

Influencia de la temperatura y del CaO en la descomposición térmica de NH₃

Guisela Zambrano, Gloria Gea, Isabel Fonts, Manuel Sampayo, Noemí Gil-Lalaguna

Afiliación: Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: gzambrano@unizar.es

Resumen

Como estudio preliminar para la producción de amoníaco (NH₃) mediante gasificación de residuos agroganaderos, se analiza la descomposición de NH₃ a 600–800 °C con y sin CaO. El CaO incrementa la conversión, aunque la temperatura domina: 600–700 °C con CaO no alcanzan las conversiones obtenidas a 800 °C sin lecho.

Introducción

La gasificación de residuos ganaderos ricos en nitrógeno genera cantidades significativas de NH₃, relevante tanto por su potencial de valorización energética o agrícola como por su contribución a las emisiones de NO_x durante la combustión del gas¹. Aunque se conoce que la temperatura, el vapor de agua² y los minerales alcalinotérreos³ influyen en la formación y descomposición del NH₃, la información disponible procede mayoritariamente de sistemas complejos donde múltiples reacciones simultáneas dificultan aislar los mecanismos primarios. En particular, se dispone de pocos datos sobre la descomposición térmica de NH₃ en condiciones diluidas (< 1% v/v en Ar) en el rango 600–800 °C, y menos aún sobre el efecto específico del CaO, material de interés para captura in situ de CO₂ en el proceso de gasificación mejorada. Por ello, este estudio evalúa comparativamente la descomposición de NH₃ en N₂ e H₂ en ausencia y en presencia de CaO, estableciendo la línea base necesaria para un estudio posterior con mezclas de gases típicas de gasificación.

Metodología Experimental

Los experimentos de descomposición de NH₃ se realizaron en un reactor tubular de alúmina no porosa (450 mm de altura y 8 mm de diámetro interno), operado a presión atmosférica entre 600–800 °C, alimentado con 50 mLN/min de una mezcla de 10000 ppm de NH₃ en Ar, ajustada mediante controladores de flujo másico. La zona isoterma situada a 10 cm desde la entrada (4,02 cm³), se

determinó previamente, y la temperatura se controló mediante un termopar externo para evitar efectos catalíticos sobre la reacción de descomposición del NH₃. Se estudiaron tres temperaturas 600 y 700 °C (más propias de la gasificación mejorada) y 800 °C (gasificación típica con aire), que dan lugar a tiempos de residencia de 1,51, 1,35 y 1,23 s respectivamente (para el mismo caudal de gas alimentado en condiciones normales). Para cada temperatura se realizaron ensayos en dos configuraciones: sin lecho de CaO, y con un lecho de 1,09 g de CaO (150–200 µm) obtenido de la calcinación de cáscaras de huevo (900 °C, 4 h, 5 °C/min). Las cáscaras originales, calcinadas y post-ensayo se caracterizaron mediante análisis elemental (Leco TruSpec Macro) y difracción de rayos X (XRD). La composición del gas de salida (NH₃, H₂ y N₂) se determinó mediante un microcromatógrafo de gases (Agilent 990). La conversión de NH₃ se calculó a partir de su concentración a la salida en estado estacionario. El caudal de salida se midió mediante burbujímetro y temperatura del gas, se normalizó a 0 °C y 1 atm, y con él se obtuvieron los flujos molares ($F_i = y_i \cdot \dot{V}_N / R \cdot T_N$, donde y_i es la fracción molar y $\dot{V}_N$ el caudal normalizado).

Resultados

Descomposición de NH₃ en ausencia de CaO: La Figura 1 muestra la conversión de NH₃. La conversión aumentó con la temperatura, alcanzando 5,2 ± 0,7 %, 8,2 ± 0,4 % y 33 ± 4 % a 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Aunque la termodinámica predice conversiones cercanas al 100 % en este intervalo de temperatura, la velocidad de descomposición de NH₃ en condiciones inertes es lenta a estas temperaturas y limita la conversión alcanzada en el tiempo de residencia disponible.

Descomposición de NH₃ en presencia de CaO: La Figura 1 muestra la conversión de NH₃ en presencia de CaO. El contacto con este sólido incrementó la conversión del NH₃ a 11,4 ± 0,7 %, 21 ± 2 %, y 49 ± 7 %, a 600, 700 y 800 °C, respectivamente. La

caracterización del lecho (Tabla 1) muestra que el CaO calcinado está compuesto por 83,1 % de CaO y 16,9 % de Ca(OH)₂ y tras los ensayos mantiene proporciones similares coherentes con el análisis elemental. Aunque el CaO incrementa la conversión de NH₃, los análisis XRD y elemental (CHN) no evidencian la formación de nuevos compuestos sólidos, por lo que cualquier especie adicional estaría por debajo del límite de detección. En conjunto, los resultados sugieren que el CaO ejerce un efecto catalítico sobre la descomposición de NH₃.

Conclusiones

La descomposición térmica de NH₃ entre 600–800 °C presentó conversiones significativamente inferiores a las predichas por el equilibrio termodinámico, evidenciando un control cinético del proceso bajo las condiciones experimentales evaluadas. La incorporación de un lecho de CaO aumentó la conversión de NH₃ a todas las temperaturas estudiadas, sugiriendo un posible efecto catalítico del material. Por otro lado, la conversión aumentó 4 veces al aumentar la temperatura de 700 °C a 800 °C en ausencia de CaO, lo que evidencia el fuerte efecto de la temperatura sobre la descomposición del NH₃. Asimismo, incluso en presencia de CaO, la conversión obtenida en el intervalo de 600–700 °C (propio de la gasificación mejorada) sigue siendo inferior a la alcanzada a 800 °C en gasificación convencional sin CaO, debido a la mayor temperatura de operación. Esto indica que, aunque el CaO promueve la descomposición del NH₃, las menores temperaturas características de la gasificación mejorada limitan dicha descomposición, lo que constituye una ventaja frente a la gasificación convencional cuando se busca preservar el NH₃ en la corriente gaseosa.

Figuras/Tablas

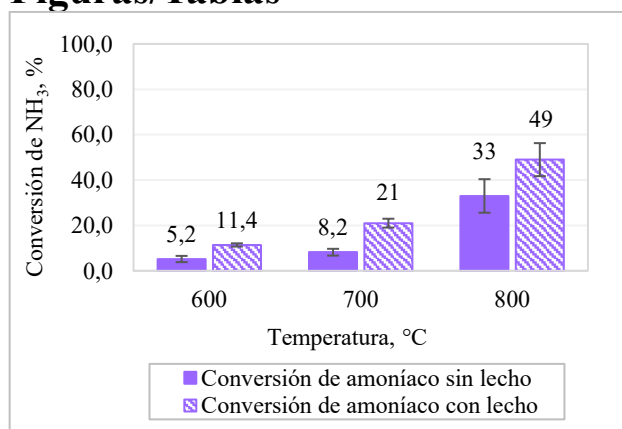


Figura 1: Descomposición de NH₃ en ausencia (barras sólidas) y presencia de CaO (barras con líneas diagonales)

Tabla 1. Análisis XRD y CHN del lecho de CaO antes y después de la reacción de descomposición del NH₃

Muestra	XRD			Análisis elemental		
	CaO, % m/m	Ca(OH) ₂ , % m/m	CaCO ₃ , % m/m	%C	%N	%H
Cáscaras de huevo secas	-	-	100	13,28 ± 0,06	0,65 ± 0,06	< LQ
Cáscaras calcinadas	83,1	16,9	-	< LQ	< LQ	< LQ
CaO post-ensayo 600 °C	93,4	6,60	-	< LQ	< LQ	< LQ
CaO post-ensayo 700 °C	88,1	11,9	-	< LQ	< LQ	< LQ
CaO post-ensayo 800 °C	93,5	6,50	-	< LQ	< LQ	< LQ

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo prestado para la realización de este trabajo al Proyecto PID2022-137016OB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Agencia Estatal de Investigación (MICIU/AEI)10.13039/501100011033, España y por FEDER, UE. El Gobierno de Aragón también ha dado apoyo marco (Grupo de Investigación Ref. T22_23R). G. Zambrano agradece la ayuda FPI recibida (PRE2023-UZ-13) financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 por FEDER/UE". Los autores desean agradecer la colaboración del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza.

REFERENCIAS

- [1]. GIL-LALAGUNA, Noemí, et al., 'Exploring the Sustainable Production of Ammonia by Recycling N and H in Biological Residues: Evolution of Fuel-N during Glutamic Acid Gasification', *Journal of Cleaner Production*, 282 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124417>.
- [2]. WANG, Peng, et al., 'Green Ammonia Production via Microalgae Steam Catalytic Gasification Process over LaFeO₃ Perovskite', *Fuel*, 318 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123322>.
- [3]. SAYAS, Salvador, et al., 'High Pressure Ammonia Decomposition on Ru-K/CaO Catalysts', *Catalysis Science and Technology*, 10/15 (2020), 5027–35, <https://doi.org/10.1039/d0cy00686f>.