

Conversión de mezclas de amoniaco/dimetil éter a alta presión

Pedro García-Ruiz, Pablo Ferrando, María Abián, María U. Alzueta

Grupo de procesos termoquímicos
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: p.garcia@unizar.es

Resumen

Con el fin de mitigar las emisiones globales de CO₂ y de buscar combustibles alternativos, en el presente trabajo se ha investigado la combustión de amoniaco (NH₃) con dimetil éter (DME) a alta presión. Los resultados experimentales han sido simulados con un mecanismo cinético detallado de reacción.

Introducción

Motivado por el cambio climático y la transición energética hacia combustibles que produzcan menores emisiones contaminantes, existe un creciente interés en uso de combustibles con bajo contenido en carbono. En este sentido, el amoniaco juega un papel principal como combustible libre de carbono [1]. Sin embargo, existen algunos problemas en la combustión del NH₃ como son su dificultad de ignición, baja velocidad de combustión y posibles emisiones de NO. En este punto, el uso de mezclas de amoniaco, con dimetil éter (DME), entre otros, puede ser una solución para mejorar sus características de combustión [2].

Por este motivo, en el presente trabajo se han estudiado las mezclas DME/NH₃. Se ha investigado la influencia, en la conversión de NH₃ y DME y la formación de productos, de la presión, la temperatura, la estequiometría oxígeno/combustible (condiciones reductoras, $\lambda = 0.7$, estequiométricas, $\lambda = 1$, y oxidantes, $\lambda = 3$) y la ratio DME/NH₃. Los resultados de los experimentos se han simulado utilizando un modelo cinético desarrollado en el grupo [e.g. 3].

Metodología Experimental

Los experimentos han sido llevados a cabo en una instalación de alta presión localizada en la Universidad de Zaragoza. Esta consiste en un reactor tubular de flujo de cuarzo de 153.8 cm de longitud y un diámetro interno de 0.6 cm, situado dentro de una carcasa presurizada, que a su vez está rodeada por un horno con 3 resistencias eléctricas. La descripción

completa de la instalación puede encontrarse en otros trabajos [e.g. 4].

Manteniendo una concentración nominal de 1000 ppm para NH₃, y de 50 y 300 ppm para DME, en los distintos experimentos se han modificado algunas de las variables de operación, como la presión (1, 10, 20 y 40 bar), la temperatura (entre 350 K y 1225 K) y estequiometría ($\lambda = 0.7, 1$ y 3). Se ha empleado argón como diluyente de las mezclas, representando más del 99% de la mezcla, con objeto de mantener la isotermicidad. En los experimentos se ha mantenido un caudal constante de 1000 ml (STP)/min, lo que implica un tiempo de residencia de los gases de $231.6 \cdot P(\text{bar})/T(\text{K})$ segundos. La estequiometría (λ) se define como $\lambda = O_{2\text{entrada}}/O_{2\text{estequiométrico}}$.

Se han analizado once productos de reacción: DME, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ y H₂, analizados mediante cromatografía de gases; NH₃, NO, N₂O y NO₂ analizados mediante un analizador de gases en continuo; y HCN analizado mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Los experimentos se han simulado con un mecanismo cinético detallado de reacción usando el software Chemkin PRO [5].

Resultados y discusión

La figura 1 muestra la variación de la presión sobre la conversión de NH₃ para una composición dada. Los resultados experimentales se muestran mediante símbolos y las simulaciones como líneas. En esta figura se muestra la influencia de la variación de la presión ($P = 1, 10, 20$ y 40 bar) en condiciones estequiométricas, en la cual se tiene una concentración nominal inicial de 1000 ppm de NH₃, 300 ppm de DME y una concentración de 1650 de oxígeno ($\lambda = 1$). Se observa un notable efecto de la presión en la conversión de NH₃, la cual se desplaza a temperaturas menores a medida que aumenta la presión. Esta diferencia es más notable a mayores presiones, entre 20 y 40 bares, que, a bajas presiones, entre 1 y 10 bar.

En cuanto a los productos de reacción analizados a la salida del reactor, se ha encontrado que el CO y CO₂ se comienzan a producir a menor temperatura cuanto mayor es la presión, aumentando la proporción de CO₂ a mayores temperaturas. En cuanto a los productos de la oxidación del NH₃ se encontró N₂, y N₂O en cantidades apreciables, mientras que el NO solo se encontró en cantidades apreciables a presión atmosférica. Sin embargo, no se observó la formación a la salida de reactor de HCN ni NO₂, en ninguna de las condiciones estudiadas.

Como puede observarse en la figura, se ha encontrado que el NH₃ y (también ocurre en el caso del DME) sufre distintas fases de combustión, presentando un coeficiente de temperatura negativo. Esto implica una disminución del consumo de estos compuestos al aumentar la temperatura en un determinado intervalo, por ejemplo, en 550 K – 650 K, para el caso de 40 bares (Figura 1). Los resultados de simulación reproducen muy bien los resultados experimentales.

Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la temperatura y la presión en condiciones estequiométricas, en la combustión de mezclas de NH₃ con DME.

Se observa una importante influencia de la presión en el intervalo de temperaturas en que tiene lugar la conversión de los reactantes, la cual se produce a menor temperatura a medida que aumenta la presión. Los principales productos de combustión son N₂, N₂O, CO y CO₂. No se producen cantidades apreciables de NO a las presiones estudiadas mayores a 1 bar. El consumo de NH₃ y DME presenta distintas fases en función de la temperatura de operación. El DME presenta un gran potencial como aditivo en la combustión de NH₃ ya que reduce notablemente su temperatura de inicio de reacción. El mecanismo cinético usado reproduce muy bien los resultados experimentales obtenidos.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al proyecto TED2021-129557B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER y al proyecto PID2021-12432OB-I00, y al Gobierno de

Aragón (Ref. T22_23R), cofinanciado por FEDER 2014 – 2020 "Construyendo Europa desde Aragón" y a MINECO PRE2019-090162 por el apoyo financiero.

Figura

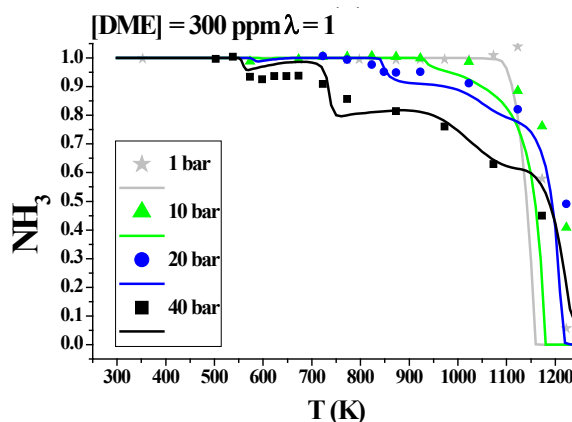


Figura 1: Concentración de amoníaco en función de la temperatura a diferentes presiones (1, 10, 20 y 40 bar) para una composición de [DME] = 300 ppm, [NH₃] = 1000 ppm y [O₂] = 1650 ppm (condiciones estequiométricas).

REFERENCIAS

- [1]. VALERA-MEDINA, A., AMER-HATEM, F., AZAD, A.K., DEDOUSSI, I.C., DE JOANNON, M., FERNANDES, R.X., GLARBORG, P., HASHEMI, H., et al. Review on ammonia as a potential fuel: From synthesis to economics. *Energy and Fuels*. 2021, 35, 6964–7029.
- [2]. DAI, L., HASHEMI, H., GLARBORG, P., GERSEN S., MARSHALL, P., MOKHOV, A., LEVINSKY, H. Ignition delay times of NH₃/DME blends at high pressure and low DME fraction: RCM experiments and simulations. *Combustion and Flame*. 2021, 227, 120–134.
- [3]. GARCÍA-RUIZ, P., SALAS, I., CASANOVA, E., BILBAO, R., ALZUETA, M.U. Experimental and modeling high-pressure study of ammonia-methane oxidation in a flow reactor. *Energy and Fuels*. 2024, 38, 1399–1415.
- [4]. GARCÍA-RUIZ, P., URUEN, M., ABIÁN, M., ALZUETA, M.U. High pressure ammonia oxidation in a flow reactor. *Fuel*. 2023, 348, 128302.

Ansys Chemkin-Pro | Chemical Kinetics Simulation Software, (n.d.). <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro> (accessed February 14, 2022).