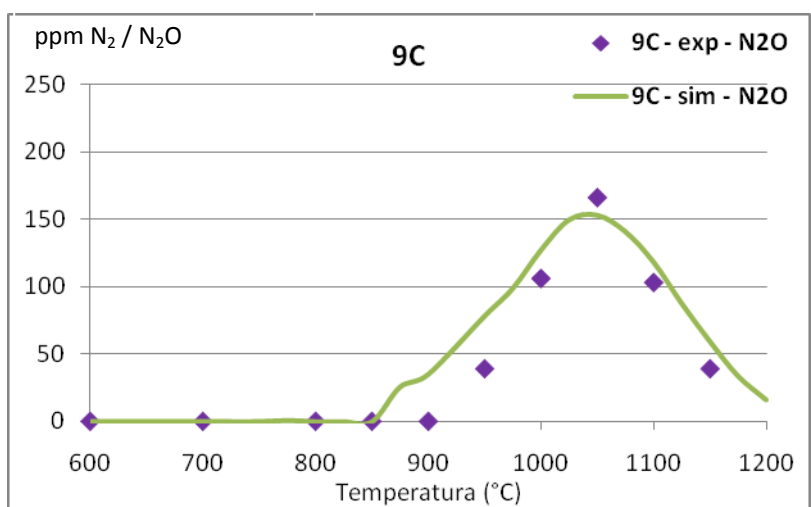


Figura H.43 Formación de N₂O en el experimento 9C. $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=500 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

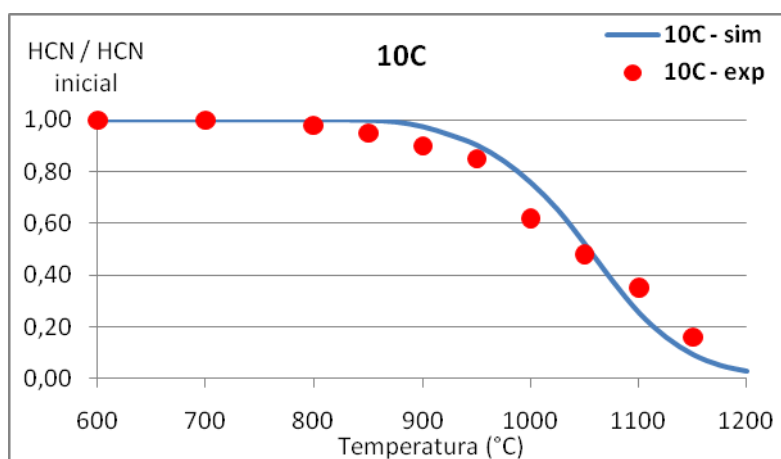


Figura H.44 Oxidación de HCN en el experimento 10C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=2.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

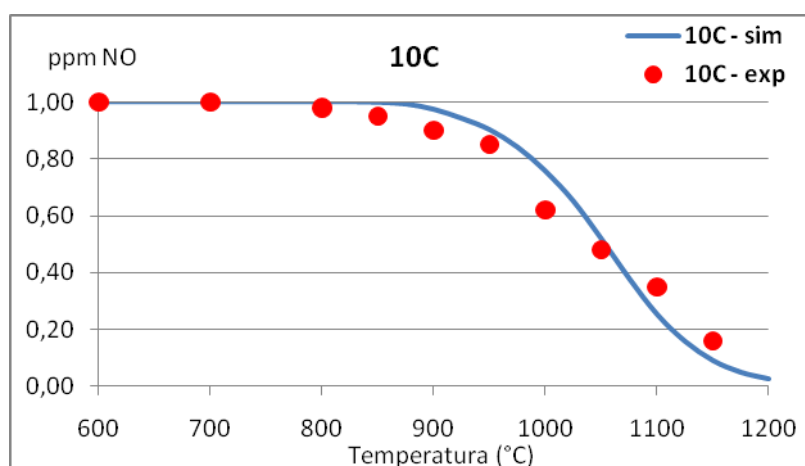


Figura H.45 Reducción de NO en el experimento 10C, condiciones iniciales $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=2.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.

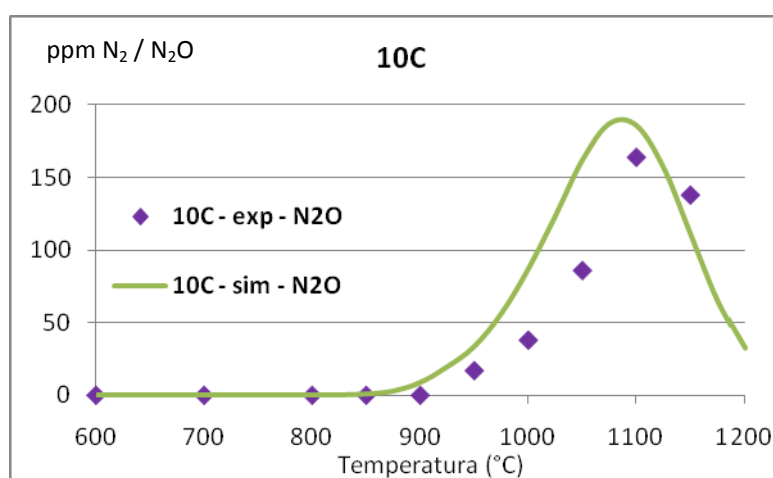


Figura H.46 Formación de N₂O en el experimento 10C. $\lambda=1$; [HCN]=1.000 ppm; [NO]=2.000 ppm; [H₂O]=8.100 ppm; [O₂]=1.750 ppm; [Ar]=25%; CO₂: Balance.