



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DE AMONIACO ORIENTADO A DIAGNÓSTICO A BORDO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS

AUTORA: ELENA GARCÍA MARTÍNEZ

TUTOR: Dr. D. VICENTE REMIGIO BERMÚDEZ TAMARIT

COTUTOR: Dr. D. PEDRO PIQUERAS CABRERA

Curso Académico: 2019-2020

AGRADECIMIENTOS

En el momento de hacer balance en el presente documento que sintetiza el trabajo de varios meses y que sirve de broche final a mi experiencia con el máster de ingeniería industrial, tomo consciencia de la envergadura de este proyecto en diferentes planos profesionales y personales.

Deseo, en primer lugar, mostrar mi agradecimiento al Instituto Universitario de Investigación CMT Motores Térmicos por la confianza depositada en mí para participar en una colaboración con una empresa multinacional de automovilismo. Valoro sinceramente la oportunidad brindada por el tutor y cotutor del proyecto, Dres. Vicente Remigio Bermúdez Tamarit y Pedro Piqueras Cabrera, durante las prácticas. Estimo la libertad otorgada para tomar iniciativas y decisiones, acompañadas siempre por su supervisión y reforzadas por sus consejos y experiencia.

Esta práctica de fin de máster ha supuesto un enriquecimiento de mis conocimientos en el campo de los sistemas de postratamiento de vehículos diésel y ha servido para intensificar mi pasión por el mundo del automóvil y los motores.

Agradezco igualmente la colaboración del doctorando André Nakaema Aronis del equipo de control motor del propio instituto, por los ensayos realizados en el banco motor que permitieron la calibración y validación del modelo, su aportación en la caracterización del error de simulación y mi orientación para la interpretación de los resultados.

Este proyecto va dedicado a mi familia y amigos, de modo especial a mis padres, por el apoyo no sólo en este trabajo sino a lo largo de mi andadura universitaria.

RESUMEN

El presente Trabajo Final de Máster plantea como objetivo principal desarrollar un modelo para la simulación de la reactividad química de un catalizador de oxidación de amoniaco (Ammonia Slip Catalyst, ASC). En primer lugar, se analiza el mecanismo de reacción del ASC para la eliminación del amoniaco procedente del uso de un catalizador de reducción selectiva (SCR) destinado a la reducción de las emisiones de NO_x en motores de combustión interna alternativos. Partiendo de lo anterior, se desarrolla un modelo implementado en Simulink que tiene por objetivo determinar el impacto del ASC sobre las emisiones de NH_3 y de NO_x en condiciones de operación transitorias. De este modo, como etapa final se aborda la estrategia de calibración del modelo y su validación incluyendo mapeo dinámico en un amplio rango de operación del motor y ciclos de conducción de homologación en banco de ensayos. Por último, se realiza un análisis crítico sobre su nivel de aplicabilidad, discutiendo ventajas, limitaciones planteamientos alternativos.

Palabras clave: Motor de combustión interna alternativo; catalizador de oxidación de amoniaco; ASC; reducción de NO_x ; modelo.

RESUM

El present Treball Final de Màster planteja com a objectiu principal desenvolupar un model per a la simulació de la reactivitat química d'un catalitzador d'oxidació d'amoníac (Ammonia Slip Catalyst, ASC). En primer lloc, s'analitza el mecanisme de reacció de l'ASC per a l'eliminació de l'amoníac procedent de l'ús d'un catalitzador de reducció selectiva (SCR) destinat a la reducció de les emissions de NO_x en motors de combustió interna alternatius. Partint de l'anterior, es desenvolupa un model implementat en Simulink que té per objectiu determinar l'impacte de l'ASC sobre les emissions de NH_3 i de NO_x en condicions d'operació transitòries. D'aquesta manera, com a etapa final s'aborda l'estratègia de calibratge de el model i la seva validació incloent mapeig dinàmic en un ampli rang d'operació de l'motor i cicles de conducció d'homologació en banc d'assaigs. Finalment, es realitza una anàlisi crítica sobre el seu nivell d'aplicabilitat, discutint avantatges, limitacions i plantejaments alternatius.

Paraules clau: Motor de combustió interna alternatiu; catalitzador d'oxidació d'amoníac; ASC; reducció de NO_x ; model.

ABSTRACT

The main objective of this Master's Final Project is to develop a model for simulating the chemical reactivity of an ammonia oxidation catalyst (Ammonia Slip Catalyst, ASC). Firstly, the reaction mechanism of the ASC for the removal of ammonia from the use of a selective reduction catalyst (SCR) intended to reduce NO_x emissions in alternative internal combustion engines is analyzed. Based on this, a model implemented in Simulink is developed that aims to determine the impact of ASC on NH₃ and NO_x emissions under transitory operating conditions. Thus, as a final stage, the model calibration strategy and its validation are addressed, including dynamic mapping over a wide range of engine operation and test bench homologation driving cycles. Finally, a critical analysis is carried out on its level of applicability, discussing advantages, limitations and alternative approaches.

Key words: Alternative internal combustion engine; ammonia oxidation catalyst; ASC; NO_x reduction; model.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS

- Memoria técnica
- Presupuesto
- Anexo

I. MEMORIA TÉCNICA

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción.....	2
1.2. Objeto del trabajo.....	2
1.3. Antecedentes y alcance del trabajo	3
1.4. Metodología y desarrollo del trabajo.....	4
1.5. Composición del trabajo	4
1.6. Viabilidad del proyecto	5
1.7. Justificación.....	6
1.8. Motores de combustión diésel	6
1.9. Emisiones contaminantes	8
1.9.1. Óxidos de nitrógeno (NO _x)	9
1.9.2. Dióxido de carbono (CO ₂)	10
1.9.3. Monóxido de carbono (CO).....	11
1.9.4. Hidrocarburos inquemados (HC)	11
1.9.5. Partículas y humos	12
1.10. Normativas sobre emisiones.....	12
1.11. Ciclos WLTC.....	14

2. CAPÍTULO 2: EVOLUCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE POSTRATAMIENTO DE MOTORES DIÉSEL

2.1. Introducción.....	17
2.2. Sistemas de postratamiento	17
2.2.1. Trampa para NO _x LNT	18
2.2.2. Filtro de partículas DPF	19

2.2.3. Catalizador de oxidación diésel DOC.....	21
2.3. Catalizador de reducción selectivo SCR	22
2.4. Catalizador de oxidación de amoniaco ASC	28

3. CAPÍTULO 3: MODELO DE VALOR MEDIO DE ASC

3.1. Descripción del modelo	30
3.2. Reacciones químicas que intervienen.....	30
3.3. Tasas de reacción y variaciones molares	31
3.4. Balances	35
3.5. Implementación del modelo inicial.....	37
3.5.1. Modelo en Simulink	37
3.5.2. Instrumentación para ensayo	39
3.5.3. Variables para calibrar	40
3.5.4. Error 3 sigma.....	40
3.5.6. Ensayos	41
3.5.6.1. Calibración.....	41
3.5.6.2. Validación	51

4. CAPÍTULO 4: MODELO BINODAL DE ASC

4.1. Introducción.....	56
4.2. Discretización del monolito	56
4.2.1. Modelo de transmisión de calor	56
4.2.2. Modificaciones en la estructura de Simulink	57
4.2.3. Nueva calibración y resultados	60
4.2.3.1. Calibración.....	60
4.2.3.2. Validación	63

5. CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS DE MEJORA Y CONCLUSIÓN

5.1. Limitaciones y simplificaciones del modelo	68
5.1.1. Hipótesis de cuasi estacionario.....	68
5.1.2. Ausencia de competitividad entre reacciones	68
5.1.3. Transferencia de masa sin contemplar	69
5.1.4. Concentraciones constantes.....	69
5.2. Soluciones y mejoras	70

5.2.1. Competitividad por sumatorio de tasas de reacción	70
5.2.2. Transferencia de masa	70
5.2.3. Modelo 1D	72
5.2.4. Doble capa del washcoat	72
5.2.5. Orden de las tasas de reacción	73
5.2.6. Flexibilización del modelo	73
5.2.7. Modelo de transmisión de calor 1D.....	73
5.3. Conclusiones y trabajos futuros.....	74

II. PRESUPUESTO

1. Presupuestos parciales	79
1.1. Costes en recursos humanos	79
1.2. Coste del equipo	80
2. Presupuesto total.....	81

III. ANEXO

Nivel 1: Bloque general.....	84
Nivel 2: Estructura de tres módulos.....	85
Nivel 2.1.: Modelo de velocidad espacial.....	85
Nivel 2.2.: Modelo de transmisión de calor	86
Nivel 2.3.: Modelo de reactividad	87
Nivel 2.3.1.: Bloque 1 ^{er} volumen de control.....	87
Nivel 2.3.2.: Bloque 2 ^o volumen de control.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

I. MEMORIA TÉCNICA

Figura 1 Imagen parcial de la cámara de combustión, inyector y válvulas.....	7
Figura 2 Diagrama de Pischinger sobre la formación de contaminantes.....	10
Figura 3 Perfil de velocidades en ciclo WLTC.....	15
Figura 4 Proceso de filtrado y eliminación de los NO _x de los gases de la combustión con la trampa para NO _x	18
Figura 5 Representación de DPF tipo Wall Flow y su ciclo de regeneración.....	20
Figura 6 Representación de DOC y conversión de especies.....	21
Figura 7 Diagrama del sistema SCR.....	23
Figura 8 Representación de zeolita MOC (Metal Organic Cube).....	24
Figura 9 Representación de SCR y conversión de especies.....	25
Figura 10 Ejemplo de combinación de sistemas de postratamiento adoptada en vehículo diésel.....	27
Figura 11 Representación de las reacciones químicas en la doble capa del ASC.....	28
Figura 12: Esquema general del modelo ASC.....	38
Figura 13 Esquema del modelo de reactividad.....	39
Figura 14 Intervalos correspondientes a la regla de distribución normal 3 sigma.....	41
Figura 15 Esquema de calibración.....	41
Figura 16 Evolución de NH ₃ debido a la acumulación y oxidación en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción.....	43
Figura 17 Eficiencia de conversión de NH ₃ experimental y modelada en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción.....	44
Figura 18 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción.....	45
Figura 19 Evolución de NH ₃ debido a la acumulación y oxidación en las pruebas de calibración del modelo inicial.....	45
Figura 20 Evolución de la acumulación de amoniaco.....	46
Figura 21 Eficiencia de conversión de NH ₃ experimental y modelada en las pruebas de calibración del modelo inicial.....	47
Figura 22 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ en las pruebas de calibración del modelo inicial.....	47
Figura 23 Características del ensayo de mapeo para calibración de reducción NO _x	48
Figura 24 Perfiles de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO _x	49
Figura 25 Curvas de conversión acumulada de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO _x	49
Figura 26 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción.....	50
Figura 27 Perfiles de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación de calibración.....	52
Figura 28 Curvas de conversión acumulada de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación de calibración.....	52
Figura 29 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación de calibración.....	53
Figura 30 Perfiles de NH ₃ y NO _x en los ensayos de WLTC para tres cantidades de urea inyectadas....	53

Figura 31 Curvas de conversión acumulada de NH ₃ y NO _x en los ensayos de WLTC	54
Figura 32 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en los ensayos de WLTC	55
Figura 33 Diferencias en los parámetros de entrada según versión con 1 ó 2 volúmenes de control .	58
Figura 34 Esquema del modelo con dos volúmenes de control	59
Figura 35 Perfil de temperaturas y error 3 sigma resultantes del modelo de transmisión de calor	59
Figura 36 Comparativa de evolución de NH ₃ por la acumulación y oxidación para calibración según los volúmenes de control.....	60
Figura 37 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ en las pruebas de calibración del modelo de 2 volúmenes	60
Figura 38 Perfiles de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO _x en modelo de 2 volúmenes	61
Figura 39 Curvas de conversión acumulada de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO _x con modelo de 2 volúmenes	62
Figura 40 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción con modelo de 2 volúmenes.....	62
Figura 41 Perfiles de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación de calibración con modelo de 2 volúmenes	63
Figura 42 Curvas de conversión acumulada de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación con modelo de 2 volúmenes.....	64
Figura 43 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en el ensayo de mapeo para validación con modelo de 2 volúmenes	64
Figura 44 Perfil de NO _x en los ensayos de WLTC para tres cantidades de urea inyectadas con modelo de 2 volúmenes	65
Figura 45 Curvas de conversión acumulada de NO _x en los ensayos de WLTC con modelo de 2 volúmenes	65
Figura 46 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH ₃ y NO _x en los ensayos de WLTC con modelo de 2 volúmenes.....	66
Figura 47 Aproximación nodal de transferencia de calor 1D	74

III. ANEXO

Figura 48 Bloque general del modelo Simulink.....	84
Figura 49 Subdivisiones de la versión mejorada del modelo	85
Figura 50 Esquema del cálculo de la velocidad espacial	86
Figura 51 Esquema del cálculo de temperatura del gas entrante al segundo volumen de control	86
Figura 52 Bloque del primer volumen de control en el modelo de reactividad	87
Figura 53 Bloque del segundo volumen de control en el modelo de reactividad	88
Figura 54 Modelo de reactividad	89
Figura 55 Esquema de cálculo de NH ₃ adsorbido.....	89
Figura 56 Esquema de cálculo de NH ₃ desorbido.....	90
Figura 57 Esquema de cálculo de NH ₃ oxidado	91
Figura 58 Esquema de la reacción de reducción en el bloque del primer volumen de control.....	91
Figura 59 Esquema de la reacción de reducción en el bloque del segundo volumen de control.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

I. MEMORIA TÉCNICA

Tabla 1 Composición estimada de los gases de la combustión en motores diésel.....	9
Tabla 2 Normativa europea limitando las emisiones contaminantes de los turismos	13
Tabla 3 Clasificación de vehículos y ensayos asociados a realizar	15
Tabla 4 Puntos de operación para la calibración de la acumulación de NH ₃	43
Tabla 5 Variables de calibración del modelo inicial	50
Tabla 6 Variables de calibración modelo de transmisión de calor.....	58
Tabla 7 Variables de calibración en el modelo de 2 volúmenes	63
Tabla 8 Comparación de errores 2σ de la eficiencia de conversión entre modelos	66

II. PRESUPUESTO

Tabla 9 Relación de actividades y rendimiento de los participantes en el proyecto	80
Tabla 10 Coste de mano de obra.....	80
Tabla 11 Equipos y coste de amortización asociados	81
Tabla 12 Coste total del proyecto	81

NOMENCLATURA

SIGLAS

1D	unidimensional
1V	modelo con un volumen de control
2V	modelo con dos volúmenes de control
ASC	catalizador de oxidación de amoniaco (<i>Ammonia Slip Catalyst</i>)
DOC	catalizador de oxidación diésel (<i>Diesel Oxidation Catalyst</i>)
DPF-FAP	filtro antipartículas (<i>Diesel Particulate Filter</i>)
EATS	Sistemas de postratamiento de gases de escape (<i>Exhaust Aftertreatment Systems</i>)
ECU	unidad de control de motor (<i>Engine Control Unit</i>)
EGR	recirculación de gases de escape (<i>Exhaust Gas Recirculation</i>)
FCM	monitoreo del consumo de combustible (<i>Fuel Consumption Monitoring</i>)
GITI	Grado de Ingeniería en Tecnologías Industriales
I.U.I. CMT	Instituto Universitario de Investigación de Motores Térmicos
ISC	conformidad durante el servicio
LNT	trampa de NO _x (<i>Lean NO_x Trap</i>)
NEDC	Nuevo ciclo de conducción europeo (<i>New European Driving Cycle</i>)
PEMS	sistema de medida de emisiones portátil (<i>Portable Emissions Measurement System</i>)
PGM	Grupo de metal platino (<i>Platinum Metal Group</i>)
PM	potencia másica de vehículo
ppm	partes por millón
RDE	ciclo de conducción real (<i>Real Driving Emissions</i>)
SCR	catalizador de reducción selectiva (<i>Selective Catalytic Reduction</i>)
TFM	Trabajo Final de Máster
WLTC	ciclo de prueba de vehículos ligeros armonizados en todo el mundo (<i>Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle</i>)
WLTP	procedimiento mundial armonizado para ensayos de vehículos ligeros (<i>Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures</i>)

ESPECIES QUÍMICAS

BaO	óxido de bario
CO	monóxido de carbono
CO(NH ₂) ₂	urea
CO ₂	dióxido de carbono
COVs	compuestos orgánicos volátiles
H ₂ O	agua
HC	hidrocarburos
N ₂	nitrógeno
NH ₃	amoniaco
NO	monóxido de nitrógeno
NO ₂	dióxido de nitrógeno
NO ₃	nitrato
NO _x	óxidos de nitrógeno
O ₂	oxígeno
Pt	platino
Rh	rodio
SO ₂	dióxido de azufre
TiO ₂	dióxido de titanio
V ₂ O ₅	pentaóxido de divanadio
WO ₃	trióxido de wolframio

GRIEGOS

$\nu_{n,r}$	coeficiente estequiométrico de la especie n en la reacción r
μ	media aritmética en una distribución normal
θ_{NH_3}	cobertura superficial del recubrimiento de catalizador
ρ	densidad
σ	desviación típica o estándar en una distribución normal
Ψ_{NH_3}	capacidad de almacenamiento específica de la capa de recubrimiento

LATINOS

$A_{n,r}$	factor preexponencial o factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius
$E_{a_{n,r}}$	energía de activación en la ecuación de Arrhenius
$R_{n,r}$	tasa de reacción de la especie n en la reacción r
$S_{p_{cat}}$	la superficie geométrica para la transferencia de masa del gas a la superficie del catalizador
$S_{p_{wc}}$	la superficie geométrica para la transferencia de masa desde la superficie del catalizador al volumen del recubrimiento
$X_{n,S}$	fracción molar de la especie química n en la capa de recubrimiento
X_n	fracción molar de la especie química n en el gas
k_m	coeficiente de transferencia de masa
C	capacitancia del monolito
conv	tasa de conversión de una especie
C_p	calor específico
exp	resultado experimental
in	dato experimental a la entrada del catalizador
k_1	parámetro de ajuste por calibración del modelo de transmisión de calor
k_2	constante de pérdidas del ASC hacia exterior del modelo de transmisión de calor
$k_{n,r}$	constante cinética según ecuación de Arrhenius
mod	resultado modelado
ord	orden de reacción para adsorción y desorción de amoniaco
R	resistencia térmica del monolito
T	temperatura
$V_{máx}$	velocidad máxima de circulación alcanzable
u	velocidad de transporte de los gases en dirección axial

MEMORIA TÉCNICA

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Los motores de combustión interna juegan un papel fundamental en la mecanización de la sociedad. Una aplicación destacable es la propulsión dentro del mundo automovilístico. Ha permitido acercar poblaciones y convertir el automóvil en el transporte más empleado. Su funcionamiento se basa en la transformación de la energía química del combustible líquido en energía mecánica transmitida al eje motor del vehículo. Según el modo de inicio de la combustión pueden clasificarse como motores de encendido provocado (o de gasolina) y motores de encendido por compresión (de diésel).

Debido a su generalizada implantación y al crecimiento vertiginoso de la demanda de vehículos, la comunidad científica se ha interesado por las emisiones de la combustión y su repercusión tanto en la salud del ser humano como en el medio ambiente. Tras identificarse especies tóxicas en los gases de escapes liberados a la atmósfera, diferentes organismos dictaminaron normativas de restricciones a las emisiones contaminantes y protocolos de ensayo para controlar su cumplimiento.

Consecuencia de esto, comenzó un proceso de investigación para desarrollar soluciones tecnológicas capaces de reducir los niveles de emisión, dando lugar a los primeros catalizadores y filtros de partículas. Actualmente, los sistemas de postratamiento son cada vez más complejos para respetar las limitaciones de la Unión Europea y es necesario recurrir a modelos numéricos para estudiar aspectos de su comportamiento.

1.2. Objeto del trabajo

El objetivo del presente proyecto es la implementación de un modelo numérico de catalizador de oxidación de amoniaco. Esto cumple dos finalidades esenciales. La primera, permitir la mejora de la regulación y control del sistema de postratamiento y la segunda, predecir los niveles de emisión de contaminantes sin necesidad de una prueba experimental. Será necesario llevar a cabo un proceso de validación, para el que se tomará como ensayo de referencia el ciclo de conducción empleado en las pruebas de homologación (WLTC).

El modelo se empleará para el diagnóstico a bordo del vehículo, es decir, el control de las principales especies en las emisiones de gas a través de componentes electrónicos con el fin de comprobar el correcto funcionamiento de los sistemas de postratamiento.

Se desea obtener un modelo no excesivamente complejo, cuyo coste computacional sea lo más bajo posible, para cumplir con su función de control en tiempo real. Para ello, se asumirán ciertas hipótesis y simplificaciones en lo referente a mecanismos de reacción y fenómenos físicos. Sin embargo, el error cometido tendrá que ser de un orden de magnitud aceptable y no impedir la correcta simulación del catalizador ASC.

1.3. Antecedentes y alcance del trabajo

Este proyecto surge como necesidad de desarrollar una herramienta de control sobre las emisiones contaminantes y conocer el comportamiento y evolución de las especies químicas en el interior del sistema de postratamiento ASC. Representa la continuidad de una serie de trabajos de investigación llevados a cabo por el Instituto Universitario de Investigación CMT Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia sobre el modelado de sistemas de postratamiento. Estas investigaciones se iniciaron con la Tesis doctoral de Piqueras, P. (2010) acerca del modelado termofluidodinámico de filtros de partículas diésel de flujo de pared, que sirvió de punto de partida para investigaciones posteriores. Entre estas investigaciones se encuentran las llevadas a cabo durante tesis de Sanchis, E. J. (2016), acerca del modelado del proceso de regeneración de filtros de partículas diésel, o las se están realizando actualmente en el marco de la Tesis de Ruiz, M. J., sobre el modelado de la reactividad química de catalizadores de flujo continuo. En paralelo a lo anterior, el grupo de control del I.U.I. CMT-Motores Térmicos ha realizado múltiples trabajos acerca del diagnóstico de sistemas de postratamiento tanto de motores diésel (Mora, J. (2018)) como de motores gasolina (Real, M (2020)).

Por otra parte, cabe destacar que este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio, orientado al diagnóstico del funcionamiento de sistemas de reducción de NO_x , encomendado al I.U.I. CMT-Motores Térmicos por un fabricante de automóviles. La duración prevista es hasta diciembre de 2020, fecha en la que se hará entrega de la versión final del modelo tras su mejora y optimización.

Para afrontar con éxito esta empresa, se movilizaron las nociones de asignaturas tanto de la doble titulación en GITI (con la École Centrale de Nantes en la rama de propulsión y transportes) como de la especialidad de mecánica en el máster en Ingeniería Industrial. Para comprender el comportamiento de un catalizador de motor diésel resulta imprescindible contar con una base sólida acerca del funcionamiento de un motor térmico, los elementos que lo conforman, el proceso de combustión o los productos generados en la misma. Asimismo, las asignaturas de química cursadas aportaron los conceptos necesarios para facilitar el aprendizaje en materia de mecanismos de reacción y fenómenos físicos que tienen lugar en los sistemas de postratamiento. También resultó de utilidad el estudio de ecuaciones de transporte en Mecánica de fluidos.

Por último, este proyecto requería de un avanzado nivel de conocimientos en el lenguaje de programación de Matlab/Simulink pues el modelo de ASC diseñado se implementó en este software. En este sentido, la preparación previa fue proporcionada por medio de la asignatura de Instrumentación y Control Industrial, especialmente durante las prácticas informáticas.

1.4. Metodología y desarrollo del trabajo

Este trabajo final de máster disponía de un tiempo de desarrollo de cinco meses a contar desde febrero de 2020. La organización y determinación de plazos resulta imprescindible para gestionar el tiempo y alcanzar los objetivos establecidos a su inicio.

Se adoptaron las siguientes fases de trabajo:

- Fase 1: repaso teórico de los motores de encendido por compresión, identificación del origen de las especies nocivas presentes en los gases de la combustión e introducción a las restricciones europeas en materia de emisiones contaminantes para turismos diésel.
- Fase 2: estudio de las soluciones tecnológicas y sistemas de postratamiento, de un modo especial de los catalizadores SCR y ASC.
- Fase 3: análisis del mecanismo de reacción del ASC y selección de reacciones para el diseño del modelo mediante búsqueda bibliográfica.
- Fase 4: desarrollo del modelo e implementación en Simulink, programación del código en Matlab y verificación del correcto funcionamiento con datos experimentales.
- Fase 5: optimización de parámetros de ajuste, calibración por etapas, validación y análisis de resultados.
- Fase 6: mejora del modelo inicial con discretización del catalizador y desarrollo de un sencillo modelo de transmisión de calor.
- Fase 7: calibración del modelo mejorado y validación.
- Fase 8: examen crítico de las limitaciones del modelo y propuesta de mejoras futuras.

1.5. Composición del trabajo

La información relativa a este proyecto se describirá en dos documentos y anexo según la estructura siguiente:

1. Memoria del proyecto: constituye el primer documento organizado por capítulos:
 - Capítulo 1: Introducción. Se presenta el proyecto y su objetivo. Se define el campo de trabajo con motores diésel y se resume la problemática acerca de las emisiones contaminantes, así como la normativa europea para su control.

- Capítulo 2: Evolución de las tecnologías de postratamiento de motores diésel. En él se explica las soluciones de sistemas anticontaminantes que han ido surgiendo por las restricciones en los niveles de emisiones y se aporta la base teórica del catalizador a modelar.
 - Capítulo 3: Modelo de valor medio de ASC. Se describe el mecanismo de reacción del catalizador ASC y se detallan las ecuaciones implementadas en el modelo. Se lleva a cabo la calibración y ajuste de parámetros del modelo a través de ensayos y se estudia su exactitud en la predicción de resultados en el ciclo de homologación WLTC.
 - Capítulo 4: Modelo binodal de ASC. Se desarrolla un modelo de transmisión de calor para aproximar la temperatura del ASC y se discretiza en dos volúmenes de control con el fin de optimizar el modelo. Se comprueban los resultados y se contrastan con aquellos del modelo inicial.
 - Capítulo 5: Perspectivas de mejora y conclusión. Su finalidad es realizar un análisis crítico del modelo, sopesar las simplificaciones frente al error cometido y proponer mejoras para dotar de mayor realismo al modelo.
2. Presupuesto: segundo documento que presenta la asignación de recursos y el coste asociado en la realización del trabajo final de máster.
 3. Anexo: completa la memoria aportando detalles del esquema del modelo implementado en Simulink.

1.6. Viabilidad del proyecto

Este proyecto se realiza íntegramente mediante simulación numérica con el software de Matlab y Simulink. Sin embargo, es necesario contar con resultados experimentales. De esta manera, ha sido imprescindible la disponibilidad de medios técnicos y personal para la obtención de resultados de experimentales que permitieron la calibración y validación del modelo. En este sentido, el equipo de control motor ha llevado a cabo ensayos específicos en banco motor, con diferentes condiciones de régimen motor, caudal de gas, temperatura y composición de los gases de escape, en los que se ha medido la respuesta del ASC. Los resultados experimentales disponibles han permitido la calibración de los modelos y la realización de los estudios descritos en este trabajo.

Por otra parte, para la tarea de desarrollo e implementación del modelo se cuenta con la experiencia del personal de CMT en materia de desarrollo y uso de modelos computacionales de sistemas de postratamiento, tanto físicos como orientados a control. En especial destaca el apoyo del tutor y cotutor del proyecto para el fructífero desarrollo de éste. Durante el transcurso del TFM, las complicaciones planteadas y las nuevas ideas de mejora a implementar se han resuelto exitosamente con los consejos y las directrices de los responsables del proyecto, así como por la colaboración de un doctorando del equipo de control motor. Este grupo de trabajo facilitó una herramienta de cálculo de error en las predicciones del modelo calculado según el método de distribución normal 3 sigma. Este aspecto aparecerá en la memoria de forma más detallada.

1.7. Justificación

Según se ha comentado este proyecto resulta un encargo por parte de una multinacional del sector automovilístico con la que ha colaborado frecuentemente el I.U.I. CMT-Motores Térmicos. Ambos organismos mantienen una fructífera relación pues les permite nutrirse mutuamente de conocimientos y trabajar en el desarrollo de iniciativas y actividades de investigación.

Por otra parte, resulta imprescindible continuar los avances en materia de descontaminación de los gases de la combustión en motores diésel para preservar la salud de las poblaciones y el medio ambiente que promulgan las cada vez más restrictivas normativas europeas con el fin de limitar las emisiones de especies nocivas.

Por último, un objetivo notable de las empresas es lograr la predicción en los sistemas por medio de la simulación por ordenador. Presenta múltiples ventajas como la capacidad de conocer la respuesta del elemento modelado frente a diferentes condiciones de entrada. Además, si el modelo es implementado correctamente, se reduce considerablemente el número de ensayos experimentales a realizar. En lugar de recurrir a un banco motor o a un vehículo para estudiar parámetros, comportamientos o evoluciones de especies, se emplean los modelos numéricos para obtener resultados de manera rápida y con la posibilidad de probar cuantas condiciones de funcionamiento se deseen, excluyendo a su vez problemas de carácter técnico o de mantenimiento. Este modelo en particular se concibe con el fin de predecir la dinámica y conversión de especies, así como diagnosticar fallos o problemas en funcionamiento del catalizador ASC.

1.8. Motores de combustión diésel

Este proyecto tiene su origen en los motores de encendido por compresión, por lo que se explicará brevemente su funcionamiento para establecer las bases del trabajo futuro. Este tipo de motores son comúnmente conocidos como motores diésel. Presentan ventajas en cuanto a eficiencia frente a los motores de encendido provocado (de gasolina) por su capacidad de liberar la energía química almacenada en el combustible (densidad volumétrica de $35,86 \frac{MJ}{L}$, un 10% superior al de la gasolina [1]), su volatilidad y facilidad de inflamado.

En la figura 1, se ha representado una sección del núcleo principal del motor diésel. Se aprecia, en la parte central, el pistón cuyo recorrido es guiado por las paredes del cilindro. Además, éste cuenta con cuatro válvulas, dos para la admisión de aire y dos para el escape de gases de combustión. Se distingue el conducto de admisión de aire en azul, asociado a las bajas temperaturas. Aquel de color rojo se relaciona con el colector de los gases de escape. Estos son resultado de la combustión por lo que se encuentran a temperaturas cercanas a los 600°C [2].

El motor diésel cuenta con un sistema de sobrealimentación que aspira y comprime el aire de la atmósfera. De esta manera, la densidad del aire aumenta y el cilindro alberga mayor cantidad de oxígeno mejorando la combustión y la potencia del motor. Este sistema se compone de un

compresor centrífugo, que llena los cilindros de aire a presión, y de una turbina coaxial impulsada por los gases de escape, que provoca el giro del compresor.

Durante el arranque en frío, es común emplear un calentador para elevar la temperatura del aire entrante al cilindro para mejorar la combustión. En la imagen, aparece a proximidad de la zona del escape, dirigiendo su cabezal hacia el centro del cilindro con una cierta inclinación.

Para proporcionar el combustible, se dispone de un inyector diésel. El caso expuesto se trata de un sistema de inyección directa pues el inyector se encuentra alojado en la parte central y su cabeza, en el interior del cilindro. Así pues, se introducirá el combustible íntegramente en el cilindro y será ahí donde se mezcle con el aire.

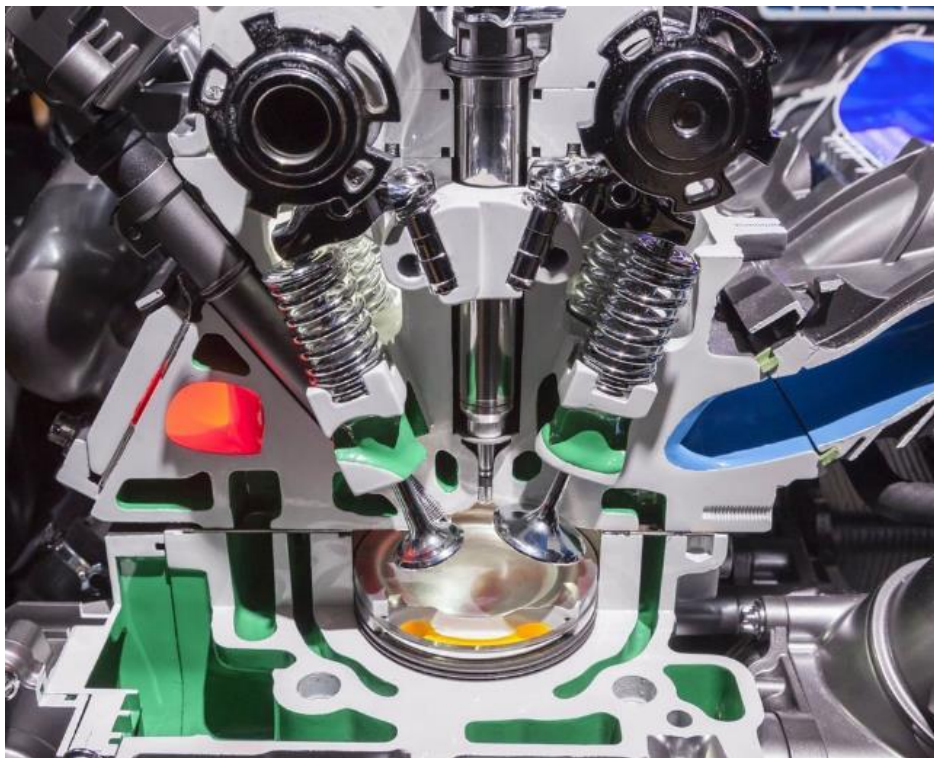


Figura 1 Imagen parcial de la cámara de combustión, inyector y válvulas [3]

Una característica fundamental de los motores diésel es que el combustible se inyecta en el cilindro cuando el pistón está próximo a alcanzar el punto muerto superior. El cilindro se llena únicamente de aire que se comprime aumentando su temperatura y la presión en la cámara de combustión.

Es en este punto cuando mayor es la presión a la que se somete el gas en la cámara. El gasóleo es introducido a gran velocidad y alta presión a través de orificios que permite su atomización en gotas. En este momento se produce la mezcla con el aire pues el combustible se vaporiza, que presenta una temperatura elevada a causa de la compresión por el empuje del pistón. Esta mezcla alcanza la temperatura de ignición del combustible, dando así comienzo a la autocombustión que se prolongará hasta que todo el combustible haya quemado completamente [4]. Se puede denominar combustión por difusión pues tan pronto como los reactivos se encuentran uno con otro, se produce la reacción. Si bien se produce en un primer instante en un punto local, la autoinflamación del resto del diésel mezclado con el aire es inmediata.

Estos motores trabajan con una relación aire/combustible mayor que la unidad, es decir, la mezcla de gases cuenta proporcionalmente con más aire que combustible. Se dice que el dosado de combustible es inferior al estequiométrico y, por lo tanto, la mezcla es pobre. Esto también se interpreta como que la mezcla presenta un exceso de aire para la combustión, es decir, una fracción del aire no se empleará para reaccionar con el combustible, sino que seguirá presente en los gases de escape. Las menores relaciones aire/combustible se dan generalmente en condiciones de par máximo.

1.9. Emisiones contaminantes

La combustión se produce en el motor del vehículo a partir de combustible fósil, en nuestro caso el gasóleo o diésel, siguiendo la reacción química siguiente:



El hidrocarburo representado como C_nH_m en presencia de oxígeno reacciona dando lugar a dióxido de carbono y agua en estado vapor. Como se puede deducir, esta reacción se desarrollaría en el caso más ideal. Es la reacción empleada como base del mecanismo de reacción pero que en la realidad es mucho más compleja. Se debe tener en cuenta varios factores que afectan al resultado de formación de productos.

La diferencia más inmediata es la presencia de aire en lugar de oxígeno puro. El vehículo aspira aire directamente de la atmósfera que es introducido en el motor como comburente. Se compone de las siguientes especies por orden decreciente en porcentaje [5]:

- Nitrógeno: 78,08%
- Oxígeno: 20,95%
- Argón: 0,93%
- Dióxido de carbono: 0,033%
- Otros: 0,007% entre los que se encuentran el helio, neón, hidrógeno o metano.

Así pues, solamente es útil una quinta parte del aire aproximadamente en la combustión. El resto de las especies pueden originar elementos indeseados. Es el caso especialmente del nitrógeno que puede experimentar un proceso de oxidación y dar lugar a los óxidos de nitrógeno, limitados por la normativa por su toxicidad, como se explicará en un apartado posterior.

En lo referente al combustible, cabe la posibilidad de que presente un cierto grado de impurezas resultado de la destilación fraccionada del petróleo que constituye la materia prima de los hidrocarburos. Durante el procesado, se puede dar lugar a la presencia de azufre, oxígeno o nitrógeno. De esta manera, el carburante no estaría compuesto únicamente de átomos de carbono e hidrógeno y aparecerían productos residuales tras la combustión [6].

Por otra parte, en lo cuanto a la reacción propiamente, es fundamental considerar las proporciones estequiométricas porque de ellas depende que la combustión sea completa o incompleta. No se desea que sea incompleta pues daría lugar a hidrocarburos sin quemar en la línea de escape como sucedería al contar con relaciones combustible/aire altas. Los hidrocarburos inquemados se encuentran también limitados por normativa además de suponer un desaprovechamiento del combustible.

La siguiente tabla muestra los valores orientativos de la composición de los gases de escape tras la combustión en un motor diésel dado, en condiciones estequiométricas. Están expresados en porcentaje de volumen total.

ESPECIES	PORCENTAJE EN VOLUMEN
NITRÓGENO (N₂)	72,1 %
AGUA (H₂O)	13,8 %
DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)	12,3 %
ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)	0,13 %
OXÍGENO (O₂)	0,7 %
MONÓXIDO DE CARBONO (CO)	0,09 %
HIDROCARBUROS (HC)	0,09 %
MATERIA PARTICULADA	0,0008 %

Tabla 1 Composición estimada de los gases de la combustión en motores diésel [7]

Como se aprecia, la especie predominante en volumen entre las emisiones de la combustión es el nitrógeno seguida del agua. Ambas son inocuas por lo que pueden liberarse a la atmósfera sin necesitar de un tratamiento específico. El CO₂ tiene un peso importante, pero al no ser peligroso directamente, no se aplica medida alguna de postratamiento. El resto de las especies sí constituyen un riesgo para la salud del ser humano y el medio ambiente, exceptuando el oxígeno, por lo que se debe llevar a cabo algún tipo de proceso que las elimine o, en su defecto, que las reduzca.

A continuación, se describen brevemente los productos nocivos de la combustión en condiciones reales.

1.9.1. Óxidos de nitrógeno (NO_x)

El 78% de nitrógeno del que se compone el aire y el presente en el combustible como impurezas del procesado representan una fuente potencial de NO_x. Éste puede experimentar un proceso de oxidación durante la combustión dada la elevada temperatura de la cámara de combustión que puede superar los 2000°C en puntos locales. En el diagrama de Pischinger de la figura 2, se puede

constatar que la formación de NO_x es especialmente importante a altas temperaturas y en zonas localmente pobres, es decir, mayor cantidad de aire que de combustible.

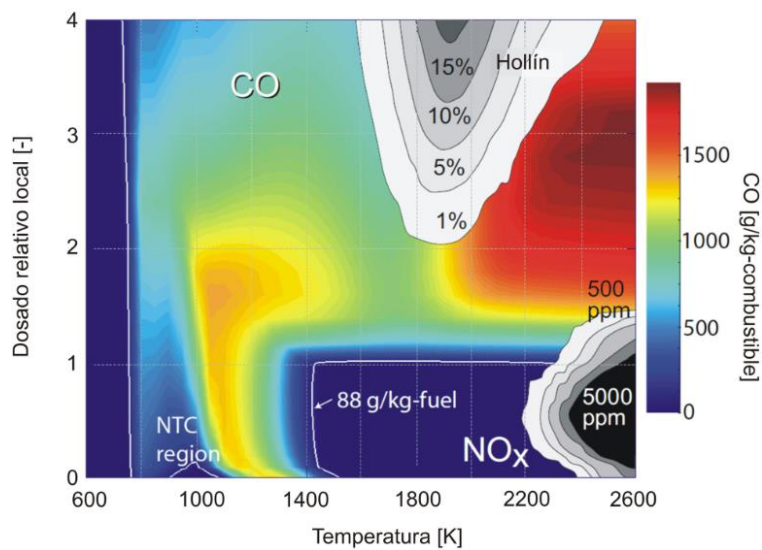


Figura 2 Diagrama de Pischinger sobre la formación de contaminantes [8]

Por ello, es habitual adoptar una serie de medidas activas para tratar de disminuir la temperatura local de llama y reducir la formación de NO_x .

A la energía térmica se suma la turbulencia considerable que experimenta la mezcla gaseosa en el cilindro que favorece el encuentro y reacción del oxígeno con el nitrógeno. La interacción es más intensa cuanto mayor es el tiempo de residencia en el cilindro y más alto es el régimen de revoluciones.

El fenómeno de oxidación puede dar lugar a dos especies según sea el grado de interacción condicionado por los factores anteriores. Los compuestos son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). Realmente, el motor genera el primer tipo de NO_x y éste puede captar un segundo átomo de oxígeno formando NO_2 .

Son los gases responsables de la acidificación de la atmósfera, dando lugar a las denominadas lluvias ácidas. De manera directa también contribuyen al daño del organismo humano pues provoca inflamación del sistema respiratorio y afecciones al sistema circulatorio e inmunitario. Es imprescindible por lo tanto limitar las emisiones de este gas nocivo para el ser humano y el medio ambiente [9].

1.9.2. Dióxido de carbono (CO_2)

El dióxido de carbono es uno de los principales productos de la combustión. Si bien no es un gas directamente tóxico para el hombre, representa el 72% de los gases de efecto invernadero. Es conocido que son una de las partes responsables del aumento de las temperaturas debido a la contención de los rayos solares que normalmente deberían expulsarse tras reflejarse en la superficie

terrestre. Esto está conduciendo a una serie de fenómenos meteorológicos debido al cambio climático como la desertificación [10].

1.9.3. Monóxido de carbono (CO)

La formación de CO se debe a una incompleta oxidación del carbono presente en los hidrocarburos durante la combustión. Esto se da en condiciones en las que el oxígeno disponible para reaccionar no es suficiente, es decir, no se guarda la misma proporción de oxígeno que de gasóleo. En esta situación, el gas de entrada a la cámara conteniendo las especies reactivas se encuentra en condiciones de mezcla rica pues el dosado de combustible es superior al estequiométrico. Por otra parte, a bajo régimen y en los arranques en frío, la oxidación del carbono tampoco es completa dando lugar a CO en lugar de CO₂.

Cabe destacar que el dosado de los motores diésel se efectúa cerca de un valor de 0,8 comúnmente. Como se ha anunciado precedentemente, esto significa que la cantidad de aire es mayor proporcionalmente frente a la de combustible, por lo que resultará en una formación de CO despreciable frente a otros productos. Efectivamente, esto se verifica al consultar la tabla 1, donde se aprecia que sólo se produce un 0,09 % de CO en volumen frente a un 12,3% de CO₂.

Los efectos adversos del CO sobre el organismo destacan a nivel de la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre. Esto encuentra su causa en la facilidad de combinación del CO con la hemoglobina [11]. La hemoglobina es una proteína de la sangre encargada de transportar el oxígeno desde los pulmones y recoger el CO₂ del organismo para expulsarlo. Su unión con el CO impide el correcto intercambio de especies en los pulmones y tejidos, traducándose en una disminución de la oxigenación de los órganos causando daños en el cerebro y el corazón [12].

1.9.4. Hidrocarburos inquemados (HC)

Al igual que el monóxido de carbono, la presencia de hidrocarburos inquemados en los gases se debe principalmente a una combustión incompleta. Por una parte, la falta de oxígeno proporcionalmente frente al combustible evita que los átomos de hidrógenos del gasóleo se asocien con éste para formar vapor de agua. Por otra, en el caso de que la combustión sea lenta o su inicio se produzca con cierto retraso, la reacción tampoco será total sino parcial.

Además, la cantidad de hidrocarburos a la salida del motor puede verse incrementada por las bajas temperaturas en la cámara del cilindro, bajos regímenes, transitorios o mala atomización del combustible.

Sin embargo, ya se ha comentado que la mayor parte del aire admitido en el cilindro no participa en la combustión. El excedente de oxígeno provoca la oxidación de los hidrocarburos inquemados reduciendo la cantidad de HC liberada al final de la línea de escape a un 0,09% del volumen total, similarmente al CO.

Los HC coexisten con las especies contaminantes descritas y junto con otros compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera urbana. A elevadas concentraciones y sumándose a la radiación solar, se produce la formación del smog fotoquímico. Habitualmente, adopta un aspecto grisáceo y marrón fácilmente reconocible en grandes ciudades de mucha actividad [13].

Se identifica como causante de fatiga y de irritación ocular. En casos extremos, las consecuencias sobre la salud se agravan llegando a favorecer el desarrollo de enfermedades cancerígenas. En materia medio ambiental, representa un factor que afecta el crecimiento de los vegetales y limita la reacción de fotosíntesis de sus hojas por causar su decoloración [14].

1.9.5. Partículas y humos

Este apartado describe las diferentes partículas que se pueden generar y expulsar al ambiente tras la combustión.

La combustión incompleta genera partículas microscópicas conocidas como hollín o carbonilla. Su tamaño se estipula entre los 25 y 700 nanómetros. En comparación, las emitidas por el motor de gasolina de inyección directa son entre 10 y 100 veces más finas, lo que representa un riesgo mayor de absorción al organismo [15]. En los vehículos diésel, la situación más proclive a causarla es el bajo régimen motor [16]. Es un producto común en cualquier tipo de combustión, donde ínfimas proporciones de combustible no se queman completamente por una falta de oxígeno o una mala mezcla con el aire. Estos residuos sólidos se acumulan en varias zonas del motor, incluso del sistema de admisión y escape.

Sus efectos pueden ser desde iniciar enfermedades respiratorias, provocar problemas cardiovasculares o colaborar en el calentamiento climático.

Por otra parte, el humo negro que sale del tubo de escape es la expulsión del carbón vaporizado. Ocurre en condiciones de mezcla rica, cuando en la cámara de combustión no se dispone del suficiente oxígeno para la reacción.

Al componerse de partículas sólidas, no es considerable como un gas. Pero sí contribuye a sobrecalentar la atmósfera de forma significativa dado que el carbón negro acumula mayor radiación solar. Puede provocar el derretimiento de la nieve y el hielo. Se estima en un 90% su impacto sobre el calentamiento del Ártico, que experimenta un incremento de sus temperaturas al doble de velocidad que otras regiones del planeta [17].

1.10. Normativas sobre emisiones

Como se ha podido comprender, es necesario establecer restricciones a las emisiones en los gases de escape tanto por la preservación del medio ambiente como por la protección de la salud de los

habitantes de las grandes aglomeraciones. Es por ello que, en 1988, la Unión Europea crea la Normativa Euro 0 que se recoge en la Directiva 70/220/CEE, la primera de una serie de medidas legislativas que siguen evolucionando hasta nuestros días. Esta consideraba únicamente limitaciones para los vehículos pesados en un primer momento.

Las restricciones de la Euro 1 (1992), incluyendo ya los vehículos ligeros y estableciendo protocolos de ensayos para la medición de contaminantes, hace necesaria la mejora de los sistemas de inyección. El objetivo es facilitar el inicio de la autocombustión con la introducción de nuevos inyectores mecánicos de combustible [18].

La siguiente tabla resume la evolución de las normas citando el año de aplicación, las restricciones en emisiones, así como las medidas adoptadas para lograr los objetivos de la Unión Europea.

Tipo	Año de aplicación	Normativa	CO (g/km)	NO _x (g/km)	PM (g/km)	Principal medida adoptada [19]
EURO 1	1992	Directiva 91/441/CEE	2,72	-	0,14	Inyectores mecánicos para introducción de combustible
EURO 2	1997	Directiva 94/12/CEE	1,0	-	0,10	Turbocompresor y catalizador de oxidación (DOC)
EURO 3	2001	Directiva 98/69/CEE	0,64	0,5	0,05	EGR (recirculación de los gases de escape) y downsizing
EURO 4	2006	Directiva 98/69/CEE	0,5	0,25	0,025	Filtro antipartículas (DPF)
EURO 5	2011	Reglamento nº715/2007	0,5	0,18	0,005	Trampa de NO _x (LNT)
EURO 6	2015	Reglamento nº715/2007	0,5	0,08	0,005	Catalizador de reducción selectiva (SCR)
EURO 6c	2018	-	0,15	0,015	1x10 ¹¹	Controles de emisiones a vehículos en circulación

Tabla 2 Normativa europea limitando las emisiones contaminantes de los turismos [20]

En una década surgen 3 normativas para las que se adopta el sistema de sobrealimentación con turbocompresores, explicado al presentar el funcionamiento del motor diésel, o la estrategia de “downsizing” que consiste en reducir la cilindrada del motor. El fin es el de mejorar la potencia específica y con ello disminuir el consumo de combustible y emisión de contaminantes. Además, se origina la implementación de tecnologías anticontaminantes para lograr respetar los nuevos

umbrales. Reciben el nombre de catalizadores y se estudiarán en el capítulo 2 junto con soluciones de postratamiento posteriores.

Progresivamente, se toma conciencia de la peligrosidad de las partículas, especialmente de aquellas más pequeñas y se empieza a limitar no sólo el número de partículas sino el tamaño también. La norma Euro 5 del 2011, aplicable a cualquier vehículo, entrañó el diseño de filtros antipartículas (FAP o DPF).

La siguiente serie de restricciones condujo a la síntesis de catalizadores SCR con inyección de urea.

Además, existe la previsión de completar la EURO 6c con una 6d-ISC-FCM hacia enero del 2021, así como, la futura EURO 7 que exigirá la supervisión del consumo de combustible. La evolución de las normativas forzará cada vez más la igualdad de las emisiones de los motores de combustión con aquellas de los eléctricos [21].

1.11. Ciclos WLTC

Para respetar la normativa Euro, los fabricantes de automóviles deben llevar a cabo una serie de ensayos con vehículo que midan las emisiones de contaminantes. El más dinámico, llevado a cabo en bancos de rodillo, es el denominado ciclo de homologación WLTC. Los ciclos WLTC son parte del procedimiento mundial armonizado para ensayos de vehículos ligeros WLTP estableciéndose en 2017 [22].

Su objetivo es evaluar el consumo de combustible y controlar los niveles de emisión de contaminantes en condiciones de conducción reales. Para ello se trata de representar una conducta de conducción que reproduzca deceleraciones y aceleraciones propias de la circulación en ciudad y tiempos de parada [23].

Existen varias categorías de ensayos en función de la potencia másica del vehículo que puede proporcionar el motor y la velocidad máxima de circulación alcanzable. Se detalla en la tabla 3 la relación de ensayos a realizar en función de la categoría. Se puede apreciar que existen cuatro fases de conducción según la velocidad media a las que se realicen si es en circuito urbano o en carretera.

En el caso que nos ocupa, los vehículos europeos entregan una potencia superior a 34 W/kg por lo que, según la tabla, se sitúan en la categoría 3. Por otra parte, se determina que la velocidad máxima que puede alcanzar el vehículo será superior a 120 km/h. Esta combinación sitúa al vehículo como perteneciente a la clase 3b.

Categoría	Potencia máscica PM (W/kg)	$V_{m\acute{a}x}$ (km/h)	Conjunto de pruebas según velocidad media
Clase 3b	PM > 34	$V_{m\acute{a}x} \geq 120$	Baja 3 + moderada 3.2 + alta 3.2 + muy alta 3
Clase 3a	PM > 34	$V_{m\acute{a}x} < 120$	Baja 3+ moderada 3.1 + alta 3.1 + muy alta 3
Clase 2	$34 \geq PM > 22$	-	Baja 2 + moderada 2 + alta 2 + muy alta 2
Clase 1	PM ≤ 22	-	Baja 1 + moderada 1 + baja 1

Tabla 3 Clasificación de vehículos y ensayos asociados a realizar [24]

A continuación, se muestra el perfil de velocidades del vehículo clase 3b a lo largo del ensayo de homologación a la conducción. La prueba dinámica tiene una duración de treinta minutos durante las que se simula una conducción en entorno urbano en las dos primeras fases (baja y media velocidad), lo que representa un 52% del tiempo total de ensayo. Las siguientes fases completan el análisis al proporcionar datos de comportamiento del motor en carretera y autovía donde se circula a mayor velocidad, empleando como límite superior los 131 km/h.

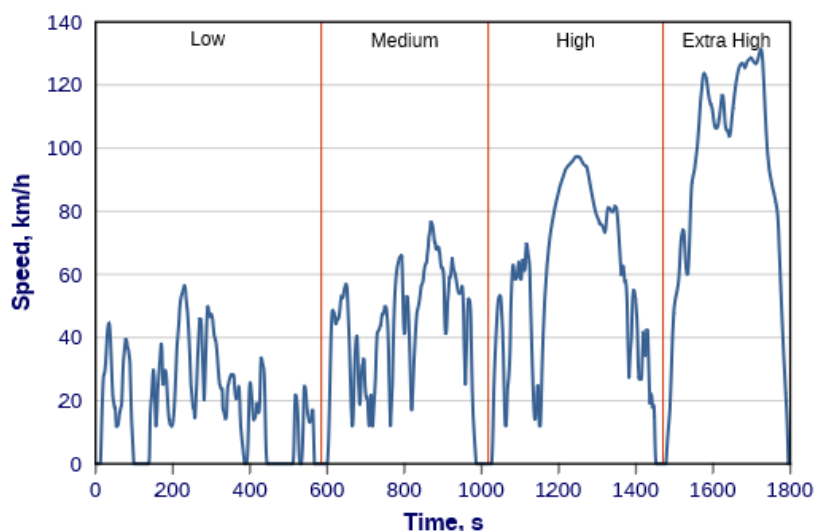


Figura 3 Perfil de velocidades en ciclo WLTC [25]

La distancia recorrida es cercana a los 23 kilómetros, aunque se efectúan períodos de parada (para el segundo 450) o de grandes aceleraciones (en el segundo 1150) para dotar al ensayo de mayor realismo de conducción.

En 2017, este tipo de ciclo sustituye al anterior NEDC (New European Driving Cycle) en vigor desde 1990. Quedó obsoleto pues era un ciclo con menor duración y se evaluaban las prestaciones del motor bajo condiciones de zonas urbana (mayoritariamente en un 66%) y periféricas, es decir, en dos modos de conducción. El WLTC incorpora también el control de emisiones de CO₂ y de consumo que no tenía en cuenta su predecesor.

La aparición de la norma Euro 6 conlleva el diseño de una nueva prueba conocida como ciclo de conducción real RDE. La característica más innovadora consiste en realizar el ciclo directamente en carretera en lugar de un banco para vehículos. Se equipa al automóvil con un sistema de medida de emisiones portátil PEMS. Es complementario al WLTC y mantiene trayectos en zona urbana, rural y por carretera asignando un rango de velocidades a cada zona. Uno de los objetivos es controlar las emisiones de NO_x y de partículas en tiempo real. Es considerado como el ciclo más exigente en la evaluación de emisiones de automóviles.

Para respetar las normas Euro cada vez más restrictivas, es necesario llevar a cabo un postratamiento en la línea de escape para librar a los gases de la combustión de especies contaminantes, nocivas para el ser humano y el medio ambiente.

CAPÍTULO 2: EVOLUCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE POSTRATAMIENTO DE MOTORES DIÉSEL

2.1. Introducción

Como se ha concluido en el capítulo anterior, el mayor problema de los motores de encendido por compresión es la generación y emisión de NO_x y de partículas.

Se pueden adoptar diferentes medidas activas que conciernen la combustión en el motor, es decir, tratar la fuente misma del problema. Un ejemplo de ello es la dilución de la mezcla de aire y combustible. Esta dilución permite disminuir las emisiones de NO_x al reducir la temperatura local de llama. Se puede proceder recirculando parte de los gases de escape a la admisión del motor con el sistema EGR.

Al recircular parte de los gases de escape a la cámara de combustión, se disminuye la cantidad de oxígeno disponible reduciendo eficazmente la formación de NO_x . No obstante, la escasa presencia de oxígeno también es causante de una bajada de rendimiento en el motor. El uso del EGR se limita a condiciones de baja carga del motor. Sin embargo, en este punto de funcionamiento, se favorece la acumulación de hollín en el sistema [26].

Se concluye que, en ocasiones, las soluciones aplicadas resultan insuficientes para respetar la estricta normativa o presentan inconvenientes. En ese caso, se deben tomar medidas pasivas EATS con el uso de sistemas de postratamiento en la línea de escape. Los catalizadores ayudan a la eliminación de especies en los gases de escape resultantes de la combustión.

2.2. Sistemas de postratamiento

Los catalizadores representan hoy en día una solución tecnológica de postratamiento imprescindible en la lucha contra las emisiones contaminantes generadas por los motores de combustión interna en los automóviles. La función de los convertidores catalíticos es reducir las especies contaminantes expulsadas por el tubo de escape a la atmósfera.

Un catalizador se compone de un soporte cerámico o monolito cuya estructura interna se asemeja a la geometría del nido de abeja. Las celdas que lo configuran son los canales por los que fluye el gas de escape, alcanzando densidades de 450 celdas por pulgada cuadrada [27] o, lo que es lo mismo, 70

celdas por centímetro cuadrado. Queda patente el gran número de canales y de superficie en contacto con el gas de combustión que permitirá limpiarlo de contaminantes.

Su mecanismo de reacción está basado en los metales preciosos que contienen las celdas en sus paredes. Estos metales nobles cumplen el objetivo de los catalizadores químicos provocando o acelerando las reacciones entre especies sin que éstos se consuman pues no intervienen en su desarrollo. Entre los elementos activos más empleados se encuentran el paladio y el platino, que favorecen la oxidación, y el rodio, responsable de la reducción. Se verá de forma más extensa en la presentación de zeolitas del catalizador SCR.

Por otro lado, estos dispositivos necesitan de altas temperaturas para resultar eficientes en la conversión de contaminantes a elementos menos nocivos. Por lo tanto, se instalan a proximidad del motor, a la salida de los gases de la combustión por el colector de escape, pues se aprovecha el calor de la combustión.

2.2.1. Trampa para NO_x LNT

Este sistema de postratamiento pertenece al conjunto de adsorbentes de NO_x. Implica el almacenamiento de esta especie a su paso a través de los canales, como se muestra en la figura 4. En concreto, se produce sobre una capa de revestimiento de la pared del sustrato (washcoat en inglés). Su función es aumentar la superficie de contacto con el gas al presentar una forma porosa. Sobre ella, se disponen los metales preciosos catalizadores. En este caso, el washcoat se compone de óxido de bario (BaO) al que se aplica platino, para la oxidación de los NO_x a NO₂ con exceso de aire en la combustión, y rodio (Rh) para la reducción a NO de nitratos (NO₃) que forma la baria en la operación del motor en mezcla pobre.

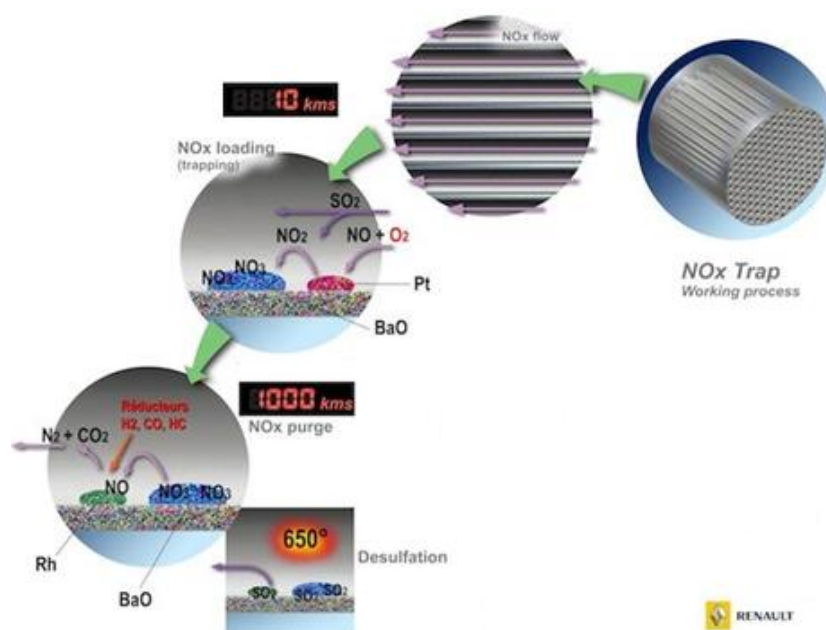


Figura 4 Proceso de filtrado y eliminación de los NO_x de los gases de la combustión con la trampa para NO_x [28]

La adsorción de los óxidos de nitrógeno tiene lugar durante el funcionamiento en mezcla pobre. El dióxido de nitrógeno resultante se almacena en la capa de recubrimiento del catalizador. Tras varios ciclos de combustión (representado en la imagen por la etiqueta de 1000 kilómetros), el filtro comienza a saturarse y es necesario llevar a cabo un proceso de regeneración.

En este estadio, se provoca la reacción del dióxido adsorbido con el monóxido de carbono y los hidrocarburos inquemados para su transformación en nitrógeno y agua. Los NO_x son una especie oxidante mientras que el CO y los HC son reductores. La tendencia a reducirse de la primera liberando el oxígeno y dar N_2 será aprovechada por los segundos para oxidarse a CO_2 y H_2O . Para ello, se realiza una inyección adicional de combustible en la cámara de combustión o en el colector de escape. La combustión tardía de la mezcla rica genera las especies reductoras deseadas.

Por último, se deben eliminar los dióxidos de azufre (SO_2) producto de la oxidación de los átomos de azufre presentes en el combustible como impurezas. Para ello, se lleva a cabo una desulfuración a altas temperaturas.

Por lo tanto, este tipo de absorbente de NO_x requiere de sistemas de controles avanzados además de suponer un desaprovechamiento de combustible en el momento de reducción. En cambio, esta especie experimenta únicamente una reducción de entre el 30% y el 50% de su producción inicial, por lo que su aplicación es limitada a pequeños motores diésel.

2.2.2. Filtro de partículas DPF

Este tipo de sistema basan su principio de filtrado en retener las partículas en un medio poroso. Las partículas se adhieren limitando su liberación a la atmósfera. En la figura 5 está representado por el ciclo de filtrado A. Pueden adoptar dos estructuras diferentes según sea el paso de los gases por sus canales. La primera es la de canales abiertos, en la que el gas entra por la conducción y las partículas quedan adheridas a sus paredes. En cambio, existe una segunda con mayor eficiencia a la hora de atrapar las partículas, conocida con el nombre de flujo de pared. La figura 5 muestra este tipo de filtro en el que se fuerza la circulación de los gases a través de las paredes. Los canales están abiertos de forma alternativa de tal manera que aquel presentando su entrada abierta, tiene cerrada la salida [29]. Así pues, el gas atraviesa las paredes aumentando su filtrado y limpiándose de partículas.

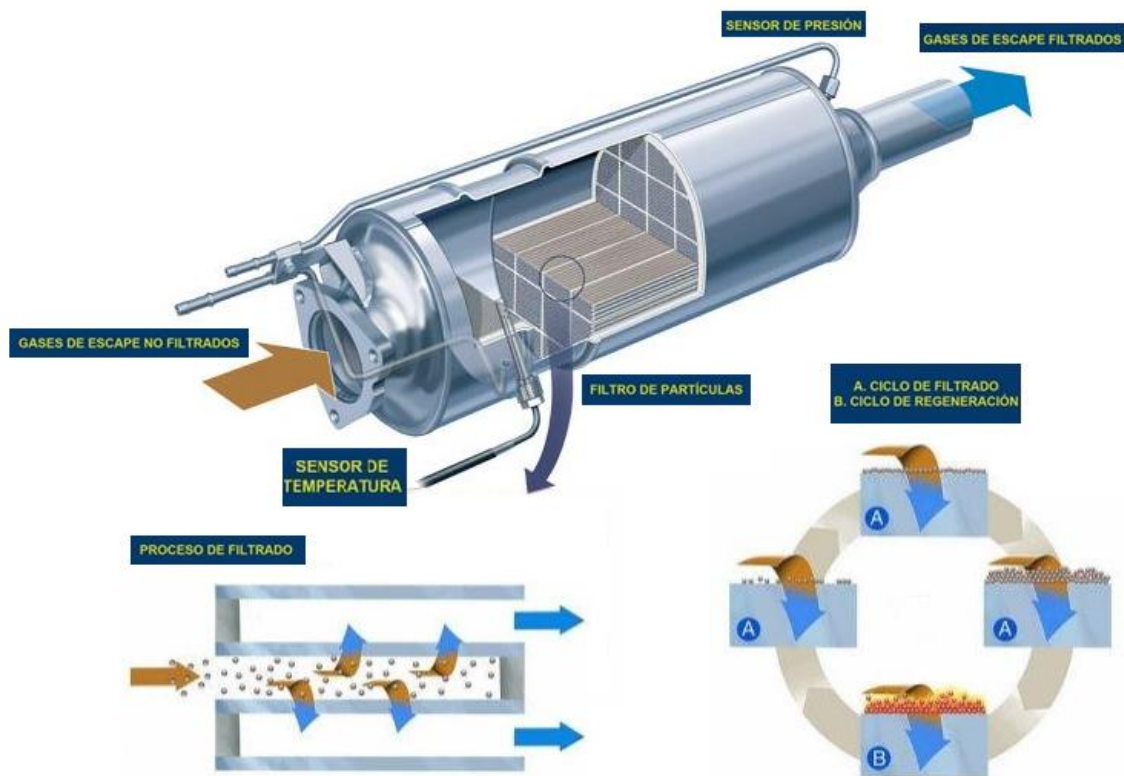


Figura 5 Representación de DPF tipo Wall Flow y su ciclo de regeneración [30]

Al igual que la trampa de NO_x anterior, también requiere de un mantenimiento para evitar su taponamiento. Corresponde al ciclo de regeneración a alta temperatura B del esquema.

Se distinguen dos tipos en función de la periodicidad de la limpieza de filtro necesaria. En sendos casos, la regeneración es usada para oxidar las partículas a dióxido de carbono empleando una especie oxidante, bien sea por oxígeno o dióxido de nitrógeno.

Los filtros llamados pasivos conllevan una regeneración continua durante el funcionamiento normal. Se les incorpora una especie catalizadora con el fin de reducir la temperatura de oxidación de la materia de tal forma que es el propio calor de los gases de escape lleva a cabo esta acción [31].

En cambio, los filtros activos requieren de una regeneración puntual cuando la acumulación detectada por el sistema de control del vehículo es excesiva para su correcto funcionamiento, es decir, cuando el gradiente de presiones entre la entrada y la salida alcanza un cierto umbral. Por ello, el DPF incorpora un sensor de presión. El filtro debe estar a cierta temperatura, que se suministra de forma externa, para que la reacción sea rápida. Esto se controla gracias al sensor de temperatura instalado a la entrada del filtro. En este caso, se aumenta su temperatura por calentadores eléctricos o por la combustión de combustible en el sistema de escape.

Esta solución presenta una alta eficiencia en filtrado, superior al 90%, además de buena durabilidad mecánica y térmica. Por otra parte, permite el control de emisiones de partículas, así como del hollín y humo negro. Es la más efectiva debido a los mecanismos de deposición de las partículas. Estas no sólo se controlan en número sino en masa también. En este caso, el tamaño de poro del filtro es del

orden de 10 a 20 micras y permite atrapar las partículas de hollín que presenten un diámetro desde 0,01 a 1 micra [32]. Cabe recordar que el efecto sobre la salud de dichas partículas es inversamente proporcional a su tamaño. Por lo tanto, este sistema es interesante desde el punto de vista de su desempeño.

2.2.3. Catalizador de oxidación diésel DOC

Este catalizador lleva a cabo gran número de reacciones de oxidación como su propio nombre indica. Esto es posible ya que la mezcla en los motores de gasóleo presenta una proporción de aire mayor que la estequiometría y, por tanto, se dispone de aire suficiente después de la combustión para oxidar las especies presentes en los gases de escape [33]. Además, se aplica un recubrimiento con platino o paladio porque esos metales son catalizadores de este tipo de reacción, es decir, tienen la capacidad de acelerar la oxidación.

En primer lugar, según la reacción (2) se oxidan los hidrocarburos inquemados a dióxido de carbono y agua. La eficiencia de esta transformación se calcula entorno al 60%.



Asimismo, del otro producto de una combustión incompleta, el monóxido de carbono, se obtiene dióxido de carbono como se muestra en la reacción (3). La disminución de esta especie se estima del orden del 90% tras este proceso.



Además, la fracción orgánica soluble de la materia que se ha particionado se oxida con un éxito cercano al 20%-50%.

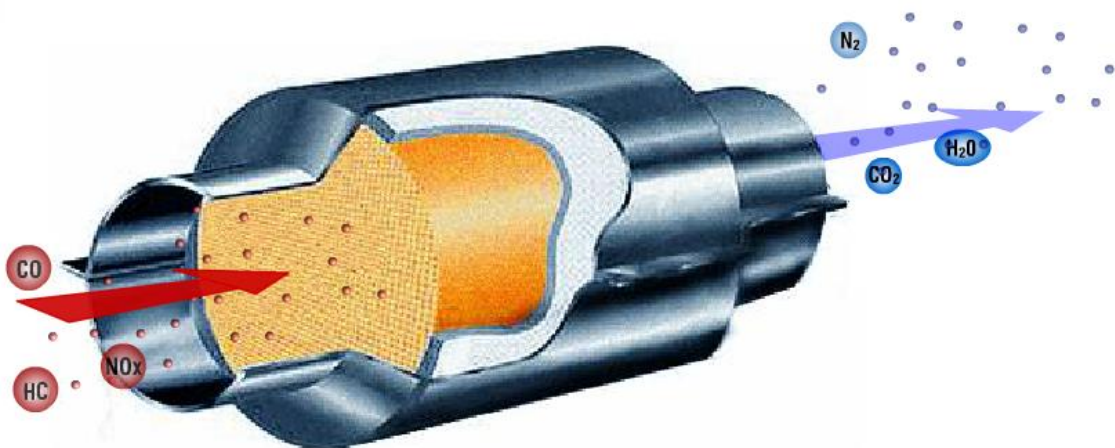


Figura 6 Representación de DOC y conversión de especies [35]

Como se ha podido observar, las reacciones necesitan de oxígeno. El washcoat presenta sitios activos capaces de adsorberlo. Los hidrocarburos y monóxidos de carbono, a su paso por el DOC, se encuentran con el oxígeno y la reacción se produce [34]. Los productos resultantes se desorben y retornan al flujo gaseoso.

La oxidación de NO a NO₂, según la reacción (4), se da a cabo de forma natural, sin presencia de metales catalíticos. Si bien puede parecer problemático, este producto es importante para ciertos catalizadores que requieren una relación elevada de NO_x, como el catalizador SCR que se explicará a continuación. En este caso, el DOC se comportaría, aguas arriba, como catalizador auxiliar para incrementar la eficacia de estos catalizadores.



Por otra parte, como se ha mencionado en el punto anterior, la regeneración pasiva del DPF se produce de forma continua. Por lo tanto, debe recibir NO_x con asiduidad. Además, la reacción de oxidación es exotérmica [36], favoreciendo así el incremento de temperatura necesario para la regeneración del filtro.

También se oxidan el azufre del combustible, representando un inconveniente pues aumenta la emisión de partículas y, en combinación con agua, puede dar lugar a la formación de ácido sulfúrico.

A continuación, se presentan el catalizador de reducción selectiva (SCR) y el catalizador de oxidación de amoniaco (ASC). Ambos pertenecen al conjunto de sistemas de postratamiento para motores de encendido por compresión, pero se ha considerado más conveniente tratarlos en apartados diferentes dada su importancia en el proyecto. Como se ha explicado al introducir el proyecto, el modelo a implementar es el del catalizador ASC. Por otra parte, es fundamental comprender el comportamiento del SCR pues será clave para analizar el funcionamiento del ASC.

2.3. Catalizador de reducción selectivo SCR

Uno de los métodos de tratamiento posterior más comunes utilizados para la reducción de NO_x en los vehículos diésel actuales es la reducción catalítica selectiva de NO_x por amoniaco. El catalizador de reducción selectiva de NO_x o SCR (Selective Catalytic Reduction) nace para contrarrestar la formación de esta tipología de gas en la combustión en motores diésel. Es similar a la eliminación de los NO_x con CO del LNT. En este caso, se emplea el amoniaco como especie reductora.

La eficiencia de conversión es muy alta, concretamente del orden del 75-90% de NO_x. El SCR opera continuamente bajo exceso de oxígeno.

De esta manera, se alcanzan altos niveles de rendimiento con una instalación más compleja. Se debe instalar un depósito para almacenar el aditivo, aunque su consumo sea bajo, cerca del 3% respecto

del consumo de combustible [37]. Se equipan con sensores de temperatura y de nivel para controlar el stock de urea. El consumo de este aditivo en un coche moderno está comprendido entre 1 y 3 litros a los 1000 kilómetros [38].

Con el fin no emplear amoníaco directamente, dada su toxicidad, se utilizan inyecciones de urea, comúnmente conocida con el nombre de AdBlue, la marca que lo comercializa en Europa. El 32,5% es amoníaco, el restante es agua destilada. Se emplea para provocar reacción química que neutralice los óxidos de nitrógeno.

No obstante, para iniciar las reacciones con una eficiencia aceptable, es necesario que el catalizador se encuentre a una determinada temperatura. Se sitúa alrededor de los 200°C y es considerada como la temperatura mínima de funcionamiento. Por este motivo se instalan sensores de temperatura a la entrada y salida del SCR, como se aprecia en la figura 7 que presenta el sistema de SCR.

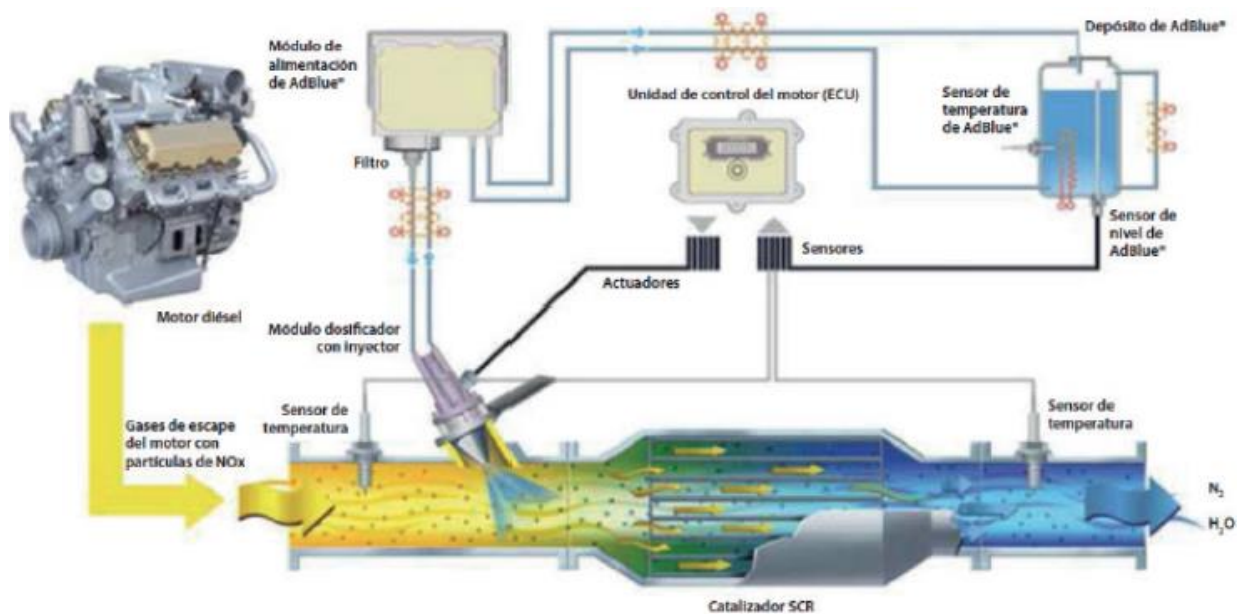


Figura 7 Diagrama del sistema SCR [39]

La inyección de urea se realiza de forma continua a través de un inyector con dosificador. Es controlada mediante una unidad de control electrónico del motor (ECU) y por un sensor de NO_x incorporado generalmente a la salida del SCR con el fin de ajustar el reglaje de urea. La urea es repartida uniformemente en las celdillas del catalizador con la ayuda de un dispositivo de mezcla y experimenta un proceso de hidrólisis a partir de los 70°C. La urea se disocia por la acción del agua y se obtiene amoníaco y dióxido de carbono:



Para estar disponible para la conversión de NO_x a N₂, el amoníaco debe adsorberse en el catalizador SCR para participar luego en la química de reducción de NO_x. Si bien existen numerosos factores que

afectan a la eficiencia de conversión de SCR, el almacenamiento de amoniaco en el catalizador de SCR es uno de lo más significativo. Puede estar influenciado por el sistema de control de dosificación de urea; cuanto más amoniaco se almacena en el catalizador, mayor es la conversión de NO_x [40].

El catalizador SCR es a menudo una combinación de materiales activos: de zeolitas de intercambio iónico metálico por una parte y de óxidos de metales por otra. Estos últimos suelen ser V_2O_5 , WO_3 o TiO_2 que cuentan con una alta actividad para la reducción de NO_x [41].

Las zeolitas de hierro y cobre (Fe-zeolitas, Cu-zeolitas) muestran un alto rendimiento de eliminación de NO_x en un amplio rango de condiciones de operación [42]. Además, presentan gran estabilidad térmica y resistencia significativa al envejecimiento hidrotérmico.

Se basan en tetraedros FeO_4 o CuO_4 formando estructuras tridimensionales regulares mediante la unión de los átomos de oxígeno [43]. La zeolita, similar a la de la figura 8, tiene una distribución molecular que le transfiere una alta capacidad de intercambio iónico.

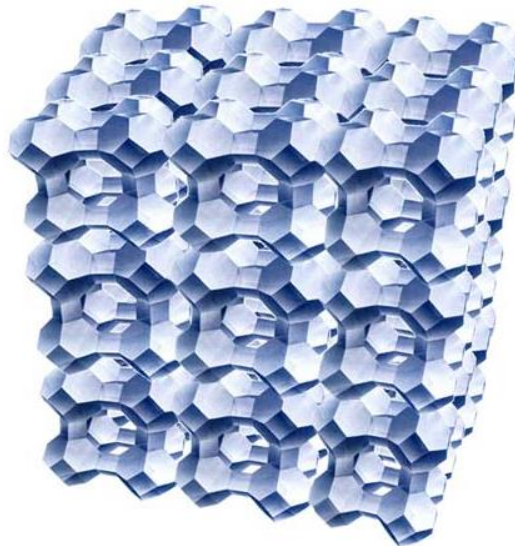


Figura 8 Representación de zeolita MOC (Metal Organic Cube) [44]

Conforma una red de canales y cavidades que proporciona una gran cantidad de superficie abierta en contacto con los gases de escape. Debido a su estructura regular, la zeolita cuenta con una distribución de tamaño de poro uniforme y es muy absorbente. Por lo tanto, las zeolitas presentan una configuración muy propicia para el intercambio y reactividad química.

El catalizador basa su mecanismo de reacción en la adsorción y desorción amoniaco. Puesto que los NO_x se reducen en presencia de NH_3 , su almacenamiento y liberación marcarán de forma significativa la eficiencia de conversión del SCR.

La reserva de NH_3 sobre las zeolitas se produce en distintos puntos de la superficie de la zeolita pues presenta diferentes comportamientos en función de las especies químicas disponibles.

En primer lugar, existen los llamados sitios débiles encargados de la fisorción del amoniaco. En esa parte de la superficie de la zeolita se adhieren las moléculas de NH_3 conservando su naturaleza química. Las fuerzas que la mantienen ligadas a la zeolita son del tipo débil con enlace intermolecular en relación con el hidrógeno que pertenece al amoniaco (interacción de Van de Waals).

Por otra parte, se dispone de sitios ácidos. Un ácido de Lewis es una especie que se caracteriza por la disposición de aceptar un par de electrones pues su orbital exterior está vacío. Una base, por oposición, es aquella que puede donar un par de electrones como es el caso del amoniaco. Gracias a su átomo de nitrógeno, formará un enlace ácido-base mediante electrones con la zeolita, quedando así retenido.

Finalmente, se distinguen los sitios metálicos cuyas propiedades dependen del tipo de zeolita. Con respecto a las Fe-zeolitas, se distinguen principalmente cationes Fe^{3+} , especies FeO_x y Fe_2O_3 . Se establecen observaciones similares sobre las Cu-zeolitas, donde existen especies de Cu^+ , Cu^{2+} , CuO y $(Cu-O-Cu)^{2+}$. Estos sitios son los realmente activos pues en ellos se produce la reducción de los óxidos de nitrógeno [42].

En conclusión, la zeolita dispone de dos sitios en su superficie que actúa como reservorio de amoniaco, ya sea por fuerzas de Van de Waals (sitios débiles) o por enlace ácido-base (sitios ácidos). Es deseable que el amoniaco se fije en los primeros y que sea el excedente el que quede retenido en los segundos [45]. La reacción con los NO_x toma lugar en los sitios metálicos como se estudiará en el siguiente apartado.

El amoniaco, recuperado de la urea y adsorbido en la zeolita, reacciona con los óxidos de nitrógeno para convertirlos principalmente en nitrógeno y agua.

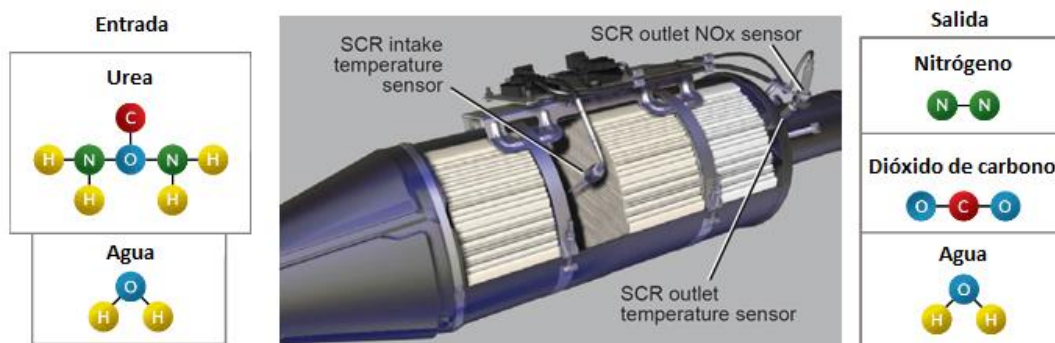
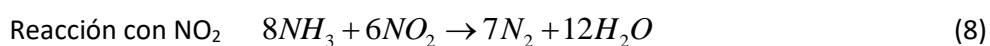
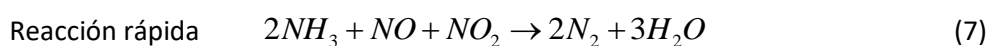
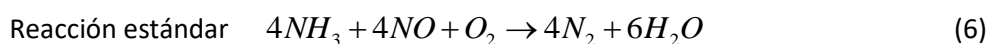


Figura 9 Representación de SCR y conversión de especies [46]

Las expresiones siguientes muestran las reacciones químicas de reducción de los NO_x [47]:



La reacción (6) es la denominada estándar y es la que se produce en ausencia de NO_2 . Es la más lenta, contrariamente a la siguiente que combina NO y NO_2 en los reactivos y presenta mayor velocidad de reacción. La reacción SCR rápida es importante para un control eficaz de NO_x , especialmente a temperaturas de gases de escape más bajas alrededor del umbral de dosificación de urea. Para aumentar el contenido de NO_2 en el gas de escape, se puede usar un DOC o un DPF aguas arriba del catalizador SCR, como ya se ha mencionado anteriormente. En la reacción (8) se da un mayor consumo de amoníaco en una relación 4:3 (4 de NH_3 frente a 3 de NO_2) mientras que en las dos anteriores se mantiene la estequiometría.

Sin embargo, puede producirse la oxidación del excedente de amoníaco en presencia de aire. La oxidación del amoníaco puede ser a nitrógeno en cuyo caso no sería problemática puesto que produciría un gas inerte presente de forma natural en el aire ambiente. En cambio, también puede dar lugar a la formación de monóxido de nitrógeno, especie que busca neutralizarse con el SCR. En otras palabras, se emplearía una tecnología con aditivo para reducir casi totalmente los óxidos de nitrógeno de la combustión, pero la oxidación del compuesto externo produciría el elemento nocivo que se desea eliminar. Por este motivo es tan necesario el correcto dosado de la urea a la entrada del SCR.

Por último, el monóxido de nitrógeno en presencia de oxígeno tiene tendencia a oxidarse a NO_2 . De ahí que esta especie aparezca en las expresiones (7) y (8) de reducción de NO_x ya que son producto de la combustión y de la oxidación del NO .

A través de la figura 10 se pretende presentar una solución tecnológica que combina diferentes catalizadores para reducir el nivel de las emisiones contaminantes. Fue adoptada por un vehículo diésel 2018 del grupo automovilístico PSA. Reúne el DOC para oxidar los CO y HC a la salida del motor y aguas abajo se dispone el SCR que reduce los NO_x en un 90% dando lugar a la formación de nitrógeno.

El filtro de partículas se incorpora en el SCR, lo que permite que no tenga que aditivarse para su regeneración. Así pues, a la salida de la línea de escape se dispone únicamente de dióxido de carbono, agua, nitrógeno y un pequeño porcentaje de NO_x .

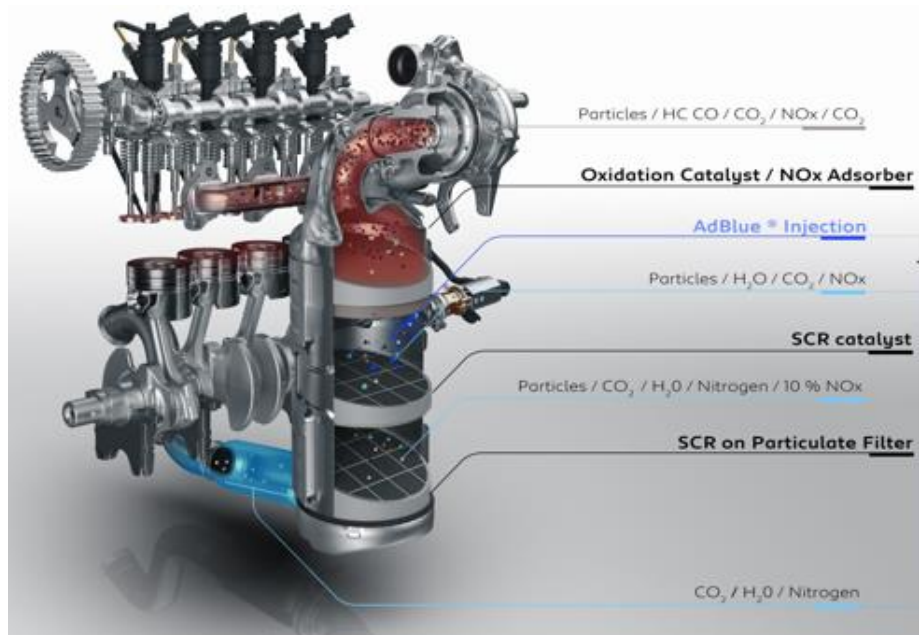


Figura 10 Ejemplo de combinación de sistemas de posttratamiento adoptada en vehículo diésel [48]

El principal desafío de los sistemas SCR es garantizar la máxima eficiencia de conversión de los NO_x en una amplia gama de condiciones de operación, que implica principalmente grandes rangos en temperatura, flujo de masa y composición de gas.

Con el fin de controlar el nivel de monóxido de nitrógeno emitido se incorpora un sensor de NO_x, a través del cual la centralita calcula si debe inyectar más urea. Para lograr un aumento en la eficiencia del SCR, se puede aumentar la cantidad de urea inyectada. Sin embargo, es posible que la capacidad de almacenamiento de la zeolita se vea excedida y sature en amoníaco. Esto significa que una parte del amoníaco se dirigiría directamente a la salida del catalizador sin reaccionar con los NO_x. Esta emisión no deseada de amoníaco se conoce como deslizamiento de amoníaco y resulta imprescindible evitarla pues es una especie tóxica.

Los límites habituales para el deslizamiento de amoníaco son de 10 ppm de media y un máximo de 30 ppm [49]. El problema del control de la dosificación de urea se traduce como un compromiso entre el almacenamiento de amoníaco en el catalizador SCR para lograr los objetivos de emisión requeridos mientras se evita el deslizamiento de amoníaco.

Por otra parte, en condiciones tales como el aumento de la temperatura del catalizador por un pulso de aire caliente resultado de una aceleración del vehículo, el amoníaco puede ser desorbido del catalizador, resultando la liberación de amoníaco sin reaccionar. Cuanto más amoníaco se almacena en el catalizador a baja temperatura, más se liberará cuando se den las condiciones de deslizamiento de amoníaco. La capacidad de almacenamiento de la zeolita depende de la temperatura a la que se encuentra el catalizador.

Con el fin de encontrar una solución al deslizamiento de amoniaco, se considera diseñar un catalizador complementario al SCR. Por este motivo, se diseña el catalizador de deslizamiento de amoniaco ASC.

2.4. Catalizador de oxidación de amoniaco ASC

Así pues, un sistema de postratamiento equipado con un catalizador SCR contará también con un catalizador especial que proporciona una función de oxidación selectiva de amoniaco. Debido a la fluctuación de temperaturas del catalizador experimentada a lo largo de la conducción, las cantidades de amoniaco que son expulsadas por el SCR sin reaccionar no son en absoluto despreciables [50]. Por lo tanto, ya que el amoniaco es un gas de elevada toxicidad, debe ser convertido a una especie inocua antes de su liberación a la atmósfera. Para minimizar la cantidad de amoniaco, se utiliza el catalizador ASC, situado inmediatamente después del SCR.

El catalizador monolítico ASC es un sistema concebido para eliminar el amoniaco aguas abajo del SCR como motivo del deslizamiento de amoniaco. Además, su presencia se aprovecha para eliminar los eventuales NO_x que no se reducen en el SCR.

Es una combinación de catalizadores SCR y DOC pues presenta dos capas de recubrimiento con dos funciones distintas, según se aprecia en la figura 11. La primera capa catalítica SCR funciona exactamente igual que la del SCR, es decir, acumula amoniaco para reducir los NO_x . La segunda capa PGM con platino se encuentra debajo de la anterior y es responsable de la oxidación del amoniaco. Toma el exceso de amoniaco y lo transforma en agua y nitrógeno gracias a la presencia de oxígeno y de platino, que es extremadamente activo en la oxidación del amoniaco [51].

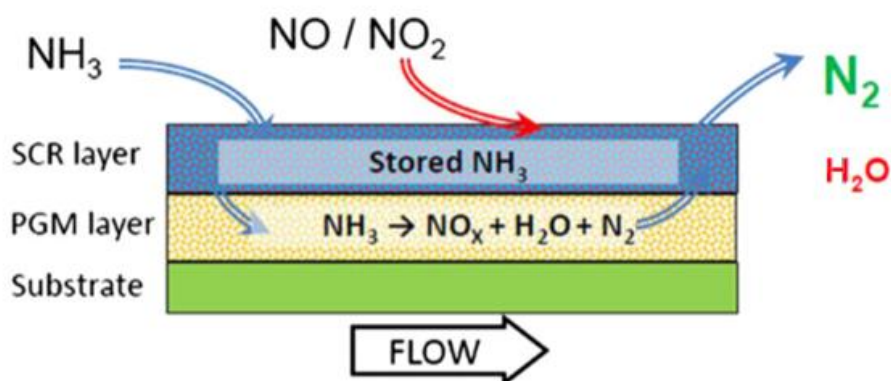


Figura 11 Representación de las reacciones químicas en la doble capa del ASC [52]

El mecanismo de reducción es sencillo y muy efectivo. El amoniaco sin reaccionar del catalizador SCR, se acumula en la primera capa superficial del catalizador ASC. Esta presenta las características estudiadas anteriormente en el apartado del catalizador SCR. En el caso de que se produjera la

entrada de NO_x al ASC, estos reaccionarían con el amoniaco adsorbido y se obtendrían los productos de la reacción según las expresiones (6), (7) y (8). En el caso contrario, se eliminaría el amoniaco entrante en la segunda capa con oxígeno. Los productos serían nitrógeno y agua y/o monóxido de nitrógeno. Como se ha mencionado anteriormente, esto sería perjudicial para el postratamiento pues se está provocando la formación de NO, especie que se ha prácticamente eliminado con el catalizador SCR. Sin embargo, este problema es resuelto de forma natural.

El gas de escape llega por difusión a la capa de oxidación PGM. En el caso de que, en esa capa, el amoniaco no pasara totalmente a nitrógeno, sino que también se obtuviera NO_x , como el gas volvería a difundirse en la primera capa, los NO_x encontrarían amoniaco y se reducirían. Es un sistema muy selectivo porque los NO_x que se puedan formar, se reducirán. Se dice que el sistema es selectivo pues prioriza las reacciones más interesantes, en concreto, la reducción de NO_x a N_2 . Esto se produce por las Fe-zeolitas de la capa catalítica SCR que proporcionan una alta selectividad de N_2 .

Finalmente, si se retoma el esquema de catalizadores de la figura 10, sería posible la adición de un ASC tras el FAP y lograr así eliminar mayor cantidad de NO_x . El vehículo estaría en disposición de cumplir una norma más restrictiva que la vigente en el momento de su diseño.

De esta manera, se ha analizado el comportamiento del catalizador SCR, estudiado el problema de deslizamiento de amoniaco y su solución con el catalizador ASC. De este sistema, se ha desarrollado sus dos mecanismos de reacción debido a su estructura de doble capa. La primera catalítica de SCR cumple la función de reducir los NO_x con el amoniaco adsorbido y la segunda capa de oxidación PGM es la encargada de oxidar el amoniaco restante. Se ha observado que el gas atraviesa las capas por difusión por lo que los productos de una de ellas pueden resultar reactivos de la otra. Por último, se ha matizado que el sistema es selectivo frente al nitrógeno y su formación es favorecida frente a otras especies durante la reducción de NO_x . Así pues, a continuación, se abordará el diseño e implementación del modelo ASC para el diagnóstico a bordo.

CAPÍTULO 3: MODELO DE VALOR MEDIO DE ASC

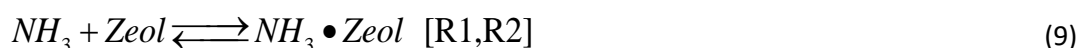
3.1. Descripción del modelo

El modelo ASC calcula la variación en la composición del gas a lo largo del monolito del catalizador causada por la acumulación de NH_3 en las zeolitas presentes en la capa SCR, la reducción de NO_x , así como la oxidación NH_3 a N_2 y NO . El objetivo del modelo es predecir la cantidad de NH_3 disponible en el ASC para reaccionar con los NO_x y la eficiencia de conversión de amoniaco y NO_x .

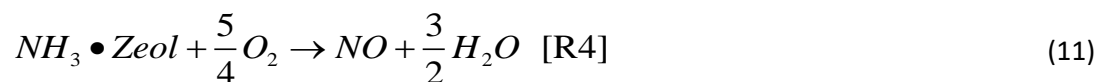
3.2. Reacciones químicas que intervienen

Se va a implementar el modelo de tal forma que siga las reacciones explicadas en el capítulo 2. En este caso, se presentan con la estequiometría siguiente para que la molécula de amoniaco esté acompañada del coeficiente unidad para su simplificación.

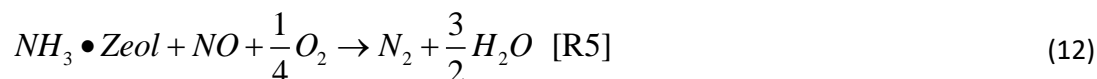
Reacciones de adsorción y desorción del amoniaco



Reacciones de oxidación del amoniaco



Reacción estándar de reducción NO_x



Según se ha explicado en el apartado de ASC del capítulo 2, se puede identificar que la adsorción y desorción del amoniaco (9) se produce en las Fe-zeolitas de la capa catalítica de SCR. Es en esta capa también donde se reduce el NO según la reacción R5 (12). Por otra parte, las reacciones de oxidación (10) y (11) tendrán lugar en la capa de PGM con el platino.

Cabe destacar que de las tres reacciones disponibles para la reducción de los NO_x presentadas en el apartado de catalizador SCR, se ha optado por retener únicamente la estándar. Esto obedece al hecho de que, dentro de la producción de NO_x, la mayor cantidad es de NO y muy poca de NO₂. Además, se pretende aligerar el modelo no incluyendo aquellas reacciones que no sean excesivamente determinantes en la correcta simulación de resultados.

3.3. Tasas de reacción y variaciones molares

Para hallar las variaciones molares es necesario resolver las ecuaciones de transporte de especies químicas unidimensionales [53]:

$$\frac{dX_n}{dt} = -u \frac{dX_n}{dx} - S_{p_{cat}} k_m (X_n - X_{n,S}) \quad (13)$$

$$\frac{dX_{n,S}}{dt} = \sum v_{n,r} R_{n,r} + S_{p_{wc}} k_m (X_n - X_{n,S}) \quad (14)$$

En estas ecuaciones, X_n y $X_{n,S}$ son la fracción molar de la especie química n en el gas y en la capa de recubrimiento respectivamente. $S_{p_{cat}}$ y $S_{p_{wc}}$ representan la superficie geométrica relacionada con la transferencia de masa del gas a la superficie del catalizador y la superficie geométrica relacionada con la transferencia de masa desde la superficie del catalizador al volumen del washcoat. k_m es el coeficiente de transferencia de masa y u simboliza la velocidad de transporte de los gases en dirección axial. $v_{n,r}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie n en la reacción r mientras que $R_{n,r}$ es la tasa de reacción de la especie n en la reacción r . Esta simboliza la cantidad de reactivo consumido por unidad de tiempo.

De este modo, en la primera expresión el término $u \frac{dX_n}{dx}$ caracteriza el transporte de las especies a lo largo del canal por convección y $S_{p_{cat}} k_m (X_n - X_{n,S})$ representa la difusión de las especies desde el volumen a la superficie del canal. La segunda ecuación expresa el transporte de especies sobre la superficie del recubrimiento del catalizador. Contempla el intercambio mutuo entre el washcoat y el flujo de los gases de escape.

La ecuación de transporte del gas describe el transporte convectivo de las especies a lo largo de los canales del monolito y su difusión en la interfaz del washcoat. La ecuación en el washcoat contempla la difusión desde la interfaz gas-washcoat hasta su volumen interno, donde tiene lugar la reacción. El transporte convectivo, la tasa de reacción, la transferencia de masa y la superficie específica gobiernan el transporte de especies y la eficiencia de conversión en el sustrato del catalizador.

Suponiendo un estado cuasi estacionario y que la difusión entre el volumen de gas y la superficie del catalizador no implica una limitación a la reactividad ($X_{n,s} = X_n$), la combinación de ambas ecuaciones da como resultado la siguiente expresión.

$$u \frac{dX_n}{dx} = \sum v_{n,r} R_{n,r} \quad (15)$$

Por otro lado, se asume que no hay competitividad entre las reacciones. Integrando la ecuación de transporte en la corriente de gas y el washcoat a lo largo de la longitud del monolito, la variación molar de la especie n causada por la reacción r puede expresarse como:

$$u \frac{dX_{n,r}}{dx} = v_{n,r} R_{n,r} \rightarrow \int_{X_{n,in}}^{X_{n,in} + \Delta X_{n,r}} \frac{dX_{n,r}}{v_{n,r} R_{n,r}} = \int_0^L \frac{1}{u} dx \quad (16)$$

La velocidad es considerada constante pero no en cambio la tasa de reacción $R_{n,r}$ pues varía con la concentración de especies. Antes de realizar la integral y obtener la eficiencia de conversión, hallaremos las cinco tasas de reacción que determinarán el funcionamiento del catalizador ASC [53].

Los procesos de adsorción y desorción en la zeolita de la capa de washcoat se modelan teniendo en cuenta la cantidad de NH_3 acumulado cada paso en el tiempo. Esto se hace considerando la cobertura de la superficie (θ_{NH_3}) y la capacidad de almacenamiento específica de la capa de recubrimiento (ψ_{NH_3}). La cobertura se supone independiente de la temperatura como hipótesis de simplificación. En cambio, la capacidad de almacenamientos sí está condicionada por la temperatura puesto que ésta influye en la tasa adsorción y desorción:

$$R_{R1} = k_{NH_3,R1} \psi_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3}) X_{NH_3} \quad (17)$$

$$R_{R2} = k_{NH_3,R2} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \quad (18)$$

La tasa de reacción de cada reacción de oxidación NH_3 se modela como:

$$R_{R3} = k_{O_2,R3} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \quad (19)$$

$$R_{R4} = k_{O_2,R4} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \quad (20)$$

Por último, la tasa de reacción para la reducción de NO_x es:

$$R_{R5} = k_{NO_x,R5} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} X_{NO_x,in} \quad (21)$$

Para todas estas reacciones, la constante cinética (k_n) se modela de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_{n,r} = A_{n,r} e^{-\frac{E_{a_{n,r}}}{RT}} \quad (22)$$

Se observa que la constante cinética, luego la tasa de reacción, dependerá por lo tanto de la temperatura de entrada del gas. La velocidad de reacción depende de la temperatura de la pared, que se asume en un primer momento igual a la temperatura del gas, pues no se dispone de lectura de temperatura en la pared del catalizador. El error cometido será limitado pues el ASC se sitúa al final de la línea de escape, con lo que la temperatura del gas a su entrada no es excesivamente elevada. Se simplifica la distribución de temperatura y se adopta un modelo de valor medio. Por medio de calibración, según se explicará posteriormente, tratará de disminuirse el error cometido.

Aumentar la energía de activación ($E_{a_{n,r}}$) hace que la reacción sea más sensible a la temperatura. Si el factor preexponencial o factor de frecuencia ($A_{n,r}$) se incrementa para compensarlo, esto hace que la reacción sea más rápida a altas temperaturas y más lenta a bajas temperaturas. El aumento del factor preexponencial produce un aumento de la reactividad en todo el rango de temperatura.

Cabe destacar que las tasas de reacción de las especies pueden depender de su concentración a la entrada del catalizador. Es el caso de la reacción de adsorción de NH₃ y reducción de NO_x. Esto dará lugar a que la variación molar asociada sea de primer orden respecto de la especie considerada. En otras palabras, dependerá de la superficie libre para la acumulación de amoníaco durante la adsorción y de la acumulación de NH₃ para la reducción de óxidos de nitrógeno.

Por el contrario, si la tasa de reacción es independiente de las concentraciones de entrada, la variación molar será de orden cero y guardará relación directa con la cantidad de amoníaco almacenado.

Así pues, se obtienen las siguientes variaciones molares referidas al gas, tras integrar la expresión (16) para cada reacción, con su tasa de reacción correspondiente:

1. Variación molar de adsorción NH₃ (primer orden con respecto a NH₃)

$$\Delta X_{NH_3,R1} = X_{NH_3,in} \left(-1 + e^{v_{NH_3,R1} k_{NH_3,R1} \psi_{NH_3} (1-\theta_{NH_3}) \frac{L}{u}} \right) \quad (23)$$

El amoniaco se adsorbe del flujo de gases de escape hacia el washcoat. Por lo tanto, la concentración de NH₃ en los gases disminuye y su variación molar es negativa. El coeficiente $v_{NH_3,R1}$ asociado toma el valor -1.

2. Variación molar de desorción NH₃ (orden cero)

$$\Delta X_{NH_3,R2} = v_{NH_3,R2} k_{NH_3,R2} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \frac{L}{u} \quad (24)$$

Aplicando un razonamiento similar al caso de la adsorción, se concluye que para la desorción la variación molar es positiva pues el gas que circula por el ASC recibe amoniaco. El parámetro $v_{NH_3,R2}$ representa el valor unidad.

3. Variación molar de oxidación NH₃ a N₂ (orden cero)

$$\Delta X_{O_2,R3} = v_{O_2,R3} k_{O_2,R3} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \frac{L}{u} \quad (25)$$

4. Variación molar de oxidación NH₃ a NO (orden cero)

$$\Delta X_{O_2,R4} = v_{O_2,R4} k_{O_2,R4} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3} \frac{L}{u} \quad (26)$$

En las dos reacciones de oxidación, la única especie gaseosa fácilmente medible es el oxígeno. Es por esta razón que se resuelve la ecuación de conservación de O₂ para encontrar las expresiones de variación molar de oxidación de NH₃ a N₂ y a NO.

Por ser el oxígeno un reactivo y el N₂ y el NO, productos, su variación molar será de signo contrario puesto que el primero se consume y los segundos aparecen en la proporción que marca su coeficiente estequiométrico. $v_{O_2,R3}$ y $v_{O_2,R4}$ toman los valores $\frac{-1}{2}$ y -1 respectivamente.

5. Variación molar de reducción de NO_x con NH₃ (primer orden con respecto a NO_x)

$$\Delta X_{NO_x,R5} = \left(X_{NO_x,in} + r\Delta X_{NO_x,R4} \right) \left(-1 + e^{v_{NO_x,R5} k_{NO_x,R5} \theta_{NH_3} \frac{L}{u}} \right) \quad (27)$$

Esta tiene en cuenta la presencia de NO_x porque se van a reducir con el amoniaco. Se ha comentado que la oxidación del NH₃ (R4) produce NO_x. Por lo tanto, la expresión debe contemplar no sólo la cantidad entrante sino también aquella generada en el interior, susceptible de reducirse. Se emplea el coeficiente r para referirse a la fracción de NO_x generado que va a reaccionar. El resto se expulsará a la salida del ASC sin reducirse.

Como se trata de reducción de NO_x, el gas experimenta una disminución en la concentración de esta especie dando lugar a una variación molar negativa con -1 como valor de $v_{NO_x,R5}$.

Cabe aclarar que las variaciones molares obtenidas son las propias a cada reacción, es decir, únicamente aplicables a la reacción que describen. Esto significa que no tienen en cuenta la simultaneidad de varias reacciones como puede ser la adsorción y desorción en un mismo instante. La ecuación de transporte se ha resuelto tantas veces como reacciones hay. Por lo tanto, describen procesos independientes sin tener en cuenta la competitividad entre reacciones, esto es, no evalúa la influencia de unas sobre otras. Esta simplificación sería equivalente a tener una linealidad en las reacciones, por ejemplo, primero de adsorción de NH₃, después de reducción de NO_x y posteriormente de oxidación del NH₃ restante. Por otra parte, el amoniaco interviene en cuatro reacciones, pero sólo se dispone de una cierta cantidad. Luego, esta cantidad debería distribuirse para su oxidación (a N₂ o a NO) y la reducción de NO_x. En cambio, esta limitación de NH₃ no se contempla en estas expresiones y es equivalente a asumir que todo el amoniaco está disponible para cada reacción en la que esté presente esta especie. En el capítulo 5, se estudiará con mayor detalle esta simplificación y se evaluarán las consecuencias en el modelo.

3.4. Balances

Conociendo las reacciones y las variaciones molares, se dispone de la base para realizar los balances de especies en el catalizador ASC.

En primer lugar, se puede determinar la concentración de amoniaco a la salida del ASC. Será la síntesis entre la cantidad a la entrada (que será conocida pues proviene del SCR), la almacenada en las zeolitas (1) y la desorbida (2):

$$X_{NH_3,out} = X_{NH_3,in} + \Delta X_{NH_3,R1} + \Delta X_{NH_3,R2} \quad (28)$$

Asimismo, se calcula la concentración de NO_x a la salida de forma similar. La cantidad será equivalente a la oscilación entre los NO_x de entrada (sin reducir en el SCR), los generados por la oxidación del amoniaco (R4) y los consumidos en la reacción de reducción (R5):

$$X_{NOx,out} = X_{NOx,in} + \Delta X_{NOx,R5} + \frac{v_{NO,R4}}{v_{O_2,R4}} \Delta X_{O_2,R4} = X_{NOx,in} + \Delta X_{NOx,R5} - \frac{4}{5} \Delta X_{O_2,R4} \quad (29)$$

Los coeficientes estequiométricos v que aparecen son los propios de las expresiones de las reacciones. El cociente será de signo negativo pues las concentraciones evolucionarán de forma contraria, como se ha mencionado anteriormente.

La reactividad del amoniaco acumulado en el washcoat se basa en las cinco reacciones anteriores. La ecuación para el cálculo de la reactividad total de NH₃ se presenta a continuación:

$$\begin{aligned} \sum \Delta X_{NH_3^s} &= \frac{v_{NH_3^s,R1}}{v_{NH_3,R1}} \Delta X_{NH_3,R1} + \frac{v_{NH_3^s,R2}}{v_{NH_3,R2}} \Delta X_{NH_3,R2} + \frac{v_{NH_3^s,R3}}{v_{O_2,R3}} \Delta X_{O_2,R3} + \frac{v_{NH_3^s,R4}}{v_{O_2,R4}} \Delta X_{O_2,R4} \\ &+ \frac{v_{NH_3^s,R5}}{v_{NOx,R5}} \Delta X_{NOx,R5} = -\Delta X_{NH_3,R1} - \Delta X_{NH_3,R2} + \frac{4}{3} \Delta X_{O_2,R3} + \frac{4}{5} \Delta X_{O_2,R4} + \Delta X_{O_2,R5} \end{aligned} \quad (30)$$

Los coeficientes estequiométricos v son los referidos al gas mientras que los que aparecen con un subíndice s son los propios del washcoat. Poniendo el ejemplo del primer término que corresponde a la adsorción de amoniaco, el cociente de coeficientes se entiende como la cantidad de amoniaco presente en el recubrimiento frente a la del gas. Esto es, para una unidad de amoniaco que almacena la capa SCR, el gas cede una unidad. De ahí resulta que el cociente sea unitario con signo negativo.

Sobre esta base, se propone un esquema de reacción simplificado para considerar la acumulación de NH₃, su oxidación a N₂ y NO_x y la reacción de NH₃ con NO_x. Con este objetivo, el modelo propuesto calcula la acumulación de NH₃ en el ASC a partir del NH₃ acumulado en el paso de tiempo anterior y la reactividad total de NH₃.

$$\theta_{NH_3}^{t+1} = \frac{M_{NH_3}}{\bar{M}} \sum \Delta X_{NH_3^s} \frac{\dot{m}}{\psi_{NH_3}} + \theta_{NH_3}^t \quad (31)$$

En esta expresión, \bar{M} representa el peso molecular promedio del gas de escape. El término $\theta_{NH_3}^t$ de la derecha es la cobertura de superficie inicial. La variación de fracción molar se convierte a fracción másica multiplicando por el cociente del peso molecular del amoniaco y el peso molecular promedio del gas. Multiplicado al caudal másico del gas, se obtiene la masa de amoniaco que ha entrado. Al

expresarse la cobertura superficial en porcentaje, se divide el resultado por la capacidad de almacenamiento específico de la capa del washcoat antes de sumarle el valor de la cobertura en el instante anterior.

Tras aclarar las bases de las reacciones químicas y variaciones de las especies y conociendo los datos que hay que proporcionar al modelo, se aplica todo lo anterior al desarrollo del modelo numérico.

3.5. Implementación del modelo inicial

Este modelo de catalizador ASC se ha implementado el software de Simulink y posee un código de programación en Matlab. El modelo Simulink contiene las fórmulas de las variaciones molares precedentes junto con los balances de especies. El script de Matlab carga desde un archivo los datos recopilados de un conjunto de ensayos. En el apartado de ensayos se presentarán dichas pruebas experimentales. También permitirá realizar las operaciones y cálculos habituales tales como inicializar vectores o asignar valores numéricos a variables que puedan ser susceptibles de ajustarse a posteriori. Se muestra aquí la estructura global del esquema. Los detalles de cálculo e implementación de la versión del modelo mejorado, que se explicará posteriormente, se recogen más detalladamente en el anexo de Simulink.

3.5.1. Modelo en Simulink

Este modelo se compone de dos módulos correspondientes al:

1. Cálculo de la velocidad espacial: Proporciona el valor de la velocidad espacial, necesario para calcular la variación molar debida a la adsorción de NH_3 , desorción de NH_3 y reducción de NO_x con NH_3 . La velocidad espacial se podría interpretar como el número de volúmenes de alimentación del reactor estudiado que es capaz de procesar por unidad de tiempo. Generalmente, se asimila la inversa del tiempo de residencia que expresa la cantidad de tiempo que toma un elemento diferencial de fluido en atravesar el reactor. El cálculo de esta variable se realiza según el método desarrollado en el seno de la empresa fabricante de vehículos por lo que se adopta su procedimiento. De este bloque se obtiene el valor de la velocidad espacial (spdVol) y del flujo másico del gas entrante al ASC (ExM_mfEgUsASCEstim) que se reinyecta como entrada en el bloque de reactividad.
2. Modelo de reactividad: Permite el cálculo de la variación NO_x y NH_3 y el cambio de la carga de NH_3 en el ASC.

La figura 12 muestra el esquema del modelo con la distinción de los módulos de velocidad espacial y de reactividad química.

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DE AMONIACO ORIENTADO A DIAGNÓSTICO A BORDO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS

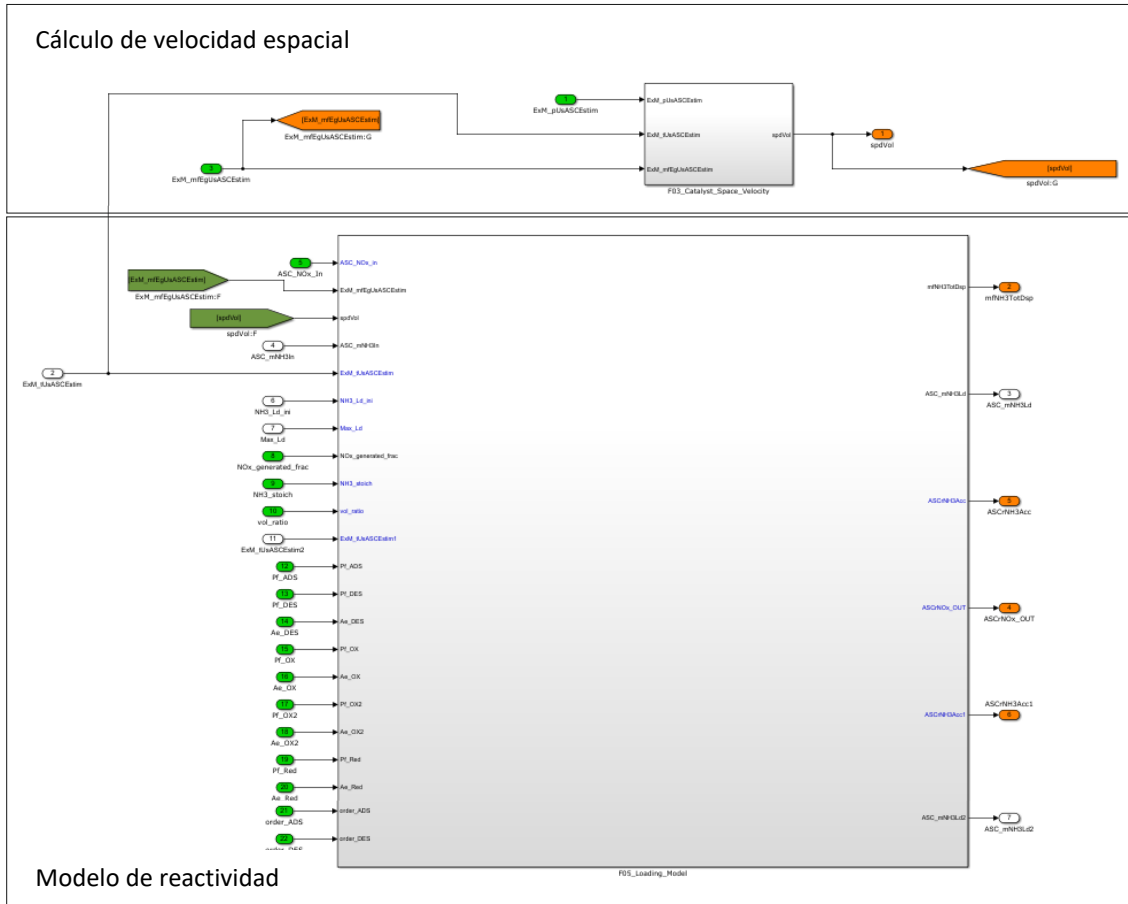


Figura 12: Esquema general del modelo ASC

El esquema del modelo de reactividad química implementado en el volumen de control se muestra en la figura 13. Se aprecian 5 divisiones en cinco bloques asociándose cuatro de ellos para las reacciones y destinando el último al balance de carga en el ASC de las dos especies principales.

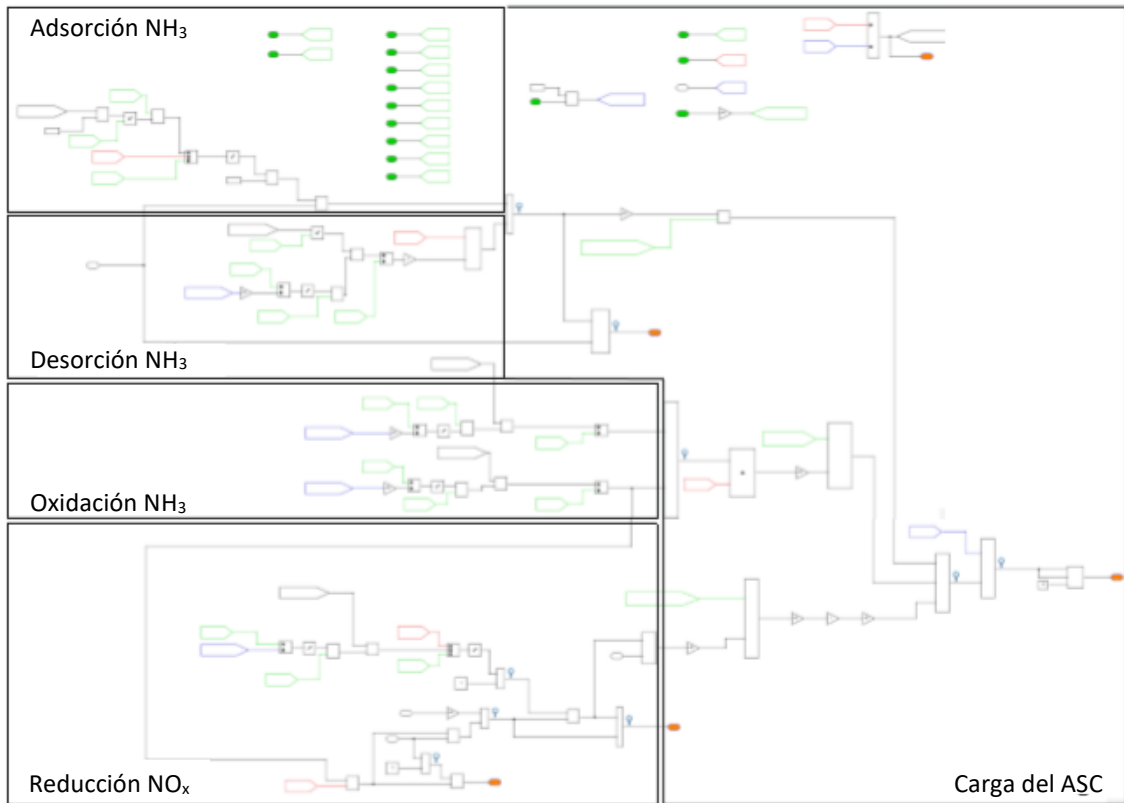


Figura 13 Esquema del modelo de reactividad

La versión del modelo representado se basa en ecuaciones descritas en la sección de tasas de reacción y variaciones molares. Permite tomar en cuenta los fenómenos de adsorción/desorción de NH₃, reducción de NO_x, oxidación de NH₃ a N₂ y NH₃ oxidación a NO.

3.5.2. Instrumentación para ensayo

Los datos experimentales se obtienen con un motor del I.U.I CMT, que incluye un catalizador SCR envejecido y un nuevo catalizador ASC. Para las mediciones de escape, se utilizaron termopares y sensores de NO_x antes y después de SCR, así como un sensor de NH₃ aguas abajo del SCR. Se colocó un analizador de gases de escape de motor Horiba FTIR MEXA-ONE-FT después del SCR o ASC y se usó para comparar con las mediciones del sensor. El aparato experimental tiene un sistema de medición de consumo de combustible y otros sensores convencionales (como el flujo de masa de aire).

Los sensores de NO_x son sensibles tanto al NH₃ como a los NO_x, por lo que presentan una oportunidad para obtener una estimación de ambas especies. En este sentido, la señal del sensor de NO_x se puede utilizar como una estimación de NO_x aguas abajo si no hay deslizamiento de NH₃ (es decir, en situaciones en las que no se ha inyectado urea durante un largo período de tiempo) o restando de la señal del sensor cualquier otra contribución estimada de NH₃. Esto se debe a que el

sensor de NO_x aguas abajo del SCR no se puede usar sólo para estimar NO_x, ya que su lectura se verá afectada por el deslizamiento de NH₃.

3.5.3. Variables para calibrar

En expresiones para el cálculo de las variaciones molares de las distintas especies que intervienen en el catalizador ASC, han ido apareciendo unas variables sin definir numéricamente. Estas adoptarán el valor fruto del ajuste entre los resultados del modelo y de la experimentación, es decir, tras la calibración del modelo. Se trata, en concreto, del par de factores que aparecen en la constante cinética (k_n) de la expresión (22): la energía de activación ($E_{a_{n,r}}$) y el factor preexponencial ($A_{n,r}$). Esta constante aparece en las cinco reacciones estudiadas. Habrá un total de cinco parámetros preexponenciales a ajustar y cuatro referentes a la energía de activación. Se establece que la energía de activación del proceso de adsorción es muy baja, es decir, la energía que debe aportar una molécula para adsorberse en la zeolita es prácticamente nulo. Así, el termino exponencial tiende a uno y sólo se necesita calibrar el factor $A_{n,r}$.

Además, se determina el valor para la carga máxima de amoniaco acumulable en el ASC que se calibra en el ensayo de acumulación y oxidación de amoniaco. Este parámetro permitirá ajustar la predicción de picos de deslizamiento de NH₃ en el tiempo.

3.5.4. Error 3 sigma

Este apartado va a presentar el método de evaluación del error cometido por el modelo en la predicción de los resultados. Esto va a permitir dos valoraciones. En primer lugar, analizar la validez de los parámetros de ajuste con una eventual recalibración en caso de grandes errores en las estimaciones y, finalmente, probar la eficacia del modelo implementado.

Se adopta un método de distribución de probabilidad normal a petición de la empresa por ser aquel que ésta emplea internamente de forma habitual. Esto facilitará la comprensión de la fiabilidad del modelo.

Su gráfica asociada presenta la forma de “Campana de Gauss” con simetría respecto al valor medio de la distribución μ , reflejada en la figura 14.

Se aplica la regla empírica de las tres sigmas. La letra griega sigma σ representa la desviación típica o estándar y mide la dispersión de una serie de valores respecto del valor medio. Así pues, esta regla establece tres rangos alrededor de la media aritmética. El primero de ellos contiene los valores entre $[\mu-\sigma; \mu+\sigma]$, es decir, el 68.27% de los resultados totales [54].

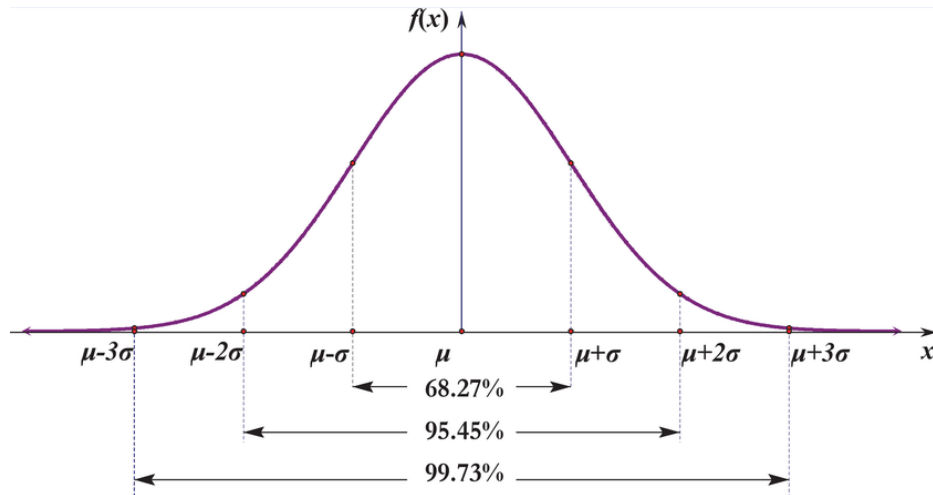


Figura 14 Intervalos correspondientes a la regla de distribución normal 3 sigma [55]

El siguiente intervalo es mayor pues comporta el 95.45% entre $[\mu-2\sigma; \mu+2\sigma]$. Finalmente, la banda entorno a la media con un semiancho de tres veces la desviación típica $[\mu-3\sigma; \mu+3\sigma]$ suma el 99.73% de los valores.

Se concluye que prácticamente la totalidad de los resultados de simulación del modelo se encontrarán dentro de este último intervalo de predicción. Por lo tanto, se podrá cuantificar el error con la regla de tres sigmas con un 99,73% de probabilidad de certeza.

3.5.6. Ensayos

3.5.6.1. Calibración

Para la calibración del modelo ASC, se sigue un esquema de pruebas para caracterizar la cinética de reacciones que tienen lugar en el ASC de forma aislada. Esta sección aplica la metodología de calibración, descrita en la figura 15.

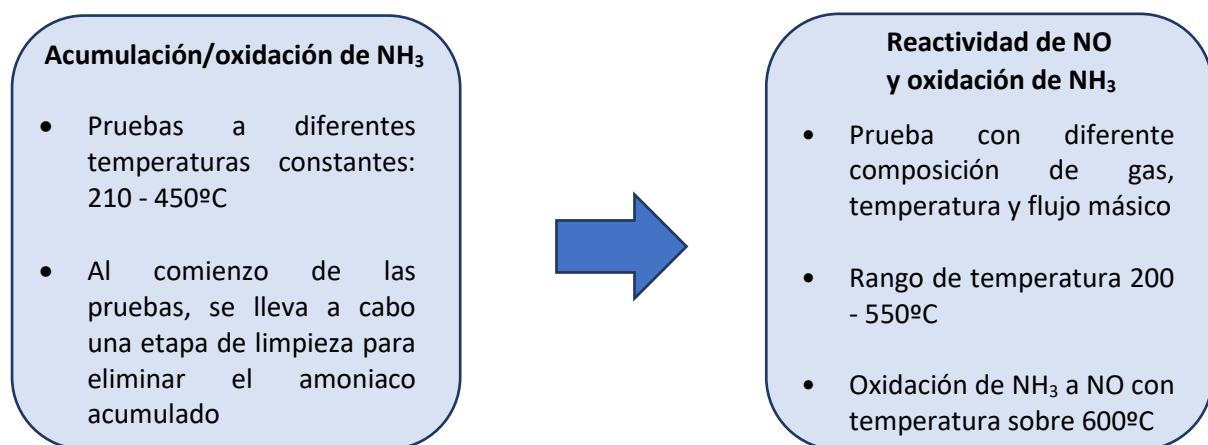


Figura 15 Esquema de calibración

Al inicio de la primera de calibración para acumulación y oxidación de NH₃, el ASC está libre amoniaco pues se realiza una inyección de NO_x para oxidar los posibles restos almacenados en la zeolita. El amoniaco entra y se acumula, además de oxidarse. En un determinado instante, la zeolita satura y se produce el deslizamiento de NH₃ porque los sitios libres en la zeolita resultantes de la oxidación de NH₃ no son suficientes para toda la cantidad de amoniaco entrante. Esto significa que la velocidad de oxidación es insuficiente para el flujo de NH₃ entrante. Los ensayos a diferente temperatura pondrán de manifiesto la influencia de esta magnitud en la capacidad de almacenamiento de amoniaco.

3.5.6.1. Estudio de sensibilidad del orden de reacción

Antes de llevar a cabo una exhaustiva serie de ensayos para calibración y posterior validación, se va a realizar un estudio de sensibilidad en el orden de reacción de la adsorción y desorción del amoniaco en las zeolitas.

Las expresiones asociadas a la variación molar de amoniaco en el gas por adsorción (R1) y desorción (R2) del capítulo 3 se evaluarán con un orden de reacción n . Las pruebas se efectuarán sustituyendo n con los valores 1, 1.5 y 2.

$$\Delta X_{NH_3,R1} = X_{NH_3,in} \left(-1 + e^{v_{NH_3,R1} k_{NH_3,R1} \psi_{NH_3} (1-\theta_{NH_3})^n \frac{L}{u}} \right) \quad (32)$$

$$\Delta X_{NH_3,R2} = v_{NH_3,R2} k_{NH_3,R2} \psi_{NH_3} \theta_{NH_3}^n \frac{L}{u} \quad (33)$$

Servirá para evaluar el peso que debe asignarse al término de cobertura superficial con respecto al resto de los parámetros de la ecuación de variación molar de la especie. De esta manera, se prevé que, al asignar mayor peso a la cobertura superficial, el almacenamiento y liberación de NH₃ será más realista. El orden de reacción marcará el carácter suavizado o abrupto de los resultados, especialmente en caso de que las curvas presenten picos o valles.

Para ello se va a aplicar la prueba para calibración de la acumulación de amoniaco. El amoniaco que reacciona en el ASC debe haber sido acumulado previamente. El modelo supone la adsorción del amoniaco es la primera etapa del ASC. Por esta razón, la calibración de las reacciones de adsorción y desorción y la capacidad de almacenamiento del ASC es realizada en primer lugar. El efecto de la temperatura sobre las tasas de reacción de adsorción y desorción de NH₃ será lo que determine la capacidad efectiva de almacenamiento del ASC.

Por otro lado, en presencia de oxígeno se produce la reacción de oxidación del amoniaco acumulado. Es difícil evitar que ocurra esta reacción, por lo que su calibración debe realizarse simultáneamente con aquellas de las reacciones de adsorción y desorción.

Para la calibración de estas reacciones, se llevan a cabo pruebas con diferentes temperaturas y alta concentración de amoniaco para determinar la capacidad de acumulación de ASC como función de la temperatura. Al comienzo de las pruebas, se realiza una etapa de limpieza (alta temperatura y

emisión de NO_x) llevado a cabo para eliminar el amoniaco acumulado. La temperatura del gas se varió mediante la modificación de carga del motor, como se muestra en la tabla 4.

	Régimen (rpm)	Par motor (Nm)	Temperatura de entrada ASC (°C)
Test 1	1750	150	> 400
Test 2	1750	114	~ 360
Test 3	1750	56	~ 210

Tabla 4 Puntos de operación para la calibración de la acumulación de NH_3

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los tres órdenes de reacción frente a los valores experimentales (curva de color verde) en la figura 16. La curva de color rojo corresponde al orden de reacción 1. A su vez, se incorporan los valores de simulación para orden 1,5 (en color negro) y orden 2 (de color azul). Los gráficos se corresponden a los resultados finales de diferentes órdenes de reacción con la calibración optimizada.

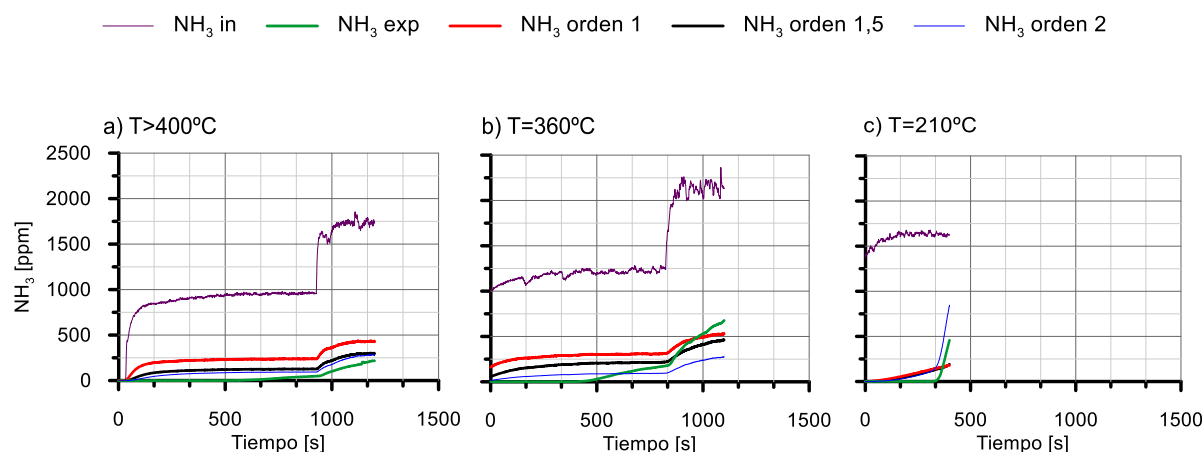


Figura 16 Evolución de NH_3 debido a la acumulación y oxidación en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción

En los tres casos, se identifica a simple vista que la curva representativa del orden de reacción 2 se aproxima considerablemente a la curva experimental, especialmente a alta temperatura. Es a baja y media temperatura cuando se produce una diferencia más significativa entre valores en el último tramo de ensayo, desde un punto de vista cualitativo.

La figura 17 permite comparar la eficiencia de conversión de amoniaco obtenida en función del orden de reacción frente a los datos experimentales para las tres temperaturas de ensayo. Se puede observar que la estimación de la conversión acumulada es más exacta conforme aumenta el valor del orden de reacción y recuerdan las gráficas de NH_3 a la salida anteriores con la forma invertida.

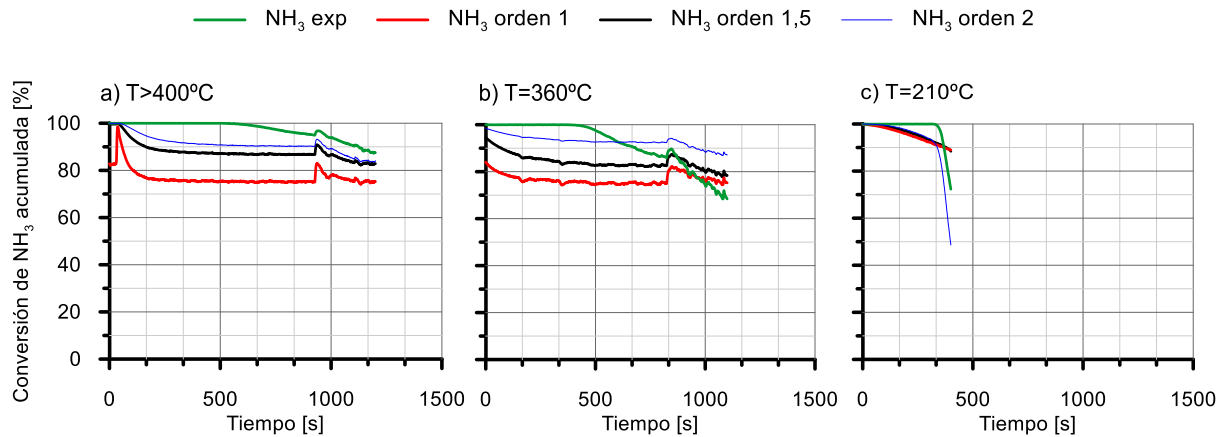


Figura 17 Eficiencia de conversión de NH_3 experimental y modelada en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción

Acto seguido, se va a analizar la exactitud de los resultados calculados por el modelo a partir de la figura 18, donde se muestra el error cometido para los tres órdenes de reacción a diferente temperatura. En concreto, se valora el error acumulado de eficiencia de conversión de NH_3 entre resultados experimentales y modelados, aplicando el método de distribución normal 3 sigma, explicado en su apartado correspondiente. El error de conversión representa la diferencia entre la eficiencia acumulada experimental y la acumulada modelada, expresado en valor absoluto.

Se opta por representar el error acumulado pues los resultados deben evaluarse de forma global y no con carácter instantáneo para juzgar la validez del modelo en su totalidad.

Se denomina 1σ al intervalo entorno a la media con un semiancho $[\mu-\sigma; \mu+\sigma]$ correspondiente al 68,27% de los valores de simulación. Análogamente, 2σ y 3σ simbolizan los intervalos con dos y tres desviaciones estándares. Están representados por una pequeña cruz, un rombo y un cuadrado, respectivamente.

Generalmente, se toma el 2σ como valor representativo del error total pues contiene el 95,45% de los resultados. El 3σ resulta demasiado restrictivo pues no hay que olvidar que con tres desviaciones típicas se abarca el 99,73%. Es posible que se tuviera una muy buena aproximación, pero se contara con un par de puntos con gran diferencia respecto de valores experimentales. Esto provocaría que los errores 1σ y 2σ fueran muy bajos, pero en cambio el error 3σ fuera mucho mayor.

Destaca la superposición de las curvas del error acumulado en el caso de baja temperatura, independientemente del orden de reacción empleado. En cualquiera de los casos, no se supera el 4% de error. Esto significa que al contabilizar el 99,73% de los valores de simulación, se ha acumulado un error inferior al 4%.

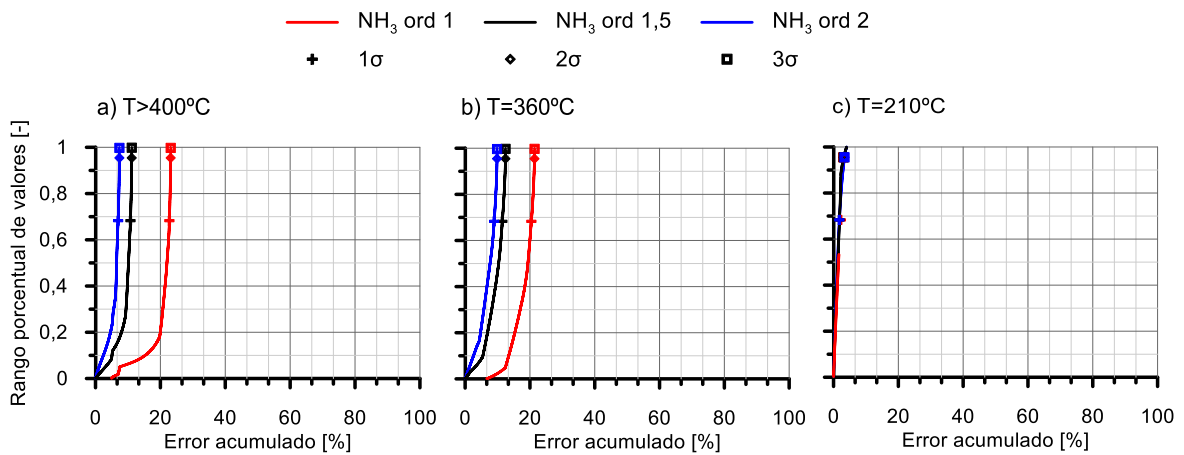


Figura 18 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 en las pruebas sobre el efecto del orden de reacción

En cambio, para temperaturas mayores a 360°C , adoptar un orden de reacción 2 es sinónimo de reducción del error cometido en el cálculo de la eficiencia de conversión de amoniaco. Se cuantifica cercano al 7% y 10% para media y alta temperatura respectivamente frente a un 11,2% y 12,4% del caso de orden 1,5.

La hipótesis inicial acerca del peso del orden de reacción para la adsorción y desorción del amoniaco se ha visto confirmada. Por lo tanto, se trabajará con un valor de n igual a 2 para el término referido a la cobertura superficial de la zeolita. Se piensa que este valor es suficiente para realizar una correcta estimación pues los errores acumulados en la conversión son bajos. Además, más allá del orden 2, el modelo se podría volver inestable desde un punto de vista computacional.

3.5.6.1.2. Calibración de acumulación y oxidación de NH_3

La figura 19 muestra los niveles de NH_3 a la entrada (azul) del ASC y las emisiones, medidas (negro) y modeladas (rojo), a la salida. Se guardará este código de colores para las siguientes representaciones gráficas.

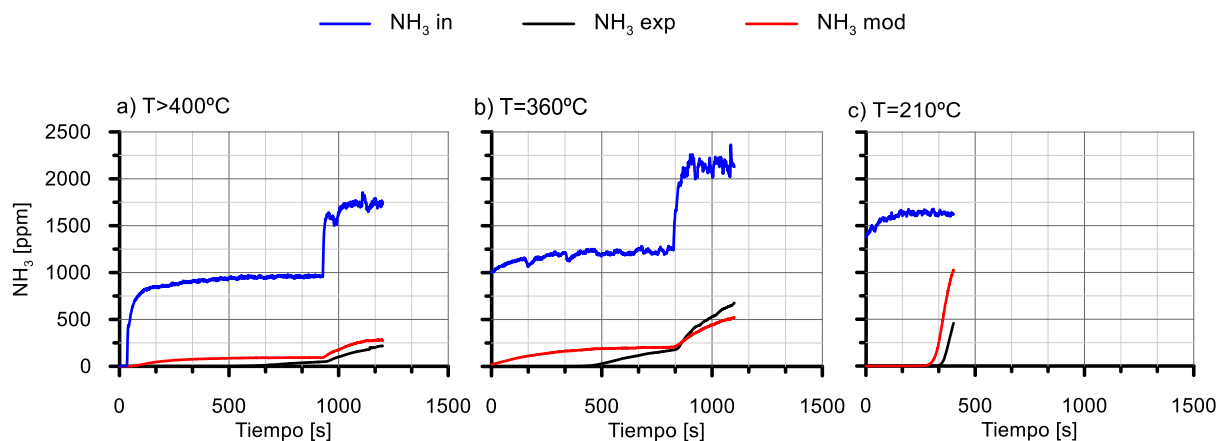


Figura 19 Evolución de NH_3 debido a la acumulación y oxidación en las pruebas de calibración del modelo inicial

Se constata que el deslizamiento de amoniaco tiene lugar antes cuanto más baja es la temperatura de entrada del gas al ASC. Para los tres casos, se observa, en un primer tiempo, que la curva de NH_3 a la salida del catalizador toma valores de cero. Esto corresponde a la fase de almacenamiento sin saturación de las zeolitas. A continuación, sobreviene el problema de deslizamiento y se tiene NH_3 a la salida. Por otra parte, se destaca que la cantidad de amoniaco que no reacciona en el ASC es menor a altas temperaturas.

Sendas observaciones tienen su explicación en la velocidad de oxidación del NH_3 . Cuanto mayor es la temperatura del gas, mayor será la tasa de oxidación del amoniaco y una menor proporción quedará sin reaccionar. En cambio, a temperaturas más bajas, la velocidad de oxidación disminuye y provoca que una parte significativa del NH_3 no experimente transformación.

Esto es aplicable también al SCR pues ambos sistemas presentan la capa de zeolitas para almacenamiento de amoniaco. Por tanto, se presume que, por las bajas temperaturas, el deslizamiento de amoniaco en el ASC se vea amplificado por las mayores cantidades de NH_3 que no reacciona en el SCR.

Así pues, las altas temperaturas favorecen la velocidad de oxidación del NH_3 . Esto presenta la ventaja de retrasar el deslizamiento de amoniaco. En cambio, tiene un principal inconveniente y es la reducción de la capacidad efectiva de almacenamiento de esta especie. Al oxidarlo más rápidamente, se dispone de una menor cantidad acumulado en la zeolita.

Para demostrar lo anterior, en la figura 20, se representan los perfiles de acumulación de NH_3 en el ASC durante las pruebas utilizadas con tres rangos de temperatura para esta primera fase de calibración.

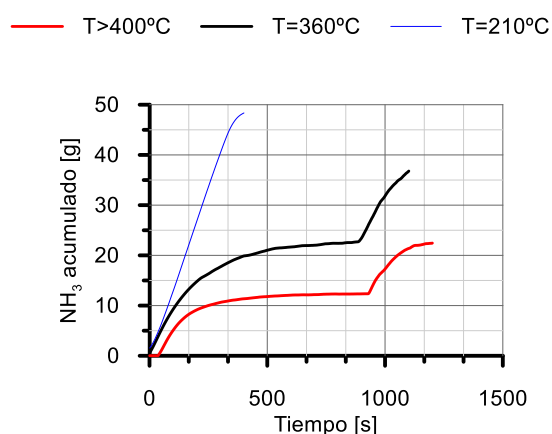


Figura 20 Evolución de la acumulación de amoniaco

Confirma la disminución de la capacidad de almacenamiento del ASC a medida que aumenta la temperatura. A altas temperaturas (> 400°C), la capacidad de acumulación efectiva oscila entre los 0 y 22 gramos causada por la alta tasa de oxidación del amoniaco acumulado y la gran tasa de desorción. A medida que la temperatura disminuye (~ 360°C), la capacidad de acumulación efectiva aumenta (hasta los 37 gramos) debido a la reducción de la oxidación y de la tasa de desorción.

Finalmente, a bajas temperaturas ($\sim 210^{\circ}\text{C}$) la acumulación efectiva de amoniaco es muy alta (cerca a los 50 gramos) porque tanto la oxidación y las tasas de desorción son bajas.

La idea anterior se confirma con la figura 21 que muestra la eficiencia de conversión acumulada del amoniaco según datos experimentales y modelados. Las expresiones empleadas para su cálculo son:

$$Conv_{exp} = \frac{NH_{3\text{entrada}} - NH_{3\text{salida exp}}}{NH_{3\text{entrada}}} * 100; \quad Conv_{mod} = \frac{NH_{3\text{entrada}} - NH_{3\text{salida mod}}}{NH_{3\text{entrada}}} * 100 \quad (34)$$

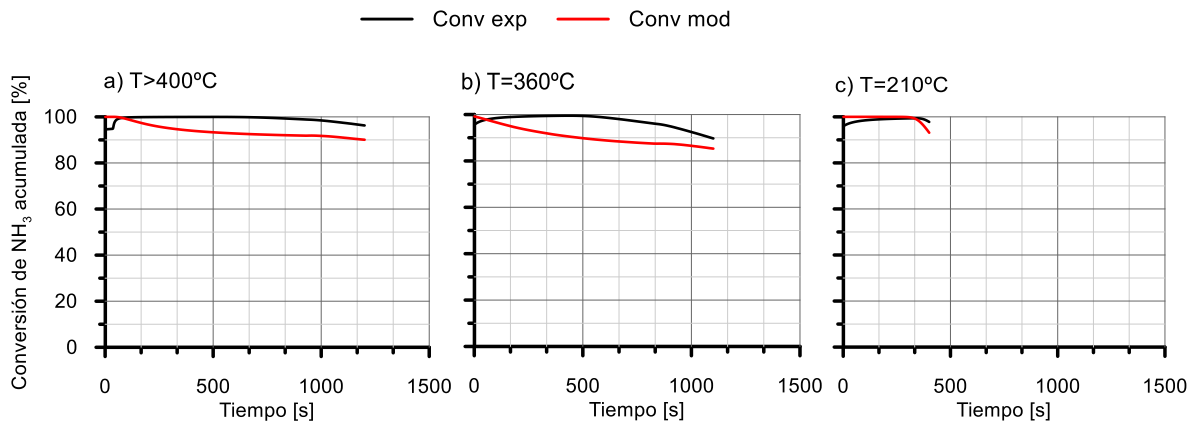


Figura 21 Eficiencia de conversión de NH_3 experimental y modelada en las pruebas de calibración del modelo inicial

Se comprueba que, a altas temperaturas, la eficiencia de conversión experimental es prácticamente total excepto al final del ensayo (1000 segundos). Cerca de los 360°C , la conversión no es tan buena a partir del segundo 500 y por ello, en ese instante, aparece el deslizamiento de amoniaco en la figura 19b anterior. A baja temperatura, la zeolita satura en amoniaco y la velocidad de oxidación es baja, resultando en la expulsión de NH_3 desde la entrada hacia la salida sin reaccionar.

Por último, se va a estudiar la correspondencia de los resultados modelados con las lecturas del ensayo a partir de la figura 22, donde se muestra el error cometido para las tres pruebas a diferente temperatura.

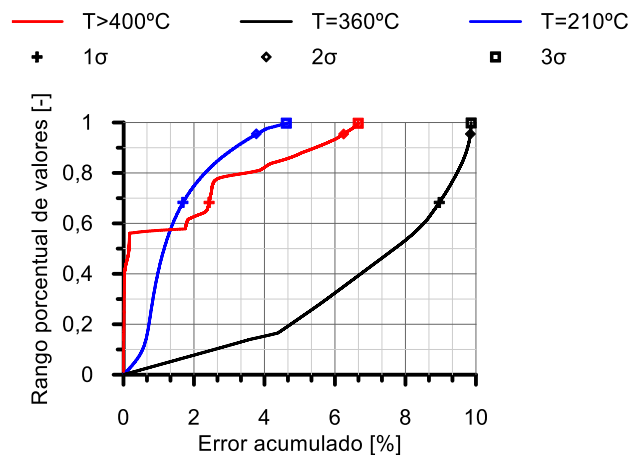


Figura 22 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 en las pruebas de calibración del modelo inicial

Según se aprecia en la gráfica, los resultados del ensayo a baja temperatura son fieles a la experimentación pues el error 2σ es inferior al 4%. Esto significa que al contabilizar el 95,45% de los valores de simulación, se ha acumulado un error inferior al 4%.

Para alta temperatura, se alcanza un error 2σ cercano al 6,5% mientras que para media temperatura, queda por debajo del 10%. Son valores de error aceptables por lo que la calibración para adsorción, desorción y oxidación de NH_3 resulta satisfactoria.

3.5.6.1.3. Calibración de reactividad de NO_x y oxidación de NH_3

Una vez la acumulación y la oxidación de amoniaco calibradas, se lleva cabo el ajuste de los parámetros de la reacción de reducción de NO. Para ello, se utiliza una prueba completa del mapa del motor, para lograr una amplia variedad de condiciones para el flujo másico de gas en el ASC, su composición y temperatura. La figura 23 muestra el perfil de velocidad, par motor y la temperatura de entrada del gas de escape al ASC durante el ensayo.

Alrededor de los 1400 segundos de ensayo, se produce una reducción en el par y la velocidad pasa de 1750 rpm a 2000 rpm. En ese momento, tiene lugar una regeneración incontrolada del SCR causada por la reducción del flujo másico de gases de escape. Esto provocó un aumento de las temperaturas (superiores a 600°C) en la entrada de ASC que hace esta prueba adecuada para calibrar la reducción de NH_3 a NO.

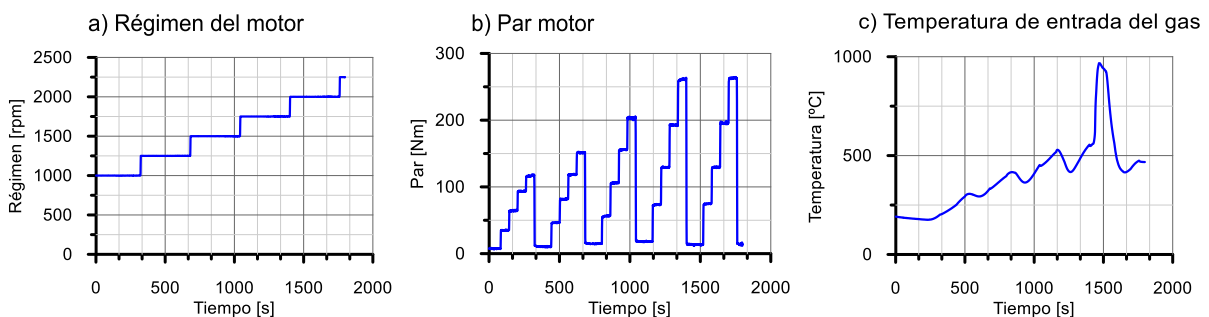


Figura 23 Características del ensayo de mapeo para calibración de reducción NO_x

En la figura 24, los resultados obtenidos en la simulación de la prueba de mapeo se muestran al final de la calibración de la reducción de NO_x y la oxidación de NH_3 a NO.

La figura 24a presenta los resultados tras adoptar la calibración de las reacciones que implican la acumulación y eliminación de NH_3 . En este sentido, sólo se produce un deslizamiento de amoniaco alrededor del instante correspondiente a 1000 segundos. Este deslizamiento de amoniaco es producido por el calentamiento progresivo del gas de entrada ASC que reduce la capacidad efectiva

de acumulación. El modelo logra predecir el deslizamiento, aunque sea tardíamente. Con otras calibraciones, no se obtenía el pico de deslizamiento o la amplitud era ínfima.

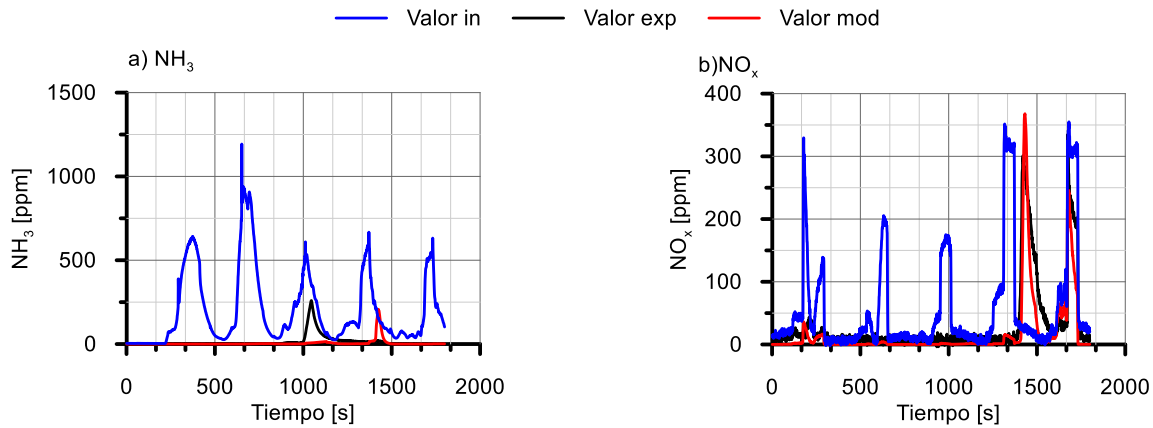


Figura 24 Perfiles de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO_x

Se adopta esta calibración de la reducción de NO_x y oxidación de NH_3 por ser la más representativa entre las opciones ensayadas.

Por otro lado, la figura 24b muestra que la calibración de la reducción de NO_x es correcta. En ella destaca la existencia de un deslizamiento de NO_x que no corresponde a ningún pico de NO_x en la entrada del ASC, alrededor del segundo 1400. Este deslizamiento de NO_x se produce por la oxidación de NH_3 acumulado en el sistema acelerada por las altas temperaturas. La oxidación del NH_3 acumulado reduce su disponibilidad en el ASC, provocando que el sistema no pueda reducir el próximo pico de NO_x . Esto se puede apreciar en la conversión de NH_3 acumulada en la figura 25a.

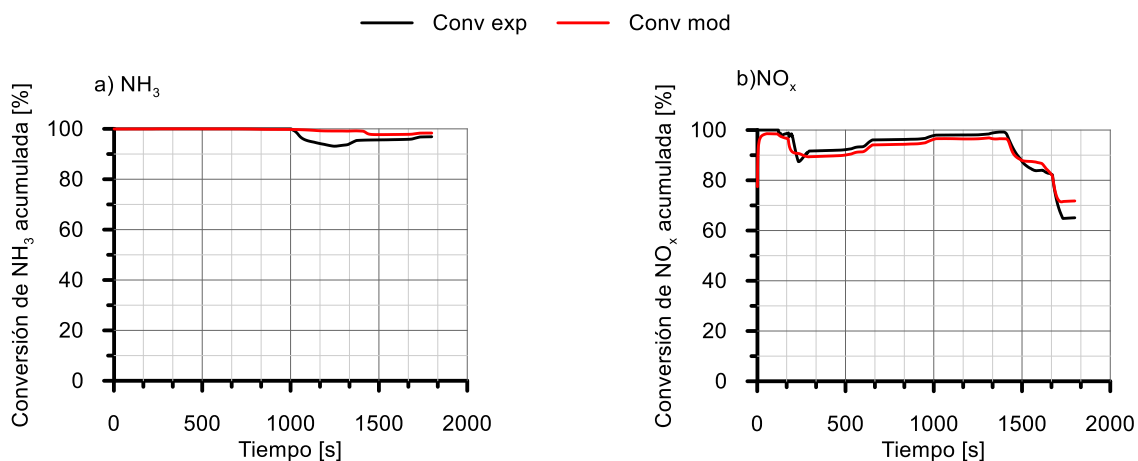


Figura 25 Curvas de conversión acumulada de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO_x

Se observa que, a partir de los 1000 segundos, la conversión de amoniaco disminuye. Hasta este instante era del 100% por lo que era adsorbido en su totalidad. Con el incremento de temperatura

comentado, la capacidad de almacenamiento disminuye dando lugar a deslizamientos de amoniaco y de NO_x. Esta especie no encuentra suficiente NH₃ disponible para reducirse.

Comprobamos la correcta simulación de los gráficos precedentes aplicando la regla 3 sigma. Por la figura 26a, se aprecia que el error 2σ para los NH₃ es menor a 6% y por la 26b de NO_x, cercano al 8%.

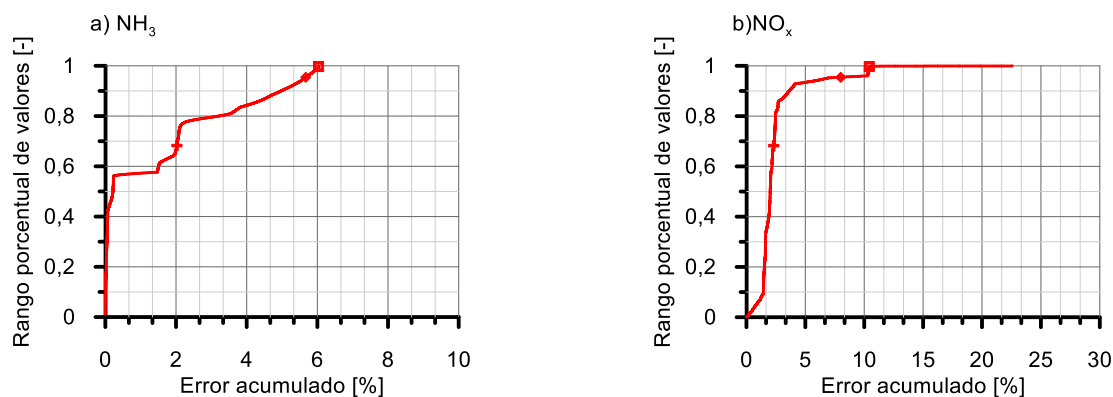


Figura 26 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH₃ y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción

En el caso del amoniaco, se justifica porque hasta la mitad del ensayo, los resultados no presentan diferencias con respecto a los experimentales, de ahí que aparezca error prácticamente nulo hasta el valor en ordenadas de 0,5. Para la segunda mitad, se producen discrepancias lo que aumenta el error acumulado, especialmente a causa del retraso en la predicción de deslizamiento de amoniaco.

Para los NO_x, el mayor error es introducido por los dos picos que se producen al final del ensayo. El modelo los predice en el momento adecuado, aunque hay ligeros desajustes en la estimación de valores.

	OXIDACIÓN				
	ADSORCIÓN	DESORCIÓN	A N ₂	A NO	REDUCCIÓN
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN $E_{a_{n,r}} \left(\frac{J}{mol} \right)$	-	-63.700	-65.700	-120.000	-900.000
FACTOR PREEXPONENCIAL $A_{n,r} \left(\frac{1}{s} \right)$	-74.200	121* 10 ⁹	30.721* 10 ⁷	5* 10 ¹¹	-2.000
ORDEN DE REACCIÓN (-)	2	2	-	-	-
CARGA MÁXIMA DE NH₃ EN ASC (g)			62,3		

Tabla 5 Variables de calibración del modelo inicial

Para finalizar, se muestran en la tabla 5 los valores asignados a los parámetros de ajuste conforme a la calibración adoptada tras optimización.

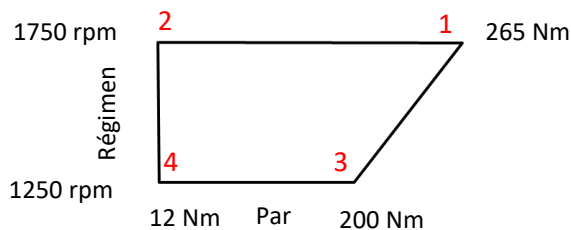
De acuerdo con el estudio del efecto del orden de reacción para los procesos de adsorción y desorción, se ha escogido asignar orden 2 a éstos. Se mantendrá este valor fijo en futuras pruebas.

Cabe concluir, que la calibración adoptada para las reacciones reproduce los resultados experimentales con una exactitud adecuada. En cualquier caso, no se alcanza el 10% de error acumulado en ninguna prueba, lo que constituye un éxito considerable.

3.5.6.2. Validación

3.5.6.2.1. Mapeo

Una vez calibrado el modelo, se realizan dos tests para validar su capacidad predictiva: una prueba de mapeo con diferentes condiciones de temperatura y composición y, posteriormente, un ciclo de homologación WLTC. La figura muestra los puntos operativos que forman parte de la prueba de mapeo utilizada para la validación.



1. Alta temperatura y gran cantidad de NO_x – tiempo: 0s – 500s
2. Media temperatura y baja cantidad de NO_x – tiempo: 500s – 1000s
3. Alta temperatura y moderada cantidad de NO_x – tiempo: 1000s – 1500s
4. Baja temperatura y baja cantidad de NO_x – tiempo: 1500s – 1800s

Los resultados obtenidos en la simulación de la prueba se muestran en la figura 27.

En cuanto a los resultados obtenidos en la validación, lo primero que hay que indicar es que, en condiciones de alta emisión de NO_x (0-500s de la figura 27b), el modelo reproduce el comportamiento experimental de forma razonablemente correcta. Hay que indicar que la medición de NO_x a la salida que aparece como la curva experimental en color negro, se produce con un medidor de gases, en lugar de con un sensor de NO_x . Este medidor satura para un valor de 1500 ppm. Es por ello que, para el pico a 400 segundos, la curva negra no supera ese valor. Se cree que, de no presentar esta limitación, se tendría una lectura mayor y se asemejaría al valor del modelo. Para el tercer pico de deslizamiento de NO_x , que es observado alrededor del segundo 1400 del ensayo, el modelo predice su existencia, aunque sobreestima su magnitud.

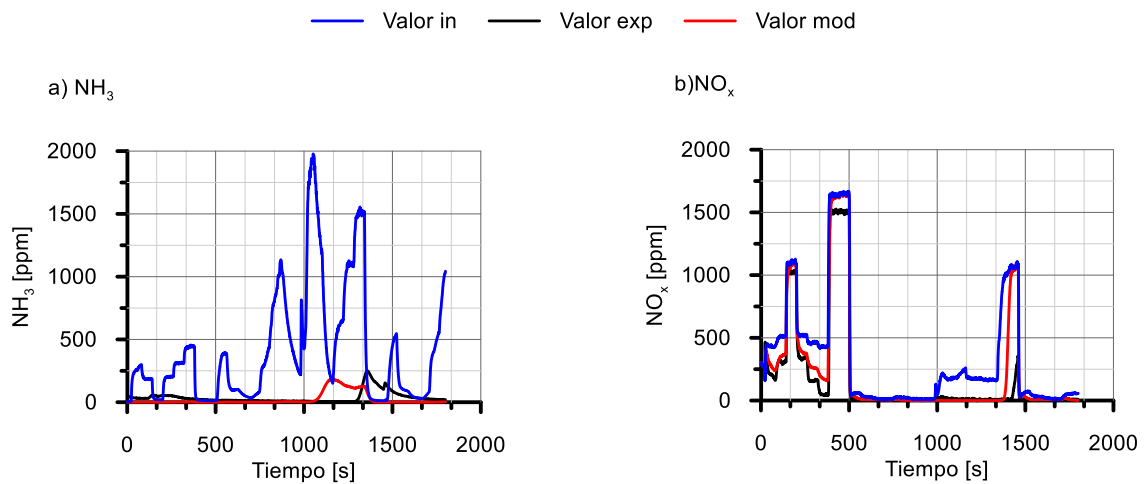


Figura 27 Perfiles de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para validación de calibración

Por otro lado, la aparición de un deslizamiento de amoniaco se observa experimentalmente en el segundo 1400 de la figura 27a, cuya existencia y magnitud predice el modelo con un cierto avance en el tiempo.

La curva de conversión acumulada de amoniaco de la figura 28a presenta características similares a otros ensayos, tanto en magnitudes como en evolución temporal. El error asociado ha disminuido por debajo del 5% de error acumulado según se aprecia en la 29a.

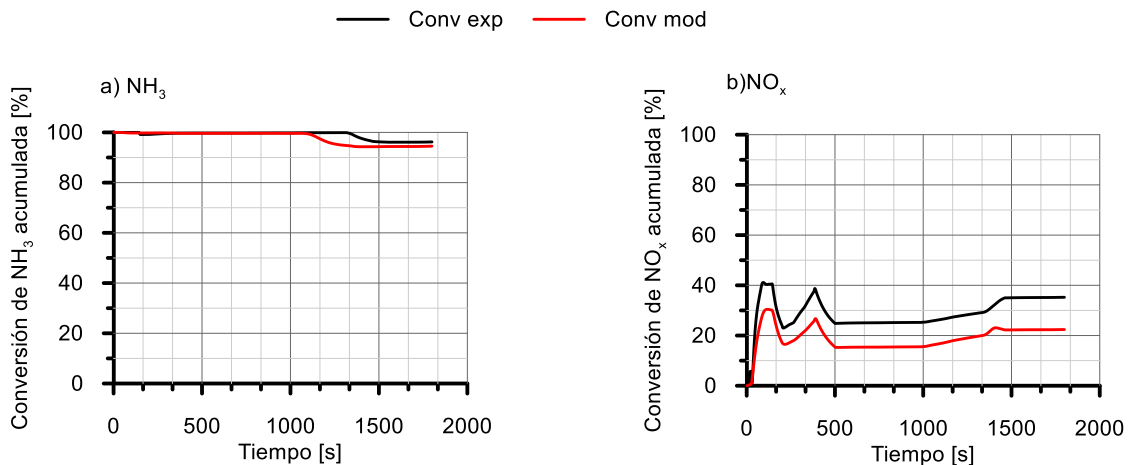


Figura 28 Curvas de conversión acumulada de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para validación de calibración

Para el caso de los NO_x , se reconocen los picos mencionados anteriormente. La predicción de conversión sigue la tendencia de la curva experimental con un decalaje de 10 puntos por debajo. El modelo parece subestimar la conversión de esta especie. En cambio, observando la figura 27b, se entiende que la causa reside en la ligera sobreestimación de NO_x a la salida del ASC.

El error acumulado se mantiene cercano a 12,5% según la figura 29b. Se constata la diferencia de los 10 puntos porcentuales anteriores. El error acumulado es cercano al 10% prácticamente desde el inicio de la curva y permanece sin grandes fluctuaciones hasta el indicador 1σ .

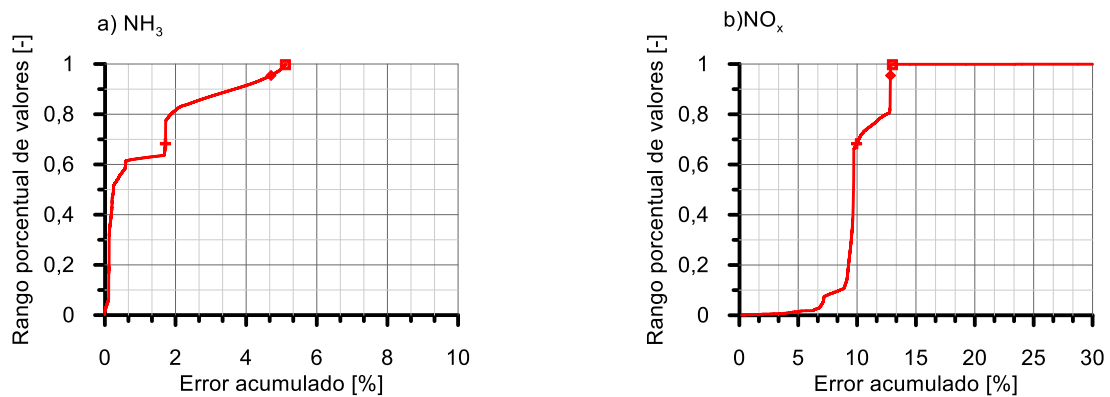


Figura 29 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para validación de calibración

3.5.6.2.2. Ciclo WLTC

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la simulación de los ciclos de homologación a la conducción con diferentes inyecciones de urea. Se han realizado con distintas cantidades de urea en el catalizador SCR. En primer lugar, se respetó la inyección nominal para después emplear una aumentada en un 20% y finalmente una reducción hasta el 25% respecto de la habitual.

Los resultados de dichos ciclos WLTC se han graficado en la siguiente figura.

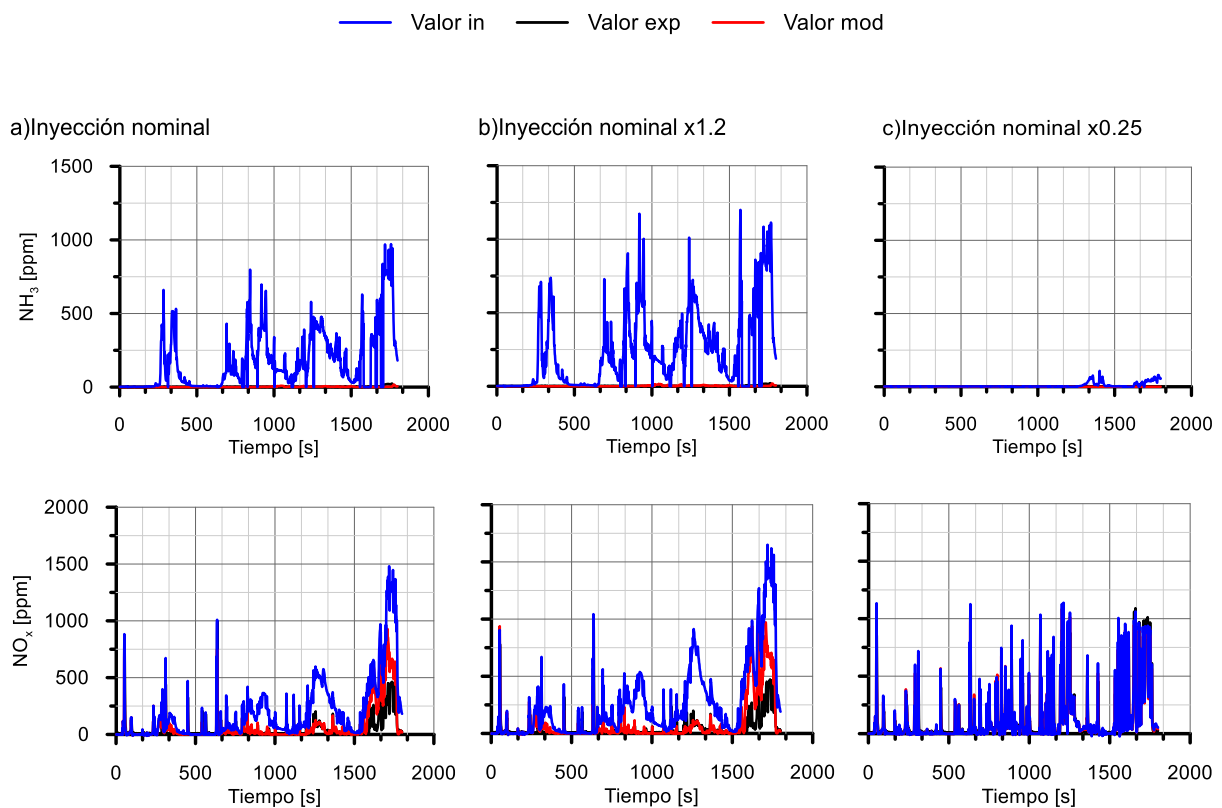


Figura 30 Perfiles de NH_3 y NO_x en los ensayos de WLTC para tres cantidades de urea inyectadas

En los resultados para el amoniaco, se constata que la cantidad a la salida es ínfima y el modelo es capaz de reproducirlos fielmente. Con estas curvas, se demuestra la eficacia del ASC en materia de conversión del amoniaco que recibe desde el SCR. Se ha visto que lo almacena y convierte en su totalidad, bien por reacción con los NO_x o por oxidación. Esto se comprueba con sus curvas de conversión de la figura 31. En ellas se aprecia que la eficacia de conversión es del 100% independientemente de la fase de conducción y por ello, a la velocidad de circulación y la temperatura del catalizador.

En segundo lugar, cuando el ciclo WLTC se realiza en condiciones nominales, el modelo calibrado predice la capacidad de reducción de NO_x con una pequeña subestimación en la última fase del ciclo correspondiente a grandes regímenes y donde las cantidades de NO_x generadas son mayores. Como es lógico, esta subestimación se ve acrecentada en el caso de la figura 30b al aplicar el factor de 1,2 a la entrada de amoniaco. Finalmente, cuando la inyección de urea se reduce en un 75% respecto de la nominal, los resultados obtenidos son los reflejados en la figura 30c. Naturalmente, la disminución de urea inyectada supone una limitación drástica de la capacidad de reducir los NO_x , como predice el modelo. Las curvas de entrada y salida de NO_x se superponen.

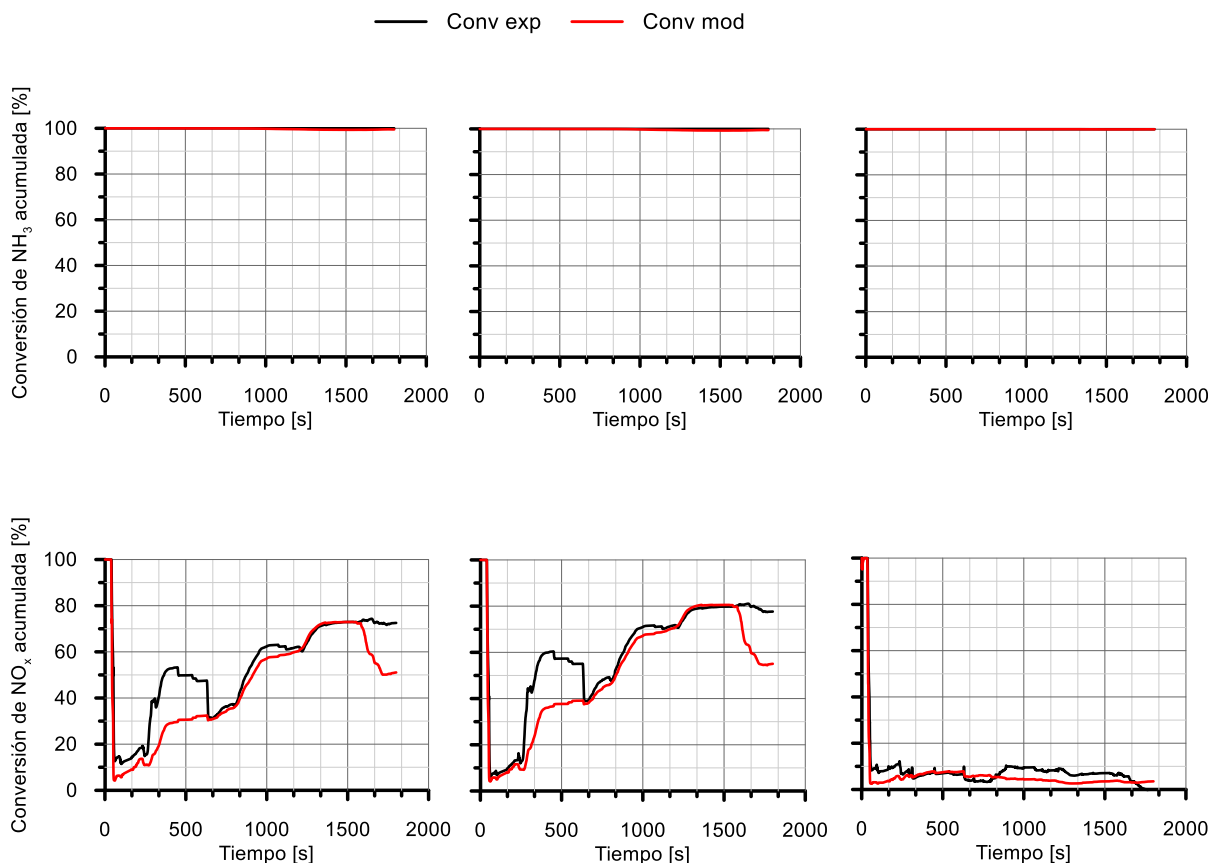


Figura 31 Curvas de conversión acumulada de NH_3 y NO_x en los ensayos de WLTC

La conversión de NO_x modelada presenta un perfil suavizado y con un crecimiento progresivo para los dos primeros casos (figuras 31a y 31b). No cuenta con picos y valles excesivamente marcados como la curva experimental, pero sigue su tendencia.

Se observa en el segundo 1500, que la subestimación de la capacidad de eliminación de NO_x , provoca la reducción de la conversión acumulada de esta especie.

Un punto favorable es que las predicciones se realizan a la baja, es decir, serán menos optimistas que la realidad. De esta manera, las previsiones en los niveles de emisión de contaminantes serán ligeramente superiores a las reales, por lo que se estará del lado de la seguridad.

Por último, se analizan los gráficos del error acumulado en la simulación del modelo de la figura 32. En lo referente al amoniaco, como se ha podido comprobar en las curvas de evolución anteriores, la estimación se realiza correctamente. El error acumulado para la totalidad de la prueba no alcanza el 1%. Como es lógico, resulta especialmente bajo para la inyección de urea al 25% de la nominal puesto que guarda la proporcionalidad.

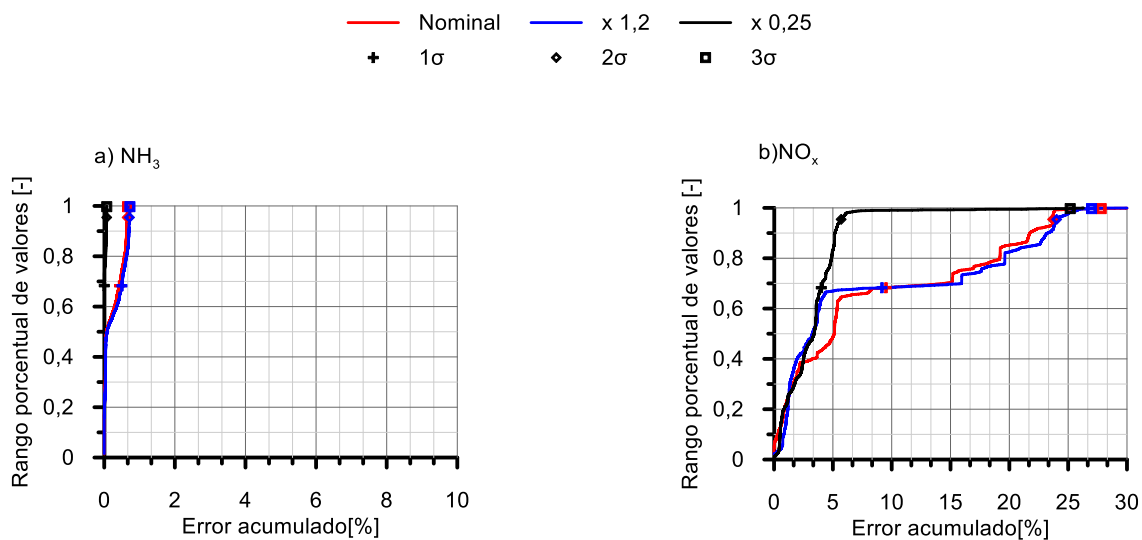


Figura 32 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 y NO_x en los ensayos de WLTC

En el cálculo de NO_x se comete mayor error. Consultando la figura 30a (perfil de NO_x para inyección nominal), la estimación es considerablemente correcta hasta la mitad de la tercera fase de conducción (cerca del segundo 1250). Esto corresponde a las dos terceras partes del ensayo. En la figura 32b equivale al marcador del error 1σ , traducido al 9% de error acumulado en el caso del ensayo con inyección nominal de NH_3 . El posterior desajuste estudiado a partir del segundo 1500, eleva el error global al 24%.

Globalmente se obtiene una buena estimación de los resultados pues se ha suplido la sencillez del modelo realizando una calibración particular para los parámetros de ajuste de forma independiente.

CAPÍTULO 4: MODELO BINODAL DE ASC

4.1. Introducción

En el capítulo anterior se ha realizado la implementación del modelo y, tras calibración en dos etapas, se logra obtener una predicción de resultados en el ciclo de homologación WLTC con error acumulado del 1% para el amoniaco y 24% para NO_x . Son órdenes de magnitud buenos porque, además, las curvas de modelo siguen la tendencia de las curvas experimentales y los errores en los NO_x son introducidos por una sobreestimación en la última fase de conducción.

No obstante, se ha trabajado para identificar posibles aspectos a mejorar y afinar los resultados. En concreto, partiendo del modelo inicial, se han introducido dos novedades que se explican a continuación.

4.2. Discretización del monolito

4.2.1. Modelo de transmisión de calor

Se plantea una nueva cuestión hasta ahora apenas considerada: la temperatura a la que se encuentra el catalizador, concretamente la temperatura de pared. La predicción de la reactividad química es muy sensible a la temperatura a través del término cinético, pero también afecta los términos de inhibición o la transferencia de masa externa e interna.

Por el momento, al desarrollar el modelo que integra en toda la longitud, tiene sentido asumir que la temperatura no varía con la longitud. Esto simplifica la tasa de reacción ya que se independiza de la temperatura y se evita integrar esta magnitud en el espacio. Por lo que se estaba admitiendo que la temperatura a la que se producen las reacciones es la misma a la que se encuentra el gas. En realidad, la temperatura que determina el inicio de reacción debe ser la propia del medio donde va a tener lugar el proceso, en este caso, la temperatura de la capa de washcoat. La temperatura del sustrato es la que rige el rendimiento del catalizador y proporciona la calibración más precisa. En ausencia de grandes gradientes de temperatura (en estado estable), se podría suponer que la temperatura del gas de entrada.

Sin embargo, en los sistemas de postratamiento hay gradientes de temperatura que afectan a la reactividad química local. En primer lugar, en dirección axial pues el gas entra a una temperatura y va cediendo calor según se desplaza longitudinalmente por el monolito. También tangencialmente, pues

es en el centro del canal donde se encuentra el gas caliente mientras que la pared recibe calor por convección y cede una parte al exterior.

Por este razonamiento, cabe esperar que cada volumen de control que se tenga en el modelo posea una temperatura de washcoat distinta de los demás. Así pues, el modelo de transmisión de calor deberá compartir esta característica de elementos diferenciados para obtener la temperatura en cada punto del washcoat a lo largo del monolito. Esto se traduce como la equivalencia de un volumen de control a un nodo. En el modelo inicial, si se realiza la similitud, el modelo de transmisión de calor constaría de un único nodo pues se trabaja con la totalidad de la longitud como unidad de volumen. Esto no significa que la calibración obtenida no sea capaz de reproducir los resultados experimentales. Como se ha mencionado en una ocasión, el modelo siempre va a ser ajustable. En cambio, si se dispone de muchos nodos de temperatura de pared, el modelo realizará un ajuste más realista y la calibración será más fina.

La solución adoptada es intermedia entre el modelo que no trata las temperaturas y aquel que introduce la distinción de medios y de temperaturas. Se establece un primer volumen de control representativo de la entrada del sistema de postratamiento. En éste se asume que la temperatura de reacción es la del gas entrante. Análogamente, se crea un segundo volumen para la zona de salida del ASC. La temperatura de trabajo se recuperaba del resultado calculado para el volumen de control precedente. De esta manera, se tiene una distribución de temperaturas con un bajo coste computacional.

Esto funciona correctamente con ensayos estacionarios, pero presenta desajustes en transitorios. En estos últimos, se produce un gradiente de temperaturas no despreciable entre el centro y la pared del canal. La simulación de temperaturas sería poco válida para el primer volumen, aunque sí se correspondería con mayor fiabilidad en el segundo.

La partición del volumen de catalizador no es de la mitad para cada volumen de control. Se optó por flexibilizar con un coeficiente que determina el ratio de volumen asignado a cada elemento. Éste sería adaptable a las necesidades en función de la correspondencia de resultados de simulación con aquellos de ensayo.

4.2.2. Modificaciones en la estructura de Simulink

Además del modelo propio del ASC se tiene en paralelo un modelo de transmisión de calor.

Varios modelos orientados al control han utilizado la temperatura del gas que entra en el catalizador como representativo de la reacción, considerando estos gradientes de temperatura como insignificantes. También hay modelos orientados al control que utilizan modelos simples para calcular una temperatura monolito promedio, considerando esto como representativo de la reactividad general del sistema.

Para representar el efecto del gradiente de temperatura axial en la reactividad en este modelo, se eligieron dos volúmenes de control. El primero, destinado a representar la reactividad de la región más cercana a la entrada, considera la temperatura del representante del gas de entrada. En el

segundo volumen de control, que representa la reactividad de la región posterior del filtro, la temperatura del gas en la salida ASC se utiliza como representativa, calculando esta temperatura con un modelo simple de transferencia de calor. La figura 32 permite apreciar los cambios en los parámetros de entrada del modelo con 2 volúmenes de control respecto de aquel con un único volumen. Se corresponden a la implementación del sencillo modelo de transmisión de calor.

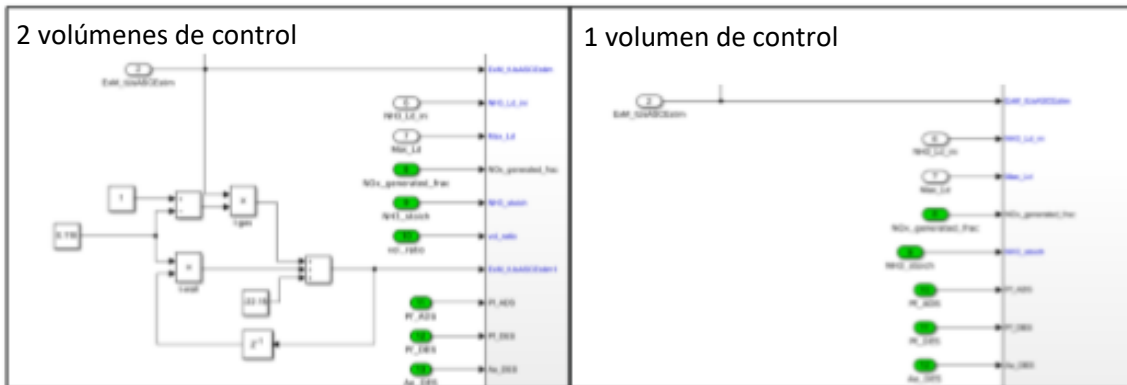


Figura 33 Diferencias en los parámetros de entrada según versión con 1 ó 2 volúmenes de control

Las modificaciones en la estructura de entrada permiten implementar la siguiente expresión [56]:

$$T^t = k_1 T^{t-1} + (1 - k_1) T_g^t + k_2 \quad (35)$$

Con esta ecuación se establece que la temperatura de gas a la salida de un volumen de control en un instante equivale a la misma en el instante anterior multiplicada por una constante k_1 sumada a la temperatura de entrada por $(1 - k_1)$ en ese instante más unas pérdidas al exterior k_2 . Al emplear temperatura de entrada y salida para instantes consecutivos se genera una temperatura promedio. Las constantes k_x presentadas en la tabla 6 se obtienen de la optimización del ensayo de mapeo cuyos resultados se muestran en la figura 35.

	Valores	
$k_1 (-)$	0,118	
$k_2 (K)$	-31	
Proporción respecto del volumen total de ASC (%)	Primer volumen	Segundo volumen
	80	20

Tabla 6 Variables de calibración modelo de transmisión de calor

La figura 34 muestra el esquema del modelo con dos volúmenes de control, en los que la composición del gas a la salida del primer volumen de control se impone como una condición de entrada para el segundo volumen de control.

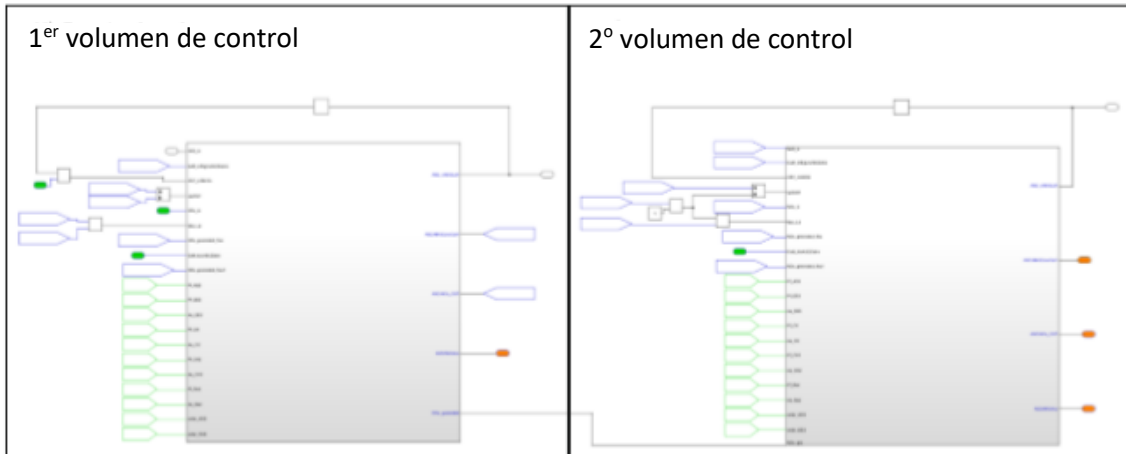


Figura 34 Esquema del modelo con dos volúmenes de control

También presenta cómo se realiza el cálculo de la capacidad de almacenamiento de NH_3 en cada volumen de control, multiplicando la capacidad de almacenamiento total del ASC por el porcentaje de volumen de catalizador correspondiente a cada volumen. A su vez, el cálculo de la velocidad espacial se realiza en cada volumen de control, que es inversamente proporcional al porcentaje de volumen que representa cada volumen de control.

El esquema del modelo de reactividad química implementado en cada volumen de control es el mismo que se mostró en la figura 13 del capítulo 3 para el modelo inicial.

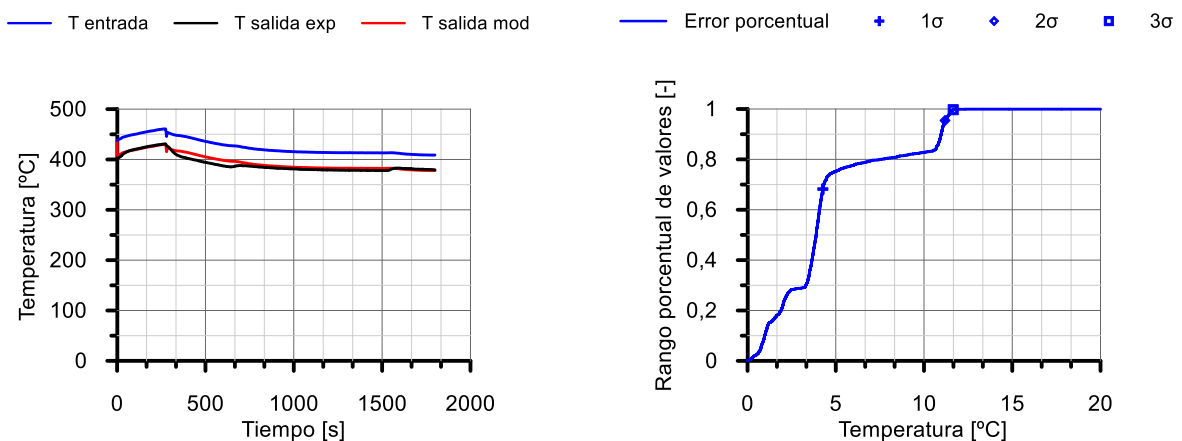


Figura 35 Perfil de temperaturas y error 3 sigma resultantes del modelo de transmisión de calor

En la figura 35, las curvas de temperatura de salida modelada y experimental en el ensayo de mapeo están superpuestas a excepción de una ventana temporal asociado con el fin de la fase de conducción a baja velocidad e intervalos de parada.

El error acumulado en la estimación de la temperatura de salida del gas del primer volumen de control es de 11°C , es decir, es el valor total de error por acumulación en la predicción de temperatura para un ensayo de 30 minutos con múltiples cambios de velocidad del vehículo.

4.2.3. Nueva calibración y resultados

4.2.3.1. Calibración

4.2.3.1.1. Calibración de acumulación y oxidación de NH_3

Se debe llevar a cabo la calibración de los mismos parámetros de ajuste que en los modelos anteriores aplicando el mismo procedimiento y ensayos. Cabe destacar que se introduce, como novedad entre las variables, el ratio del primer volumen de control frente al volumen total del ASC que se adelantó.

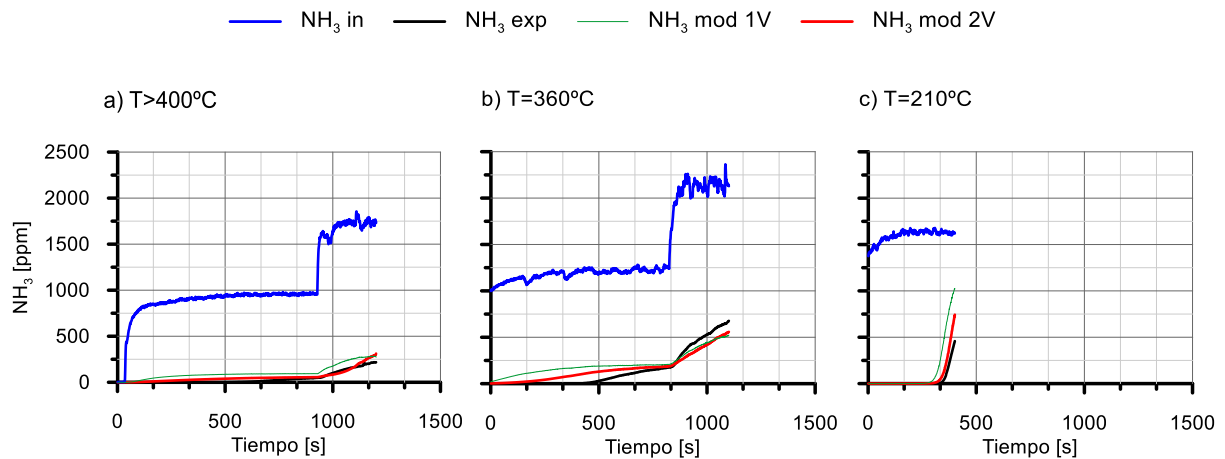


Figura 36 Comparativa de evolución de NH_3 por la acumulación y oxidación para calibración según los volúmenes de control

La figura 36 muestra los perfiles de NH_3 a la entrada y salida, medida y modelada, durante las pruebas utilizadas para la calibración de la acumulación y oxidación de NH_3 . En ambos casos, se presentan los resultados con la calibración optimizada y orden de reacción 2 en la fase de adsorción y desorción.

Las curvas representadas ponen de manifiesto la mejora de resultados con la partición en dos volúmenes de control y la transmisión de calor. La aproximación es especialmente buena a alta y baja temperatura. A pesar de presentar desajustes a media temperatura, la simulación con dos volúmenes de control sigue siendo más próxima a la experimentación que con un sólo volumen.

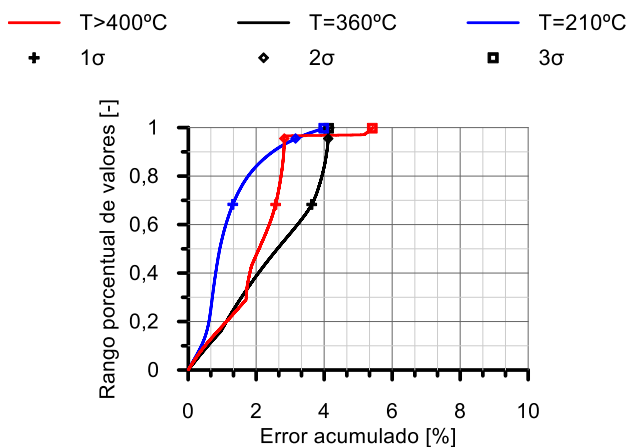


Figura 37 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 en las pruebas de calibración del modelo de 2 volúmenes

Se traduce en un error acumulado inferior. La figura 37 corresponde al error 3 sigma para el modelo discretizado. Tanto como a baja y alta temperatura, el error acumulado 2σ se sitúa en torno al 3%. Si bien a media temperatura el error cometido es del 4%, son órdenes de magnitud extremadamente bajos.

4.2.3.1.2. Calibración de reactividad de NO_x y oxidación de NH_3

Siguiendo el procedimiento de calibración llevado a cabo con el modelo inicial, se realiza la calibración para la reacción de reducción de NO_x .

En la figura 38, los resultados obtenidos en la simulación de la prueba de mapeo se muestran al final de la calibración de la reducción de NO_x y la oxidación de NH_3 a NO .

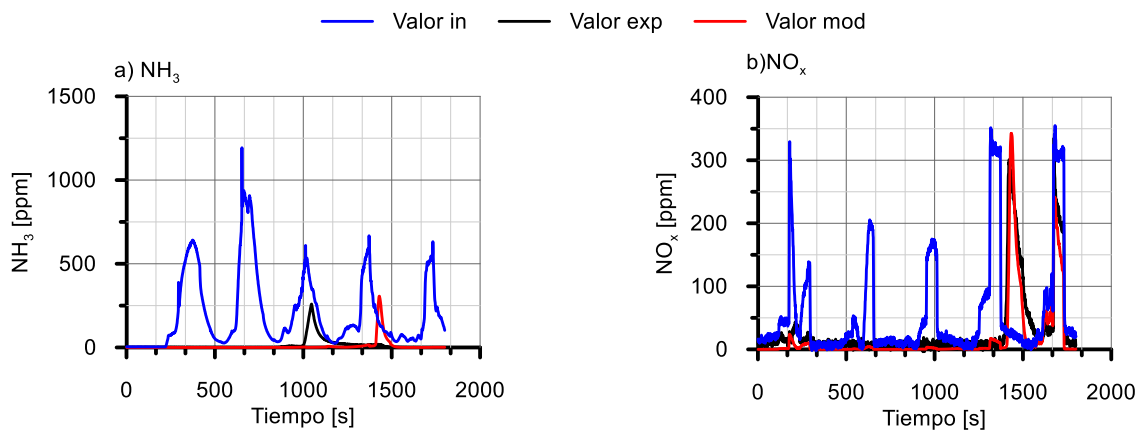


Figura 38 Perfiles de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO_x en modelo de 2 volúmenes

Con la discretización del catalizador, se ha logrado simular la amplitud del pico de deslizamiento de NH_3 de la figura 38a. La versión del modelo con un sólo volumen de control presentaba una predicción suavizada del deslizamiento de amoniaco. Este hecho es consistente pues en ese modelo no se consideraba la existencia de un gradiente de temperatura en la dirección axial.

El uso de dos volúmenes de control ha permitido una mejora en la predicción del deslizamiento de amoniaco, haciendo que el deslizamiento sea más abrupto. Encuentra su justificación en la permanencia del segundo volumen de control a una temperatura más baja que el primero por un tiempo. Esto evita el deslizamiento al almacenar en el segundo volumen el amoniaco que sale sin reaccionar del primero.

Las emisiones de NO_x modeladas son ahora más concordantes con las mediciones del sensor aguas abajo del ASC. Se reduce la diferencia en el instante de los 1400 y 1700 segundos, obteniendo perfiles con mayor rango de superposición.

La curva de la figura 39a ha reducido las discrepancias con su semejante experimental. Únicamente las muestra en el intervalo temporal 1000-1500 segundos debido al retraso en la predicción de deslizamiento de NH_3 . Sin embargo, es menor porque, aunque hay un decalaje del pico en el tiempo, la estimación de la cantidad de amoniaco a la salida es correcta. Por lo tanto, el error se produce por un motivo temporal y no de magnitud.

Con el ajuste de la conversión de NO_x sucede algo similar. En este caso, los picos a la salida se predicen en el instante correcto, pero con ligeras diferencias en las cantidades, según se aprecia en la gráfica 38b.

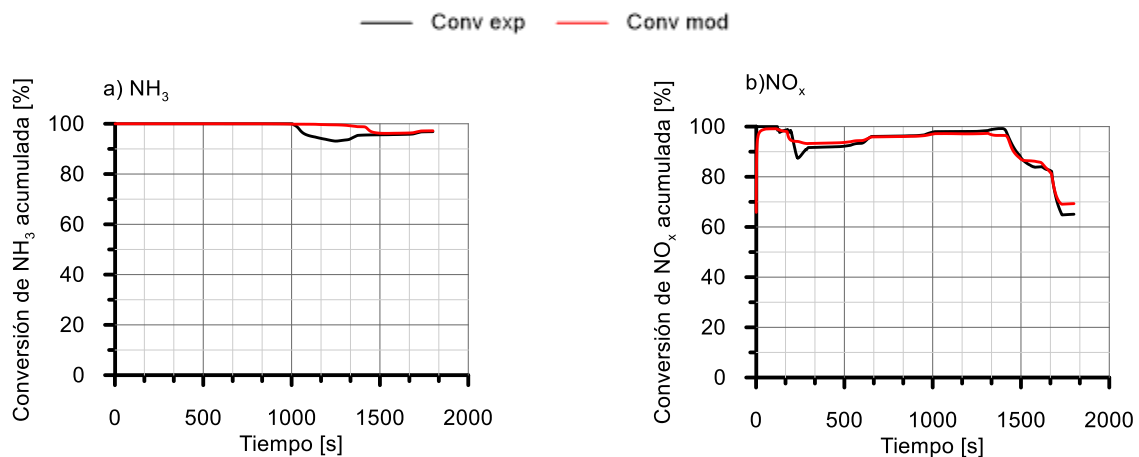


Figura 39 Curvas de conversión acumulada de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción NO_x con modelo de 2 volúmenes

Con la calibración de la tabla 7, el modelo comete un error del 6,5% en el cálculo de la acumulación de amoniaco y del 7% aproximadamente para los NO_x , viéndose así disminuido. Cabe mencionar que en modelo inicial con un volumen de control y orden 2, el error 2σ de NH_3 estaba alrededor al 5,8%. A pesar de esto, se considera que resulta más conveniente cometer un error similar para ambas especies en lugar de buenos resultados para una y peores para otra.

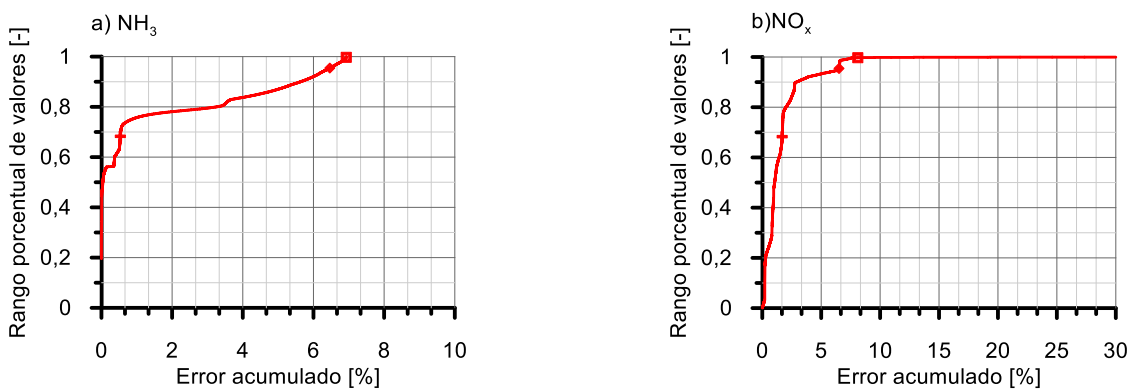


Figura 40 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para calibración de reducción con modelo de 2 volúmenes

Resultado de la discretización y de implementar el modelo de transmisión de calor, se afina la carga máxima de amoniaco acumulable en el catalizador ASC. Actualmente, se estima que es capaz de almacenar 67,3 gramos. En cambio, con la calibración del modelo inicial, se cifraba en torno a los 62,3 gramos.

	OXIDACIÓN				
	ADSORCIÓN	DESORCIÓN	A N ₂	A NO	REDUCCIÓN
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN $E_{a_{n,r}} \left(\frac{J}{mol}\right)$	-	-75.700	-35.700	-120.000	-120.000
FACTOR PREEXPONENCIAL $A_{n,r} \left(\frac{1}{s}\right)$	-74.200	121* 10 ⁸	90.721* 10 ³	35* 10 ¹¹	-2.000
CARGA MÁXIMA DE NH₃ EN ASC (g)	67,3				

Tabla 7 Variables de calibración en el modelo de 2 volúmenes

4.2.3.2. Validación

Tras optimizar la calibración del nuevo modelo, se procede a su validación mediante los ensayos de mapeo y de ciclo WLTC empleados con anterioridad en el modelo inicial.

4.2.3.2.1. Mapeo

Los resultados obtenidos en la simulación de la prueba se muestran en la figura 41. Al comparar con el modelo inicial, se identifica una mejora a nivel de la estimación del pico deslizamiento de amoniaco pues se predice en el momento oportuno, aunque de forma subestimada.

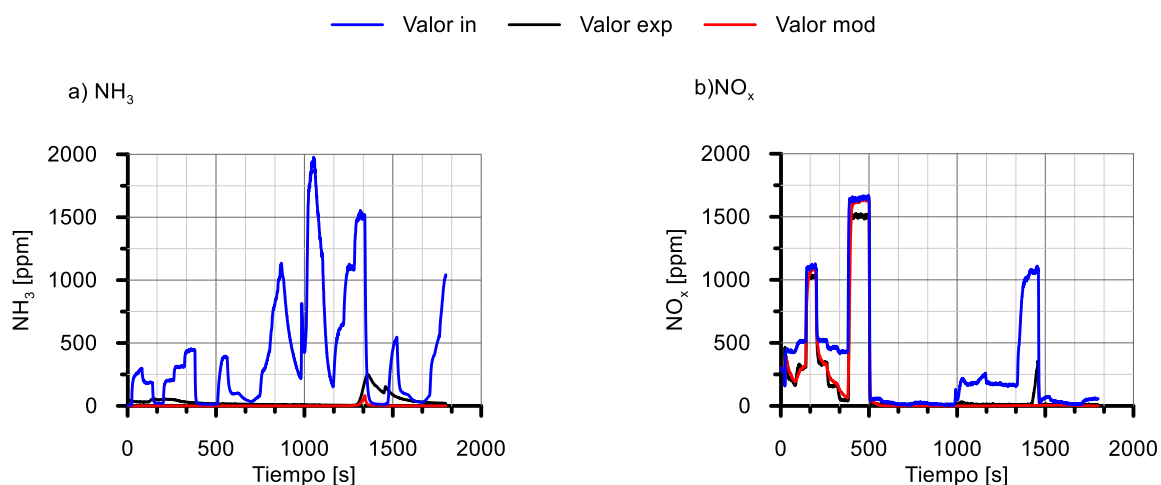


Figura 41 Perfiles de NH₃ y NO_x en el ensayo de mapeo para validación de calibración con modelo de 2 volúmenes

En lo concerniente a los óxidos de nitrógeno, los valores de simulación para el primer tercio del mapeo resultan más ajustados a la realidad. Se recuerda que el analizador de gases FTIR satura para 1500 ppm de NO_x , introduciendo una discrepancia en la magnitud del segundo deslizamiento.

Por otra parte, cabe destacar la ausencia de predicción del pico de NO_x en el segundo 1400. Comparativamente, obviarlo provoca un menor error que el considerarlo como se hizo con la calibración del modelo inicial, según la figura 42b. Anteriormente, el desfase entre curva experimental y modelada era de 10 puntos de porcentaje mientras que ahora no supera los 5 puntos.

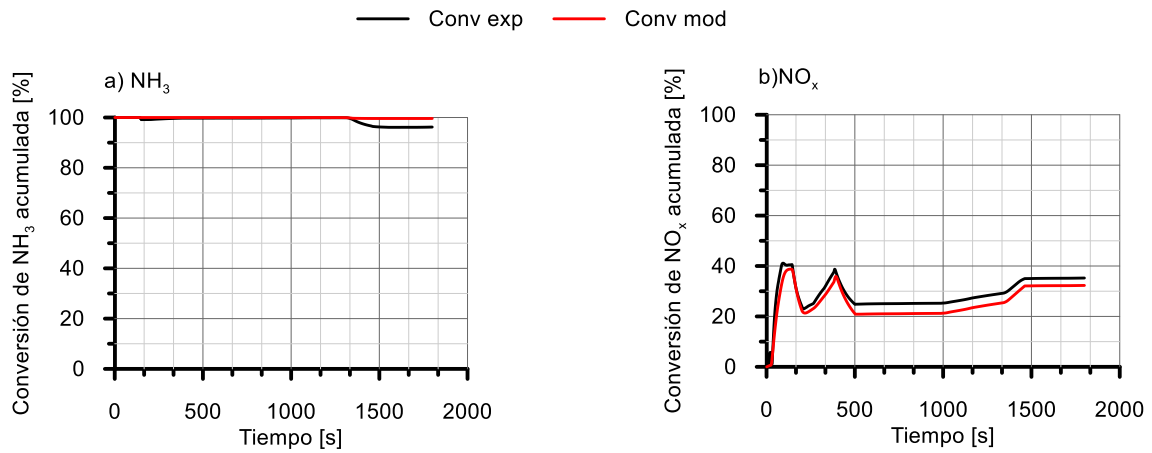


Figura 42 Curvas de conversión acumulada de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para validación con modelo de 2 volúmenes

En el caso del amoníaco, al simular un deslizamiento en el segundo 1300 con un valor máximo a la mitad del valor real, el modelo estima que la conversión de NH_3 es prácticamente total. Por lo tanto, se inicia la separación de las curvas a partir de ese instante, si bien es no es excesiva pues es de aproximadamente 4 puntos de porcentaje.

A través de la figura 43, se obtiene la confirmación de las observaciones precedentes al contar únicamente con un error acumulado inferior al 4% en la eficiencia de conversión del amoníaco y de los NO_x .

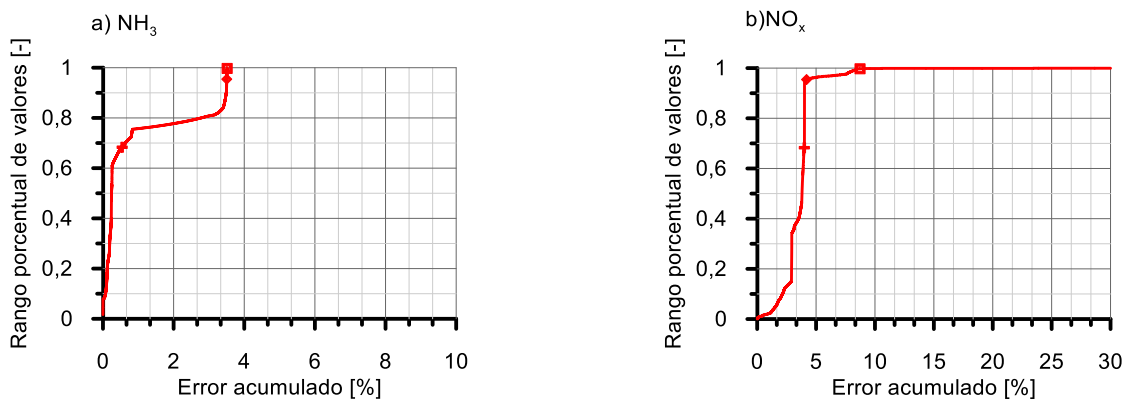


Figura 43 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 y NO_x en el ensayo de mapeo para validación con modelo de 2 volúmenes

4.2.3.2.2. Ciclo WLTC

Por último, se presentan los resultados de NO_x obtenidos en la simulación de los ciclos de conducción con las diferentes inyecciones de urea aplicadas al caso del modelo inicial. Se ha preferido obviar los resultados relativos al amoniaco pues se analizaron anteriormente y no presenta mayor interés repetir los comentarios.

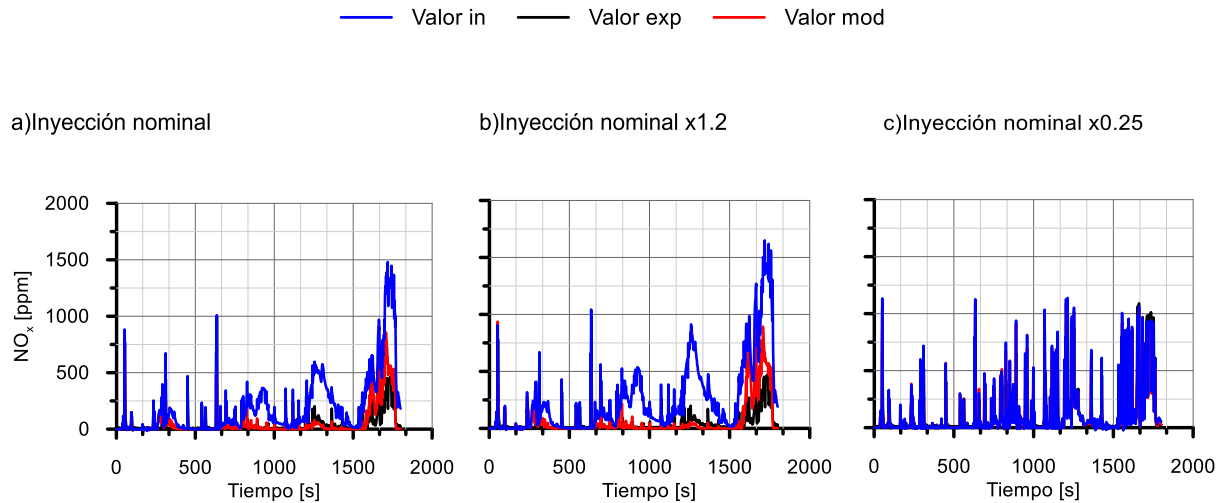


Figura 44 Perfil de NO_x en los ensayos de WLTC para tres cantidades de urea inyectadas con modelo de 2 volúmenes

Lo más destacable de esta prueba tras mejorar el modelo es la reducción de la sobrestimación de NO_x a la salida del ASC para la fase de conducción más agresiva. Se logra estimar con mayor precisión la cantidad de NO_x que se elimina en el catalizador. Esto se traduce en la mejor correspondencia de la conversión acumulada calculada con respecto a la real, apreciable en la figura 45.

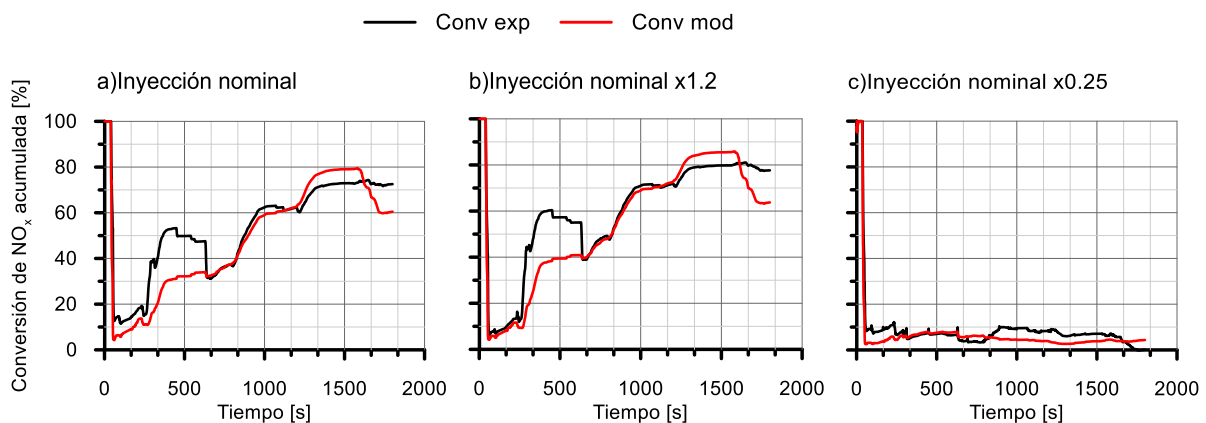


Figura 45 Curvas de conversión acumulada de NO_x en los ensayos de WLTC con modelo de 2 volúmenes

Finalmente, se examina la distribución 3 sigma, en la figura 46a, para comprobar que en los ciclos WLTC en condiciones nominales, se tiene un error 3σ ínfimo en los cálculos de cantidades de amoniaco.

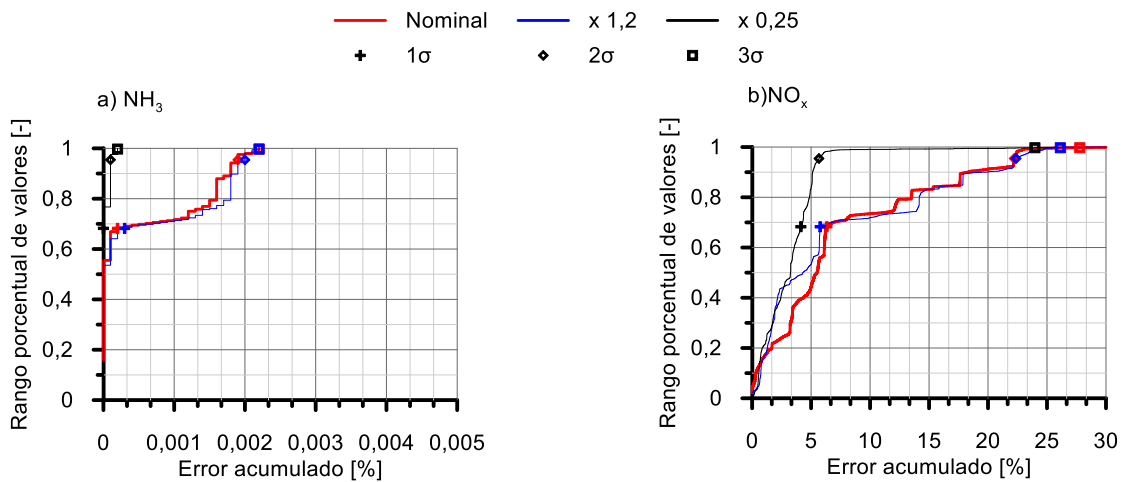


Figura 46 Error 3 sigma para eficiencias de conversión de NH_3 y NO_x en los ensayos de WLTC con modelo de 2 volúmenes

Por el contrario, el error es mayor en el caso de los NO_x si bien permanece en un rango aceptable pues se tiene un error 1σ del 6% y de 22,5% para el 2σ .

A modo de conclusión para visualizar la evolución del modelo, se sintetiza en la tabla 8 los errores acumulados en la eficiencia de conversión de las especies con el método 3 sigma.

	NH_3		NO_x	
	Prueba de mapeo	Ensayo WLTC	Prueba de mapeo	Ensayo WLTC
<i>Modelo inicial</i>	< 5%	< 1%	13%	24%
<i>Modelo mejorado</i>	4%	< 0,003%	4%	22,5%

Tabla 8 Comparación de errores 2σ de la eficiencia de conversión entre modelos

Se puede apreciar que la implementación de un segundo volumen de control, junto con el sencillo modelo de transmisión de calor, aportan una mejora en los resultados. Esto se traduce en la reducción del error acumulado por las dos especies. En la predicción del amoníaco, el error es extremadamente bajo, especialmente para el ensayo de homologación WLTC.

Dicha correlación de resultados con la primera especie favorece la correcta estimación de los NO_x . La estimación de la cantidad reducida de éstos no sólo depende de la disponibilidad de amoníaco sino de la generada por oxidación del NH_3 . Si se logra calcular con éxito las variaciones molares del amoníaco, se estará disminuyendo el error introducido para el cálculo de NO_x .

Así pues, su aproximación es acertada. En la prueba de validación, se comete un 4% de error acumulado, pero se ha comentado que la mayor parte encuentra su origen en la saturación del equipo analizador de gases. Al saturar a partir de los 1500 ppm, es incapaz de realizar una lectura

realista y el error aumenta. En lo referente al ciclo WLTC, el modelo incurre en error al sobrestimar las cantidades de NO_x expulsadas a la salida del ASC. Se trata de la última fase de conducción, por lo que es un error localizado y comprensible en parte debido a las grandes magnitudes de contaminante que se alcanzan.

Por tanto, se ha conseguido reducir el nivel de error cometido y por ello, se dispone de un modelo que realiza predicciones con éxito en las variaciones de especies dentro del catalizador ASC.

CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS DE MEJORA Y CONCLUSIÓN

El propósito de este último capítulo es evaluar las limitaciones de la segunda versión del modelo y estudiar posibles soluciones para mejorarlo a corto plazo. En primer lugar, se revisarán las simplificaciones adoptadas para la implementación del modelo de forma más sencilla, aunque funcional. Posteriormente, se aportarán ideas para resolver las limitaciones presentadas previamente.

5.1. Limitaciones y simplificaciones del modelo

En este apartado, se detallan las características y fenómenos en el ASC que no han sido contemplados en el desarrollo del modelo.

5.1.1. Hipótesis de cuasi estacionario

En el capítulo 3, se establecieron las ecuaciones de transporte de especies químicas unidimensionales del gas y del washcoat. A estas se aplicó la simplificación de estado cuasi estacionario, llegando a la expresión (15). Con esa sencilla ecuación, se lograba obtener la expresión para el cálculo de las variaciones molares de cada reacción. Adoptar esta hipótesis es asumible y no presenta mayor repercusión sobre los resultados del modelo.

5.1.2. Ausencia de competitividad entre reacciones

Por otro lado, se especificó que no se tenía en cuenta la competitividad entre las reacciones. La ecuación de transporte se resuelve tantas veces como reacciones en las que participa la especie n . Esto supone un inconveniente como se demostrará a continuación. Se resuelve la ecuación una primera vez para la primera reacción (de adsorción) y se concluye que toda la variación de amoniaco se debe a esta reacción. El resultado modifica la concentración de amoniaco a la salida del ASC. Acto seguido, se resuelve la ecuación para la siguiente reacción (de desorción) y se obtiene la misma conclusión. Lo que se encuentra a la salida va a estar condicionado por lo que se tiene a la entrada y a la reacción que se siga. La nueva concentración a la salida es resultado exclusivamente de esta reacción.

Esto no sería del todo correcto pues ambas reacciones suceden al mismo tiempo y hay influencia entre ellas. Si el amoniaco se adsorbe, va a afectar a la desorción. A medida que se produce la adsorción, el amoniaco que se puede desorber variará a lo largo de la longitud del catalizador pues es función de la concentración superficial, es decir, de la cantidad almacenada. Por lo que la variación de amoniaco no se debe a lo que se adsorbe por una parte y a lo que se desorbe por la otra a lo largo del ASC. En otras palabras, no se tiene en cuenta dependencia y competitividad entre reacciones, lo que físicamente, no resulta muy apropiado.

Resolver la ecuación de transporte separando las reacciones y diferenciándolas entre sí se llevó a cabo para agilizar la calibración de las variables cinéticas. No obstante, la calibración es ajustable a los resultados de ensayo. Se pueden adoptar valores que acerquen el modelo a la situación real y suplir la desviación de resultados modelados frente a experimentales ocasionados por esta simplificación.

5.1.3. Transferencia de masa sin contemplar

Otro aspecto que queda sin abordar es el fenómeno de transferencia de masa. El gas es transportado por los canales de manera axial a lo largo del catalizador. Si bien se ha especificado en el apartado acerca de tasas de reacción y variaciones molares que la velocidad es constante en toda la sección del ASC, en realidad, aparece un gradiente. Esto se debe al desarrollo de las reacciones en la superficie del canal. El gas llega a la superficie del washcoat por difusión y es en el interior de esa capa donde ocurren las reacciones. Eso da lugar a transferencia de masa entre la corriente de gas y el recubrimiento. Sin embargo, este fenómeno no se incluye y se asume que la concentración de especies que reaccionan en el washcoat es la misma que transporta el fluido en el seno del canal. Sin embargo, la concentración varía dentro del washcoat. Para tener en cuenta esa fluctuación, sería necesario incluir otros términos de variación de masa.

5.1.4. Concentraciones constantes

Otra limitación de esta concepción es integrar la ecuación de transporte en un volumen de control muy grande (toda la longitud del catalizador). En el caso de integrarla para tasas de reacción dependientes de la concentración de entrada de la especie, se está asumiendo que la concentración es constante, aunque no lo sea. La función de un ASC es eliminar el amoníaco que se escapa del SCR. Esto se produce entre la entrada y la salida. A la salida la concentración de amoníaco va a ser nula. Así pues, en un punto del catalizador deberá tomar valores intermedios entre la concentración inicial y la final (nula). Por tanto, no se debería integrar de esta manera. Se resolvería integrando en numerosos volúmenes de control conduciendo a un modelo 1D que proporciona la solución explícita. O bien se podría resolver en un solo volumen de control, pero varias veces retomando los resultados de salida como entradas para el siguiente, es decir, acoplando los resultados.

Esta serie de aspectos que no aparecen implementados provocan que el modelo pierda realismo. Sin embargo, la predicción se mantiene correcta debido al ajuste del modelo a través de las variables de calibración con ensayos. Estas limitaciones quedan así paliadas. No obstante, existen alternativas para resolverlas.

5.2. Soluciones y mejoras

A continuación, se exponen soluciones desarrolladas e ideas para mejorar el modelo.

5.2.1. Competitividad por sumatorio de tasas de reacción

El hecho de no considerar la competitividad entre reacciones es un factor que limita considerablemente al modelo. Sin embargo, es relativamente sencillo de solucionar, replanteándolo en la ecuación de transporte. En lugar de resolver una ecuación para cada reacción, habría que retomarlo como una sola ecuación de transporte para la especie n afectada por todas las tasas de reacción. Esto se traduce por un sumatorio y al reordenar se obtiene una sola ecuación.

$$u \frac{dX_n}{dx} = \sum_i v_{n,i} R_{n,i} \rightarrow \int_{X_{n,in}}^{X_{n,out}} \frac{dX_n}{\sum_i v_{n,i} R_{n,i}} = \int_0^L \frac{1}{u} dx \quad (36)$$

Se obtiene la misma integral, pero la variación de la fracción molar aparecerá dividida por un sumatorio de tasas de reacción. Esto incluye la competitividad, pero no la transferencia de masa. Sigue contando con la limitación de que, si varias especies están participando en la reacción que se está resolviendo, sólo se tendrá en cuenta la longitud a lo largo del espacio para esta especie, pero no para las demás, es decir, se asume que las demás especies son constantes en esa reacción. Esto no podrá resolverse hasta no adaptar un modelo 1D, que se explicará más adelante.

Sin embargo, esta medida ya conlleva grandes ventajas como es la selectividad. Consiste en poder decidir qué reacción es más importante frente a otra. De algún modo, también la competitividad experimenta una mejora. Además, se pueden incluir mecanismos de reacción con mayor grado de complejidad. Por ejemplo, en el modelo inicial, se asume que los NO_x se encuentran en forma de NO y se hallaban sólo en una reacción (12). Además, el modelo aceptaba que se oxidaran todos de igual forma frente al oxígeno. En el caso contrario, el modelo hubiera tenido que resolver un gran número de ecuaciones. En cambio, en este estado, se van a tener en cuenta todas las posibles reacciones de una especie y al incluir el sumatorio, ya no existe el problema de añadir tantas reacciones como que se quiera.

Efectivamente, la ecuación explícita que se obtiene de esta integral tendrá más términos por lo que el mecanismo químico será más detallado. El modelado de la selectividad es mejorado. Sin embargo, será a expensas de un mayor coste computacional y de calibración. Esto puede causar problema en el caso de diagnóstico con una ECU, ya que el modelo deberá ser más rápido que tiempo real. También hay que tener en cuenta que cuantas más reacciones se incluyan, más variables se deberán calibrar, lo que dificulta la tarea de modelización.

5.2.2. Transferencia de masa

La segunda mejora posible es incorporar el fenómeno de transferencia de masa. Para ello, se separa el proceso en dos regiones: lo que tiene lugar en el seno del fluido (transporte axial de especies) y lo que tiene lugar en el washcoat (cuyos reactivos llegan por difusión).

$$u_x \frac{dX_n}{dx} = -S_{p_{gas}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S}) \quad (37)$$

$$\sum_i v_{n,i} R_{n,i} + S_{p_{wc}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S}) = 0 \quad (38)$$

La difusión relaciona la fracción molar en la superficie interna del catalizador con la fracción molar en la superficie externa del catalizador. Corresponde a la segunda derivada respecto a la componente radial del espacio. Se puede simplificar para evitar una ecuación bidimensional a lo que se conoce como coeficiente de transferencia de masa. Este determina la cantidad de gas, en concentración molar, que se desplaza hacia el washcoat. Este término está controlado por la superficie de contacto entre el gas y el volumen total del recubrimiento. Es una superficie específica por unidad de volumen.

Las especies que se incorporan al washcoat, en función del gradiente de concentraciones y de la superficie específica, se distribuyen en su interior. La variación de concentración en su volumen está condicionada por las tasas de reacción. Por lo tanto, se tiene son dos ecuaciones con dos incógnitas: la concentración en el gas y la contenida en el recubrimiento. En el caso de que sean cuasi estacionarias, se puede hallar una solución explícita con ayuda de alguna hipótesis adicional. En cambio, si se integra en la longitud del monolito sin tener el 1D, se fuerza a considerar ciertas especies como constantes.

Teniendo en cuenta la difusión interna, se puede operar la ecuación del catalizador distinguiendo un sumatorio de reacciones entre orden cero y orden uno.

$$\sum_i v_{n,i} R_{n,i}^0 + \sum_i v_{n,i} R_{n,i}^1 + S_{p_{wc}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S}) = 0 \quad (39)$$

La concentración del sustrato puede expresarse como una función lineal de la concentración del gas [53]:

$$X_{n,S} = a_n X_n + b_n \quad (40)$$

$$\text{siendo } a_n = \frac{S_{p_{wc}} k_{m,n}}{S_{p_{wc}} k_{m,n} - \sum_i v_{n,i} R_{n,i}^1} \quad (41)$$

$$\text{y } b_n = \frac{\sum_i v_{n,i} R_{n,i}^0}{S_{p_{wc}} k_{m,n} - \sum_i v_{n,i} R_{n,i}^1} \text{ con } R_{n,i}^1 = \frac{R_{n,i}^1}{X_{n,S}} \quad (42)$$

Combinando tanto las ecuaciones de conservación como la definición de la concentración molar en el catalizador, la ecuación de conservación en el gas se puede escribir como:

$$u_x \frac{dX_n}{dx} = -S_{p_{gas}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S}) \rightarrow u_{in} \frac{dX_n}{dx} = -S_{p_{gas}} k_{m,n} ((1 - a_{CO}) X_n - b_{CO}) \quad (43)$$

Finalmente, se llegaría a la solución de concentración a la salida del monolito integrando a lo largo de la longitud del monolito:

$$\int_0^{L_{mon}} \frac{dx}{u_x} = \int_{X_{n,in}}^{X_{n,out}} \frac{dX_n}{-S_{p_{gas}} k_{m,n} (1-a_n) X_n + S_{p_{gas}} k_{m,n} b_n} \rightarrow X_{n,out} = \frac{((1-a_n) X_{n,in} - b_n) e^{-S_{p_{gas}} k_{m,n} (1-a_n) \tau} + b_n}{(1-a_n)} \quad (44)$$

Sólo es válida si a_n y b_n son constantes en el volumen de control. Esta solución es tan explícita como lo era el modelo sencillo inicial, pero con un coste de cálculo mucho mayor.

5.2.3. Modelo 1D

El modelo agrupado descrito en la sección anterior se puede adaptar fácilmente a un enfoque 1D combinando volúmenes de control consecutivos. Formalmente, no representa un grado de complejidad adicional sino de detalle. En lugar de resolver la ecuación de transporte en la longitud del catalizador como unidad, se lleva a cabo dividiéndolo en varios volúmenes de control, es decir, recurriendo a una discretización. De esta forma, la salida del primer elemento consiste en la entrada de su adyacente y así sucesivamente hasta la longitud total del ASC. Viene a ser como resolver la misma ecuación, integrando en una longitud más pequeña, enlazando volumen tras volumen.

Se obtiene una solución explícita consecutiva en pequeños volúmenes de control. En cada uno de ellos, no se asume ninguna limitación en la concentración para cualquier reactivo.

Presenta las siguientes ventajas: competitividad entre reacciones, transferencia de masa y mayor precisión debido a la consideración de limitación de concentración de reactivo. En cambio, el coste computacional es mayor una vez más.

5.2.4. Doble capa del washcoat

En el modelo se ha asimilado la capa catalítica de SCR y de oxidación PGM como una sola a pesar de que conformen dos, con propiedades diferentes y se produzca transferencia de masa también entre ellas. Como se ha explicado, la difusión provoca la llegada de reactivos al primer sustrato que se consumen según una tasa de reacción. A continuación, las especies sin reaccionar afines a los catalizadores del segundo washcoat pasan a éste. Tras experimentar una reacción, los productos vuelven a atravesar la primera capa. En este estadio, en función de los compuestos que haya, se puede dar lugar a una nueva reacción o bien a la liberación al torrente de gases. Esto daría lugar a un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas cuya solución se cree explícita.

Los modelos agrupados 1D requieren estudios independientes para una calibración precisa. Las soluciones explícitas para un modelo de capas múltiples son las que siguen:

Ecuación de conservación del gas:

$$u_x \frac{dX_n}{dx} = -S_{p_{gas}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S1}) \quad (45)$$

Ecuación de conservación de la capa SCR:

$$\sum_i v_{n,i} R_{n,i} + S_{p_{wc1}} k_{m,n} (X_n - X_{n,S1}) + S_{p_{wc2}} k_{m,n} (X_{n,S1} - X_{n,S2}) = 0 \quad (46)$$

Ecuación de conservación de la capa PGM:

$$\sum_i v_{n,i} R_{n,i} + S_{p_{wc2}} k_{m,n} (X_{n,S1} - X_{n,S2}) = 0 \quad (47)$$

5.2.5. Orden de las tasas de reacción

Se ha visto que la tasa de reacción de las especies podía depender de su concentración a la entrada del ASC, en cuyo caso las variaciones molares asociadas serían de primer orden respecto de la especie estudiada. En el caso contrario, serían de orden cero.

El modelo no considera incluir tasas de reacción superiores al orden cero y uno. Sería interesante estudiar este cambio y analizar su impacto en los resultados.

5.2.6. Flexibilización del modelo

Una propuesta más dinámica es implementar más volúmenes de control y ser capaces de adaptar su número en función de las necesidades y de la correspondencia de resultados. La idea consiste en flexibilizar el modelo y dotarle de un mayor dinamismo.

El principio se basa en implementar un número reducido de volúmenes de control que mejoraría las predicciones. Como esto aumentaría el coste computacional, se pretende que el modelo escoja el número de volúmenes con el que debe trabajar hasta obtener óptimos resultados.

5.2.7. Modelo de transmisión de calor 1D

Como se ha mencionado al presentar el modelo de transmisión de calor implementado en el modelo de ASC mejorado, existen gradientes de temperatura en dirección axial y tangencial. Estos gradientes dependen de la capacitancia C del monolito (calculado a partir de su densidad ρ y calor específico C_p) y de los flujos de calor que componen el intercambio de energía entre el monolito y el gas, entre el monolito y el medio ambiente y el calor liberado por reacciones químicas [53].

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) k + \dot{q}_r \quad (48)$$

Se genera un modelo de transmisión de calor mediante analogía eléctrica. Se diseña la siguiente red de nodos en la figura 47 que representa el sistema. El gas a la entrada a una temperatura cede calor por convección a la pared y ésta a su vez por conducción hacia el exterior teniendo presente las resistencias térmicas R. Se tendrá una temperatura de superficie para el monolito y una temperatura externa de pared.

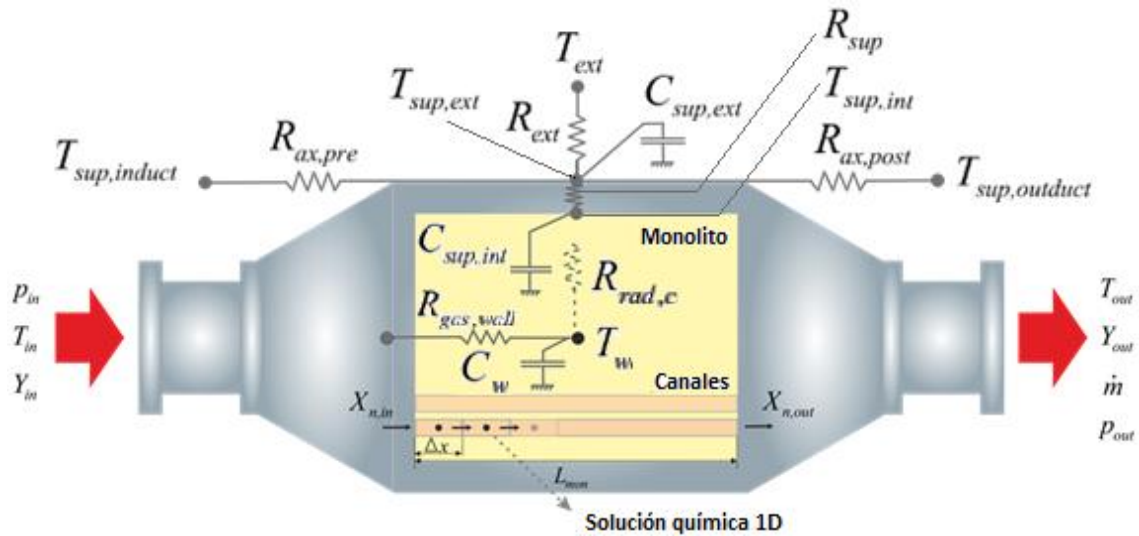


Figura 47 Aproximación nodal de transferencia de calor 1D

El modelado de transferencia de calor se basa en un modelo de conductancia-capacitancia para tener en cuenta el intercambio de calor y la inercia térmica del sustrato monolítico y la carcasa externa.

La variación de la temperatura del gas a lo largo de los canales provoca un cambio en el tiempo de residencia por volumen de control. Va a producirse un cambio de densidad y se asume que la presión se mantiene y el gasto se conserva. El modelo de transferencia de calor 1D tendrá en cuenta a variación de velocidad a lo largo de los canales.

5.3. Conclusiones y trabajos futuros

En el presente proyecto se ha abordado el desarrollo de modelos de bajo costo computacional para sistemas ASC con el objetivo de incorporarlos a las estrategias de control y diagnóstico de los sistemas de reducción de emisiones de NO_x empleados en motores diésel. El desarrollo de este trabajo ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones.

La tecnología actual de los sistemas ASC recurre a un esquema de doble capa. La capa superior del ASC tiene una composición similar a la del SCR permitiendo la reducción de NO_x y la acumulación y eliminación selectiva de NH_3 . Por otra parte, la capa inferior presenta un recubrimiento de metales del grupo del platino que garantiza una alta velocidad de oxidación del NH_3 de forma no selectiva. La combinación de los mecanismos de reacción de ambas capas proporciona un sistema de alta eficiencia y selectividad con una alta eficiencia de conversión de NO_x y NH_3 , siendo necesario para la correcta simulación del sistema ASC la consideración de las reacciones principales de ambos mecanismos de reacción.

Para el desarrollo de un modelo orientado a control se ha partido de la resolución de las ecuaciones de conservación de las especies reactivas, planteados diversas simplificaciones a fin de reducir el

coste computacional. Entre estas simplificaciones se encuentra el uso de valores medios para la temperatura de reacción y el recubrimiento de NH_3 , la no consideración del efecto de la transferencia de masa entre gas y superficie catalítica y el asumir que la independencia entre las reacciones que se dan en el ASC. Se considera que, dada la finalidad del modelo, estas simplificaciones pueden verse paliadas por la calibración de parámetros de ajuste, principalmente relativos a la constante cinética de los gases para cada reacción.

Se ha desarrollado una metodología de calibración para el modelo, proponiéndose un esquema de ensayos necesarios para determinar los parámetros cinéticos necesarios. En primer lugar, se ajustan los parámetros cinéticos de las reacciones de acumulación y oxidación de NH_3 a N_2 empleando ensayos a diferentes temperaturas en los que se impone una ausencia de NO_x en el gas de entrada del ASC. Después de lo anterior se calibra la cinética de la reducción de NO_x y de la oxidación de NH_3 a NO_x empleando ensayos de mapeo en varios puntos de operación del motor con diversas condiciones de composición y temperatura a la entrada del ASC. Finalmente se realiza la simulación de los primeros ensayos empleando la calibración completa, realizándose el proceso de forma iterativa hasta lograr una calibración válida. Para cuantificar el error cometido por el modelo se ha recurrido al método 3 sigma. El modelo ha demostrado una buena capacidad predictiva, en la cual el 95,45% de los valores presentan un error acumulado inferior al 10%.

Tras la calibración se ha realizado un estudio paramétrico para definir la importancia del orden de reacción referente a la adsorción y desorción sobre la dinámica de estos procesos en la simulación. Se ha determinado que es un parámetro de extrema relevancia que condiciona el ajuste y comportamiento del modelo y que la consideración de una cinética de segundo orden es la que mejor reproduce los resultados experimentales.

El modelo calibrado ha sido empleado en la simulación de un ensayo de mapa motor y en la simulación de ciclos WLTC con distintas cantidades de urea inyectadas con el fin de validarlo. En condiciones nominales de WLTC, la predicción de amoniaco se obtenía con un error acumulado del orden del 1%, aunque en el caso de los NO_x , se cometía un 24% de error total. La causa se encuentra en la sobreestimación de la cantidad de óxido de nitrógeno que se produce en la última etapa de conducción, es decir, a altas velocidades cuando la generación de NO_x es mayor.

Pese a ser un error localizado, se quiso llevar a cabo una mejora del modelo. Para ello, se optó por discretizar el monolito en dos volúmenes de control y diseñar un modelo de transmisión de calor que tuviera en cuenta la variación de temperatura en el segundo volumen respecto del primero. Introducir un gradiente térmico permite simular la reactividad química de forma más realista, si bien se realiza de manera aproximada para tener un bajo coste computacional.

Tras el procedimiento anterior de calibración, se observa que la discretización mejora considerablemente los resultados. En lo concerniente a la acumulación de NH_3 , el error acumulado en el caso más desfavorable evoluciona del 8,5% al 3,5%. Análogamente, la estimación de la reducción de NO_x mejora tras reducirse su error del 10% al 6%. Esto encuentra su justificación en que, a pesar de que el modelo presenta resultados con ligeras discrepancias temporales, es capaz de estimar las magnitudes de los picos de deslizamiento de forma correcta. Las curvas de parámetros modelados siguen la tendencia de las curvas experimentales. A su vez, se identificó un problema de saturación por parte del equipo analizador de gases. El aparato empleado durante ensayos para

determinar la cantidad de NO_x a la salida del ASC mostraba un límite de saturación cercano a las 1500 ppm. Esto provoca que la curva experimental asociada no superase ese valor, introduciendo un error respecto de la curva modelada. Sin embargo, se cree que, sin esa limitación del equipo, la modelización hubiera resultado similar a la experimentación.

A continuación, se repitió la fase de validación a partir de los resultados experimentales de los ensayos de mapeo y de WLTC. Con las mejoras implementadas, las conversiones acumuladas de especies se estimaban con mejor exactitud. Los resultados de amoniaco se pueden asumir como reales pues el error acumulado no alcanza el 0,01% y para los NO_x , el error ha bajado a 22,5%. Se ha logrado reducir el margen en la zona de sobreestimación, aunque sigue habiendo diferencias entre resultados. No obstante, se puede considerar un modelo exitoso pues se logra reproducir de forma satisfactoria los resultados experimentales. Este modelo representará una herramienta destacable para el control motor en tiempo real y permitirá conocer la variación de carga del ASC y la influencia de modificar parámetros de entrada del catalizador como la temperatura.

Por último, se proponen unas ideas de mejora para estudio e implementación en el modelo. En primer lugar, se pretende incluir la competitividad de reacciones pues los procesos ocurren de manera simultánea influyendo entre sí. Sería suficiente con aplicar un sumatorio a las tasas de reacción en la ecuación de transporte de la especie evaluada con el fin de contabilizar el efecto de cada reacción sobre su evolución.

Por otra parte, es posible incluir el fenómeno de transferencia de masa entre el gas y la pared del ASC. Es necesario diferenciar la ecuación de conservación del gas que atraviesa el catalizador de la ecuación del washcoat. Combinando ambas y expresando la concentración del washcoat como función lineal de la concentración del gas, resulta una expresión de la ecuación de conservación del gas que tiene en cuenta las variaciones molares por intercambio másico con la pared del catalizador. Integrada para la longitud del monolito, se obtiene la concentración de la especie estudiada a la salida del ASC.

Finalmente, se plantea la posibilidad de flexibilizar, dinamizar y dotar de un mayor realismo al modelo. El objetivo es de discretizarlo en varios volúmenes de control y resolver la ecuación de transporte tantas veces como volúmenes haya. La precisión del modelo aumentaría y permitiría mantener las propuestas anteriores. Se pretende que sea el modelo el que fije el número de volúmenes que va a emplear en cada ocasión según las necesidades o cantidad de datos aportados. De esta manera, el modelo sería de gran eficacia. Asimismo, se desea poder considerar tasas de reacción superiores al orden uno pues actualmente se trabaja exclusivamente con orden cero y uno. Además, se proyecta implementar un modelo de transmisión de calor más complejo por analogía eléctrica con resistencias térmicas y capacitancias. El modelado se basaría en un modelo de conductancia-capacitancia que contemplara intercambio de calor con el exterior y la inercia térmica del washcoat en el catalizador.

REFERENCIAS

CAPITULO 1

1. Wikipedia, la enciclopedia libre. *Diésel*. Recuperado de <https://es.wikipedia.org/wiki/Diésel>
2. Rodríguez, Amy (21 de julio de 2017). *Temperatura de los gases de escape: gasolina vs. diésel*. Recuperado de <https://www.puromotores.com/13173900/temperatura-de-los-gases-de-escape-gasolina-vs-diesel>
3. Joquinha (11 de julio de 2019). Ilustración de la inyección directa. [Figura]. Recuperado de <https://blog.jocar.com.br/o-que-e-a-injecao-direta-de-combustivel/>
4. Hannu Jääskeläinen y Magdi K. Khair (mayo de 2020). Combustion in Diesel Engines. *DieselNet: Engine & emission technology online*. Recuperado de https://dieselnet.com/tech/diesel_combustion.php
5. Engineering ToolBox (2003). *Air - Composition and Molecular Weight*. Recuperado de https://www.engineeringtoolbox.com/air-composition-d_212.html
6. Scribd. *Impurezas del petróleo*. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/378567883/1-Impurezas-Del-Petroleo>
7. Günter P. Merker, Rüdiger Teichmann (ed.): *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. 7th edition. Springer Fachmedien, Wiesbaden 2014, ISBN 978-3-658-03194-7., Chapter 7.1, Fig. 7.1. (Average diesel engine exhaust composition). Recuperado de https://en.wikipedia.org/wiki/Diesel_exhaust
8. Choi D., Colban W., Ekoto I., Kim D., Kook S., Miles P.I., Oh S., Andrie M., Foster D., Koci C. et al. "Sources of CO and UHC emissions in low-temperature diesel combustion systems". Diesel Engine Efficiency and Emissions Research Conference (Vol. 14), volume 14, 2008. [Figura modificada].
9. Instituto para la Salud Geoambiental. *Dióxido de nitrógeno NO₂*. Recuperado de <https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-nitrogeno-no2>
10. Artículo.org (2010). *El dióxido de carbono y su impacto en el medio ambiente*. Recuperado de https://www.articulo.org/articulo/21030/el_dioxido_de_carbono_y_su_impacto_en_el_medio_ambiente.html
11. Saludalia. *Intoxicación por monóxido de carbono*. Recuperado de <https://www.saludalia.com/urgencias/intoxicacion-por-monoxido-de-carbono-co>
12. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Gobierno de España. *Monóxido de carbono*. Recuperado de <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/monoxido-carbono.aspx>
13. Conselleria de Medio Ambiente - Generalitat Valenciana. *El smog fotoquímico*. Recuperado de <https://www.cma.gva.es/cidam/emedio/atmosfera/jsp/pde.jsp?PDE.CONT=1081>

14. Steven Valladares. *Gases de combustión: cómo se producen y su impacto ambiental*. Recuperado de <https://www.mundodelmotor.net/gases-de-combustion/>
15. Wikipedia la enciclopedia libre. *Hollín*.
Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Hollín#Motores_diésel
16. Inspección Técnica de Vehículos. *Qué es la carbonilla del motor y cómo eliminarla*. Recuperado de <https://itv.com.es/carbonilla-del-motor>
17. Oceana. *Gases de efecto invernadero*. Recuperado de <https://eu.oceana.org/es/node/46897>
18. Grupo Montalt (5 de diciembre de 2018). Recuperado de https://www.grupomontalt.com/normativa-europea-de-emisiones-euro/#Versiones_de_las_normativas_EURO_desde_su_version_1_hasta_la_actual
19. ASETRAMA (2 de noviembre de 2018). *De la norma Euro 1 a la Euro 6*. Recuperado de <https://www.asetrama.org/de-la-norma-euro-1-a-la-euro-6/>
20. Ingemecanica.com. *Normas EURO sobre las emisiones máximas y eficiencia energética de los vehículos*. Recuperado de <https://ingemecanica.com/legisla/legemisiones.html>
21. Álvaro Prieto Amaya (12 de mayo de 2020). *Actual normativa europea de emisiones Euro 6d*. Recuperado de <https://www.autonocion.com/normativa-de-emisiones-euro6/>
22. Vehicle Certification Agency. *The Worldwide Harmonised Light Vehicle Test Procedure (WLTP)* <https://www.vehicle-certification-agency.gov.uk/fcb/wltp.asp>
23. European Automobile Manufacturers' Association. *WLTPfacts.eu. From NEDC to WLTP: what will change?* Recuperado de <https://www.wltpfacts.eu/from-nedc-to-wltp-change/>
24. Autor desconocido (enero de 2019). Tabla de las pruebas de los ciclos WLTC. [Tabla modificada]. Recuperado de <https://dieselnet.com/standards/cycles/wltp.php>
25. Autor desconocido (enero de 2019). Ilustración del perfil de velocidades en los ciclos WLTC. [Figura]. Recuperado de <https://dieselnet.com/standards/cycles/wltp.php>

CAPITULO 2

26. CodigosDTC.com. *EGR – Sistema de recirculación de los gases de escape*. Recuperado de <https://codigosdtdc.com/egr/>
27. Steven Valladares. *Catalizadores: tipos, función y tipos de gases contaminantes*. Recuperado de <https://www.mundodelmotor.net/catalizadores/>
28. Darding, Guillaume (25 de febrero de 2014). Ilustración del principio de funcionamiento de trampa de NO_x. [Figura modificada].
Recuperado de <https://www.guillaumedarding.fr/presentation-moteur-renault-1-6l-dci-160-twin-turbo-8706582.html>
29. Addy Majewski, W. (septiembre de 2005). Wall-flow monoliths. *DieselNet: Engine & emission technology online*. Recuperado de https://dieselnet.com/tech/dpf_wall-flow.php
30. Autor desconocido (21 de abril de 2014). Ilustración de filtro antipartículas. [Figura modificada]. Recuperado de http://tutoriales-vag.blogspot.com/2014_04_01_archive.html
31. Addy Majewski, W. (junio de 2020). Diesel particulate filters. *DieselNet: Engine & emission technology online*. Recuperado de <https://dieselnet.com/tech/dpf.php>

32. Severin, C. (2014). Simposio sobre sistemas de postratamiento en vehículos con motor de combustión interna. *Particulate filter systems - Exhaust Aftertreatment of Internal Combustion Engines*.
33. Dario Orbe (20 de enero de 2014). *Catalizadores para motores diesel*. Recuperado de <https://es.slideshare.net/darioorbe1/catalizadores-paramotoresdiesel>
34. Addy Majewski, W. (abril del 2018). Diesel oxidation catalyst. *DieselNet: Engine & emission technology online*. Recuperado de https://dieselnet.com/tech/cat_doc.php
35. University of Chemistry and Technology – Prague. Ilustración de catalizador para conversión de gases de escape. [Figura modificada]. Recuperado de <http://old.vscht.cz/monolith/>
36. Raffino, María Estela (27 de junio de 2020). *Reacción exotérmica*. Recuperado de <https://concepto.de/reaccion-exotermica/>
37. Martín, Jesús (24 de enero de 2019). *Cómo funciona un SCR, un catalizador de reducción selectiva*. Recuperado de <https://www.motorpasion.com/revision/como-funciona-scr-catalizador-reduccion-selectiva>
38. Clavero, David (9 de noviembre de 2019). *El precio del AdBlue de los diésel*. Recuperado de <https://www.diariomotor.com/como/mantenimiento/adblue-precio/>
39. Instituto tecnológico Roshfrans. Ilustración del diagrama del sistema SCR. [Figura]. Recuperado de <http://www.ctcedva.com/descargas/RoshSCR.pdf>
40. Schönauer-Kamin, D. y Moos, R. (22 de mayo de 2012). *SCR – Catalyst materials for exhaust gas detection*. Recuperado de http://www.eunetair.it/cost/Dissemination/COST%20IMCS%202012/10-IMCS-2012_EuNetAir_SCR-catalyst-materials_Schonauer-Kamin.pdf
41. Severin, C. (2014). Simposio sobre sistemas de postratamiento en vehículos con motor de combustión interna. *SCR Catalyst - Exhaust Aftertreatment of Internal Combustion Engines*.
42. Stavros, A., Berthout, D., Nicolle, A., Dujardin C. Y Granger P. (2012). *Modeling NH₃ storage over Fe- and Cu-zeolite based, Urea-SCR catalysts for mobile diesel engines*. doi: 10.1016/j.sbspro.2012.06.1142. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/275538833_Modeling_NH3_Storage_Over_Fe-_and_Cu-Zeolite_based_Urea-SCR_Catalysts_for_Mobile_Diesel_Engines
43. Severin, C. (2014). Simposio sobre sistemas de postratamiento en vehículos con motor de combustión interna. *SCR Catalyst - Exhaust Aftertreatment of Internal Combustion Engines*.
44. Walrond, Carl (12 de junio 2006). “Rock, limestone and clay – Other minerals”, Te Ara – the Encyclopedia of New Zealand. Ilustración de zeolita. [Figura]. Recuperado de <https://teara.govt.nz/en/diagram/5261/zeolite>
45. Kubinski, D. y Bogner, A. (2016). NH₃ storage on a zeolite SCR catalyst measured using a microwavebased method: Reduced sensitivity for more strongly held NH₃. *ScienceDirect*. doi:10.1016/j.proeng.2016.11.114. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816334233>
46. Autor desconocido (2015). Ilustración de SCR. [Figura modificada]. Recuperado de www.nissantechnicianinfo.mobi/htmlversions/2015_October_November_Issue_4/Selective_Catalyst_Reduction.html

47. Nova, I. y Tronconi, E. Urea SCR technology for deNO_x aftertreatment of diesel exhaust, 2014, ISBN 978-1-4899-8071-7. Recuperado de <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4899-8071-7>
48. Ewen LJ (5 de marzo de 2018). Ilustración de la tecnología interior en motor Peugeot 2018. [Figura]. Recuperado de <https://gotmdm.com/auto/2018/03/peugeot-508-berline-coupe-nouvelle-generation/>
49. Hannu Jääskeläinen y W. Addy Majewski (enero de 2018). Urea dosing control. *DieselNet: Engine & emission technology online*. Recuperado de https://dieselnet.com/tech/cat_scr_diesel_control.php
50. Umicore – Automotive catalysts. *Ammonia slip catalyst*. Recuperado de <https://ac.umicore.com/en/technologies/ammonia-slip-catalyst/>
51. Colombo, M.; Nova, I. y Tronconi, E. (2012). A simplified approach to modeling of dual-layer ammonia slip catalysts. *ScienceDirect*. doi:10.1016/j.ces.2012.02.044. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250912001406>
52. Walker, A. Future Challenges and Incoming Solutions in Emission Control for Heavy Duty Diesel Vehicles. *Top Catal* 59, 695–707 (4 de mayo de 2016). doi:10.1007/s11244-016-0540-z. Ilustración de sistema doble capa del ASC. [Figura modificada]. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-016-0540-z>

CAPITULO 3

53. Payri González, F.; Arnau Martínez, FJ.; Piqueras Cabrera, P. y Ruiz Lucas, MJ. (2018). Lumped Approach for Flow-Through and Wall-Flow Monolithic Reactors Modelling for RealTime Automotive Applications. SAE Technical Papers. doi:10.4271/2018-01-095. Recuperado de <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2018-01-0954>
54. Wikipedia, la enciclopedia libre. *Regla 68-95-99,7*. Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Regla_68-95-99.7
55. Wang, Bin; Shi, Wenzhong y Miao, Zelang (marzo de 2015). Confidence analysis of standard deviation ellipse and its extension into higher dimensional euclidean space. *ResearchGate*. doi: 10.1371/journal.pone.0118537. Ilustración de intervalos de confianza correspondientes a la regla de distribución normal tres sigma. [Figura]. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/273955667_Confidence_Analysis_of_Standard_Deviation_Ellipse_and_Its_Extension_into_Higher_Dimensional_Euclidean_Space

CAPITULO 4

56. Yang, Zhaoxin y Meng, Xiaofeng (2012). *Temperature measurement by thermocouple probe*. doi:10.2991/emeit.2012.425. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/266644154_Temperature_measurement_by_thermocouple_probe_influences_of_variable_fluid_velocity_on_the_dynamic_characteristics_of_thermocouple.

PRESUPUESTO

PRESUPUESTO

El estudio económico del proyecto se plantea como una herramienta de gestión que permite evaluar su viabilidad. En él se establece la relación y balance entre actividades y costes de proyecto.

A continuación, se analizarán los apartados que constituyen los presupuestos parciales para posteriormente sintetizarlos en un presupuesto global.

1. Presupuestos parciales

1.1. Costes en recursos humanos

En este campo, se va a considerar el coste asociado a la implicación de empleados en la realización del proyecto. Se calcula la tarifa por hora de cada trabajador por el número de horas que dedica al proyecto:

- Salario bruto mensual de ingeniero industrial con máster universitario. El convenio de prácticas fija 282 horas de trabajo distribuidas en un periodo consecutivo de cinco meses por las que se percibe un salario mensual bruto de 315 euros.
- Parte porcentual de salario en función de horas dedicadas del profesor contratado doctor encargado del proyecto y del apoyo del cotutor con el mismo grado, así como de un doctorando colaborador del equipo de control para la explicación del script ejecutable sobre el método de caracterización del error por distribución normal de tres sigma.

Se muestra en la siguiente tabla el desglose de actividades por fases, así como las horas aproximadas dedicadas a cada tarea del personal implicado en el proyecto.

Fase	Descripción	Rendimiento			
		Ingeniero industrial (h)	Profesor contratado doctor (h)	Profesor contratado doctor (h)	Doctorando (h)
A	Recopilación de información				
A.1	Funcionamiento de motores diésel	3			
A.2	Productos de combustión y nocividad	6			
A.3	Restricciones a emisiones contaminantes	5			
A.4	Sistemas de postratamiento	35	2		
	Subtotal:	49	2		

DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DE AMONIACO ORIENTADO A DIAGNÓSTICO A BORDO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS

B Diseño del modelo de catalizador					
B.1	Selección de reacciones	20	4	4	
B.2	Implementación en Simulink y Matlab	65	10	3	3
B.3	Calibración y validación	55	20	7	1
Subtotal:		140	34	14	4
C Optimización del modelo de catalizador					
C.1	Modelo de transmisión de calor	20	5	2	
C.2	Discretización en volúmenes de control	20	2	3	
C.3	Calibración y validación	43	10	6	
C.4	Evaluación crítica y perspectivas de mejora	10	3	5	
Subtotal:		93	20	16	
Total del proyecto (h):		282	56	30	4

Tabla 9 Relación de actividades y rendimiento de los participantes en el proyecto

Así pues, tras establecer las horas totales dedicadas por cada miembro, se puede estimar el coste de la mano de obra, que se recoge en la tabla 10. El número de horas empleadas por el tutor y cotutor para la dirección del proyecto se aproximaron con un 10% y 20% de las horas realizadas por el ingeniero industrial, respectivamente.

Tipo de recurso	Tipo de unidad	Unidades	Precio unitario	Coste (€)
Ingeniero industrial	Horas	282	5,58	1.575
Profesor contratado doctor	Horas	56	50	2.800
Profesor contratado doctor	Horas	30	50	1.500
Doctorando	Horas	4	25	100
Total:				5.975 €

Tabla 10 Coste de mano de obra

1.2. Coste del equipo

Se tendrán en cuenta herramientas y materiales, así como del equipo informático y licencias para programas.

El principal programa empleado como herramienta de modelado es el software Matlab/Simulink. También han sido necesario emplear otros programas complementarios de computación para tratamiento de imágenes, de texto, de datos, así como de graficado de curvas. El coste asociado queda reflejado en la tabla 11.

Equipos	Coste (€)
Ordenador	700
Licencia Microsoft Office 2013 anual	69
Licencia Matlab/Simulink 2020 anual	500
Licencia Grapher 10 anual	539
Licencia MathType 6 anual	39,95
Licencia CorelDRAW X8 anual	100
Total:	1.947,95 €

Coste de equipos	
Periodo de amortización de ordenador	5 años
Periodo de amortización de licencias	1 año
Periodo amortizado	5 meses
Coste mensual de amortización	115,67 €
Coste de amortización de equipos	578,35 €

Tabla 11 Equipos y coste de amortización asociados

A esto, se debe añadir el coste de los ensayos experimentales para la calibración y validación del modelo. Fueron realizados por el doctorando del equipo de control y su estimación global era de 2.000€ aproximadamente.

2. Presupuesto total

Finalmente, se resume el presupuesto global como estimación del coste total del proyecto, obtenido de la síntesis de los presupuestos parciales.

Concepto	Coste (€)
Mano de obra	5.975
Amortización de equipos	578,35
Ensayos experimentales	2.000
IVA (21%)	1.254,75
Coste total	9.808,10 €

Tabla 12 Coste total del proyecto

Al coste de la mano de obra de los presupuestos parciales debe sumarse el 21% de IVA. El coste de amortización y de pruebas experimentales lo llevan incluido, de manera que no se contempla este campo en el resumen del presupuesto.

El coste total para el proyecto de desarrollada e implementación de un modelo de catalizador para el deslizamiento de amoniaco durante cinco meses es de nueve mil ochocientos ocho euros con diez céntimos (**9.808,10 €**).

ANEXO

ANEXO - MODELO NUMÉRICO SIMULINK

El modelo Simulink consta de varios niveles. El nivel 1 que se muestra en la figura 48 es el global. Éste presenta un bloque que contiene los demás niveles, sus entradas a la izquierda y salidas a la derecha. Las entradas son variables que toman sus valores por lectura de resultados de ensayo en un fichero o por asignación en el código de Matlab que lanza la simulación. En cambio, las salidas son las variables calculadas que se representan gráficamente o se guardan como fichero de texto y se analizan posteriormente.

Nivel 1: Bloque general

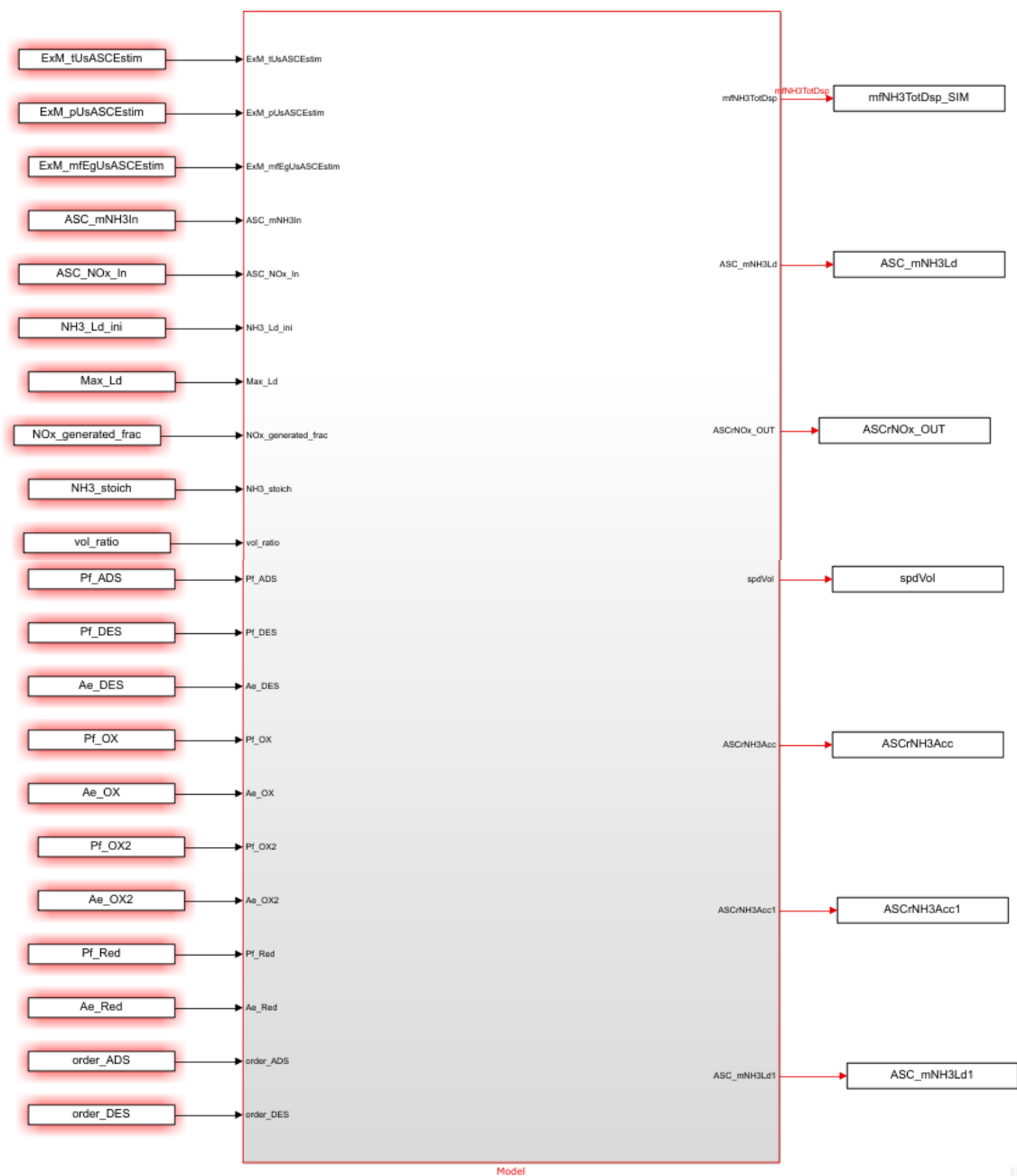


Figura 48 Bloque general del modelo Simulink

Según se profundiza en la estructura, se baja de nivel acrecentando la cantidad de detalles.

Nivel 2: Estructura de tres módulos

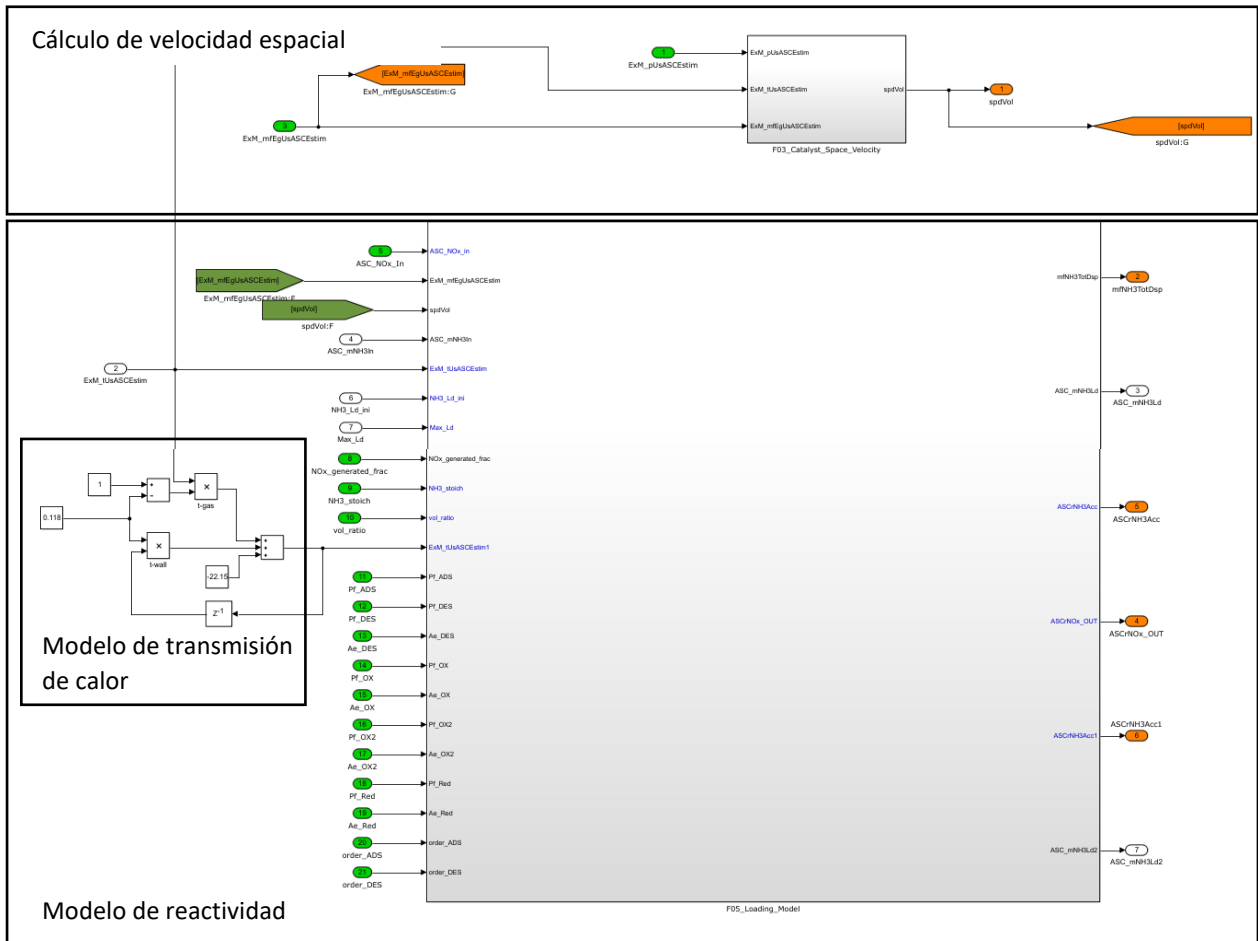


Figura 49 Subdivisiones de la versión mejorada del modelo

Nivel 2.1.: Modelo de velocidad espacial

El cálculo de la velocidad espacial adoptado está condicionado por la metodología de trabajo propia de la empresa automovilística. Esta emplea una estructura implementada en Simulink para otros proyectos y es su deseo que la mantengamos. Por este motivo se recupera el esquema de la figura 50.

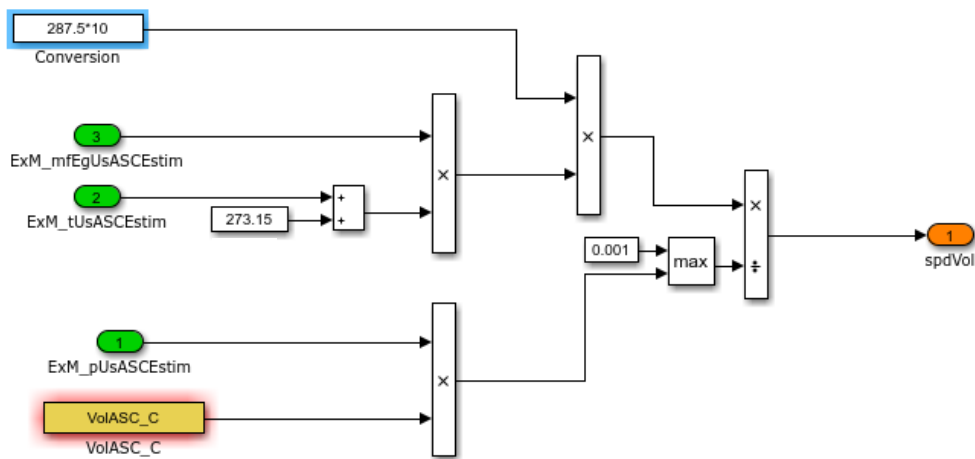


Figura 50 Esquema del cálculo de la velocidad espacial

Cuenta con unas entradas en color verde que se suministran de entre los resultados de ensayo: el flujo másico de gas de escape que atraviesa el ASC (\dot{m}) en $\frac{g}{s}$, la temperatura estimada del catalizador en Kelvin y la presión a su entrada en Pascales. Por otra parte, la variable Vol_{ASC_C} representa el volumen del monolito del catalizador. Es un parámetro establecido en el código de Matlab expresado en litros. Según los datos de trabajo proporcionados por la empresa, obedece al valor de 2,855 litros.

La velocidad espacial del fluido en el catalizador se estima según la expresión:

$$spdVol = \frac{\dot{m} * T}{\max(0,001; P_{ent} * Vol_{ASC})} \quad (49)$$

El valor 0,001 es un valor de seguridad para otorgar al cálculo mayor robustez.

Nivel 2.2.: Modelo de transmisión de calor

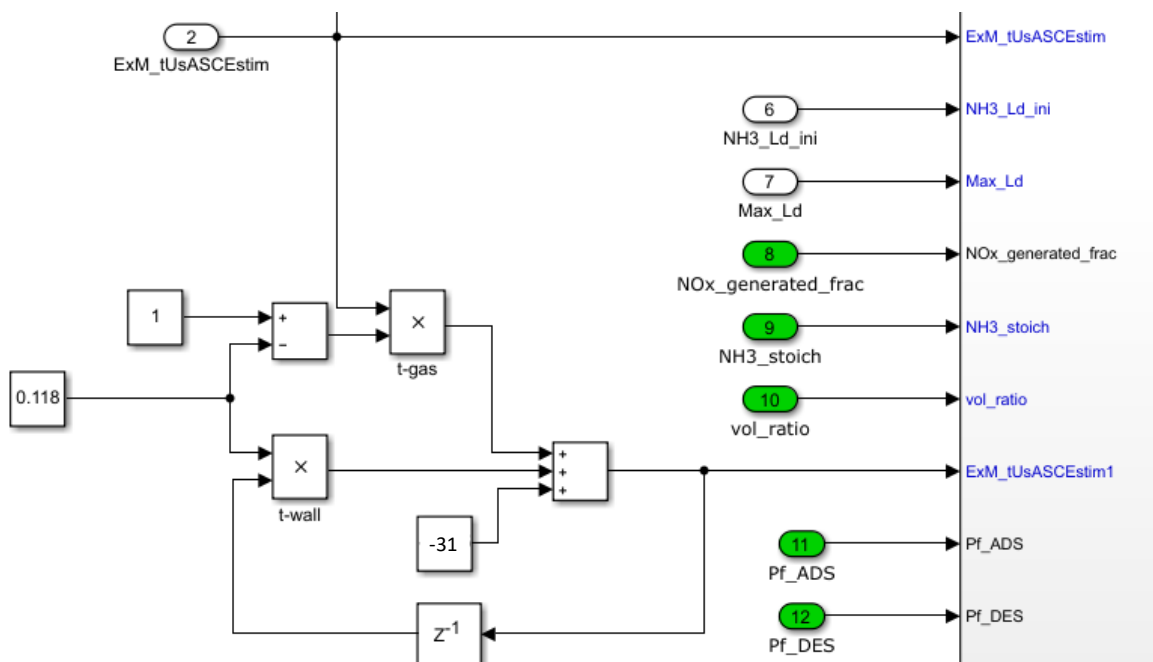


Figura 51 Esquema del cálculo de temperatura del gas entrante al segundo volumen de control

La figura 51 representa el modelo de transmisión de calor implementado para calcular la temperatura del gas a la entrada del segundo volumen de control. Como se ha explicado en la memoria, determina un promedio entre la temperatura de salida del primer volumen en el instante requerido y la temperatura de entrada al segundo volumen en el instante anterior. Para ello emplea una constante k_1 . También deben considerarse las pérdidas térmicas hacia el exterior que se representan como constante k_2 . Ambas se calibran mediante ensayo de mapeo.

Nivel 2.3.: Modelo de reactividad

Este modelo consta de dos bloques, asociados a los dos volúmenes de control en los que se ha tras llevar a cabo la discretización del monolito. Se emplea la variable `vol_ratio` para expresar el porcentaje de volumen del ASC asignado al primer volumen. Su funcionamiento es similar ya que la única diferencia entre ambos es la estimación de la temperatura del monolito.

En el primer volumen de control, se asume la temperatura de entrada del gas como temperatura del ASC. En cambio, en el segundo, se recupera la temperatura de salida calculada del primer volumen como temperatura de entrada del segundo. Esto acerca a la realidad los resultados del modelo. De forma general, las salidas calculadas para la primera partición serán las entradas de la segunda.

Nivel 2.3.1.: Bloque 1^{er} volumen de control

Se identifica la velocidad espacial obtenida por cálculo anterior como entrada al bloque. Toma del código de Matlab, las variables calibradas para el cálculo de las variaciones molares de las especies, detalladas en la memoria, así como la fracción r de NOx generado por oxidación de amoniaco que será reducido. Por otra parte, se proporciona por ensayos las cantidades de NH3 y NOx que salieron del SCR y, por lo tanto, entrarán al ASC.

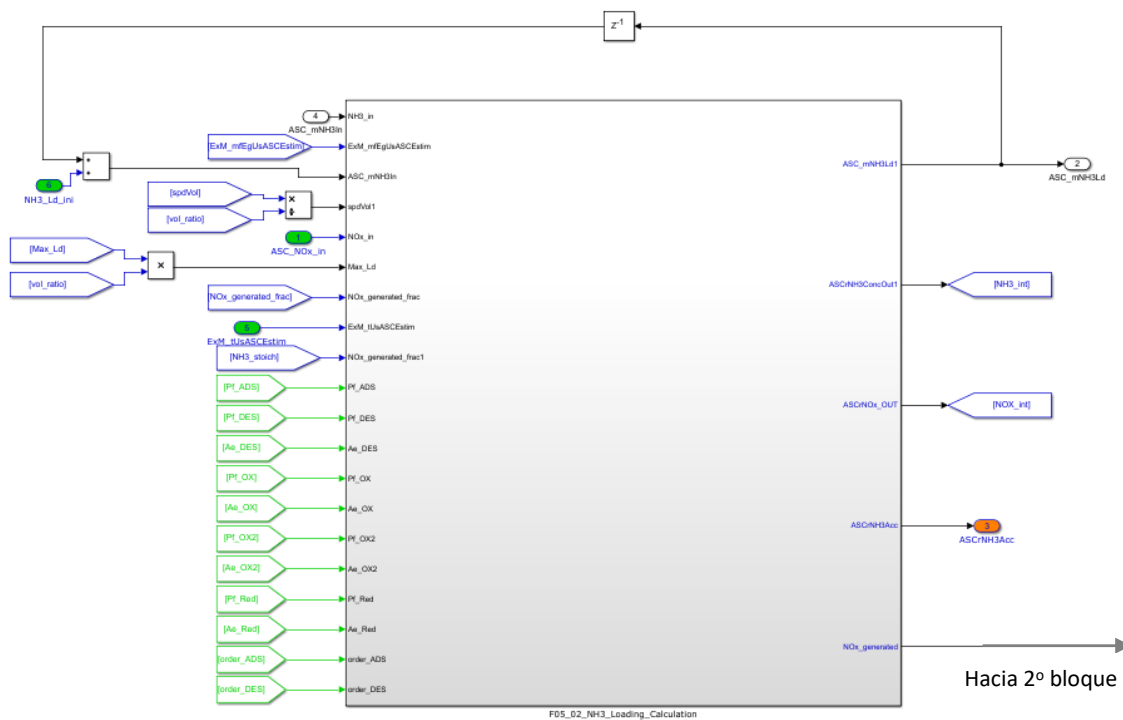


Figura 52 Bloque del primer volumen de control en el modelo de reactividad

En lo concerniente a las salidas del bloque, se denominan NH_3_int y NO_x_int a las variaciones molares de estas especies calculadas según las expresiones vistas en la memoria. Serán los valores de entrada para el bloque del segundo volumen de control. En la explicación del esquema de la reacción de reducción del bloque del primer volumen de control se verá que la variable $NO_x_generated$ representa los producidos por la oxidación del amoniaco que no se reducen. A su vez, la salida NO_x_int es la cantidad que llega a reducirse con amoniaco, incluyendo parte de los generados por oxidación.

Nivel 2.3.2.: Bloque 2º volumen de control

Las entradas son las mismas que en el bloque anterior, referidas al restante volumen de ASC, añadiendo la variable de NO_x generado.

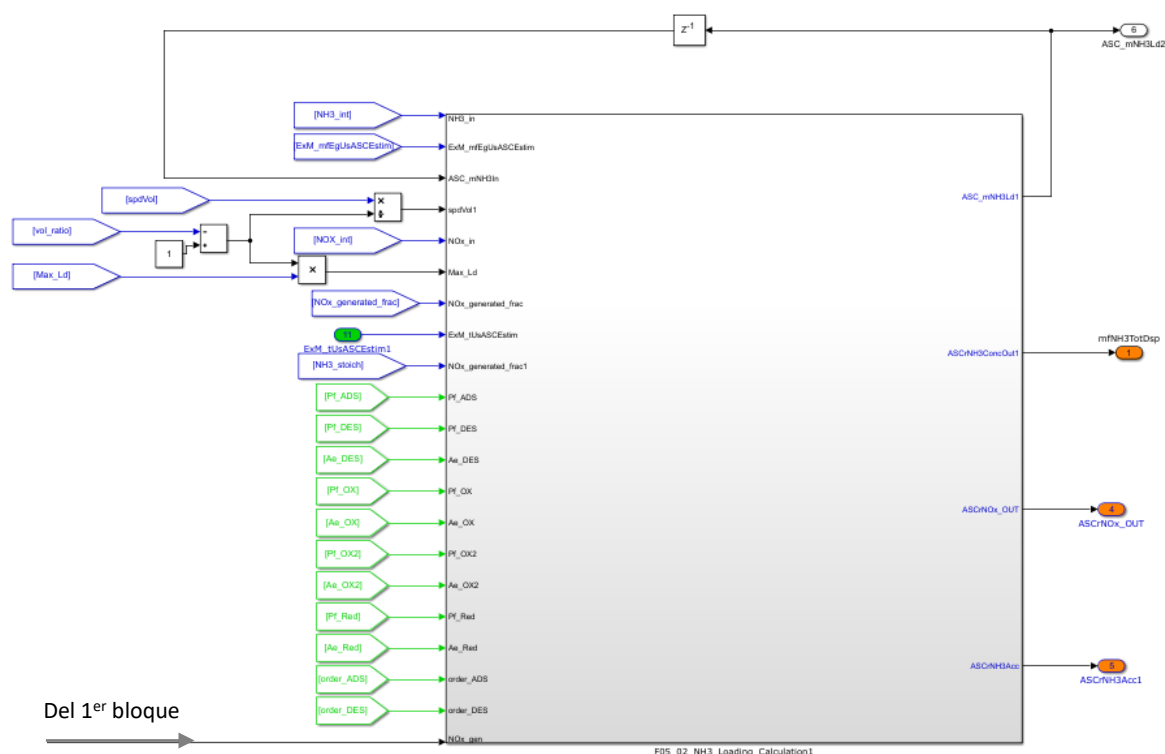


Figura 53 Bloque del segundo volumen de control en el modelo de reactividad

Este bloque determina la cantidad de NO_x y el flujo másico de amoniaco que desprende el ASC. Paralelamente, expone la cantidad de amoniaco acumulado en este espacio.

Nivel 2.3.1.1: Cálculo de variaciones molares y balances

La figura 54 recoge la implementación de las reacciones desarrollándose en el catalizador según se ha estudiado en la memoria. Consta de 5 divisiones relacionadas con la adsorción, desorción y oxidación de NH_3 , la reducción de NO_x y el cálculo de variación de carga en el ASC. Cada una, cuenta con un esquema de cálculo de la variación molar de la especie asociada a las reacciones anteriores.

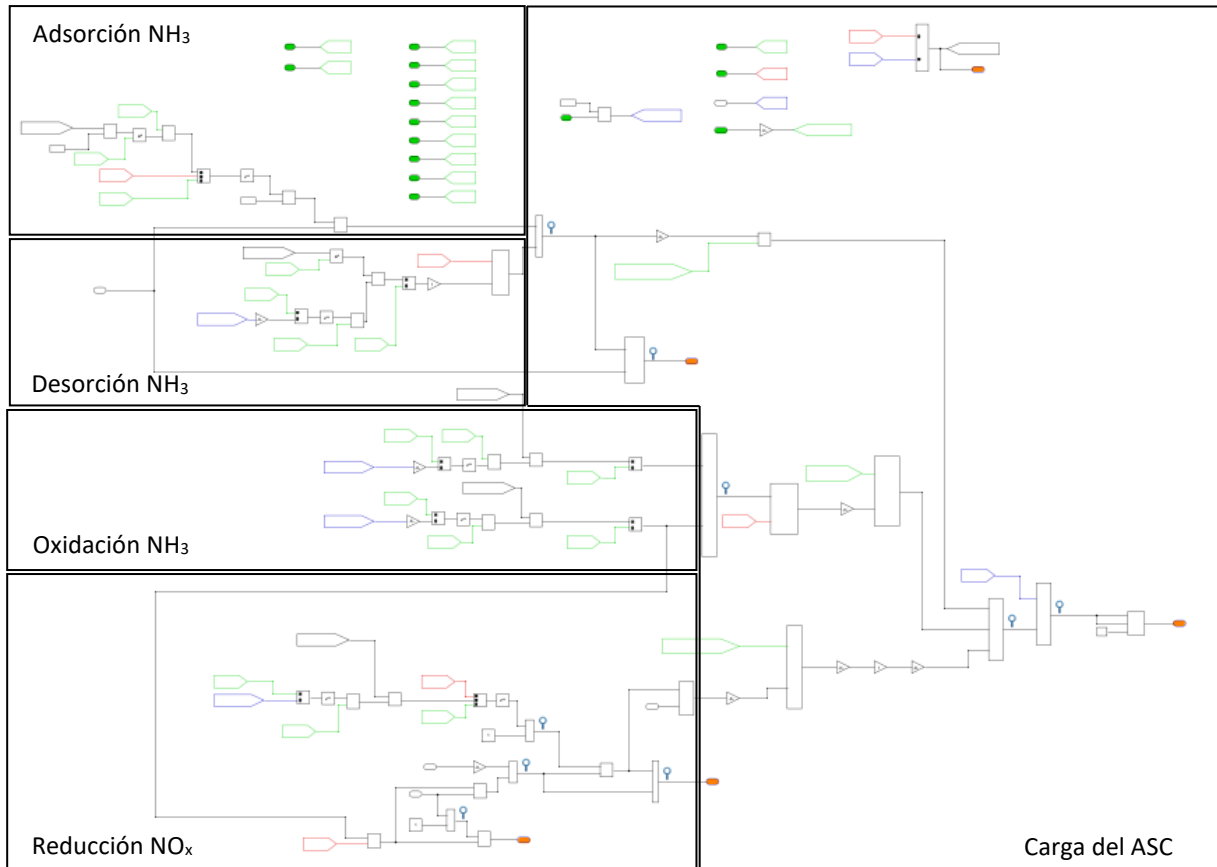


Figura 54 Modelo de reactividad

Reacción de adsorción del amoníaco:

La implementación del mecanismo de adsorción de NH_3 se detalla en la figura. De acuerdo con la propuesta mecanismo de adsorción la tasa de adsorción viene dada por la ecuación (17). La cantidad de amoníaco adsorbido siendo proporcional al exponencial del cuadrado del porcentaje de posiciones libres de adsorción, multiplicado por la capacidad máxima de almacenamiento, la inversa de la velocidad espacial y la constante cinética de la reacción.

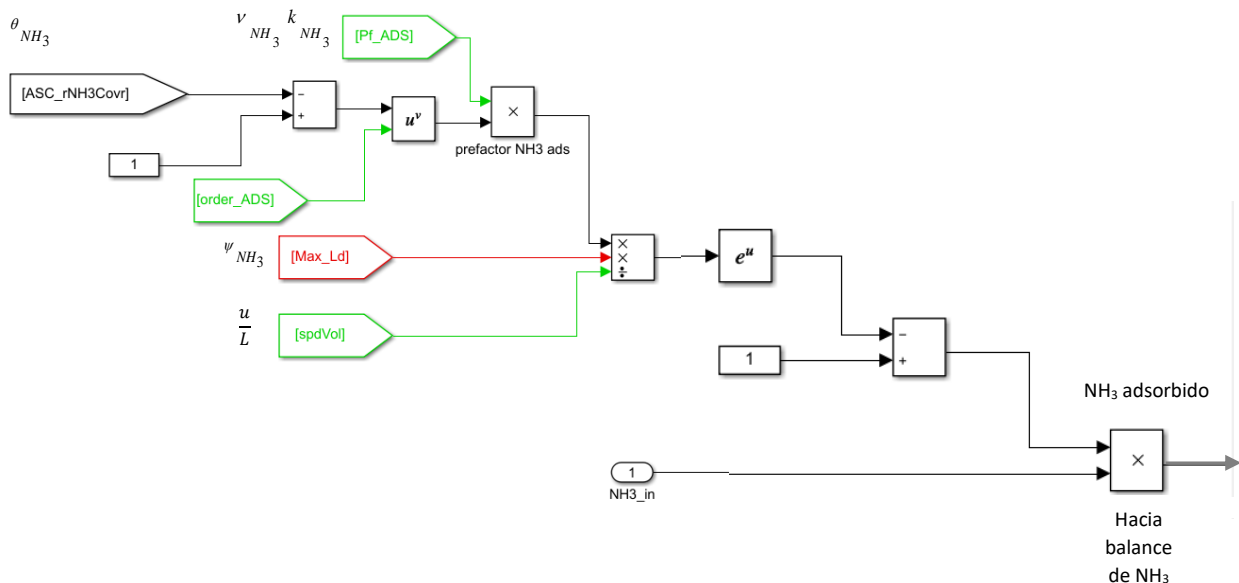


Figura 55 Esquema de cálculo de NH_3 adsorbido

Se ha implementado el cálculo de variación molar de amoniaco por adsorción con signo positivo. Los términos se calcularán en valor absoluto y se aplicará el signo correcto en el balance de especies.

Reacción de desorción del amoniaco:

En este último aspecto, la figura 56 recoge los detalles de la implementación del proceso de desorción, siguiendo la ecuación (24).

En este caso, dado que la velocidad de reacción no depende de la concentración de la especie, la velocidad de desorción es proporcional al cuadrado del porcentaje de posiciones de adsorción ocupadas multiplicado por el máximo capacidad de acumulación, por el inverso de la velocidad espacial y por la constante cinética.

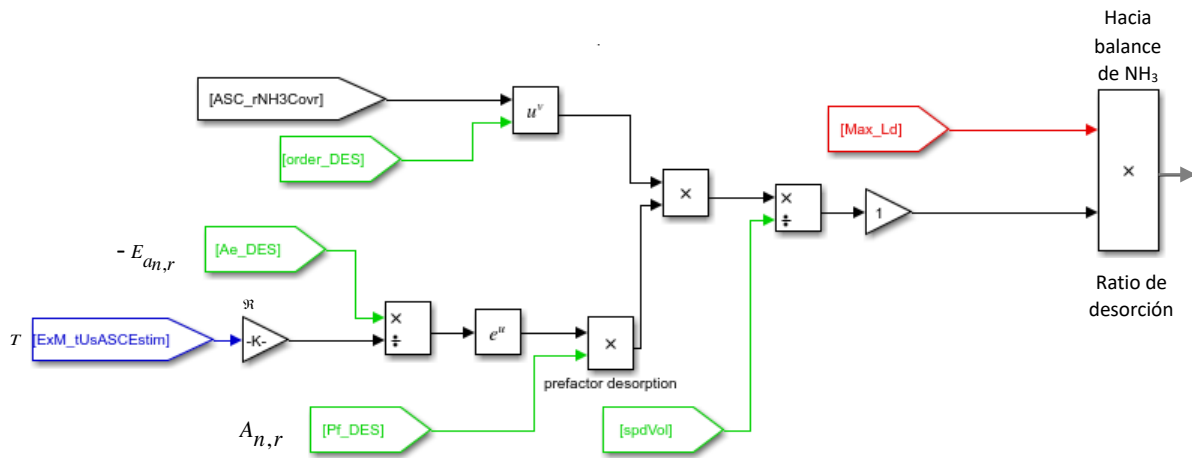


Figura 56 Esquema de cálculo de NH₃ desorbido

Finalmente se aplica un balance de la cantidad de amoniaco acumulada para determinar la cantidad a la salida del ASC:

$$X_{NH_3,out} = X_{NH_3,in} - \Delta X_{NH_3,1} + \Delta X_{NH_3,2} \tag{50}$$

Este resultado es una variable de salida. Los términos se han calculado en valor absoluto y el signo se determina en el momento de realizar el balance.

Reacción de oxidación del amoniaco:

La figura 57 muestra la implementación del mecanismo de oxidación del amoniaco acumulado, que consta de dos reacciones, la oxidación a N₂ a media temperatura y la oxidación a NO a temperatura elevada.

La velocidad de oxidación de NH₃ a N₂ con oxígeno viene dada por la ecuación (25). De manera similar, la tasa de oxidación de NH₃ a NO con oxígeno es dada por la ecuación (20). En ambas ecuaciones, la velocidad de reacción es proporcional al porcentaje de sitios ocupados multiplicado por la capacidad de acumulación máxima y por la constante cinética de cada una de las reacciones, calculada usando la ecuación de Arrhenius (22).

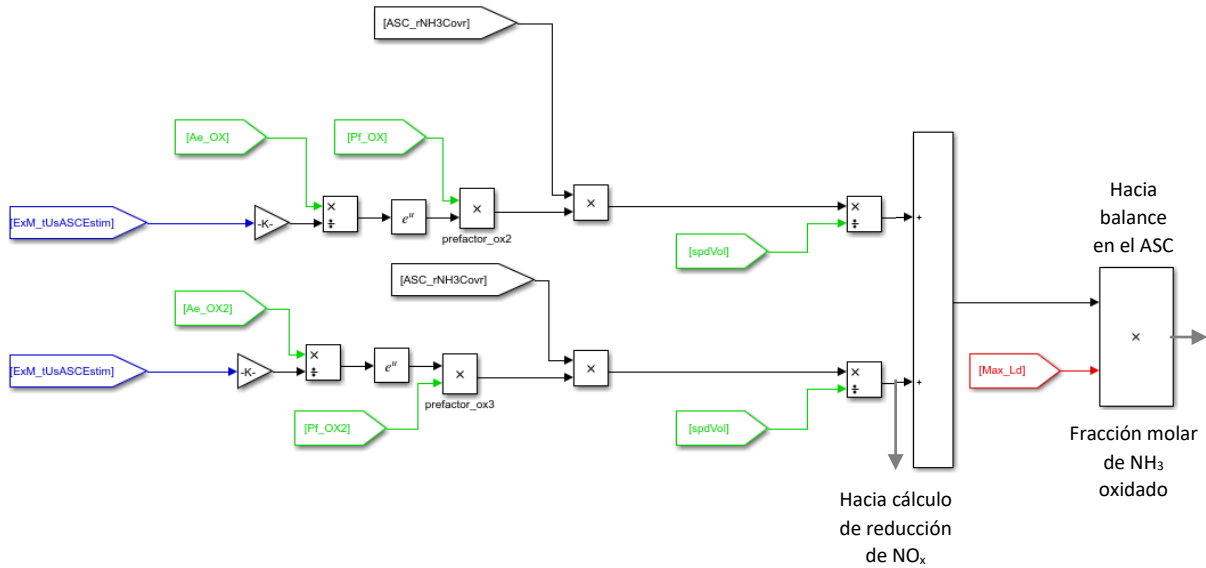


Figura 57 Esquema de cálculo de NH_3 oxidado

La segunda rama de este esquema se corresponde con la oxidación del NH_3 a NO . Como se ha explicado en la memoria, una fracción r de los NO_x generados por oxidación van a reducirse con amoníaco. Por ello aparece una flecha dirigida hacia el siguiente esquema de reacción de reducción.

Reacción de reducción de los óxidos de nitrógeno:

Finalmente, la implementación de la reacción de reducción de NO_x con el amoníaco acumulado se presenta en la figura 58.

Este esquema representa la ecuación (27) que permite obtener la velocidad de reacción de reducción de NO_x dependiendo del exponencial de la constante cinética, multiplicada por el porcentaje de lugares ocupados y la capacidad máxima de acumulación de amoníaco. Esta ecuación muestra cómo la velocidad de reacción es proporcional a la entrada de NO_x , y para poder considerar la selectividad del ASC, permite incluir un porcentaje del NO_x generado en el ASC que se puede reducir (r).

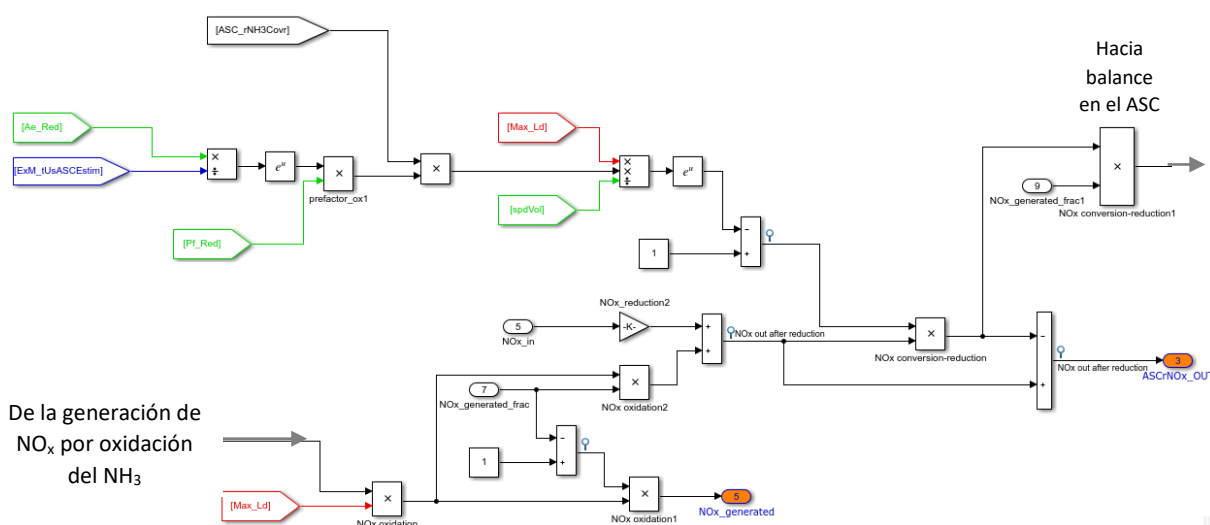


Figura 58 Esquema de la reacción de reducción en el bloque del primer volumen de control

La salida $NOx_generated$ representa la cantidad de NOx producidos por oxidación que no han podido reducirse con amoniaco, es decir, $\Delta X_{NOx,R4} (1-r)$. A su vez, se transmitirá como entrada para el balance de NOx en el segundo volumen de control de la figura 53. La otra salida $ASCrNOx_OUT$ expresa la diferencia entre los NOx potencialmente reducibles y los que llegan a reducirse con amoniaco.

Por otra parte, se obtiene la cantidad de NOx que sale sin reaccionar del primer volumen de control al sumar las variables $ASCrNOx_OUT$ y $NOx_generated$. Obedece a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} X_{NOx,out_{VC1}} &= X_{NOx,in} + r\Delta X_{NOx,R4} - \Delta X_{NOx,R5} + (1-r)\Delta X_{NOx,R4} \\ &= X_{NOx,in} + \Delta X_{NOx,R4} - \Delta X_{NOx,R5} \end{aligned} \quad (51)$$

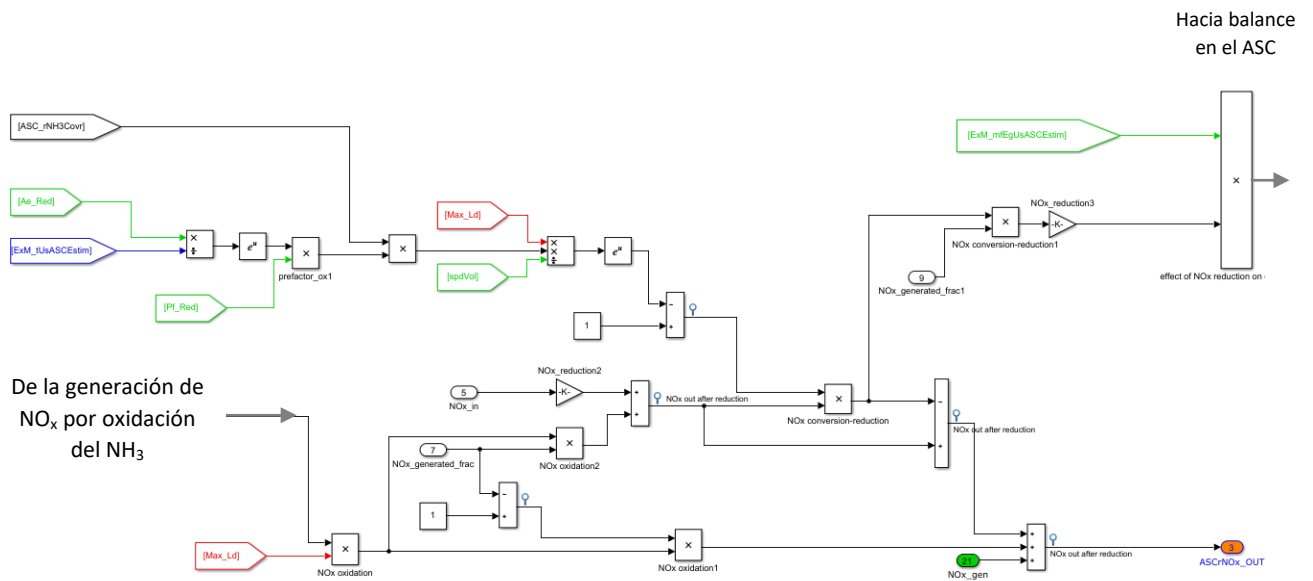


Figura 59 Esquema de la reacción de reducción en el bloque del segundo volumen de control

El esquema para la reducción en el segundo volumen de control es similar. La diferencia reside en la aparición de los NOx generados en el primer volumen de control. Hay que tener en cuenta que la variable NOx_in se refiere a la cantidad de NOx que entra al segundo volumen de control. En este caso, equivale a la variable del primer volumen de control $ASCrNOx_OUT$. La parte restante ($NOx_generated$) para completar la salida de NOx en el primer volumen $X_{NOx,out_{VC1}}$ se sumará de forma independiente. Esto obedece a que se trabajó con el modelo inicial como base y se realizaron las mejoras aprovechando el esquema ya implementado.

Así pues, la cantidad de NOx a la salida del segundo volumen y por lo tanto del ASC será:

$$\begin{aligned} X_{NOx,out} &= X_{NOx,in_{VC2}} + r\Delta X_{NOx,R4_{VC2}} - \Delta X_{NOx,R5_{VC2}} + (1-r)\Delta X_{NOx,R4_{VC2}} + NOx_{generated_{VC1}} \\ &= (X_{NOx,in} + r\Delta X_{NOx,R4_{VC1}} - \Delta X_{NOx,R5_{VC1}}) + r\Delta X_{NOx,R4_{VC2}} - \Delta X_{NOx,R5_{VC2}} + (1-r)\Delta X_{NOx,R4_{VC2}} + (1-r)\Delta X_{NOx,R4_{VC1}} \quad (52) \\ &= X_{NOx,in} + \Delta X_{NOx,R4_{VC1}} - \Delta X_{NOx,R5_{VC1}} + \Delta X_{NOx,R4_{VC2}} - \Delta X_{NOx,R5_{VC2}} \end{aligned}$$

Finalmente, se resume como la cantidad de NOx que entra al ASC a la que se suma la generada por la oxidación del amoniaco y restando los consumidos por reducción en ambos volúmenes de control.

Balance de especies en el ASC:

Los resultados de las variaciones de las especies en cada reacción están expresados en ppm molares. Es necesario aplicar factores de conversión para cuantificar la acumulación de amoniaco en el catalizador ASC. Dependerán de la especie evaluada. Por ello, se diferenciará el proceso para las reacciones que impliquen amoniaco de las que intervenga el monóxido de nitrógeno.

- Caso de adsorción/desorción y oxidación del amoniaco: la variación molar de amoniaco en ppm se convierte en fracción másica multiplicando por el cociente del peso molecular del amoniaco ($17 \frac{g}{mol}$) y del aire ($29 \frac{g}{mol}$). Por último, se realiza el producto con el flujo másico entrante.
- Caso de reducción del monóxido de nitrógeno: al resultado de la reacción R5, es decir, la variación molar de NO_x , se multiplica por el factor de conversión de NO_x (r) y por el flujo másico de gas. Después, se multiplica por el cociente de pesos moleculares del NO ($30 \frac{g}{mol}$) y NH_3 . De esta manera, se expresan cantidades reducidas de NO en cantidades de NH_3 . En otras palabras, se determina la cantidad de amoniaco oxidado en la reacción de reducción de NO_x .

Finalmente, al término de la síntesis de adsorción/desorción se le resta el de oxidación y reducción y se suma la masa de NH_3 acumulada en el instante anterior. Resulta la masa acumulada de NH_3 en gramos para un instante $t_{ASC_mNH3Ld1}$.

