



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Universitat Politècnica de València

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO

**DESARROLLO DE UN MODELO
PSEUDO-HOMOGENEO PARA
CATALIZADORES MULTICAPA
DE OXIDACIÓN DE AMONIACO**

Trabajo Final del Grado en Ingeniería Aeroespacial

Realizado por:

María Notario Rubio

Tutorizado por:

Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera

Curso Académico: 2020/2021

Resumen

El marco regulatorio relativo a la emisión de sustancias contaminantes en los motores de combustión interna alternativos (MCIA) ha evolucionado a nivel global imponiendo límites cada vez más restrictivos. En consecuencia, ha sido necesario el desarrollo y estudio de nuevas tecnologías que permitan mantener las prestaciones de los motores cumpliendo con la normativa vigente. Esto ha resultado en la aparición y continua mejora de los sistemas de post-tratamiento de los gases de escape, los cuales permiten limitar la emisión de las sustancias contaminantes a la atmósfera.

Actualmente se encuentra en vigor la normativa Euro 6d, la cual impone límites a la emisión de monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y partículas sólidas. Con el objetivo de reducir las partículas sólidas es necesario emplear filtros de partículas, mientras que para el resto de las sustancias mencionadas se utilizan catalizadores específicos. En concreto, para la reducción de los óxidos de nitrógeno, el sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) permite alcanzar altas eficiencias de conversión empleando amoníaco como agente reductor.

En este contexto de continua evolución se prevé que la implantación de la futura normativa Euro 7 imponga limitaciones a la emisión de sustancias que en la actualidad no se encuentran reguladas, entre la que se incluye el amoníaco. Por este motivo, ha surgido la necesidad de emplear catalizadores específicos para la eliminación de amoníaco, denominados ASC (*Ammonia Slip Catalyst*), en los MCIA. En este TFG se plantea el desarrollo de un modelo pseudo-homogéneo para ASC. Este tipo de modelo se caracteriza por asumir que la velocidad de los procesos difusivos es tan elevada que los gradientes de concentración entre el gas y las capas de catalizador es despreciable. Así, la resolución del transporte de especies se simplifica, permitiendo una considerable reducción en el coste computacional, abriendo su uso a sistemas de control embarcados. El modelo desarrollado se ha implementado en *Matlab* y se ha calibrado empleando ensayos llevados a cabo en puntos de operación estacionarios y en condiciones dinámicas. Finalmente, se realiza un estudio acerca de la validez de la hipótesis asumida en la concepción del modelo y de las limitaciones que genera al realizar simulaciones del sistema operando en condiciones reales.

Resum

El marc regulador relatiu a l'emissió de substàncies contaminants en els motors de combustió interna alternatius (MCIA) ha evolucionat a nivell global imposant límits cada vegada més restrictius. En conseqüència, ha sigut necessari el desenvolupament i estudi de noves tecnologies que permeten mantindre les prestacions dels motors complint amb la normativa vigent. Això ha resultat en l'aparició i contínua millora dels sistemes de post-tractament dels gasos de fuita, els quals permeten limitar l'emissió de les substàncies contaminants a l'atmosfera.

Actualment es troba en vigor la normativa Euro 6d, la qual imposa límits a l'emissió de monòxid de carboni, hidrocarburs, òxids de nitrogen i partícules sòlides. Amb l'objectiu de reduir les partícules sòlides és necessari emprar filtres de partícules, mentre que per a la resta de les substàncies esmentades s'utilitzen catalitzadors específics. En concret, per a la reducció dels òxids de nitrogen, el sistema de reducció catalítica selectiva (SCR) permet aconseguir altes eficiències de conversió emprant amoníac com a agent reductor.

En aquest context de contínua evolució es preveu que la implantació de la futura normativa Euro 7 impose limitacions a l'emissió de substàncies que en l'actualitat no es troben regulades, entre la qual s'inclou l'amoníac. Per aquest motiu, ha sorgit la necessitat d'emprar catalitzadors específics per a l'eliminació d'amoníac, denominats ASC (*Ammonia Slip Catalyst*), en els MCIA. En aquest TFG es planteja el desenvolupament d'un model pseudo-homogeni per a ASC. Aquest tipus de model es caracteritza per assumir que la velocitat dels processos difusius és tan elevada que els gradients de concentració entre el gas i les capes de catalitzador és menyspreable. Així, la resolució del transport d'espècies se simplifica, permetent una considerable reducció en el cost computacional, obrint el seu ús a sistemes de control embarcats. El model desenvolupat s'ha implementat en *Matlab* i s'ha calibrat emprant assajos duts a terme en punts d'operació estacionaris i en condicions dinàmiques. Finalment, es realitza un estudi sobre la validesa de la hipòtesi assumida en la concepció del model i de les limitacions que genera en realitzar simulacions del sistema operant en condicions reals.

Abstract

The regulatory framework relating to the emission of pollutants in reciprocating internal combustion engines (RICE) has evolved globally, imposing increasingly restrictive limits. Consequently, it has been necessary to develop and study new technologies to maintain engine performance in compliance with current regulations. This has resulted in the emergence and continuous improvement of exhaust after-treatment systems, which limit the emission of pollutants into the atmosphere.

The Euro 6d standard is currently in force, which imposes emission limits for carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides and solid particles. In order to reduce solid particles, particulate filters must be used, while for the other substances mentioned, specific catalytic converters are used. In particular, for the reduction of nitrogen oxides, the selective catalytic reduction (SCR) system allows high conversion efficiencies to be achieved by using ammonia as the reducing agent.

In this context of continuous evolution, it is expected that the implementation of the future Euro 7 regulation will impose limitations on the emission of substances that are currently not regulated, including ammonia. For this reason, there is a need to use specific catalysts for the elimination of ammonia, known as ASC (Ammonia Slip Catalyst), in RICE. In this project, the development of a pseudo-homogeneous model for ASC is proposed. This type of model is characterised by the assumption that the velocity of the diffusive processes is so high that the concentration gradients between the gas and the catalyst layers is negligible. Thus, the resolution of species transport is simplified, allowing a considerable reduction in the computational cost, opening its use to on-board control systems. The model developed has been implemented in *Matlab* and calibrated using tests carried out at stationary operating points and under dynamic conditions. Finally, a study is carried out on the validity of the hypothesis assumed in the conception of the model and the limitations it generates when simulating the system operating under real conditions.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento al tutor Pedro Piqueras Cabrera, por la confianza depositada en mí para la realización de este trabajo y la ayuda ofrecida. Asimismo, mi más sincero agradecimiento a Enrique Sanchis Pacheco por toda la dedicación, seguimiento y tiempo invertido en poder sacar adelante este proyecto.

Gracias a mi familia, a mi madre Mari Luz y a mi padre Alfonso por guiarme, aconsejarme y ser mi mayor apoyo durante toda la carrera. Gracias a mi hermano, por adentrarme en el maravilloso mundo de la aeronáutica y permitirme aprender de él cada día. A mi pareja, por su comprensión, inteligencia, interés y dedicación, ayudándome en todo momento a sacar este proyecto adelante. También, gracias a mis amigos, por confiar siempre en mí y ser mi vía de escape.

Este período de carrera e investigación ha sido un largo camino de aprendizaje. Por ello, gracias a todas las personas que han formado parte de él y me han ayudado a crecer tanto científica como personalmente.

Índice general

Resumen	I
<i>Resum</i>	II
<i>Abstract</i>	III
Agradecimientos	V
Índice de figuras	X
Índice de cuadros	XIII
I MEMORIA TÉCNICA	1
1. Introducción	3
1.1. Motivación del estudio	3
1.2. Objetivos	4
1.3. Antecedentes	4
1.4. Metodología	5
2. Marco Teórico	6
2.1. Introducción	6
2.2. Emisiones contaminantes	7
2.2.1. Monóxido de carbono	8
2.2.2. Hidrocarburos sin quemar	10
2.2.3. Óxidos de nitrógeno	11
2.2.4. Material particulado	13
2.3. Normativa Europea	14
2.3.1. Euro 1	15
2.3.2. Euro 2	15
2.3.3. Euro 3	15
2.3.4. Euro 4	16
2.3.5. Euro 5	17
2.3.6. Euro 6	17
2.3.7. Euro 7	18
2.4. Sistemas de post-tratamiento	19

2.4.1.	Catalizador de oxidación diésel (DOC)	20
2.4.2.	Filtros de partículas diésel (DPF)	22
2.4.3.	Trampa de NO _x (LNT)	23
2.4.4.	Sistema de reducción catalítica selectiva (SCR)	24
2.4.5.	Catalizador de oxidación de amoníaco (ASC)	26
3.	Modelos computacionales para el sistema ASC	28
3.1.	Introducción	28
3.2.	Ecuaciones de transporte	29
3.3.	Modelo de promediado transversal con difusión	31
3.4.	Modelo de coeficientes de transferencia de masa	33
3.5.	Modelo de solución asintótica	35
3.6.	Modelo pseudo-homogéneo	36
4.	Aplicación del modelo pseudo-homogéneo al ASC	39
4.1.	Introducción	39
4.2.	Reacciones químicas que intervienen	39
4.3.	Tasas de reacción	41
4.4.	Concentración a la salida de cada especie	44
4.5.	Contribuciones	46
4.6.	<i>Coverage</i>	49
5.	Calibración y validación del modelo pseudo-homogéneo	50
5.1.	Introducción	50
5.2.	Metodología de calibración	50
5.3.	Implementación de la calibración	51
5.4.	Validación del modelo	53
5.4.1.	Pre-calibración de reacciones de acumulación y oxidación del NH ₃	53
5.4.2.	Pre-calibración de reacciones de-NO _x	55
5.4.3.	Calibración conjunta	57
6.	Análisis de resultados	58
6.1.	Introducción	58
6.2.	Análisis de resultados de ensayos en ausencia de NO _x	58
6.3.	Análisis de resultados de ensayos con NO _x	63
6.4.	Análisis de resultados de ensayos con ciclos WLTC	67
6.5.	Comparativa modelo pseudo-homogéneo y modelo de promediado transversal con difusión	68
7.	Conclusiones y trabajos futuros	72
7.1.	Introducción	72
7.2.	Conclusiones	72
7.3.	Trabajos futuros	73

II	PLIEGO DE CONDICIONES	79
A.	Seguridad e Higiene	81
A.1.	Introducción	81
A.2.	Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo	81
A.2.1.	Artículo 1: Ámbito de aplicación	81
A.2.2.	Artículo 13: Seguridad estructural	81
A.2.3.	Artículo 14: Superficies y cubicación	82
A.2.4.	Artículo 15: Suelos, techos y paredes	82
A.2.5.	Artículo 16: Pasillos	82
A.2.6.	Artículo 25: Iluminación. Disposiciones generales	83
A.2.7.	Artículo 30: Ventilación, temperatura y humedad	83
A.2.8.	Artículo 31: Ruidos, vibraciones y trepidaciones	84
A.2.9.	Artículo 32: Limpieza de locales	84
B.	Real Decreto 488/1997, 14 de abril	86
B.1.	Equipo	86
B.2.	Entorno	86
B.3.	Interconexión ordenador/persona	86
III	PRESUPUESTO	88
C.	Presupuesto	90
C.1.	Introducción	90
C.2.	Mano de obra	90
C.3.	<i>Hardware</i>	91
C.4.	<i>Software</i>	91
C.5.	Presupuesto final	92

Índice de figuras

1.1.	Esquema sobre la metodología seguida a lo largo del proyecto	5
2.1.	Clasificación de los motores térmicos	6
2.2.	Composición de los gases de escape en motores diésel	8
2.3.	Diagrama sobre las condiciones de temperatura y dosado relativo local según las emisiones contaminantes para los motores diésel	9
2.4.	Etapas para la formación del material particulado en los MEC	13
2.5.	Evolución de la emisión de los gases contaminantes con las normas Euro . .	18
2.6.	Estructura del DOC	21
2.7.	Gráfico sobre el funcionamiento del DPF	22
2.8.	Funcionamiento del LNT	23
2.9.	Inyección de urea en los gases de escape de un SCR	24
2.10.	Estructura para los sistemas de post-tratamiento de los gases de escape . . .	25
2.11.	Mecanismo de funcionamiento del sistema ASC	27
3.1.	Diagrama esquemático de un canal monolítico de doble capa	30
5.1.	Metodología de calibración	51
5.2.	Esquema sobre la implementación de la calibración en <i>Matlab</i>	52
5.3.	Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la pre-calibración de reacciones de acumulación y oxidación del NH_3 : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.	54
5.4.	Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la pre-calibración reacciones que contienen NO_x : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.	56

6.1. Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con baja cantidad de NO_x y elevado número de NH_3 : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.	59
6.2. Acumulación de NH_3 en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable	60
6.3. Contribución de la reacción de oxidación de NH_3 (R_1) en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable	61
6.4. Contribución de la adsorción y desorción de NH_3 en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable	62
6.5. Contribución de la reacción estándar del SCR (R_9) en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable	62
6.6. Acumulación de NH_3 en segundo y tercer ensayo con cantidad de NO_x despreciable	63
6.7. Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con NO_x : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.	64
6.8. Acumulación de NH_3 en el primer ensayo con NO_x	65
6.9. Contribución de las reacciones de oxidación (R_1 , R_2 y R_3) y la reacción estándar de SCR (R_9) sobre el NH_3 en ensayos con NO_x	65
6.10. Contribución de las reacciones de adsorción/desorción de NH_3 en ensayos con NO_x	66
6.11. Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con ciclos WLTC: (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo.	67
6.12. Acumulación de NH_3 en el primer ensayo dinámico	68
6.13. Gráfico que define la evolución de la temperatura durante los ensayos de los ciclos WLTC	69
6.14. Gráficos obtenidos tras imponer la calibración de promediado transversal con difusión en el modelo pseudo-homogéneo: (a) Evolución del flujo másico de NO_x , (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3	70
6.15. Evolución de la contribución de oxidación de NH_3 (R_1) en el modelo pseudo-homogéneo imponiendo la calibración del modelo de promediado transversal con difusión	71

- 6.16. Comparación de la evolución de la acumulación de NH_3 en el modelo pseudo-homogéneo imponiendo la calibración del modelo de promediado transversal con difusión y en el modelo de promediado transversal con difusión. Nodo 1 71

Índice de cuadros

2.1. Normativa Euro 1	15
2.2. Normativa Euro 2	15
2.3. Normativa Euro 3	16
2.4. Normativa Euro 4	16
2.5. Normativa Euro 5	17
2.6. Normativa Euro 6	18
2.7. Normativa Euro 6c	18
2.8. Normativa recomendada para la Euro 7	19
2.9. Eficiencias esperadas por los DOC	21
2.10. Eficiencias esperadas por los DPF	23
2.11. Eficiencias esperadas por los SCR	26
4.1. Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NO	46
4.2. Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NO	47
4.3. Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NO ₂	47
4.4. Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NO ₂	47
4.5. Contribución de la reacción de orden 0 sobre N ₂ O	48
4.6. Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NH ₃	48
4.7. Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NH ₃	48
5.1. Pre-calibración de reacciones de acumulación del NH ₃	53
5.2. Pre-calibración de reacciones de-NO _x	55
5.3. Calibración conjunta	57
6.1. Calibración del modelo de promediado transversal con difusión	69
C.1. Presupuesto de mano de obra	91
C.2. Presupuesto del equipo informático	91
C.3. Presupuesto de la licencia para <i>Matlab</i>	92
C.4. Presupuesto de la licencia para <i>Microsoft Office</i> y <i>Grapher 10</i>	92
C.5. Presupuesto total de las licencias para programas informáticos	92
C.6. Presupuesto total del trabajo	92

Tabla de símbolos

Latinos

a	—	radio hidráulico para placas paralelas
$A_{n,r}$	—	factor preexponencial o factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius de la especie n en la reacción r
c_n	—	concentración de la especie n
$D_{eff,n}$	—	difusividad efectiva de la especie n
$D_{m,n}$	—	difusividad molecular de la especie n
$E_{a_{n,r}}$	—	energía de activación de la ecuación de Arrhenius de la especie n en la reacción r
$J_{i,i+1}$	—	flujo interfacial de la capa i a la capa $i+1$
k_r	—	constante cinética de la reacción r
k_m	—	coeficiente de transferencia de masa
k_{inh}	—	constante de inhibición
L	—	longitud del monolito
\dot{m}	—	flujo másico
$P_{f,r}$	—	factor preexponencial o factor de frecuencia en la reacción r
$R_{n,r}$	—	tasa de reacción de la especie n en la reacción r
Sh_e	—	número de Sherwood externo
Sh_i	—	número de Sherwood interno
$S_{p_{cat}}$	—	superficie geométrica para la transferencia de masa del gas a la superficie del catalizador
$S_{p_{cat}}$	—	superficie geométrica para la transferencia de masa desde la superficie del catalizador al volumen del recubrimiento
t	—	coordenada temporal
t_c	—	tiempo de convección
t_D	—	tiempo de difusión
t_R	—	tiempo de reacción
T	—	temperatura
u	—	velocidad del fluido
$v_{n,r}$	—	coeficiente estequiométrico de la especie n en la reacción r
x	—	coordenada axial
X_n	—	fracción molar de la especie n
z	—	coordenada en la dirección perpendicular al medio poroso

Griegos

δ	—	espesor
Δ	—	variación
Λ	—	contribución
ε	—	porosidad
τ	—	tiempo de residencia
θ_{NH_3}	—	recubrimiento del catalizador, <i>coverage</i> .
ψ_{NH_3}	—	capacidad de almacenamiento de la capa de recubrimiento

Subíndices

0	—	fase del gas
1	—	primera capa
2	—	segunda capa
<i>ads</i>	—	referido a la adsorción
<i>cat</i>	—	referido al catalizador
<i>des</i>	—	referido a la desorción
<i>eq</i>	—	equilibrio
<i>exp</i>	—	experimento
<i>gas</i>	—	gas
<i>in</i>	—	entrante
<i>k</i>	—	referido a especies químicas gaseosas
<i>mod</i>	—	modelo
<i>n</i>	—	referido a los reactivos gaseosos
<i>out</i>	—	saliente
<i>wc</i>	—	relativo al recubrimiento catalítico <i>washcoat</i>

Superíndices

<i>t</i>	—	coordenada temporal
<i>m</i>	—	orden de reacción del sistema

Siglas

1D	—	unidimensional
ASC	—	Ammonia Slip Catalyst
COV	—	Volatile Organic Compounds
DPF	—	Diesel Particulate Filter
DOC	—	Diesel Oxidation Catalyst
EATS	—	Exhaust Aftertreatment System
ECU	—	Engine Control Unit

<i>EGR</i>	—	Exhaust Gas Recirculation
<i>HAP</i>	—	Hidrocarburo Aromático Policíclico
<i>LNT</i>	—	Lean NO _x Trap
<i>PGM</i>	—	Platinum Metal Group
<i>PM</i>	—	materia particulada
<i>ppm</i>	—	partes por millón
<i>MCIA</i>	—	Motor de Combustión Interna Alternativo
<i>MEC</i>	—	Motor de Encendido por Compresión
<i>MEP</i>	—	Motor de Encendido Provocado
<i>MMA</i>	—	Masa Máxima Autorizada
<i>RICE</i>	—	Reciprocating Internal Combustion Engines
<i>SCR</i>	—	Selective Catalytic Reduction
<i>SCRf</i>	—	Selective Catalytic Reduction Filter
<i>WLTC</i>	—	Worldwide harmonized Light-duty vehicles Test Cycle

Parte I

MEMORIA TÉCNICA

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación del estudio

En la actualidad, el sistema de propulsión más extendido y relevante para transporte terrestre y acuático son los motores de combustión interna alternativos (MCIA). Concretamente, los motores de encendido por compresión (MEC) han demostrado ser motores eficientes y de altas prestaciones, por lo que han sido mundialmente reconocidos en el mercado de vehículos ligeros hasta mediados de la década actual.

La evolución y constante aumento en la concienciación de la sociedad sobre el cercano agotamiento de los combustibles fósiles y el perjuicio de éstos sobre el medio ambiente ha llevado a buscar alternativas, tratando de diseñar motores menos dañinos para la salud humana y medioambiental. En consecuencia, los motores MCIA han visto condicionada su línea de evolución, buscando ahora potenciar la reducción de sus emisiones contaminantes. Se han recurrido a diversas técnicas, desde la optimización de la inyección hasta la introducción de sistemas de recirculación de los gases de escape (EGR). Sin embargo, el constante aumento en las restricciones ha llevado a la necesidad de emplear sistemas de post-tratamiento de gases de escape.

La problemática de los MEC se basa fundamentalmente en las emisiones de los óxidos de nitrógeno y las emisiones de partículas. Actualmente, para evitar las emisiones de partículas se emplean filtros de partículas diésel de flujo de pared (DPF), con el objetivo de evitar su liberación a la atmósfera. En cuanto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, existen dos opciones empleadas actualmente. En primer lugar, se encuentran los sistemas SCR, los cuales son sistemas de post-tratamiento que necesitan urea para su funcionamiento, con la que reducen los NO_x . Por otra parte, existen las trampas de NO_x o LNT, empleados en motores de menor cilindrada. Ambos sistemas de post-tratamiento mencionados para reducir los NO_x son compatibles entre sí.

La futura normativa Euro 7, cuya imposición está prevista para 2025, comenzará a regular las emisiones de nuevas especies contaminantes, entre las que se incluirá el NH_3 que sale del SCR. Ello conlleva la necesidad de emplear un catalizador que permita reducir estas emisiones, el ASC, caracterizado por contener capas en las que se acumula el NH_3 con el objetivo de reducir los NO_x que aún quedan u oxidarse. En consecuencia, es necesario el uso

de modelos que permitan desarrollar, comprender y controlar dicho sistema, con el objetivo final de mantener la competitividad de los MEC en el mercado de los vehículos ligeros.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es desarrollar un modelo para catalizadores de oxidación de amoníaco orientado al cálculo rápido y realizando hipótesis como desprestigiar la transferencia de masa, que permita estudiar su comportamiento frente a las emisiones contaminantes, principalmente NH_3 y NO_x . Dada la extensión de lo expuesto, se ha optado por dividir el objetivo del proyecto en varios objetivos parciales:

1. Conocer el estado del arte del modelado respecto al catalizador ASC.
2. Desarrollar e implementar el modelo del catalizador en el programa *Matlab*, siendo el modelo una versión simplificada y reduciendo así su coste computacional.
3. Adaptar una metodología de calibración al modelo desarrollado e implementarla.
4. Hacer uso de los resultados de la calibración e imponerlos en el modelo para extraer los resultados del mismo y con ellos analizar los mecanismos de reducción de NH_3 y NO_x .
5. Determinar la importancia de la transferencia de masa en el catalizador, distinguiendo entre las zonas donde puede ser más influyentes y las zonas en las que no influye tanto.

1.3. Antecedentes

El modelo pseudo-homogéneo para catalizadores multicapa de oxidación de amoníaco tiene su origen en el grupo de investigación de EATS del CMT. Dentro de este grupo han sido elaboradas varias tesis de modelado, comenzando por la tesis de Pedro Piqueras Cabrera y siguiendo con la de Enrique José Sanchis Pacheco [1], quedando actualmente pendiente la lectura de la tesis de María José Ruíz. Además, este TFG se enmarca en la tesis en desarrollo de Elena García sobre sistemas de post-tratamiento multifunción, en la que se ha desarrollado un modelo con transferencia de masa para el ASC.

El proyecto que se va a llevar a cabo parte de la propuesta de Ratnakar *et al.* [2], que asume un flujo uni-dimensional (1D), estacionario, compresible y sin tener en cuenta la transferencia de masa. Este modelo estará enfocado a control y permitirá determinar la relevancia de los procesos de difusión en el catalizador.

1.4. Metodología

La metodología seguida para el desarrollo de este trabajo se ha presentado en la Figura 1.1. Una vez planteado el problema y los objetivos, se realiza un estudio bibliográfico con el objetivo de conocer otros enfoques acerca del mismo catalizador, detallado en el Capítulo 3. Tras ello, se realiza el desarrollo matemático del modelo, planteando las ecuaciones de conservación con las simplificaciones pertinentes e introduciendo las reacciones. El resultado de este desarrollo se implementa en *Matlab*, obteniendo así el modelo.

Una vez implementado el modelo, se procede a su calibración frente a ensayos experimentales que, dada la cantidad de parámetros a calibrar, se ha desarrollado una metodología para facilitar esta tarea junto al uso de un algoritmo de calibración. A continuación, se ejecuta el modelo y se obtienen los resultados, permitiendo así analizar su comportamiento haciendo uso de las contribuciones y el *coverage*.

Por último, se realiza un estudio de aplicación del modelo que consiste en realizar una simulación de un ciclo WLTC empleando la calibración de las reacciones obtenida con un modelo de transferencia de masa. La finalidad del estudio es comparar los resultados ofrecidos por los dos modelos para entender el efecto que este fenómeno tiene sobre el funcionamiento del ASC.

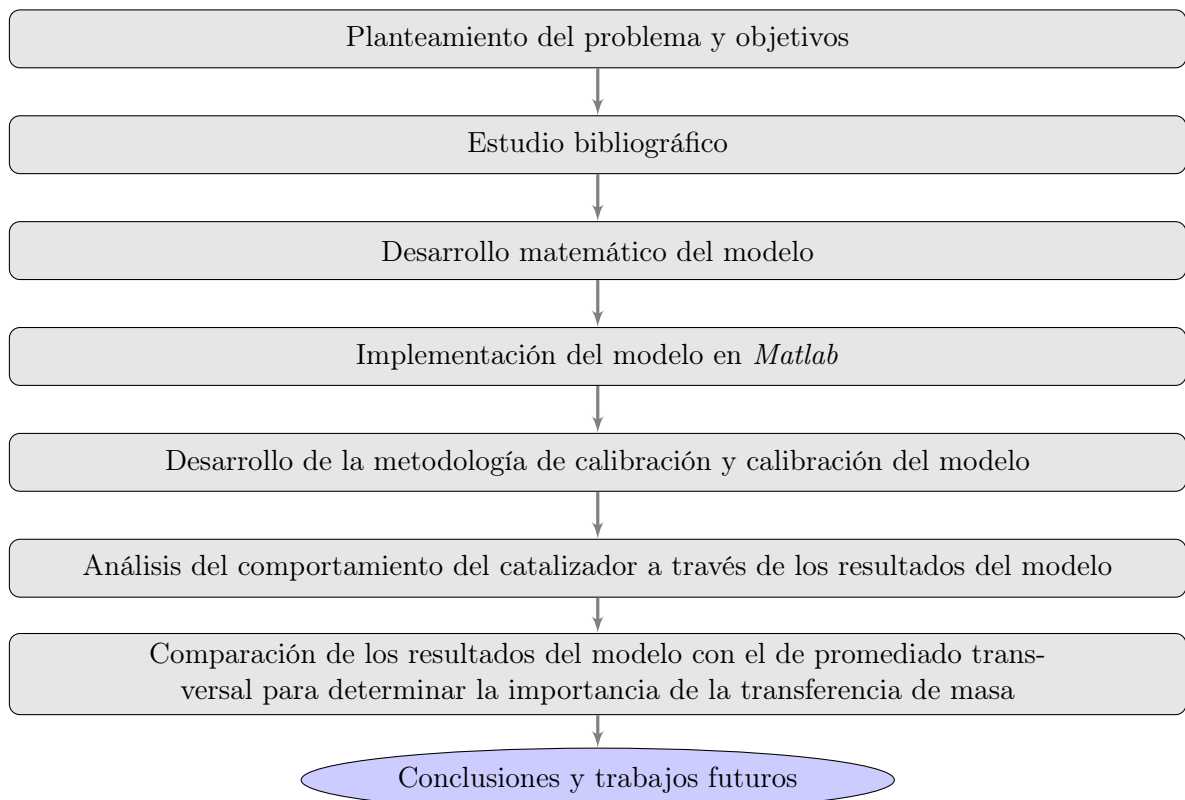


Figura 1.1: Esquema sobre la metodología seguida a lo largo del proyecto

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Introducción

Los motores térmicos se han caracterizado por su gran relevancia en todo tipo de industrias a lo largo de los años, hasta el punto en el que hoy en día resultan imprescindibles para gran parte de las tareas cotidianas. Estos motores se caracterizan por ser capaces de transformar la energía térmica de un fluido compresible en energía mecánica. Dentro de este grupo, se encuentran los motores de combustión externa, en los que el proceso de combustión se produce en el exterior de la máquina y los de combustión interna, donde el proceso de combustión se encuentra en el interior y en los que se va a centrar este estudio.

Así pues, en los motores térmicos de combustión interna es posible diferenciar dos diseños, según se detalla en la Figura 2.1: los motores de combustión continua, donde el proceso de combustión ocurre de forma continua en el tiempo y los motores de combustión discontinua, donde este proceso ocurre de forma intermitente. Dentro de la combustión discontinua es posible distinguir tres tipologías distintas: los motores rotativos, donde el fluido desarrolla un trabajo sobre la superficie móvil que se desplaza con movimientos giratorios, los motores alternativos, donde el fluido desarrolla un trabajo sobre una superficie móvil que se desplaza con movimiento rectilíneo y los motores propulsivos, donde el trabajo se desarrolla aumentando la energía cinética de una corriente [3].

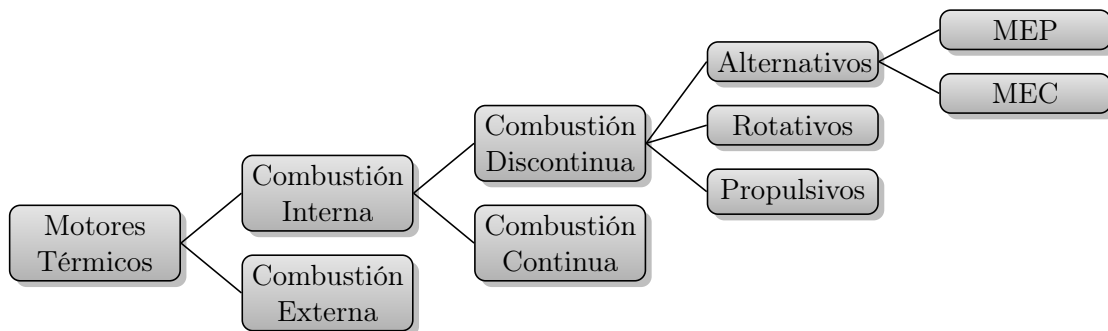


Figura 2.1: Clasificación de los motores térmicos

En este proyecto se va a centrar el estudio sobre los motores de combustión interna alternativos (MCIA). Es posible observar, según la Figura 2.1, que dentro de los MCIA se diferencian dos tipologías distintas: los motores de encendido provocado (MEP) y los motores de encendido por compresión (MEC) [3]. La diferencia principal se encuentra en el proceso de encendido y su consecuente evolución de la combustión, así como en el combustible empleado.

Relativo a los motores de encendido provocado o motores gasolina, realizan la combustión teóricamente a volumen constante (ciclo Otto). Estos motores se caracterizan por la necesidad de un aporte de energía externo al ciclo termodinámico para el inicio de la combustión, proporcionado normalmente por una chispa desprendida entre dos electrodos de una bujía. De forma general, la mezcla aire-combustible se realiza fuera del cilindro y se introduce por el conducto de admisión. Cerca del punto muerto superior, se provoca la chispa para conseguir el encendido de la mezcla y, en consecuencia, provocar la combustión.

En cuanto a los motores de encendido por compresión o motores diésel, realizan la combustión teóricamente a presión constante (ciclo Diésel). Estos motores inician la combustión mediante un proceso de autoencendido de la mezcla aire-combustible tras conseguir temperaturas finales suficientemente altas en la cámara de combustión en la etapa de compresión.

Debido a las diferencias mencionadas, en los motores de encendido provocado debe evitarse el autoencendido de la mezcla por cuestiones de seguridad, mientras que en los motores de encendido por compresión se provoca. En consecuencia, si bien los MEP poseen mayores rendimientos a igualdad de relación de compresión, los MEC pueden alcanzar relaciones de compresión muy superiores. Por tanto, los motores de encendido por compresión serán capaces de alcanzar rendimientos mayores a los motores de encendido provocado.

2.2. Emisiones contaminantes

Si se observa la evolución en los motores es apreciable el cambio significativo de los mismos en cuanto a la mejora de su rendimiento y aumento de la potencia. Sin embargo, desde hace unos años, la investigación en los motores se centra en reducir su impacto medio ambiental, manteniendo o mejorando la potencia y el rendimiento.

Cabe destacar que los gases contaminantes emitidos por los motores diésel y los emitidos por los motores gasolina son diferentes. Esto es debido a las diferencias en el proceso de combustión, así como a las presiones y temperaturas que se alcanzan.

Dado que este proyecto se centra en los motores diésel, se va a profundizar en el estudio sobre las emisiones contaminantes de los mismos. Si se observa la Figura 2.2 [4], es posible apreciar que la especie predominante es el N_2 , seguida del CO_2 , el H_2O y el O_2 . El N_2 , el H_2O y el O_2 son inofensivos para el medio ambiente, mientras que el CO_2 no se considera directamente perjudicial para el ser humano, por lo que tampoco sería necesario aplicar ninguna medida de post-tratamiento sobre éste. Por contra, el resto de sustancias, aunque se emitan en una proporción muy inferior, sí suponen un riesgo para la salud y el medio

ambiente, por lo que serán necesarios métodos de post-tratamiento que permitan reducirlos o eliminarlos.

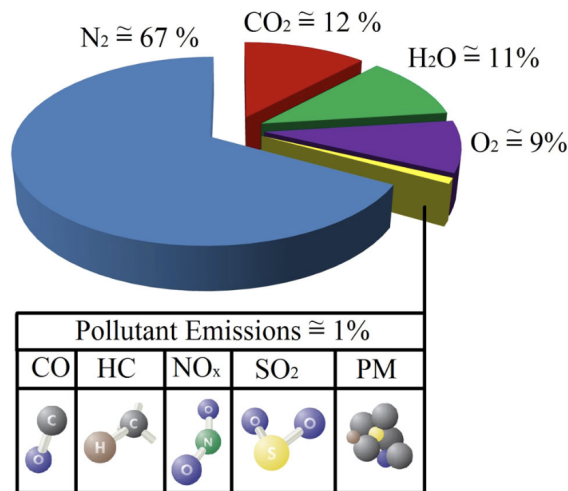
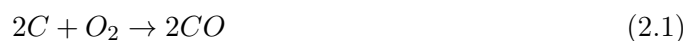


Figura 2.2: Composición de los gases de escape en motores diésel

2.2.1. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro, tóxico y muy inflamable, formado por la unión química de un átomo de carbono y otro de oxígeno mediante un enlace covalente. En términos de masa total, el CO es el más abundante de todos los gases contaminantes. Además, se trata de un gas menos pesado que el aire, por lo que se acumula en las zonas altas de la atmósfera [5].

La mayor parte del CO presente en la atmósfera es de origen natural (contaminante biogénico), aunque otra parte es generado por el ser humano (contaminante antropogénico) [6]. El proceso de formación del CO producido por el ser humano es debido a combustión incompleta (no hay suficiente oxígeno) de compuestos que contienen carbono, como la gasolina o el diésel. Esto se debe a que las reacciones de combustión de los compuestos que contienen carbón transcurren en dos etapas, donde en la primera (2.1) el oxígeno del aire reacciona con el combustible y se forma CO, y en la segunda (2.2) ese CO reacciona con más oxígeno formando CO₂. Por tanto, dado que la primera reacción es hasta diez veces más rápida que la segunda, si la proporción de oxígeno es pequeña, tendrá lugar una emisión de CO elevada.



Como se ha podido apreciar, las emisiones de CO están estrechamente relacionadas con el dosado, el cual determina la relación entre la masa de combustible y la masa de aire [7]. Tal y como queda reflejado en la Figura 2.3 [8], la formación de CO resulta favorable en condiciones de mezcla rica (la cantidad de oxígeno que contiene es relativamente baja) y para temperaturas de 600 °C a 1400 °C.

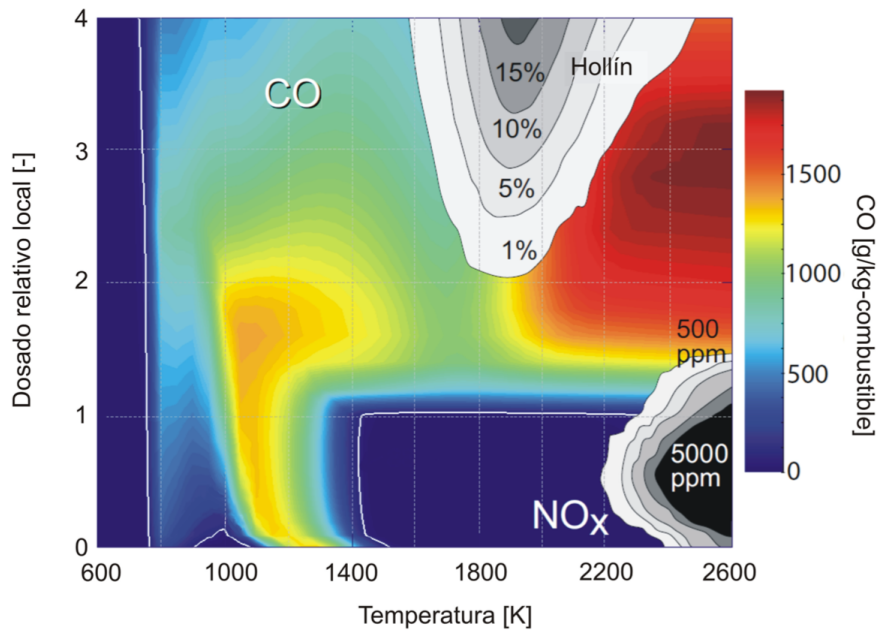


Figura 2.3: Diagrama sobre las condiciones de temperatura y dosado relativo local según las emisiones contaminantes para los motores diésel

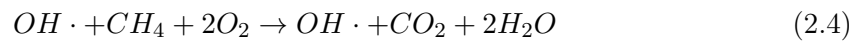
Al ser el dosado superior en los motores gasolina, éstos tendrán más probabilidad de emisión de CO que los motores diésel, los cuales se caracterizan por contener mezclas pobres. No obstante, en operaciones que requieren elevada potencia como las aceleraciones, puede verse aumentada la generación de CO. Esto es debido a la aparición de mezcla rica en zonas locales en el interior del cilindro.

El CO que se emite a la atmósfera tiene un impacto tanto en la salud humana como en el medio ambiente. Relativo al impacto sobre el medio ambiente, estas emisiones influyen fundamentalmente sobre el calentamiento global mediante dos procesos distintos.

En el primer proceso, el CO se convierte en CO₂, que sí es un gas con influencia sobre el calentamiento global. El CO no experimenta una transformación directa a CO₂ en cantidades apreciables, ya que este proceso si se produce a temperatura ambiente es incluso más lento que el proceso de combustión (2.2). Por tanto, la vía principal para convertir CO en CO₂ es a través de su reacción con el denominado *detergente atmosférico*, el hidroxilo (OH) (2.3) [6]. Este proceso transforma un 0.1 % del CO por hora solar [9].



El segundo proceso consiste en la inhibición de la oxidación del metano. Mediante la Ecuación 2.4 [10] es posible observar que la oxidación del metano atmosférico conlleva un consumo de hidroxilo. En consecuencia, al reducirse la cantidad de hidroxilo por su reacción con el CO (2.3), se dificulta su reacción con el metano. Esto conlleva un aumento en la cantidad de metano presente en la atmósfera, afectando considerablemente al calentamiento global.



En cuanto al impacto sobre la salud humana, la molécula llamada hemoglobina es la encargada de transportar el oxígeno a las células del cuerpo y recoger de ellas el CO₂, posteriormente expulsado por los pulmones. Dada la mayor afinidad de la hemoglobina por unirse al CO que al oxígeno, en presencia de CO será esta molécula la que se transporte al resto del organismo humano. En consecuencia, ante concentraciones superiores a los 12 mg/m³ [9], disminuye la llegada de oxígeno a los órganos, pudiendo llegar a provocar confusión mental, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, debilidad y pérdida del conocimiento [6]. Además, el CO es más peligroso en entornos cerrados [11], ya que se pueden alcanzar concentraciones muy altas del mismo (por encima de los 55 mg/m³), donde resulta mucho más perjudicial para la salud.

2.2.2. Hidrocarburos sin quemar

Los hidrocarburos sin quemar son un conjunto de compuestos orgánicos gaseosos (hidrocarburos ligeros) o líquidos a temperatura ambiente (hidrocarburos pesados) [12], caracterizándose estos últimos por salir al exterior en forma de humo [13].

De la misma forma que el monóxido de carbono, descrito en la Subsección 2.2.1, los hidrocarburos sin quemar presentes en los gases de escape se deben a una combustión incompleta o parcial por falta de oxígeno de los hidrocarburos utilizados como combustible. Estos hidrocarburos no quemados se generan a través de dos vías diferentes, las cuales ocurren durante la combustión premezclada y durante la combustión por difusión [14].

Relativo a la generación de hidrocarburos durante la combustión premezclada, éstos se producen como consecuencia del gradiente de concentración de hidrocarburos presentes en el cilindro, ya que aparecen regiones con concentraciones inferiores al límite de combustión. En consecuencia, los hidrocarburos presentes en estas zonas con concentraciones inferiores sufrirán un proceso de oxidación térmica, por lo que se degradan lentamente.

En cuanto a los hidrocarburos generados durante la combustión por difusión, son formados como consecuencia de las dificultades producidas al mezclarse el combustible con el aire, por lo que se da lugar a una oxidación lenta de los mismos.

Desde el punto de vista de la contaminación atmosférica, se trata de gases relevantes, ya que favorecen la formación de reacciones fotoquímicas. Los hidrocarburos son contaminantes primarios, los cuales se oxidan en la troposfera en presencia de oxígeno atómico, el radical hidroxilo y ozono para formar contaminantes secundarios. Dentro de los hidrocarburos más contaminantes se encuentran el metano (CH_4), el hidrocarburo más abundante de la atmósfera que, a pesar de no ser un gas tóxico, se trata de un gas de efecto invernadero, y los hidrocarburos aromáticos, cuya presencia en el aire viene determinada por las combustiones incompletas [15].

En cuanto al efecto sobre la salud humana, dependiendo de su estructura molecular, presentan diferentes efectos nocivos. Los compuestos aromáticos pueden ocasionar trastornos en el sistema respiratorio irritando las membranas mucosas. Algunos de ellos, como el benceno, puede provocar irritaciones de piel y ojos, aparte de obstruir los conductos respiratorios, llegando a provocar depresiones, mareos, dolores de cabeza e incluso efectos cancerígenos si el nivel de exposición a este gas es muy elevado [16].

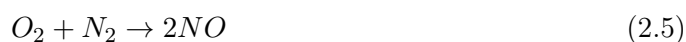
2.2.3. Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno son un grupo de gases compuestos por monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), junto con otras especies como el monóxido de dinitrógeno (N_2O) que se encuentra en cantidades considerablemente inferiores. El término NO_x se refiere a la combinación de estas sustancias [17].

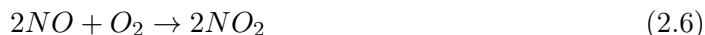
Los óxidos de nitrógeno tienen gran relevancia en las emisiones de los motores de encendido por compresión, ya que en este tipo de motores se favorece su liberación a la atmósfera. Las condiciones de alta presión y temperatura en mezclas pobres usuales en los MEC son las condiciones idóneas para la generación de óxidos de nitrógeno [18].

La formación de NO_x a partir de nitrógeno atmosférico requiere temperaturas elevadas, siendo la disociación de N_2 significativa a partir de 1600 K, según lo mostrado en la Figura 2.3. Esto se debe a que los átomos de nitrógeno están unidos por un triple enlace, por lo que es necesario aportar una cantidad elevada de energía para deshacerlo [19].

El mecanismo químico que define la producción de NO_x consta de diversas fases. En primer lugar, debido a las altas temperaturas de combustión, el oxígeno y el nitrógeno se combinan, obteniendo como producto dos moléculas de monóxido de nitrógeno (2.5).



Una vez en la atmósfera, el monóxido de nitrógeno se oxida a dióxido de nitrógeno (2.6). Tras esto, la luz del sol puede convertir el NO_2 en NO de nuevo (2.7), dependiendo de la intensidad de radiación solar y de la cantidad de ozono existente. Por tanto, se puede apreciar que la combustión produce ambos contaminantes en proporciones variables.



En cuanto al impacto sobre el medio ambiente, la formación de la lluvia ácida es uno de los principales problemas. El NO_2 puede formar ácido nitroso (HNO_2) y ácido nítrico (HNO_3) en contacto con el agua, los cuales son muy corrosivos. El ácido nítrico, al entrar en contacto con el agua de la lluvia, produce la lluvia ácida, la cual es muy perjudicial tanto para los seres vivos como para estructuras construidas por el ser humano. Otro de los principales problemas es la formación de niebla tóxica, generada cuando los NO_x y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) reaccionan en presencia de la luz solar. Además, los óxidos de nitrógeno tienen gran transcendencia en la formación del smog fotoquímico, ya que al combinarse con otros contaminantes atmosféricos afecta a las reacciones de formación de ozono en la superficie de la Tierra [17].

Relativo al impacto sobre la salud humana, los NO_x son sustancias corrosivas para la piel, pudiendo llegar a provocar enrojecimiento y quemaduras cutáneas graves. Además, la inhalación de estas sustancias en elevadas concentraciones y durante un corto periodo de tiempo puede derivar en un edema pulmonar, agravándose con el esfuerzo físico. Una exposición prolongada podría afectar al sistema inmune y al pulmón, dando lugar a una disminución en la resistencia frente a infecciones y causando cambios irreversibles en el tejido pulmonar [17].

Con el objetivo de reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno durante el proceso de combustión, se han incorporado diversas técnicas como la recirculación de los gases de escape [20] o el desarrollo de nuevas estrategias de combustión a bajas temperaturas. Además de estas medidas, existen dos sistemas de post-tratamiento para la eliminación de los NO_x en los gases de escape de los MEC, las trampas de NO_x (LNT) o la reducción catalítica selectiva (SCR).

En cuanto a las trampas de NO_x (LNT), su principio de funcionamiento consiste en almacenar sobre óxidos metálicos los NO_x , por lo que son necesarias etapas que permitan la reducción de los NO_x acumulados en estas superficies. Por otra parte, la reducción catalítica selectiva (SCR) se basa en reducir las emisiones de estas sustancias inyectando urea [21], permitiendo así alcanzar altos porcentajes de rendimiento. Actualmente, una elevada cantidad de los MEC fabricados emplean una combinación de ambas tecnologías, con el fin de conseguir la mínima cantidad de emisiones de NO_x .

2.2.4. Material particulado

El material particulado (PM) es un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera [22]. Estas partículas en suspensión (PM) son una compleja mezcla de productos químicos y/o elementos biológicos, como metales, sales, materiales carbonosos, orgánicos volátiles, compuestos volátiles (COV), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y endotoxinas que pueden interactuar entre sí formando otros compuestos [23].

Relativo al material particulado emitido durante los procesos de combustión, puede clasificarse según su composición química en dos tipos: cenizas, partículas compuestas por sales y óxidos orgánicos mayoritariamente, y en partículas de hollín, que contienen principalmente carbono en forma de grafito. Los MEC se caracterizan fundamentalmente por la emisión de partículas de hollín [24], las cuales dependen del combustible y del desarrollo del proceso de combustión.

La formación del hollín se produce en condiciones de mezcla rica, las cuales se dan en la zona céntrica del chorro de combustible [25], y a elevada presión y temperatura, como se puede observar en la Figura 2.3. Dicha formación se lleva a cabo mediante tres etapas diferentes, según se aprecia en la Figura 2.4.

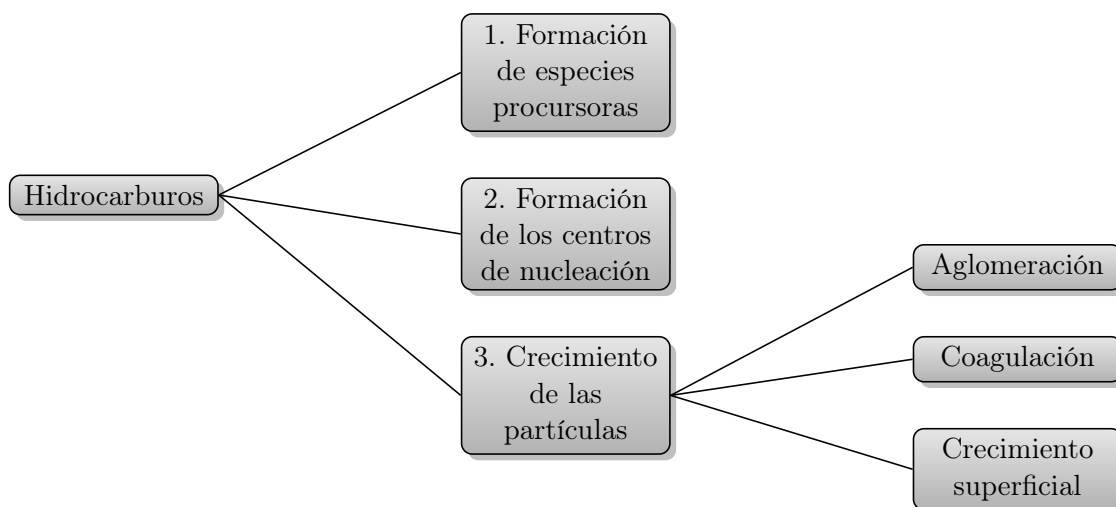


Figura 2.4: Etapas para la formación del material particulado en los MEC

La primera etapa de esta secuencia comienza con la formación de especies precursoras de hollín [26]. Las reacciones de combustión de hidrocarburos conllevan un proceso de pirólisis, mediante el cual se obtienen hidrocarburos insaturados y otras moléculas poliinsaturadas, las cuales actúan como precursores de la formación de hollín. Estas moléculas reaccionan entre sí dando lugar a la formación de especies policíclicas pesadas [27], cuya posterior condensación física da lugar a la generación de partículas poco pesadas que serán los centros de nucleación de las partículas de hollín. Finalmente, estos centros de nucleación crecen mediante los tres procesos expuestos en la Figura 2.4.

En cuanto a los efectos del material particulado sobre la salud, es necesario resaltar la importancia del tamaño de las partículas, ya que resulta ser el principal factor limitante para la mayor o menor penetración en las vías respiratorias. Las partículas de menos de 10 μm de diámetro (PM10) presentan una mayor capacidad de acceso a las vías respiratorias, por lo que son las que más afectan. Dentro de este grupo, las partículas más pequeñas, es decir, las menores de 2,5 μm (PM2,5) se depositan en los alvéolos, caracterizados por ser la parte más profunda del sistema respiratorio. En consecuencia, estas partículas quedan atrapadas y pueden llegar a provocar efectos más graves sobre la salud [28].

Relativo a los efectos sobre el medio ambiente, destacan el deterioro de la visibilidad, el daño sobre materiales y el daño ambiental, el cual puede conllevar la acidez de lagos y arroyos, cambios en el balance nutricional de aguas costeras, reducción de los nutrientes del suelo, daños en bosques y cultivos agrícolas, efectos perjudiciales sobre la diversidad de los ecosistemas y la contribución a los efectos de la lluvia ácida [29].

2.3. Normativa Europea

Al comienzo de los años 90, se hizo tangible la preocupación creciente por las emisiones contaminantes mediante la creación de la norma Euro, elaborada por la Unión Europea [30]. Esta nueva normativa exigía a los nuevos vehículos una limitación en algunos de los gases contaminantes, concretamente en el monóxido de carbono, hidrocarburos, hidrocarburos con óxidos de nitrógeno, óxidos de nitrógeno y partículas sólidas, restringiendo sus emisiones de forma progresiva en cada nueva modificación de la misma.

En el año 1992 entró en vigor la primera norma Euro, y a partir de aquí han ido entrando en vigor las diferentes normas Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5 y Euro 6. Actualmente, la normativa que deben cumplir los fabricantes de coches en Europa es la Euro 6d. Sin embargo, según el anuncio de la Comisión Europea al presentar el Pacto Verde Europeo [31], este año 2021 se presentará la nueva propuesta legislativa con estándares más restrictivos a los anteriores, la denominada Euro 7, con una entrada en vigor prevista para 2025.

Cabe destacar que también existe la misma normativa Euro pero con números romanos, aunque ésta va dirigida únicamente a vehículos industriales y pesados, mientras que los números arábigos se refieren a turismos y a vehículos ligeros [30]. A partir de la normativa 6 esta diferencia deja existir, ya que se incluyen en números arábigos tanto vehículos pesados como ligeros, definiendo claramente los límites en cada caso.

A continuación, se va a profundizar en cada una de las normas Euro relativas a turismos y a vehículos ligeros con motor diésel, prestando especial atención a la Euro 6 actualmente vigente y a los propósitos de cara a 2025 con la normativa Euro 7.

2.3.1. Euro 1

La Directiva 91/441/CEE [32], aplicada el 31 de diciembre de 1992 [33], se trata de la legislación que regula la norma Euro 1. Es posible observar mediante la Tabla 2.1, extraída del apartado 5.3.5.2 [32] de dicha normativa, que los óxidos de nitrógeno no se tienen en cuenta.

Durante estas fechas se emplea la inyección en la precámara de combustión, siendo la bomba de inyección mecánica [34]. Afinando las tecnologías de la época era posible cumplir con la normativa expuesta.

CO ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
2.72	0.97	0.14

Tabla 2.1: Normativa Euro 1

2.3.2. Euro 2

En cuanto a la norma Euro 2, viene regulada por la Directiva 94/12/CE [35], aplicada el 1 de enero de 1997 [33]. Tras esta normativa, resulta necesario aplicar soluciones nuevas con el fin de no exceder los límites máximos permitidos, expuestos en la Tabla 2.2 y extraídos del apartado 5.3.1.4 [35] de la normativa.

La inyección sigue siendo en la precámara de combustión, mientras que la bomba posee ahora control electrónico, lo que reduce la respuesta al acelerar. Esto se consigue solucionando implantando el turbocompresor, por lo que se mejora su respuesta y se reduce el consumo. Gracias a ello, las prestaciones en el motor diésel mejoran de forma considerable, consiguiendo una mayor demanda en el mercado respecto a los motores gasolina. Además, para disminuir las emisiones de CO y HC, se emplea un catalizador de 2 vías [34], también conocido como catalizador de oxidación (DOC).

CO ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
1	0.7	0.08

Tabla 2.2: Normativa Euro 2

2.3.3. Euro 3

La norma Euro 3 para turismos con MMA ≤ 2500 kg viene regulada por la Directiva 98/69/CE [36], con fecha de aplicación del 1 de enero de 2001 [33]. Es posible apreciar mediante la Tabla 2.3 una ligera disminución en los valores máximos permitidos de CO y HC, además del necesario control independiente de NO_x.

Para cumplir con la normativa, se decide eliminar la precámara, produciéndose la inyección en la cámara de combustión (inyección directa). El catalizador de dos vías sigue siendo suficiente para controlar la emisión de CO y HC al ser el dosado más pobre. Sin embargo, este exceso de aire en el dosado provoca la generación de mayor cantidad de NO_x , por lo que resulta necesario introducir la recirculación de gases de escape EGR. Así, la entrada de parte de los gases de escape en la admisión no deja tanto espacio al aire, consiguiendo que no sobre oxígeno que pueda reaccionar con nitrógeno y producir los NO_x [34].

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
0.64	0.5	0.56	0.05

Tabla 2.3: Normativa Euro 3

2.3.4. Euro 4

En cuanto a la norma Euro 4 para turismos con $\text{MMA} \leq 2500 \text{ kg}$ viene regulada por la Directiva 98/69/CE [36], aplicada el 1 de enero de 2006 [33].

Con esta norma destaca una reducción considerable de las emisiones máximas permitidas, Tabla 2.4, especialmente en los NO_x y PM. Para ello, se mejora el comportamiento del turbocompresor agilizando su respuesta. Además, se decide enfriar la EGR por el circuito de refrigeración del motor, permitiendo una reducción de la temperatura de entrada de los gases de escape a admisión, para así poder disminuir la generación de NO_x en la combustión.

Por otra parte, se incorpora control electrónico independiente para cada inyector (sistema denominado *common rail*). Esto permite dividir en ciclos la inyección, aportando gasóleo en ciclos en vez de en forma continua, disminuyendo así la emisión de CO, HC y CO_2 .

Por último, es importante destacar que se instaura el filtro antipartículas (DPF), en las cuales se acumulan las PM para posteriormente quemarse. El control electrónico es el que permite dirigir su funcionamiento [34].

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
0.5	0.25	0.30	0.025

Tabla 2.4: Normativa Euro 4

2.3.5. Euro 5

La norma Euro 5 viene regulada por el Reglamento N° 715/2007 [37], aplicado el 1 de enero de 2011 [33]. De nuevo, se observa en la Tabla 2.5 que los valores máximos permitidos se reducen afectando más a los NO_x y PM.

Para controlar las PM se diseña un filtro antipartículas más efectivo, de mayor tamaño. Con el objetivo de reducir los NO_x , se implantan dos EGR, uno tomando los gases de escape antes del turbocompresor (alta presión) y el otro después (baja presión). Además, el control independiente de cada inyector, *common rail*, abre y cierra en un mayor número de ciclos para cada inyección.

En el caso de que fuese necesario una mayor reducción de la cantidad de NO_x , una posible solución sería la incorporación de una Trampa de NO_x (LNT), las cuales acumulan el exceso de NO_x y se eliminan de forma periódica mediante post inyecciones [34].

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
0.5	0.18	0.23	0.005

Tabla 2.5: Normativa Euro 5

2.3.6. Euro 6

De la misma forma que la norma Euro 5, la Euro 6 viene regulada por el Reglamento N° 715/2007 [37], aplicado el 1 de septiembre de 2015 [33], cuyos valores máximos permitidos vienen recogidos en la Tabla 2.6.

Sin embargo, esta norma tiene diversas actualizaciones que se han ido publicando a lo largo de los años, como la Euro 6c, aplicada en septiembre de 2018. Si se observa la Tabla 2.7, se puede apreciar de nuevo que los valores máximos permitidos se reducen afectando más a los NO_x y PM. Para tratar de ajustarse a los límites impuestos, la inyección directa *common rail* aumenta aún más el número de inyecciones y se mejora también la respuesta del turbocompresor. Además, los filtros antipartículas adquieren mayor capacidad. Por otra parte, se siguen empleando dos EGR, de baja y alta presión refrigeradas, especialmente el de alta presión. Cabe destacar que la principal medida adoptada para la reducción de NO_x es la incorporación de Catalizadores de Reducción Selectiva (SCR) [34].

Otra de las actualizaciones es la Euro 6d, en la cual se pueden diferenciar 3 versiones distintas [38]. La Euro 6d-TEMP-EVAP-ISC aplicada en septiembre de 2019, se centra en los controles evaporativos (EVAP) y en los controles de emisiones a coches en circulación (ISC). Tras esta, la Euro 6d-ISC aplicada en enero de 2020 se enfoca principalmente en los controles de emisiones a coches en circulación. Por último, la Euro 6d-ISC-FCM [39]

aplicada en enero de 2021 y actualmente vigente, pone el enfoque tanto en los controles a coches en circulación, como en la supervisión del consumo efectivo del combustible de un vehículo (FCM).

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)
0.5	0.08	0.17	0.005

Tabla 2.6: Normativa Euro 6

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)	HC+NO _x ($\frac{g}{km}$)	PM ($\frac{g}{km}$)	THC ($\frac{g}{km}$)
0.15	0.015	0.02	$1 \cdot 10^{-11}$	0.015

Tabla 2.7: Normativa Euro 6c

2.3.7. Euro 7

Como se ha podido observar, existe una evolución decreciente en cuanto a la permisividad de emisión de sustancias contaminantes para los vehículos diésel, reflejado en la Figura 2.5 [30]. Sin embargo, la Unión Europea pretende seguir esta evolución reduciendo aún más las emisiones permitidas con la normativa Euro 7, la cual se prevé que entrará en 2025.

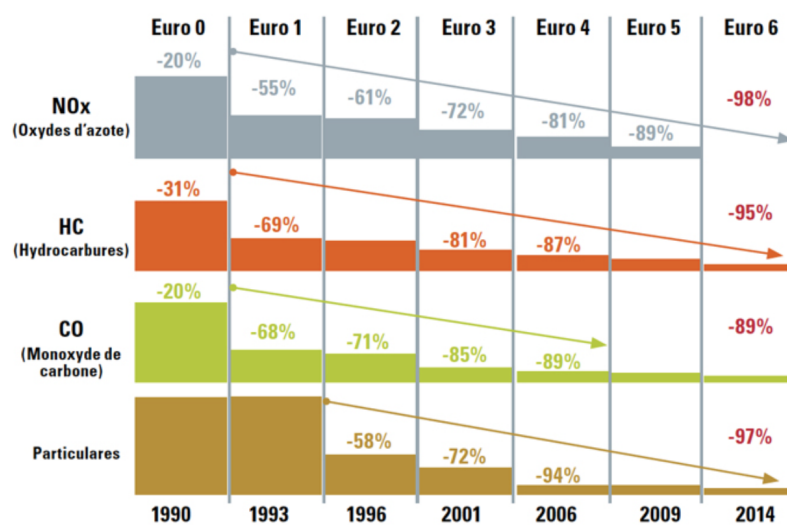


Figura 2.5: Evolución de la emisión de los gases contaminantes con las normas Euro

Hasta ahora, han sido muchos los retos tecnológicos a los que se han debido de enfrentar científicos e ingenieros, pero la ambición de este nuevo proyecto Euro 7 contempla una dificultad muy superior. Las recomendaciones del Grupo Asesor sobre Normas de Emisión de Vehículos (AGVES), compuesto por los expertos que aconsejan a la Unión Europea, proponen las medidas de cara a la nueva normativa especificadas en la Tabla 2.8 [40].

CO ($\frac{g}{km}$)	NO _x ($\frac{g}{km}$)
0.1	0.01

Tabla 2.8: Normativa recomendada para la Euro 7

Además de estas restricciones, se prevé una reducción en las emisiones permitidas de sustancias hasta ahora no tenidas en cuenta, como el amoniaco, motivo del desarrollo de este proyecto.

2.4. Sistemas de post-tratamiento

Tal y como se ha detallado en la Sección 2.3, existe una normativa Europea sobre las emisiones contaminantes cada vez más restrictiva, con la que se debe contar a la hora de diseñar y fabricar los motores diésel. En consecuencia, se han ido desarrollando a lo largo de los años un elevado número de métodos para minimizar los efectos contaminantes de los gases de escape, los cuales se pueden diferenciar en dos grandes grupos. Por un lado, se encuentran las soluciones activas, técnicas orientadas a minimizar la formación de contaminantes, mientras que las soluciones pasivas, se basan en contener las emisiones de dichos contaminantes una vez formados.

Relativo a las soluciones activas, destaca el diseño de la cámara de combustión. Para optimizar este diseño, se busca crear una buena turbulencia a la entrada de la cámara, ya que cuanto más turbulento es el flujo, más homogénea es la mezcla entre el aire y el combustible, lo que conlleva una reducción en las emisiones de los hidrocarburos quemados. En segundo lugar, el diseño de la cámara se debe realizar con el objetivo de evitar las detonaciones no controladas o antes de tiempo, ya que elevan la temperatura de la cámara y esto puede resultar en un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno de manera directa [41].

Otra de las soluciones activas son las válvulas EGR (*Exhaust Gas Recirculation*). Se trata de un componente del sistema recirculación de los gases del escape, que se localiza entre el colector de admisión y el escape de los vehículos con motores diésel [42]. Su objetivo principal es volver a introducir en la cámara parte de los gases de escape que ya han sido quemados en la combustión. Esto permite reducir la temperatura en la cámara de combustión al recircular los gases de escape hacia ella, lo que provoca una disminución de las emisiones de los óxidos de nitrógeno.

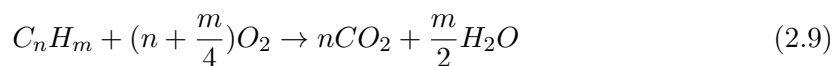
En cuanto a las soluciones pasivas o de post-tratamiento, existen diversos tipos. Por un lado, se encuentran los sistemas de retención de vapores en cárter y depósito de combustible. En segundo lugar, destacan los catalizadores, de oxidación (actúan sobre HC y CO), de reducción (actúa sobre NO_x), y de tres vías (actúan sobre HC, CO y NO_x). Los reactores térmicos también se contemplan como una solución pasiva que actúa sobre el HC y el CO, aunque actualmente se encuentra en desuso. En último lugar, destacan los filtros de partículas [43].

Concretamente, en los motores diésel se emplean principalmente catalizadores de oxidación diésel (DOC), filtros de partículas diésel (DPF), trampas de NO_x (LNT) y sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR). A continuación, se va a explicar con más detalle cada uno de estos métodos de post-tratamiento de los gases de escape para los MEC, centrándose especialmente en los SCR y en el sistema ASC, cuyo objetivo principal es eliminar, o en su defecto reducir, la cantidad de amoníaco producido en el SCR.

2.4.1. Catalizador de oxidación diésel (DOC)

El catalizador de oxidación diésel es un convertidor catalítico en el que se realiza un proceso químico que permite oxidar algunos gases de escape por medio del oxígeno presente en los mismos, por lo que se requieren dosados pobres con exceso de oxígeno para el correcto funcionamiento de este catalizador. El DOC actúa sobre los hidrocarburos inquemados, el monóxido de carbono y la fracción orgánica (SOF) del material particulado. Además, se requiere un combustible pobre en azufre, ya que se debe evitar la oxidación de este gas, que podría formar sulfatos y, en consecuencia, incrementar el número de MP [44].

Este sistema contiene dos reacciones químicas simultáneas. En la primera reacción se produce la oxidación del monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO_2) (2.8), mientras que en la segunda se produce la oxidación de los hidrocarburos inquemados (HC) a dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) (2.9) [45].



Por otra parte, se lleva a cabo una tercera reacción de forma natural, sin presencia de metales catalíticos, Ecuación 2.10. Se trata de una reacción reversible de oxidación del NO y reducción del NO_2 . Este incremento en el dióxido de nitrógeno supone un beneficio para los sistemas de post-tratamiento sucesivos al DOC, como los DPF o los sistemas de reducción de NO_x , los cuales serán detallados posteriormente.



Este sistema está constituido por un soporte, un recubrimiento, la sustancia catalizadora y la cubierta. El soporte se trata de un monolito cerámico con estructura tipo panel de abeja, cuyo objetivo es de maximizar la zona de contacto entre los gases de escape y los metales catalizadores. Atendiendo al revestimiento poroso (*washcoat*), éste está formado por alúmina (Al_2O_3) y zeolita, un mineral aluminosilicato microporoso ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) [44]. Se usan las zeolitas dadas sus propiedades para el proceso de adsorción de los hidrocarburos, ya que este catalizador almacena los HC hasta que se alcanza la temperatura de activación. En consecuencia, debe añadirse otra reacción para detallar la adsorción/desorción de los hidrocarburos sobre la zeolita (2.11).



Relativo a la sustancia catalizadora, se emplean materiales como platino (Pt) y paladio (Pd) sobre el revestimiento, cuya función es aumentar la velocidad de la oxidación de las reacciones expuestas. Además, todo ello está protegido mediante una cubierta de acero inoxidable, Figura 2.6 [44].

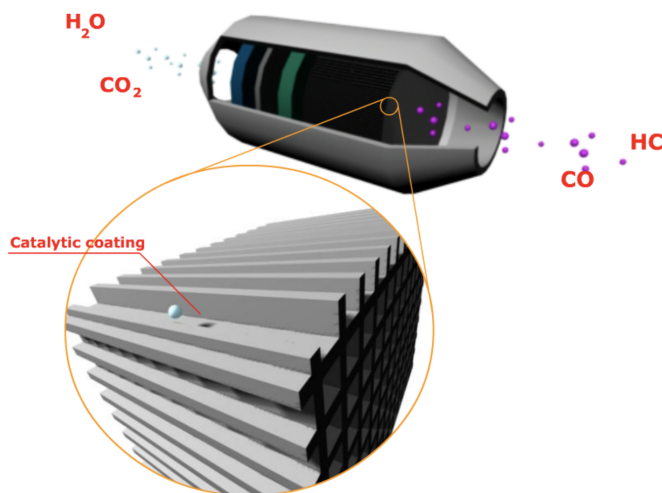


Figura 2.6: Estructura del DOC

Cabe destacar que las reducciones esperadas por el catalizador de oxidación diésel son las expuestas en la Tabla 2.9 [45].

MP	CO	HC	Aldehídos (malos olores)
10 %-40 %	70 %-95 %	70 %-90 %	70 %-90 %

Tabla 2.9: Eficiencias esperadas por los DOC

2.4.2. Filtros de partículas diésel (DPF)

El filtro de partículas diésel consiste en un dispositivo ubicado en el tubo de escape, cuyo objetivo es retener las partículas sólidas generadas por los motores que salen junto a los gases. Una vez llenado el filtro, se incineran estas partículas acumuladas en el interior, en un proceso denominado regeneración.

La estructura del DPF consiste en un monolito cerámico con canales largos y estrechos, abiertos en un extremo y cerrados en el otro [46]. Los gases pasan a través de las paredes porosas de los canales, dejando las partículas de hollín retenidas en los mismos, tal y como se ve representado en la Figura 2.7 [47].

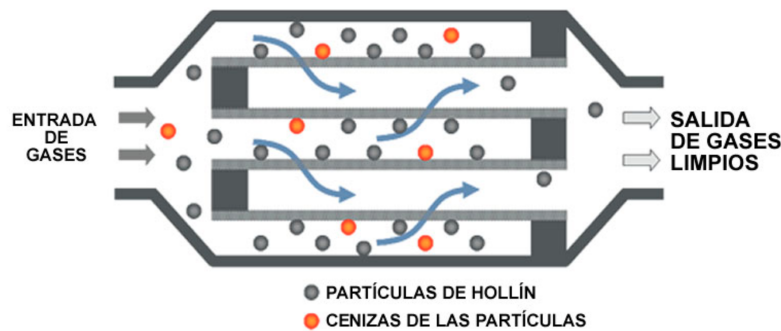
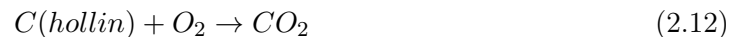


Figura 2.7: Gráfico sobre el funcionamiento del DPF

En cuanto al proceso de regeneración, el hollín acumulado en el monolito se oxida de forma continua o periódica empleando el oxígeno del NO_2 , el cual se ha formado principalmente gracias a la oxidación del NO en el catalizador de oxidación diésel. Para que se lleve a cabo la reacción descrita por la Ecuación 2.12 [46], son necesarias temperaturas muy elevadas, entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$. En consecuencia, existen diversas técnicas que permiten activar el proceso de regeneración, pudiendo diferenciar dos tipos distintos: regeneración activa y pasiva. La mayoría de las aplicaciones comerciales utilizan alguna combinación de ambas.



En primer lugar, la regeneración activa requiere una adición extra de calor para incrementar la temperatura del hollín hasta el punto en que se pueda oxidar en presencia de exceso oxígeno en el escape. Se utilizan varias estrategias para conseguir este extra de energía, como puede ser la incorporación de un quemador diésel para calentar directamente el escape que entra al DPF o el uso de un DOC para oxidar el combustible sobre el catalizador y así aumentar la temperatura a la entrada del DPF. Otras formas de regeneración activa empleadas son el uso de elementos de calentamiento eléctrico, microondas o quemadores de plasma [48].

En cuanto a la regeneración pasiva, ocurre en condiciones en las que no se requiere un incremento de energía extra para activar el proceso de regeneración. Esta estrategia se basa en la oxidación del hollín en presencia de NO_2 , la cual puede ocurrir a temperaturas más bajas, entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ [48]. También se pueden emplear para bajar las temperaturas de activación de la regeneración, sustancias catalizadoras o aditivos en el combustible.

Cabe destacar que las reducciones esperadas por el filtro de partículas diésel en condiciones de plena carga son las expuestas en la Tabla 2.10 [46].

MP	CO	HC
85 %-95 %	90 %	60 %-80 %

Tabla 2.10: Eficiencias esperadas por los DPF

2.4.3. Trampa de NO_x (LNT)

Las trampas de NO_x tienen como objetivo la reducción de los óxidos de nitrógeno, sirviendo así de alternativa o complemento al sistema SCR detallado en la Subsección 2.4.4. Su funcionamiento se basa en la oxidación de NO_x a NO_2 , para posteriormente atraparlos sobre un sustrato que usualmente está formado por óxidos de Bario. Cuando este sustrato se satura, se realiza una regeneración periódica eliminando los NO_x mediante una reacción química de reducción, en una fase de enriquecimiento de la mezcla. Durante esta fase, el NO reacciona con el CO dando lugar a CO_2 y N_2 , Figura 2.8 [43].

En este proceso intervienen distintos elementos. Para la oxidación inicial se encuentran las sales de platino, junto con óxidos de bario y otros metales del sustrato que hacen reaccionar a los óxidos de nitrógeno para su absorción. Durante la regeneración son importantes las sales de rodio metálico, que se encargan de provocar el paso a nitrógeno [49].

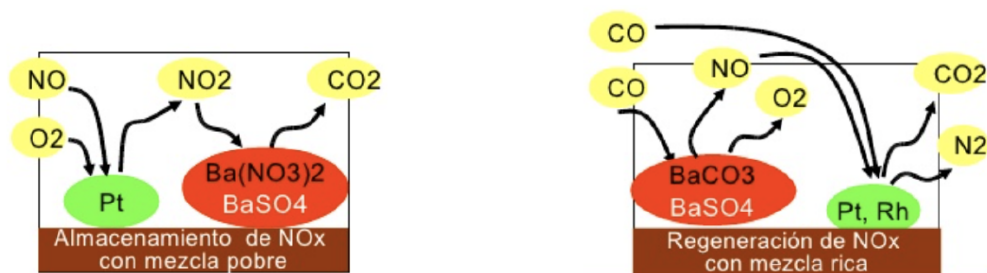


Figura 2.8: Funcionamiento del LNT

En los MEC, es posible conseguir las condiciones de dosados ricos mediante estrategias de post-inyección. En este caso, las temperaturas necesarias para producir estas reacciones varía entre los $250\text{ }^\circ\text{C}$ y los $300\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando con ello un rendimiento máximo del 85% [43].

2.4.4. Sistema de reducción catalítica selectiva (SCR)

Los sistemas de reducción catalítica selectiva están diseñados para reducir las emisiones de NO_x en un entorno rico en oxígeno mediante la inyección de un agente reductor. Este agente reductor, normalmente urea, se añade a los gases de escape, Figura 2.9 [50], y se hace reaccionar con un catalizador.

El uso de amoníaco como agente reductor fue patentado por *Engelhard Corporation* en los Estados Unidos en 1957. Los primeros SCR comenzaron a usarse en motores estacionarios y marinos, inyectando directamente amoníaco sin diluir. El transporte y almacenamiento de esta sustancia resultaba tóxica y peligrosa, por lo que se tuvo que desarrollar un agente reductor que no comprendiera estas características, la urea. En consecuencia, actualmente se inyecta en los vehículos una solución acuosa de urea no tóxica en un porcentaje del 32.5% [51] conocida con el nombre de *AdBlue*, marca que lo comercializa en Europa.

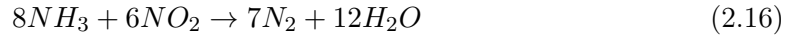
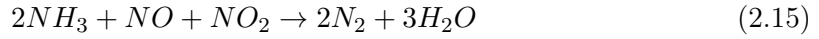
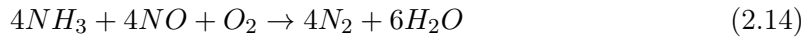


Figura 2.9: Inyección de urea en los gases de escape de un SCR

El mecanismo de reacción química en el que se basa este sistema conlleva diversas fases. En primer lugar, la urea se inyecta en el flujo de gases de escape calientes y se produce una hidrólisis por encima de los $180\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Como consecuencia, se forma el amoníaco deseado según la Ecuación 2.13.



Tras ello, en el catalizador metálico se produce la reacción que genera N_2 y H_2O a partir de los NO_x y el amoníaco, el cual ha sido formado en el proceso de hidrólisis anterior. Las reacciones químicas de reducción de NO_x vienen definidas por la Ecuación 2.14, la Ecuación 2.15 y la Ecuación 2.16 [52].



La Ecuación 2.14 es la denominada reacción estándar, capaz de producir nitrógeno y agua en ausencia de NO_2 . La Ecuación 2.15 es conocida como la reacción rápida, ya que combina NO y NO_2 en los reactivos. Dado que es preferible una reacción rápida para un mejor control sobre los NO_x , se han desarrollado diversas técnicas que incrementan el nivel de NO_2 en los gases de escape, como el uso de un DOC colocado en una posición previa al SCR (SCR con filtro de partículas), tal y como se observa en la Figura 2.10 [53]. Por último, la Ecuación 2.16 representa la reacción en la cual se da un consumo mayor del amoníaco frente al otro reactivo en comparación con las dos reacciones anteriores, las cuales mantienen la estequiometría. Esta última reacción se caracteriza por ser relativamente lenta.

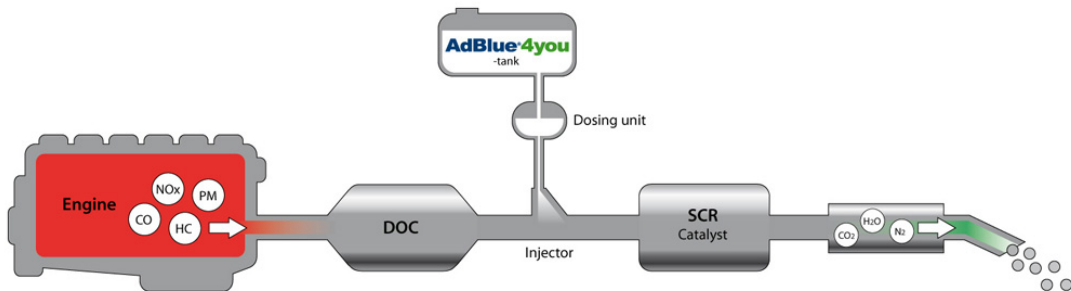


Figura 2.10: Estructura para los sistemas de post-tratamiento de los gases de escape

El inyector de urea se coloca en el tubo de escape antes del catalizador, Figura 2.10, pulverizando la cantidad precisa de urea de forma continua para que se genere la reacción química. Una unidad de control del motor (ECU) se encarga de calcular la cantidad de urea necesaria en cada momento para que la reacción sea estequiométrica, con el objetivo de que todas las moléculas reaccionen sin que sobre ninguna. Además, la urea se reparte de forma uniforme entre las celdas del catalizador mediante un dispositivo de mezcla.

Para producir las reacciones de manera efectiva, es importante no contaminar la urea. En consecuencia, deben garantizarse unas condiciones de almacenamiento óptimas en todo momento. Entre estas condiciones se incluye no exponer la urea a temperaturas superiores a $25^\circ C$ durante largos periodos [51], ya que esto puede provocar la hidrólisis (resultando en la formación de amoníaco), el aumento de presión en el envase y la reducción de la vida

útil. Así pues, la temperatura de almacenamiento se debe encontrar por encima de -5°C , ya que la cristalización ocurre a partir de los -11.5°C . Además, es necesario proteger los recipientes de agentes contaminantes externos, por lo que se debe garantizar su aislamiento.

Por último, cabe destacar que las reducciones esperadas por el sistema SCR son las expuestas en la Tabla 2.11 [54].

NO_x	CO	MP
90%-95%	0%	0%

Tabla 2.11: Eficiencias esperadas por los SCR

2.4.5. Catalizador de oxidación de amoníaco (ASC)

El sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) explicado y detallado en el apartado anterior posee el inconveniente de expulsar cantidades significativas de NH_3 que no han reaccionado. Dado que el NH_3 es un gas de elevada toxicidad, es necesario reducir sus emisiones a la atmósfera. Para ello, se ha diseñado y desarrollado el sistema de post-tratamiento *ammonia slip catalyst* (ASC), situado a continuación del SCR.

El sistema ASC se caracteriza por contener dos capas, una primera capa catalítica SCR y una segunda capa PGM con platino. La primera capa funciona igual que el SCR, es decir, acumula amoníaco para reducir los NO_x , y tiene como producto el nitrógeno y agua, Ecuación 2.17. En la segunda capa se produce la oxidación de amoníaco, obteniendo como productos tanto nitrógeno como NO_x , ambos junto con agua, Ecuación 2.18 y Ecuación 2.19.



En cuanto a su mecanismo de funcionamiento, es muy sencillo, Figura 2.11 [55]. El amoníaco que no ha reaccionado en el SCR y que sería expulsado a la atmósfera pasa al ASC. Una vez dentro del sistema ASC, el NH_3 se acumula en la primera capa. Si han entrado NO_x en el ASC, éstos reaccionan en la primera capa con el amoníaco, produciendo como resultado nitrógeno y agua que se expulsa al exterior, según las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.16), es decir, se comporta igual que el SCR.

En caso de que no existan más NO_x para reaccionar con el amoniaco sobrante, el NH_3 pasa a la segunda capa, donde se elimina gracias a la presencia de oxígeno y platino, el cual resulta muy activo en la oxidación del amoniaco. Como resultado de esta reacción puede producirse nitrógeno, el cual se libera directamente al exterior, o NO_x si se produce una oxidación completa. En consecuencia, los NO_x que se forman en la segunda capa pasan a la primera capa y reaccionan con el amoniaco acumulado, generando así nitrógeno y agua. Se trata de un sistema muy selectivo, ya que en función de la acumulación de amoniaco se formarán más o menos NO_x , con el objetivo de que todos los NO_x que se formen puedan luego eliminarse. Además, se dice que es un sistema selectivo dado que prioriza la reducción de NO_x a N_2 , gracias a las Fe-zeolitas de la capa de SCR que proporciona una elevada selectividad de nitrógeno.

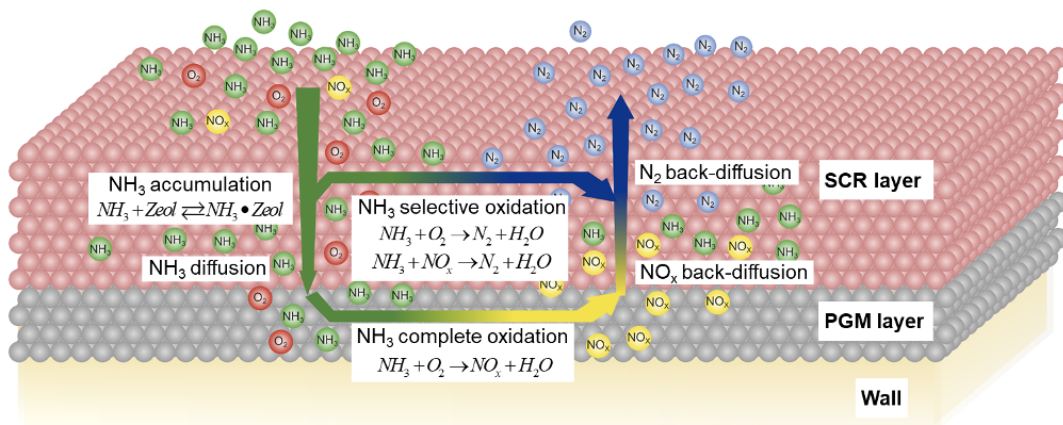


Figura 2.11: Mecanismo de funcionamiento del sistema ASC

Capítulo 3

Modelos computacionales para el sistema ASC

3.1. Introducción

En este capítulo se va a proceder a la descripción de diversas aproximaciones para el modelado del ASC halladas en la literatura y basadas en la solución de ecuaciones de conservación de las especies químicas. Para ello, se van a definir en primer lugar las ecuaciones de transporte. Posteriormente, se van a explicar y detallar cuatro modelos distintos, tres de ellos tienen en cuenta la transferencia de masa, mientras que el otro restante no la tiene en cuenta. Se comenzará detallando el modelo de promediado transversal con difusión, seguido del modelo de coeficientes de transferencia de masa y del modelo de solución asintótica. En último lugar, se llevará a cabo la descripción del modelo pseudo-homogéneo teniendo en cuenta la competitividad, el cual se caracteriza por asumir una transferencia de masa despreciable, por lo que posee la misma concentración en todas las fases.

Los modelos para el ASC calculan la variación en la composición del gas a lo largo del monolito del catalizador. Esta variación en la composición se debe a la acumulación de NH_3 en las zeolitas presentes en la capa SCR, la reducción de NO_x y la oxidación de NH_3 a N_2 y NO . Por tanto, para explicar en detalle los modelos, se va a describir la metodología cuya aplicación será necesaria en cada especie química de interés del ASC: NH_3 , NO , NO_2 y N_2O .

Una vez analizadas las diferentes opciones de modelado, se procederá en los próximos capítulos del proyecto a la aplicación, validación y análisis de los resultados del modelo pseudo-homogéneo teniendo en cuenta la competitividad. Con ello, se pretende determinar el alcance de la influencia de la transferencia de masa.

3.2. Ecuaciones de transporte

En primer lugar, es necesario presentar las ecuaciones de transporte para el proceso de convección-difusión-reacción en monolitos de flujo multicapa para una sola especie. Las ecuaciones (3.1)-(3.3) representan las ecuaciones de conservación de las especies químicas del gas, del *washcoat* superior (1) y del *washcoat* inferior (2). El transporte depende de la advección (velocidad), la difusión (difusividad) y la reactividad (tasas de reacción y estequiometría). En este conjunto de ecuaciones se asume que el componente radial de la velocidad del gas es cero y sólo se considera el transporte transversal (difusión).

$$\frac{\delta c_0}{\delta t} + u_0(z) \frac{\delta c_0}{\delta x} = D_{m_0} \frac{\delta^2 c_0}{\delta z^2} \quad (3.1)$$

3.1: Ecuación de conservación del gas

$$\varepsilon_1 \frac{\delta c_1}{\delta t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -D_{eff_1} \frac{\delta^2 c_1}{\delta z^2} \quad (3.2)$$

3.2: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\varepsilon_2 \frac{\delta c_2}{\delta t} + \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -D_{eff_2} \frac{\delta^2 c_2}{\delta z^2} \quad (3.3)$$

3.3: Ecuación de conservación en la segunda capa

El flujo convectivo del gas atraviesa el monolito transportando las especies contaminantes a través del mismo, Figura 3.1 [2]. Así pues, la parte izquierda de la Ecuación 3.1 representa el transporte de cada especie química en el eje x debido a la convección. La parte derecha de dicha ecuación representa el transporte de cada especie en la dirección tangencial, es decir, expresa la difusión de las especies hasta la superficie del monolito. Por tanto, el gradiente de concentraciones de las especies (representado por el diferencial de concentración) se debe al transporte por difusión del centro del monolito a la pared, donde a medida que aumenta la distancia a la pared, menor concentración de la especie llega. Este hecho se trata de un fenómeno limitante, ya que no todas las especies que pasan por el monolito acaban llegando a la pared y reaccionando.

Respecto a la Ecuación 3.2 y la Ecuación 3.3, representan cómo están reaccionando las especies en cada una de las capas. La parte izquierda de ambas ecuaciones expresa la tasa de reacción de la especie, mientras que la parte derecha indica la cantidad de especie que llega a la capa 1 o a la capa 2.

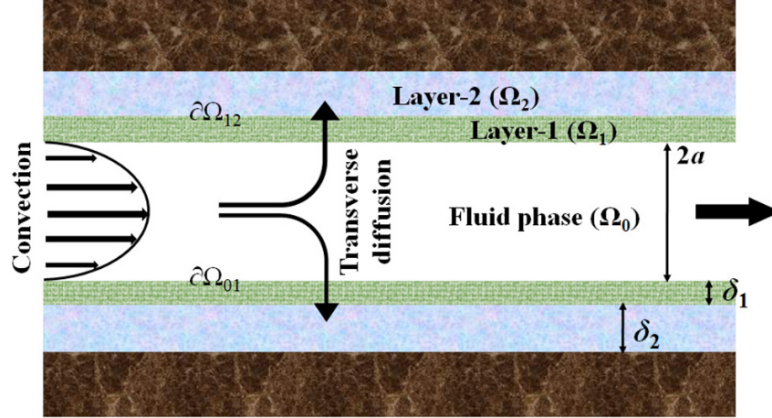


Figura 3.1: Diagrama esquemático de un canal monolítico de doble capa

La solución de este problema de transporte se completa con la definición de las condiciones iniciales y de entrada dadas por las ecuaciones (3.4) y (3.5).

$$c_j|_{t=0} = c_j^0(z, x), j = 0, 1, 2 \quad (3.4)$$

$$c_0|_{x=0} = c_0^{in}(z, t) \quad (3.5)$$

Además, las condiciones de contorno en la dirección transversal para las concentraciones en el gas y para el *washcoat* superior e inferior, vienen definidas por las siguientes ecuaciones (3.6)-(3.11). En ellas, $J_{0,1}$ y $J_{1,2}$ representan los flujos interfaciales desde el gas hasta la capa superior y desde la capa superior a la inferior.

$$c_0|_{z=0} = c_1|_{z=0} \quad (3.6)$$

$$c_1|_{z=w_1} = c_2|_{z=w_1} \quad (3.7)$$

$$D_{m_0} \frac{\delta c_0}{\delta z} \Big|_{z=-\alpha/2} = 0 \quad (3.8)$$

$$D_{m_0} \frac{\delta c_0}{\delta z} \Big|_{z=0} = D_{eff1} \frac{\delta c_1}{\delta z} \Big|_{z=0} = -J_{0,1} \quad (3.9)$$

$$D_{eff2} \frac{\delta c_2}{\delta z} \Big|_{z=w_1+w_2} = 0 \quad (3.10)$$

$$D_{eff1} \frac{\delta c_1}{\delta z} \Big|_{z=w_1} = D_{eff2} \frac{\delta c_2}{\delta z} \Big|_{z=w_1} = -J_{1,2} \quad (3.11)$$

3.3. Modelo de promediado transversal con difusión

El promedio transversal propuesto por Balakotaiah et al. [2], consiste en un enfoque que proporciona una solución exacta de los flujos entre capas para reacciones con cinética lineal, aunque sigue siendo preciso para los casos generales de cinética no lineal.

Se trata de una metodología general para simplificar las ecuaciones de transporte, dando lugar a una familia de diferentes formulaciones para dichas ecuaciones. Como hipótesis inicial, la mayoría de los modelos consideran que los gradientes de concentración de los *washcoats* son despreciables, por lo que se emplea la concentración media para tener en cuenta los gradientes entre dichas capas.

Suponiendo condiciones isotérmicas en los *washcoats* y aplicando procedimientos matemáticos (técnica de promediado de Lyapunov-Schmidt (L-S)), las ecuaciones de transporte definidas anteriormente pueden ser escritas como las siguientes (3.12)-(3.14).

$$\frac{\delta c_0}{\delta t} + u_x \frac{\delta c_m}{\delta x} = -S_{p,gas} J_{0,1} \quad (3.12)$$

3.4: Ecuación de conservación del gas

$$\varepsilon_1 \frac{\delta c_1}{\delta t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} (J_{0,1} - J_{1,2}) \quad (3.13)$$

3.5: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\varepsilon_2 \frac{\delta c_2}{\delta t} + \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} J_{1,2} \quad (3.14)$$

3.6: Ecuación de conservación en la segunda capa

Estas ecuaciones vienen definidas por el término c_i ($i = 0, 1, 2$), el cual representa la concentración media tanto en el gas como en las capas, mientras que c_m representa la concentración promediada por la velocidad, definida según la Ecuación 3.15.

$$c_m(x, t) = \frac{(u_x c)_0}{(u_x)_0} \quad (3.15)$$

Asumiendo la hipótesis de flujo cuasi-estacionario, debido al bajo número de Reynolds en los canales del monolito, así como una velocidad axial constante a lo largo del monolito, es posible simplificar las ecuaciones de transporte a las ecuaciones (3.16)-(3.18).

$$u_x \frac{\delta c_m}{\delta x} = -S_{p,gas} J_{0,1} \quad (3.16)$$

3.7: Ecuación de conservación del gas

$$\sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} (J_{0,1} - J_{1,2}) \quad (3.17)$$

3.8: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} J_{1,2} \quad (3.18)$$

3.9: Ecuación de conservación en la segunda capa

El análisis de cada uno de los parámetros de estas ecuaciones permite una mejor comprensión de las mismas. En primer lugar, u_x es la velocidad del gas en dirección axial. $S_{p,gas}$ y $S_{p,wc}$ (números de Sherwood) simbolizan la superficie específica de la transferencia de masa del gas a la pared del catalizador y de la pared al volumen de *washcoat* 1 y 2. $J_{0,1}$ y $J_{1,2}$ son los términos de flujo, los cuales dependen de la diferencia de concentraciones entre capas, así como de los números de Sherwood y de los tiempos de difusión. Por último, $v_{n,r}$ define el coeficiente estequiométrico de la especie n en cada reacción r , y $R_{n,r}^m$ determina la tasa de reacción de la especie n en una reacción r de orden m .

Mediante la resolución de este sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas, es posible obtener el perfil de concentraciones, ya que la concentración de cada especie en el gas no será la misma que llegue al *washcoat* 1, que a su vez no será la misma que llegue al *washcoat* 2. Además, será posible obtener la concentración final de las especies en estudio.

3.4. Modelo de coeficientes de transferencia de masa

Los coeficientes de transferencia de masa para monolitos de doble capa son propuestos por Votsmeier et al. [56]. Estos coeficientes son definidos como la relación entre los flujos interfaciales y la diferencia de concentraciones entre una fase (gas o capas) y la concentración en la interfaz de la capa vecina (3.19).

$$D_{eff,n} \frac{\delta c_n}{\delta z} \Big|_{z=w_n} = -J_{n,n+1} = -k_{m_{n,n+1}}(c_n - c_{n,n+1}) \quad (3.19)$$

Por tanto, la forma general que se obtiene viene definida por las ecuaciones (3.20)-(3.22).

$$\frac{\delta c_0}{\delta t} + u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m_{0,1}}(c_0 - c_{0,1}) \quad (3.20)$$

3.10: Ecuación de conservación del gas

$$\varepsilon_1 \frac{\delta c_1}{\delta t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc1} k_{m_{0,1}}(c_0 - c_{0,1}) + S_{p,wc1} k_{m_{1,2}}(c_1 - c_{1,2}) \quad (3.21)$$

3.11: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\varepsilon_2 \frac{\delta c_2}{\delta t} + \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc2} k_{m_{1,2}}(c_1 - c_{1,2}) \quad (3.22)$$

3.12: Ecuación de conservación en la segunda capa

En estas ecuaciones aparece el coeficiente de transferencia de masa, el cual es posible obtener mediante los números de Sherwood externos e internos del *washcoat* superior, ya que así se desprecia el impacto de la difusión cruzada (3.23)-(3.24)

$$k_{m_{0,1}} = S_{p,gas} Sh_{e,1} D_{eff,0} \quad (3.23)$$

$$k_{m_{1,2}} \approx S_{p,wc1} Sh_{i,1} D_{eff,1} \quad (3.24)$$

El objetivo principal de esta aproximación consiste en determinar la concentración en las interfaces. Para obtener la solución, el sistema de ecuaciones de transporte puede reformularse de varias maneras. El enfoque más sencillo se basa en suponer que los gradientes de concentración en los *washcoats* son despreciables (3.25)-(3.26).

$$c_{0,1} = c_1 \quad (3.25)$$

$$c_{1,2} = c_2 \quad (3.26)$$

Por tanto, las ecuaciones de transporte mediante este enfoque quedan finalmente como las expresadas a continuación (3.27)-(3.29).

$$\frac{\delta c_0}{\delta t} + u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m_{0,1}} (c_0 - c_1) \quad (3.27)$$

3.13: Ecuación de conservación del gas

$$\varepsilon_1 \frac{\delta c_1}{\delta t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} k_{m_{0,1}} (c_0 - c_1) + S_{p,wc_1} k_{m_{1,2}} (c_1 - c_2) \quad (3.28)$$

3.14: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\varepsilon_2 \frac{\delta c_2}{\delta t} + \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} k_{m_{1,2}} (c_1 - c_2) \quad (3.29)$$

3.15: Ecuación de conservación en la segunda capa

Un enfoque más completo consiste en utilizar coeficientes de transferencia de masa global, los cuales relacionan la concentración media en cada fase con la concentración interfacial, siguiendo la Ecuación 3.30.

$$\frac{1}{k_{m_{O_i}}} = \frac{1}{k_{m_{i-1,i}}} + \frac{1}{k_{m_{i,i}}} \quad (3.30)$$

Por tanto, a partir esta definición, las ecuaciones de transporte pueden ser escritas como una función de dos coeficientes de transferencia de masa, tal y como se expresa en las ecuaciones (3.31)-(3.33).

$$u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m_{O_1}} (c_0 - c_1) \quad (3.31)$$

3.16: Ecuación de conservación del gas

$$\varepsilon_1 \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} k_{m_{O_1}} (c_0 - c_1) + S_{p,wc_1} k_{m_{O_2}} (c_1 - c_2) \quad (3.32)$$

3.17: Ecuación de conservación en la primera capa

$$\sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} k_{m_{O_2}} (c_1 - c_2) \quad (3.33)$$

3.18: Ecuación de conservación en la segunda capa

3.5. Modelo de solución asintótica

Esta aproximación ha sido propuesta por Bissett [57], de *Gamma Technologies (GT-Power)*. El método se desarrolló inicialmente para monolitos de una única capa, pero puede ampliarse a casos multicapa.

Como hipótesis inicial, el método asume un flujo cuasi-estacionario. La ecuación de conservación del gas se expresa en términos de transferencia de masa de especies, desde el gas hasta la interfaz con el *washcoat* (3.34).

$$u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m_{0,1}} (c_0 - c_1) \quad (3.34)$$

La concentración interfacial se calcula a partir del perfil de concentración, obtenido por la solución asintótica de la ecuación de conservación del *washcoat* en la dirección tangencial (3.35).

$$\frac{\delta^2 c_n}{\delta z^2} = -\frac{1}{-D_{effn}} \sum_{r_n} v_{r_n} R_{r_n}^m \quad (3.35)$$

Así, para el caso de dos capas, el sistema de ecuaciones de conservación viene definido de la siguiente forma (3.36)-(3.38).

$$u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m_{0,1}} (c_0 - c_1) \quad (3.36)$$

$$\frac{\delta^2 c_1}{\delta z^2} = -\frac{1}{-D_{eff1}} \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m \quad (3.37)$$

$$\frac{\delta^2 c_2}{\delta z^2} = -\frac{1}{-D_{eff2}} \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m \quad (3.38)$$

Para resolver la ecuación de conservación del gas se ha supuesto que la velocidad de reacción es constante durante el paso de tiempo. Además, la tasa de reacción media se obtiene a partir de la concentración media a través del *washcoat*, de modo que este enfoque sólo es válido para pequeños gradientes de concentración. Así, el sistema de ecuaciones podrá ser simplificado al expresado a continuación (3.39)-(3.40), en el que solo será necesario hallar la concentración en la interfase para resolverse. Para ello, el problema de difusión se resuelve también considerando la velocidad media de reacción.

$$u_x \frac{\delta c_0}{\delta x} = -S_{p,gas} k_{m0,1} (c_0 - c_1) \quad (3.39)$$

$$k_{m0,1} (c_0 - c_1) = -\frac{1}{S_{p,wc1}} \sum_{r_1} v_{r_1} \bar{R}_{r_1}^m - \frac{1}{S_{p,wc2}} \sum_{r_2} v_{r_2} \bar{R}_{r_2}^m \quad (3.40)$$

3.6. Modelo pseudo-homogéneo

En este modelo se asume la simplificación de una difusividad efectiva muy elevada, por lo que el tiempo característico del proceso de difusión será muy pequeño ($t_{Di} \rightarrow 0$, donde $i = 0,1,2$) [2]. Esto conlleva la desaparición de los gradientes transversales de concentración, ya que en un tiempo infinitamente bajo se habrá difundido totalmente el gas, por lo que la concentración de cada especie en el gas será la misma concentración que llegue a las dos capas de la pared en conjunto.

Este modelo de orden cero será aplicable únicamente cuando el gradiente transversal de cada fase es despreciable, es decir, el tiempo de difusión transversal es muy pequeño en comparación con los tiempos de convección y reacción (3.41) [2].

$$t_{D1} \ll t_{R1} \quad t_{D2} \ll t_{R2} \quad Pe = \frac{u_0 a^2}{D_m L} \ll 1 \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned}
t_c &= \frac{L}{u_0} & t_{D0} &= \frac{a^2}{D_{m0}} \\
t_{D1} &= \frac{\delta_1^2}{D_{m1}} & t_{D2} &= \frac{\delta_2^2}{D_{m2}} \\
t_{R1} &= \frac{c_{ref}}{R_1(c_{ref})} & t_{R2} &= \frac{c_{ref}}{R_2(c_{ref})}
\end{aligned}$$

Partiendo de las ecuaciones expuestas en la explicación del modelo de promediado transversal con difusión (3.16)-(3.18), ya que se asume flujo cuasi-estacionario, es posible igualar la parte derecha de la Ecuación 3.16 a la suma de la parte derecha de la Ecuación 3.17 y la Ecuación 3.18, dado que las moléculas que se desplazan hacia la pared son las mismas que llegan tanto a la capa 1 como a la capa 2. En consecuencia, la ecuación de transporte que resulta será la expresada por la Ecuación 3.42, la cual define que las moléculas del gas son las que están disponibles para reaccionar, en función tanto de su velocidad de reacción como de su tasa de reacción.

$$u_x \frac{\delta c_n}{\delta x} = \sum_i v_{n,i} R_{n,i}^m \quad (3.42)$$

Dado que se asume un tiempo característico de difusión muy pequeño, la concentración de las especies en el gas será la misma concentración que llegue a la pared, y por tanto, será la misma concentración de moléculas que pueden reaccionar. Mediante esta simplificación se está despreciando un fenómeno limitante, ya que se considera que el total de las moléculas llega a la pared y son capaces de reaccionar. Por tanto, este modelo no tiene en cuenta el fenómeno limitante de transferencia de masa, ya que se asume que es instantáneo.

Cabe destacar que para la resolución del transporte de cada especie solo será considerada como variable la concentración de esa especie, asumiéndose el resto de concentraciones de las especies y los *coverages* constantes. Esta hipótesis se realiza con el objetivo de desacoplar la solución de cada una de las especies en las ecuaciones de conservación. En caso de que se produzcan variaciones considerables de otras especies a lo largo del monolito, la hipótesis asumida llevaría a resultados muy alejados de la realidad. Para solucionar este problema, se propone una discretización axial, en la que cada nodo tiene como entrada la concentración a la salida del nodo anterior. Si se divide el monolito en nodos suficientes, la variación de concentración en cada nodo no será muy elevada, por lo que se acercará a la solución sin tomar esta hipótesis.

En cuanto a la competitividad, se puede abordar el estudio este modelo sin tenerla en cuenta. Sin embargo, al incluir la competencia entre reacciones es posible obtener una respuesta más robusta, ya que el complejo mecanismo de reacción que ocurre requiere considerar la participación simultánea de cada reactante en múltiples reacciones.

En definitiva, dado que en este modelo solo se calcula una concentración, puede resolverse mucho más rápido comparado con otro tipo de modelos. En consecuencia, este modelo con competitividad será el objeto de estudio de este proyecto, con el objetivo de extraer resultados del mismo pudiendo posteriormente validarlos y analizarlos. Mediante el análisis de sus resultados, será posible determinar para qué circunstancias son relevantes los procesos de difusión en el catalizador ASC. Además, este análisis permitirá decidir si conviene despreciarlos obteniendo un coste computacional mucho menor, o si por el contrario, la difusión es relevante y debe ser tomada en cuenta.

Capítulo 4

Aplicación del modelo pseudo-homogéneo al ASC

4.1. Introducción

En este capítulo se va a profundizar en la aplicación del modelo pseudo-homogéneo con competitividad para el catalizador ASC. Tras detallar las 9 reacciones que intervienen en el proceso, así como las tasas de reacción de cada una de ellas, se procederá a integrar la ecuación de transporte que gobierna el modelo para obtener la concentración a la salida de las especies NO, NO₂, N₂O y NH₃. Finalmente, se van a definir y desarrollar los conceptos de contribuciones de cada una de las especies y el *coverage*, necesarios para evaluar la cantidad de amoníaco acumulado en el catalizador.

Para una mayor precisión en los resultados, se va a discretizar el monolito en diferentes volúmenes de control repartidos a lo largo del eje axisimétrico, concretamente en 10 nodos. La condición inicial en cada uno de ellos es que la salida del nodo anterior sea igual a la entrada del siguiente, por lo que es posible determinar el estado de cada una de las especies en zonas intermedias del monolito.

4.2. Reacciones químicas que intervienen

Para el desarrollo de este modelo de orden reducido es necesario destacar en primer lugar las reacciones que se van a tener en cuenta según el mecanismo de reacción, las cuales van de la Ecuación 4.1 a la Ecuación 4.9.

Las reacciones de oxidación (4.1)-(4.3) ocurren en la capa PGM. Su función principal es la oxidación del NH₃ extraído de la capa de SCR con O₂. Esta oxidación puede generar NO y N₂O, las cuales pasan a la capa de SCR para reducirse (tal y como se observa en la Figura 2.11), mientras que el N₂ generado es expulsado al exterior.

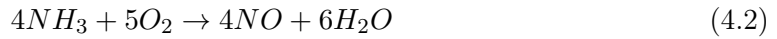
En cuanto a las reacciones de adsorción y desorción del NH₃ (4.4)-(4.5), pueden tener lugar en dos zonas diferenciadas del catalizador. La zona 1 se caracteriza por ser un sitio activo para las reacciones de NH₃, pueden tener lugar las reacciones de adsorción/desor-

ción, las reacciones de oxidación de la capa PGM y las reacciones de la capa SCR. Sin embargo, en la zona 2 el NH_3 no es capaz de reaccionar, su única función es la acumulación. En consecuencia, se añade una tercera reacción (4.6), la cual define la migración de moléculas de la zona 2 a la zona 1. Así, cuando se elimina todo el NH_3 de la zona 1, ocurre la migración de especies.

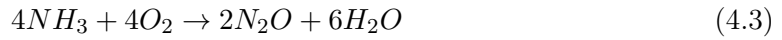
Respecto a las reacciones generadas en la capa de SCR (4.7)-(4.8), detalladas en la Subsección 2.4.4, destaca la ausencia de la Ecuación 2.16, ya que se ha buscado simplificar el mecanismo para reducir el coste computacional. Por último, se considera la oxidación de NO a NO_2 (4.9).



4.1: Reacción de oxidación de NH_3 a N_2



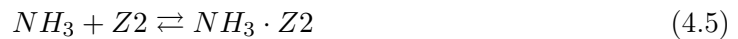
4.2: Reacción de oxidación de NH_3 a NO



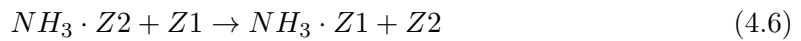
4.3: Reacción de oxidación de NH_3 a N_2O



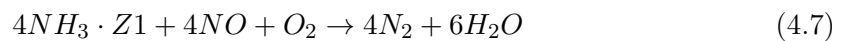
4.4: Reacción de adsorción/desorción de NH_3 en zona 1



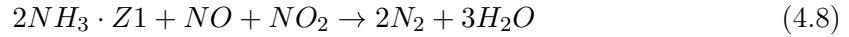
4.5: Reacción de adsorción/desorción de NH_3 en zona 2



4.6: Migración de NH_3 de la zona 2 a la zona 1



4.7: Reacción SCR estándar



4.8: Reacción SCR rápida



4.9: Oxidación de NO

4.3. Tasas de reacción

A continuación, se procede a la descripción de las ecuaciones para el cálculo de las tasas de reacción. Dado que el sistema está desacoplado, se expondrán las tasas en función de la especie a resolver. Además, para desacoplar las ecuaciones se ha considerado como variable únicamente la concentración de la especie que se resuelve, por lo que las tasas tendrán como variable única la concentración de dicha especie.

De acuerdo al mecanismo de reacción, las reacciones que afectan a la especie NO son la (4.2), (4.7), (4.8) y (4.9). Por tanto, las tasas de reacción asociadas a esta especie serán las expuestas a continuación.

$$R_2 = k_2 c_{NH_3} c_{O_2} \quad (4.10)$$

4.10: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.2. Orden 0

$$R_9 = k_9 c_{NO} c_{O_2}^{0,25} \frac{\theta_{NH_3-Z1}}{1 + k_{inh} \frac{\theta_{NH_3-Z1}}{1 - \theta_{NH_3-Z1}}} \quad (4.11)$$

4.11: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.7. Orden 1

$$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{NO_2} \theta_{NH_3-Z1} \quad (4.12)$$

4.12: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.8. Orden 1

$$R_{11} = k_{11} c_{NO} c_{O_2}^{0,25} \quad (4.13)$$

4.13: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.9. Orden 1

$$R_{12} = k_{11} \frac{c_{NO_2}}{k_{eq,NOx}} \quad (4.14)$$

4.14: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.9. Orden 0

En cuanto a las reacciones que afectan a la especie NO_2 son la (4.8) y la (4.9), cuyas tasas de reacción son las siguientes.

$$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{NO_2} \theta_{NH_3-Z1} \quad (4.15)$$

4.15: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.8. Orden 1

$$R_{11} = k_{11} c_{NO} c_{O_2}^{0,25} \quad (4.16)$$

4.16: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.9. Orden 0

$$R_{12} = k_{11} \frac{c_{NO_2}}{k_{eq,NOx}} \quad (4.17)$$

4.17: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.9. Orden 1

La especie N_2O viene definida únicamente por la reacción (4.3), cuya tasa de reacción será la expresada a continuación.

$$R_3 = k_3 c_{NH_3} c_{O_2} \quad (4.18)$$

4.18: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.3. Orden 0

Finalmente, el NH_3 viene definido por varias reacciones, entre las que se encuentran la (4.1), (4.2), (4.3), (4.4), (4.5) y la (4.6). Así pues, las tasas de reacción asociadas a dicha especie vienen descritas según las siguientes ecuaciones.

$$R_1 = k_1 c_{NH_3} c_{O_2} \quad (4.19)$$

4.19: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.1. Orden 1

$$R_2 = k_2 c_{NH_3} c_{O_2} \quad (4.20)$$

4.20: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.2. Orden 1

$$R_3 = k_3 c_{NH_3} c_{O_2} \quad (4.21)$$

4.21: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.3. Orden 1

$$R_4 = k_4 c_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3-Z1}) \quad (4.22)$$

4.22: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.4. Orden 1

$$R_5 = P_{f,5} e^{-\frac{E_{a,4}(1-\varepsilon_{cat}\theta_{NH_3-Z1})}{RT}} \theta_{NH_3-Z1} \quad (4.23)$$

4.23: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.4. Orden 0

$$R_6 = k_6 c_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3-Z2}) \quad (4.24)$$

4.24: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.5. Orden 1

$$R_7 = P_{f,7} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}} \theta_{NH_3-Z2} \quad (4.25)$$

4.25: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.5. Orden 0

$$R_8 = k_8 \theta_{NH_3-Z2} (1 - \theta_{NH_3-Z1}) \quad (4.26)$$

4.26: Tasa de reacción asociada a la Ecuación 4.6. Orden 0

Es posible observar que los procesos de adsorción y desorción del amoníaco se modelan teniendo en cuenta la cantidad de amoníaco acumulado en cada instante, el cual viene definido por el *coverage* (θ_{NH_3}). Por otra parte, la variable k_r se trata de la constante cinética de la reacción r modelada mediante la ecuación de Arrhenius (4.27), la cual depende de la temperatura. Además, cabe destacar que las tasas de reacción 5 y 7 toman una forma diferente al resto incluyendo el factor preexponencial P_f , ya que la reacción estándar está autoinhibida por la propia acumulación de amoníaco, que puede bloquear las posiciones donde debería ir el NO.

$$k_r = A_{n,r} e^{-\frac{E_{a,n,r}}{RT}} \quad (4.27)$$

Cabe destacar que las tasas de reacción pueden ser de orden 0 u orden 1. Las de orden 1 son aquellas que dependen linealmente con la concentración de la especie que se resuelve, mientras que las de orden 0 no dependen de dicha concentración.

4.4. Concentración a la salida de cada especie

Integrando la ecuación de transporte (3.42) de cada volumen de control, es posible obtener la concentración a la salida de cada una de las cuatro especies en estudio. Para resolver el transporte de especies se va a hacer uso de la Ecuación 4.28, mediante la cual se obtendrá la concentración a la salida del NO, NO₂, N₂O y NH₃.

$$\int_{c_{n,in}}^{c_{n,in}+\Delta c_n} \frac{\delta c_n}{\sum_i v_{n,i} R_{n,i}^m} = \int_0^{\Delta x} \frac{\delta x}{u_x} \quad (4.28)$$

- Concentración de NO a la salida:

Resolviendo la Ecuación 4.28 se obtiene como resultado la Ecuación 4.29.

$$c_{NO,out} = \frac{(c_{NO,in}B + C)e^{\frac{\Delta x}{u_x}B} - C}{B} \quad (4.29)$$

Donde B y C vienen definidas según (4.30) y (4.31):

$$B = -4k_9c_{O_2}^{0,25} \frac{\theta_{NH_3-Z1}}{1 + k_{inh} \frac{\theta_{NH_3-Z1}}{1-\theta_{NH_3-Z1}}} - k_{10}c_{NO_2}\theta_{NH_3-Z1} - k_{10}c_{O_2}^{0,25} \quad (4.30)$$

$$C = 4k_2c_{NH_3}c_{O_2} + k_{12}c_{NO_2} \quad (4.31)$$

- Concentración de NO₂ a la salida:

Resolviendo la Ecuación 4.28 se obtiene como resultado la Ecuación 4.32.

$$c_{NO_2,out} = \frac{(c_{NO_2,in}B + C)e^{\frac{\Delta x}{u_x}B} - C}{B} \quad (4.32)$$

Donde B y C vienen definidas según (4.33) y (4.34):

$$B = -k_{10}c_{NO}\theta_{NH_3-Z1} - k_{12} \quad (4.33)$$

$$C = k_{11}c_{NO}c_{O_2}^{0,25} \quad (4.34)$$

- Concentración de N₂O a la salida:

Resolviendo la Ecuación 4.28 se obtiene como resultado la Ecuación 4.35.

$$c_{N_2O,out} = 2\frac{\Delta x}{u_x}k_3c_{NH_3}c_{O_2} + c_{N_2O,in} \quad (4.35)$$

- Concentración de NO a la salida:

Resolviendo la Ecuación 4.28 se obtiene como resultado la Ecuación 4.36.

$$c_{NH_3,out} = \frac{(c_{NH_3,in}B + C)e^{\frac{\Delta x}{u_x}B} - C}{B} \quad (4.36)$$

Donde B y C vienen definidas según (4.37) y (4.38):

$$B = -4c_{O_2}(k_1 + k_2 + k_3) - k_4(1 - \theta_{NH_3-Z1}) - k_6(1 - \theta_{NH_3-Z2}) \quad (4.37)$$

$$C = P_{f,5}e^{-\frac{E_{a,4}(1-\varepsilon_{cat}\theta_{NH_3-Z1})}{RT}}\theta_{NH_3-Z1} + P_{f,7}e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}}\theta_{NH_3-Z2} \quad (4.38)$$

4.5. Contribuciones

El propósito principal de calcular las contribuciones es analizar cómo afectan las reacciones a una determinada especie. Con ello, será posible obtener posteriormente la acumulación de amoníaco, tanto en el sitio 1 como en el sitio 2, ya que esta acumulación dependerá de la importancia de cada una de las reacciones sobre las diferentes especies.

Para el cálculo de las contribuciones sobre las especies NO, NO₂, N₂O y NH₃ será necesario distinguir entre las reacciones de orden 0 y las de orden 1. Las contribuciones de las reacciones de orden 0 se calcularán según la Ecuación 4.39, donde τ hace referencia al tiempo de residencia de la sustancia dentro del espacio Δx . Por otra parte, para el cálculo de las contribuciones de las reacciones de orden 1, será necesario aplicar la Ecuación 4.40, donde la primera parte del producto hace referencia a la proporción entre las reacciones de primer orden, y la segunda parte define la variación total debido a las reacciones de primer orden. Esta diferencia en el cálculo de contribuciones se debe a que las de primer orden dependen de la concentración de la especie dentro del monolito en cada momento.

$$\Lambda_{n,i^0} = v_{n,i^0} R_{n,i^0} \tau \quad (4.39)$$

$$\Lambda_{n,i^1} = \frac{v_{n,i^1} R_{n,i^1}}{\sum v_{n,i^1} R_{n,i^1}} (c_{n,out} - c_{n,in} - \sum \Lambda_{n,i^0}) \quad (4.40)$$

A continuación se van a especificar las contribuciones para cada una de las especies, diferenciando entre las de orden 0 y orden 1.

- Contribución de las reacciones en la variación de la especie NO.
 - La contribución de las reacciones de orden 0 sobre la especie NO vienen especificadas en la Tabla 4.1.

Orden 0
$\Lambda_{NO,2} = 4R_{NO,2}\tau$
$\Lambda_{NO^{12}} = R_{NO,12}\tau$

Tabla 4.1: Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NO

- La contribución de las reacciones de primer orden sobre la especie NO vienen definidas según la Tabla 4.2.

Orden 1
$\Lambda_{NO,9} = \frac{4R_{NO,9}}{4R_{NO,9}+R_{NO,10}+R_{NO,11}}(c_{NO,out} - c_{NO,in} - (\Lambda_{NO,2} + \Lambda_{NO,12}))$
$\Lambda_{NO,10} = \frac{R_{NO,10}}{4R_{NO,9}+R_{NO,10}+R_{NO,11}}(c_{NO,out} - c_{NO,in} - (\Lambda_{NO,2} + \Lambda_{NO,12}))$
$\Lambda_{NO,11} = \frac{R_{NO,11}}{4R_{NO,9}+R_{NO,10}+R_{NO,11}}(c_{NO,out} - c_{NO,in} - (\Lambda_{NO,2} + \Lambda_{NO,12}))$

Tabla 4.2: Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NO

- Contribución de las reacciones en la variación de la especie NO₂.
 - La contribución de las reacciones de orden 0 sobre la especie NO₂ vienen especificadas en la Tabla 4.3.

Orden 0
$\Lambda_{NO_2,11} = R_{NO_2,11}\tau$

Tabla 4.3: Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NO₂

- La contribución de las reacciones de primer orden sobre la especie NO₂ vienen definidas según la Tabla 4.4.

Orden 1
$\Lambda_{NO_2,10} = \frac{R_{NO_2,10}}{R_{NO_2,10}+R_{NO_2,12}}(c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - (\Lambda_{NO_2,11}))$
$\Lambda_{NO_2,12} = \frac{R_{NO_2,12}}{R_{NO_2,10}+R_{NO_2,12}}(c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - (\Lambda_{NO_2,11}))$

Tabla 4.4: Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NO₂

- Contribución de las reacciones en la variación de la especie N_2O .
- La contribución de la reacción de orden 0 sobre la especie N_2O viene especificada en la Tabla 4.5. Sobre esta especie no intervienen contribuciones de primer orden.

Orden 0
$\Lambda_{N_2O,3} = 2R_{N_2O,3}\tau$

Tabla 4.5: Contribución de la reacción de orden 0 sobre N_2O

- Contribución de las reacciones en la variación de la especie NH_3 .
- La contribución de las reacciones de orden 0 sobre la especie NH_3 vienen especificadas en la Tabla 4.6.

Orden 0
$\Lambda_{NH_3,5} = R_{NH_3,5}\tau$
$\Lambda_{NH_3,7} = R_{NH_3,7}\tau$

Tabla 4.6: Contribución de las reacciones de orden 0 sobre NH_3

- La contribución de las reacciones de primer orden sobre la especie NH_3 vienen definidas según la Tabla 4.7.

Orden 1
$\Lambda_{NH_3,1} = \frac{4R_{NH_3,1}}{4R_{NH_3,1}+4R_{NH_3,2}+4R_{NH_3,3}+R_{NH_3,4}+R_{NH_3,6}}(c_{NH_3,out} - c_{NH_3,in} - (\Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NH_3,7}))$
$\Lambda_{NH_3,2} = \frac{4R_{NH_3,2}}{4R_{NH_3,1}+4R_{NH_3,2}+4R_{NH_3,3}+R_{NH_3,4}+R_{NH_3,6}}(c_{NH_3,out} - c_{NH_3,in} - (\Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NH_3,7}))$
$\Lambda_{NH_3,3} = \frac{4R_{NH_3,3}}{4R_{NH_3,1}+4R_{NH_3,2}+4R_{NH_3,3}+R_{NH_3,4}+R_{NH_3,6}}(c_{NH_3,out} - c_{NH_3,in} - (\Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NH_3,7}))$
$\Lambda_{NH_3,4} = \frac{R_{NH_3,4}}{4R_{NH_3,1}+4R_{NH_3,2}+4R_{NH_3,3}+R_{NH_3,4}+R_{NH_3,6}}(c_{NH_3,out} - c_{NH_3,in} - (\Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NH_3,7}))$
$\Lambda_{NH_3,6} = \frac{R_{NH_3,6}}{4R_{NH_3,1}+4R_{NH_3,2}+4R_{NH_3,3}+R_{NH_3,4}+R_{NH_3,6}}(c_{NH_3,out} - c_{NH_3,in} - (\Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NH_3,7}))$

Tabla 4.7: Contribución de las reacciones de orden 1 sobre NH_3

4.6. Coverage

Dado que el ASC es un catalizador donde se produce acumulación de amoníaco, y ésta acumulación tiene efecto sobre las tasas de reacción, es necesario calcular el *coverage* (θ) tanto en la zona 1 como en la zona 2 del catalizador. Para obtener la evolución de este parámetro a lo largo del tiempo, es necesario tener en cuenta la acumulación en el instante anterior, por lo que el *coverage* de la zona 1 será calculado según la Ecuación 4.41 y el de la zona 2 por la Ecuación 4.42.

$$\theta_{NH_3,Z1}^t = \theta_{NH_3,Z1}^{t-1} + \Delta\theta_{NH_3,Z1}^t \quad (4.41)$$

$$\theta_{NH_3,Z2}^t = \theta_{NH_3,Z2}^{t-1} + \Delta\theta_{NH_3,Z2}^t \quad (4.42)$$

Por tanto, para resolver las ecuaciones expuestas es necesario calcular la variación del *coverage* en cada instante de tiempo. Para ello, se deben tener en cuenta las reacciones que afectan a ambas zonas del catalizador, sumando o restando las contribuciones de las especies en dichas reacciones según favorezcan o disminuyan la acumulación del NH_3 , y cuyo coeficiente depende del peso que tengan estas contribuciones sobre la acumulación. Así, las ecuaciones que permiten determinar el *coverage* vienen representadas por la Ecuación 4.43 y la Ecuación 4.44.

$$\theta_{NH_3,Z1}^t = \theta_{NH_3,Z1}^{t-1} + (-\Lambda_{NH_3,4} - \Lambda_{NH_3,5} + \Lambda_{NO,9} + 2\Lambda_{NO,10} + \Lambda_{NH_3,Z1,8}) \frac{V_{ef,gas}}{\psi_{NH_3,Z1}} \quad (4.43)$$

$$\theta_{NH_3,Z2}^t = \theta_{NH_3,Z2}^{t-1} + (-\Lambda_{NH_3,6} - \Lambda_{NH_3,7} - \Lambda_{NH_3,8}) \frac{V_{ef,gas}}{\psi_{NH_3,Z2}} \quad (4.44)$$

En ellas, el volumen (4.45) viene definido por el flujo másico y la densidad, y representa la cantidad de moles que se encuentran en fase gas. El ratio entre este volumen y la capacidad de almacenamiento superficial es necesario, ya que al pasar de concentración gaseosa a concentración superficial se debe multiplicar las contribuciones por el ratio entre los moles del gas y los de la superficie.

$$V_{ef,gas} = \frac{\dot{m}}{\rho} \Delta t \quad (4.45)$$

Capítulo 5

Calibración y validación del modelo pseudo-homogéneo

5.1. Introducción

En este capítulo se va a proceder a detallar la metodología de calibración, así como su implementación en *Matlab* para la obtención de resultados. Este procedimiento permitirá acotar los órdenes de magnitud de las variables de energía de activación (E_a), factor de frecuencia y capacidades de acumulación en las diferentes zonas del catalizador (Z1 y Z2), con el objetivo final de obtener una calibración conjunta minimizando el número de iteraciones necesarias para llegar a la convergencia.

La validación del modelo se justificará mediante gráficos que representen el flujo másico de las especies, comparando los resultados obtenidos mediante el modelo pseudo-homogéneo y a través diferentes ensayos experimentales. Una vez validado el modelo, se procederá al análisis de los resultados obtenidos en el siguiente capítulo.

5.2. Metodología de calibración

Debido al elevado número de reacciones que se tienen en cuenta en el modelo de estudio, es necesario realizar un esquema de calibración, con el objetivo de limitar el número de reacciones que se calibran al buscar valores generales de las variables de cada reacción, es decir, se aíslan las reacciones.

En la Figura 5.1, es posible observar la metodología de calibración seguida. En primer lugar, se realiza la calibración de las reacciones de acumulación de NH_3 (4.4)-(4.6) y oxidación (4.1). Para ello, se emplean tests cuyos NO_x a la entrada del ASC son despreciables, con el objetivo de acotar los órdenes de magnitud de los parámetros que afectan a la acumulación. Tras ello, se observa si los resultados hallados empleando la calibración concuerdan con los resultados experimentales obtenidos mediante ensayos del instituto universitario CMT. Si los resultados no son los esperados, se vuelve de nuevo a pre-calibrar. Una vez alcanzados unos resultados satisfactorios, se realiza la pre-calibración de las reacciones que afectan a los NO_x ((4.1)-(4.3) y (4.7)-(4.9)), usando la calibración para las reacciones de

acumulación obtenida en el paso anterior. En la realización de este paso se emplean tests con elevadas cargas en el motor, ya que así contiene tanto NH_3 como NO_x . De nuevo, si los resultados obtenidos una vez calibradas todas las reacciones no son los esperados, se vuelve a re-calibrar. Finalmente, se realiza un refinamiento de la calibración en ciclos de conducción (WLTC), ya que se trata de ciclos con elevada cantidad de puntos de operación y variedad de condiciones, por lo que son necesarios para dar por concluida la calibración.

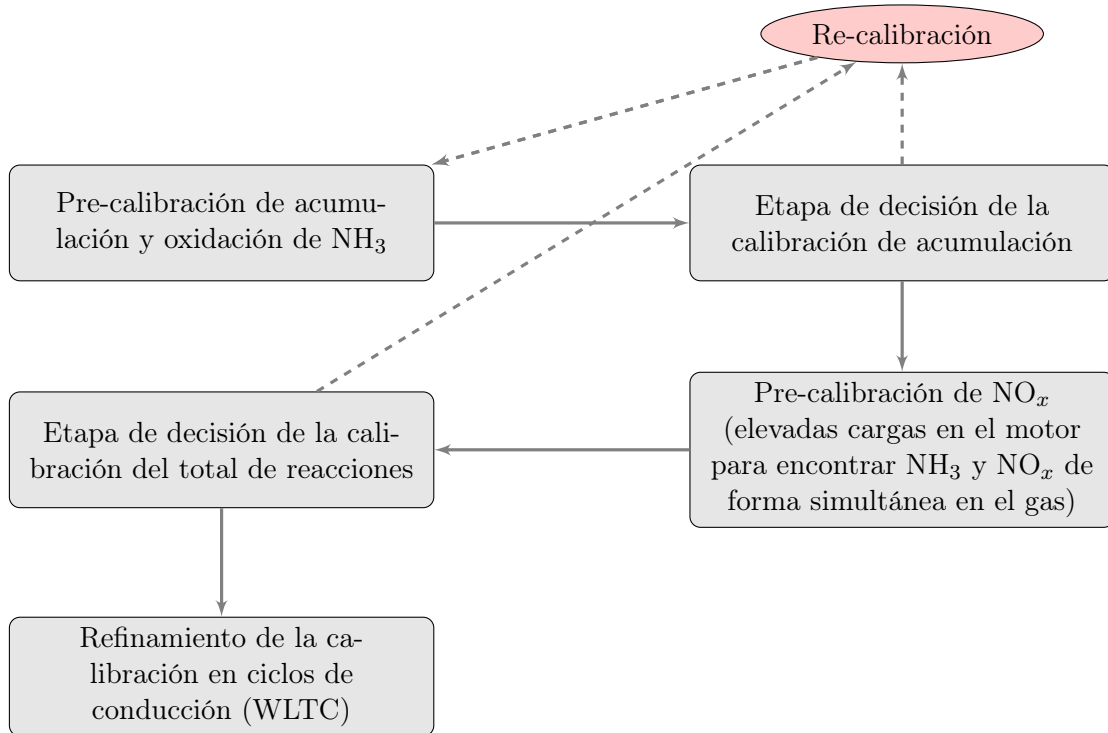


Figura 5.1: Metodología de calibración

5.3. Implementación de la calibración

Una vez analizada y explicada la metodología de calibración, se va a proceder a detallar su implementación en el código de *Matlab*, la cual se basa en el esquema mostrado por la Figura 5.2, para una mejor comprensión del mismo.

En primer lugar, es necesario utilizar la función *fminsearch*, ya que permite encontrar el mínimo de una función multivariable utilizando el método *derivative-free*. Sin embargo, esta función no está restringida y los parámetros podrían llegar a adquirir valores fuera del rango lógico. En consecuencia, se crea la función *fminsearchbnd*, la cual contiene *fminsearch* y consigue aplicar límites máximos y mínimos a los valores.

La función mencionada llama al *script* que contiene el desarrollo del modelo pseudo-homogéneo, en el cual se imprimen los resultados obtenidos. Este *script* contiene la función

$p3calculateRMSE$, mediante la cual se van comparando los resultados impresos por el modelo y los valores obtenidos por el experimento. El objetivo final de esta función es reducir el error entre ambos, según la Ecuación 5.1. En ella, se va disminuyendo a cada paso de tiempo la suma de las diferencias entre la concentración de las especies del experimento y del modelo. La calibración finaliza cuando no se observa mejora tras realizar 100 iteraciones, es decir, cuando se considera que el modelo ha convergido.

$$\varepsilon_n^t = \begin{cases} \text{si } c_{n_{out,mod}}^t \geq 10ppm, & |(\sum c_{n_{out,exp}}^t - c_{n_{out,mod}}^t)| \\ \text{si } c_{n_{out,mod}}^t < 10ppm, & 0 \end{cases}$$

$$\min \left(0,45 \sum_t \varepsilon_{NH_3}^t + (1 - 0,45 - 0,05 - 0,05) \sum_t \varepsilon_{NO}^t + 0,05 \sum_t \varepsilon_{N_2O}^t + 0,05 \sum_t \varepsilon_{NO_2}^t \right) \quad (5.1)$$

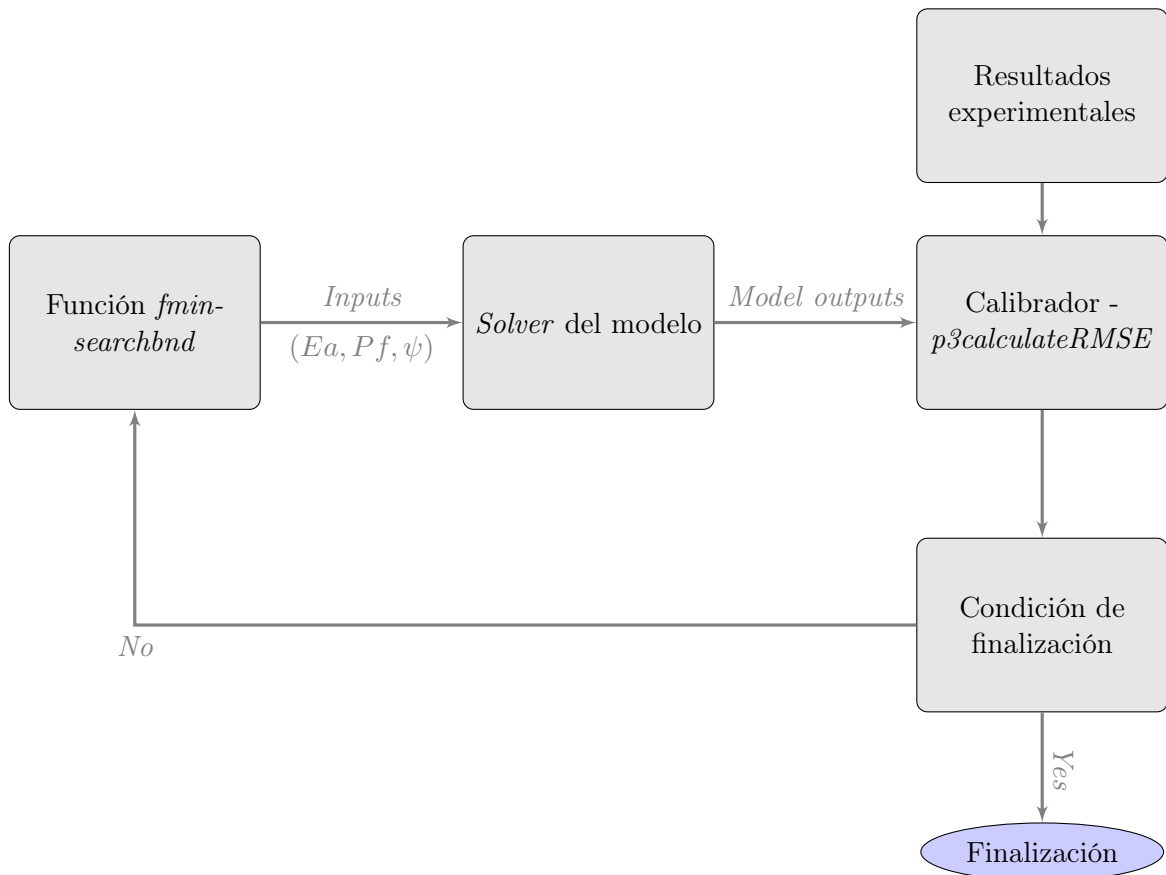


Figura 5.2: Esquema sobre la implementación de la calibración en *Matlab*

5.4. Validación del modelo

5.4.1. Pre-calibración de reacciones de acumulación y oxidación del NH₃

En primer lugar, tal y como se ha detallado en la Figura 5.1, se realiza la calibración de las reacciones que intervienen en la acumulación y oxidación del NH₃. Estas reacciones son las determinadas por la Ecuación 4.1, la Ecuación 4.4 y la Ecuación 4.5, cuyas tasas de reacción asociadas son la R₁ (4.19), R₄ (4.22), R₅ (4.23), R₆ (4.24) y R₇ (4.25). Además, en estas reacciones interviene tanto la zona 1 como la zona 2. En consecuencia, es necesario calibrar 7 variables, entre las que se incluyen las 2 capacidades de acumulación y 5 constantes de Arrhenius, cuyas variables son el factor de frecuencia y la energía de activación. Tras lanzar el calibrador, los resultados obtenidos son los mostrados en la Tabla 5.1.

	Pf ($\frac{g}{km}$)	Ea ($\frac{J}{mol}$)		
R₁	5.3 · 10 ⁷	95793.94	Z1 ($\frac{mol}{channel}$)	Z2 ($\frac{mol}{channel}$)
R₄	38.19	0		
R₅	8.07 · 10 ⁵	71596.75	2.73 · 10 ⁻⁵	6.94 · 10 ⁻⁶
R₆	1.09	0		
R₇	5.62 · 10 ⁸	57295.2		

Tabla 5.1: Pre-calibración de reacciones de acumulación del NH₃

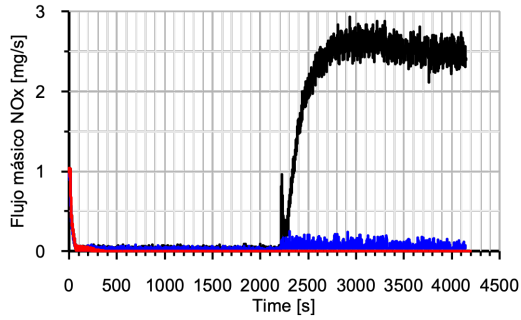
Una vez determinados los valores de los parámetros, se procede a validar la calibración mediante 3 ensayos distintos. Estos 3 ensayos se caracterizan por permitir la llegada de una cantidad muy elevada de NH₃ al ASC, y un número despreciable de NO_x. Esto se debe a que se inyecta una gran cantidad de urea en el SCR, por lo que este catalizador consigue reducir los NO_x antes de llegar al ASC. Para ver los resultados, se ejecuta el *solver* que contiene el modelo pseudo-homogéneo, añadiendo los valores del factor de frecuencia, energía de activación y capacidad de acumulación obtenidos en la calibración. Con ello, es posible graficar el flujo másico de las especies y comparar su evolución con la experimental.

Los 3 ensayos han sido realizados para condiciones estacionarias, los cuales se identifican por el régimen y el par motor. Por tanto, el primero de los ensayos se realiza a 1250 rpm y 50 Nm, el segundo a 1500 rpm y 60 Nm, y el tercero a 1750 rpm y 75 Nm. Además, cada uno se caracteriza por contener un segundo punto de operación a 2000 rpm y 140 Nm. En el primer punto de cada ensayo llega mucha cantidad de NH₃, por lo que el ASC se satura, tras esto, se cambia a un punto con mayor gasto y temperatura, con el objetivo de provocar la desorción del NH₃ y liberar espacio en el catalizador.

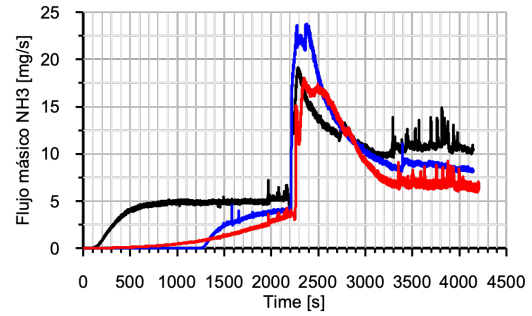
Si se observa la Figura 5.3 es posible apreciar que se reproducen las tendencias de los ensayos, es decir, en el modelo se observa la acumulación inicial, la posterior oxidación cuando el *coverage* llega a su capacidad máxima y, al cambiar de punto de operación, se aprecia la dinámica de desorción. El detalle de los fenómenos se explicará en el Capítulo 6.

— Entrada ASC - Experimental
 — Salida ASC - Experimental
 — Salida ASC - Modelada

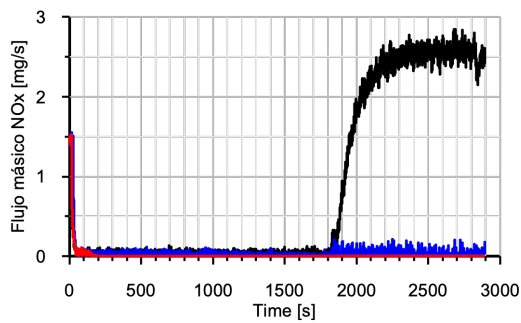
(a) 1250 rpm - 50 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



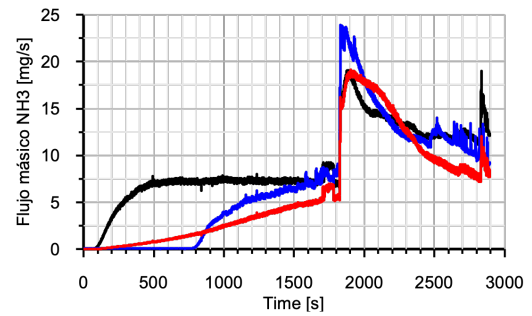
(b) 1250 rpm - 50 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



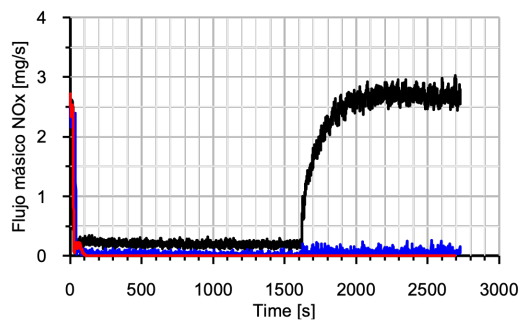
(c) 1500 rpm - 60 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(d) 1500 rpm - 60 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(e) 1750 rpm - 75 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(f) 1750 rpm - 75 Nm & 2000 rpm - 140 Nm

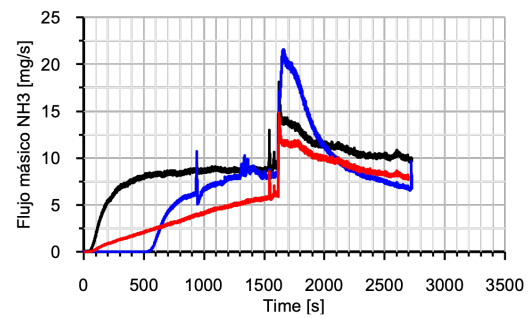


Figura 5.3: Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la pre-calibración de reacciones de acumulación y oxidación del NH_3 : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.

5.4.2. Pre-calibración de reacciones de-NO_x

Siguiendo la metodología de calibración mostrada en la Figura 5.1, una vez realizada la calibración de acumulación conviene obtener la calibración de las reacciones en las que tienen influencia los NO_x. Estas reacciones son las determinadas por la Ecuación 4.1, la Ecuación 4.2, la Ecuación 4.3, la Ecuación 4.6, la Ecuación 4.7 y la Ecuación 4.8, cuyas tasas de reacción asociadas son la R₁ (4.19), R₂ (4.20), R₃ (4.21), R₈ (4.26), R₉ (4.11), R₁₀ (4.12) y R₁₁ (4.13). De nuevo, es necesario calibrar 7 variables, en este caso 7 constantes de Arrhenius. Los resultados obtenidos son los mostrados en la Tabla 5.2.

	Pf ($\frac{g}{km}$)	Ea ($\frac{J}{mol}$)
R₁	6.52 · 10 ⁷	92420.92
R₂	5527.65	94328.93
R₃	8.32 · 10 ⁹	131886,67
R₈	0.52	88245.25
R₉	2.58 · 10 ⁹	67389.89
R₁₀	3.18 · 10 ⁷	50184.18
R₁₁	2.95 · 10 ⁷	92016.12

Tabla 5.2: Pre-calibración de reacciones de-NO_x

Tras determinar los valores de los parámetros, se procede a comparar la nueva calibración con otros 3 ensayos distintos, los cuales se caracterizan por contener NO_x, ya que ahora la entrada de urea en el SCR es menor y este catalizador no consigue reducirlos. De nuevo, se ejecuta el *solver* que contiene el modelo pseudo-homogéneo, añadiendo los valores del factor de frecuencia y energía de activación obtenidos en la calibración. Así, es posible realizar los gráficos que contienen el flujo másico de las especies para compararlos y validar este segundo paso en la calibración.

Los 3 ensayos han sido realizados para condiciones estacionarias. Sin embargo, el primero de los ensayos se realiza ahora a 1250 rpm y 130 Nm, el segundo a 1750 rpm y 140 Nm, y el tercero a 2000 rpm y 140 Nm, los cuales ya permiten entrar en el ASC moléculas de NO_x. Se pueden diferenciar 3 fases en cada uno de estos ensayos, en la primera fase se inyecta el doble de la cantidad nominal de urea, en la segunda deja de inyectarse urea y en la fase final se inyecta una cantidad de urea que permite la coexistencia de NH₃ y NO_x en el ASC.

Observando la Figura 5.4, es posible apreciar que se reproducen las mismas tendencias en el modelo y en los ensayos experimentales. En la primera fase se inyecta una cantidad de NH₃ muy elevada, por lo que es posible reducir los NO_x casi en su totalidad. Al dejar de introducir urea, los NO_x no se pueden reducir y salen del catalizador. Finalmente, introduciendo una cantidad inferior de urea, es posible oxidar el NH₃ y reducir los NO_x. Estos fenómenos serán explicado en detalle en el Capítulo 6.

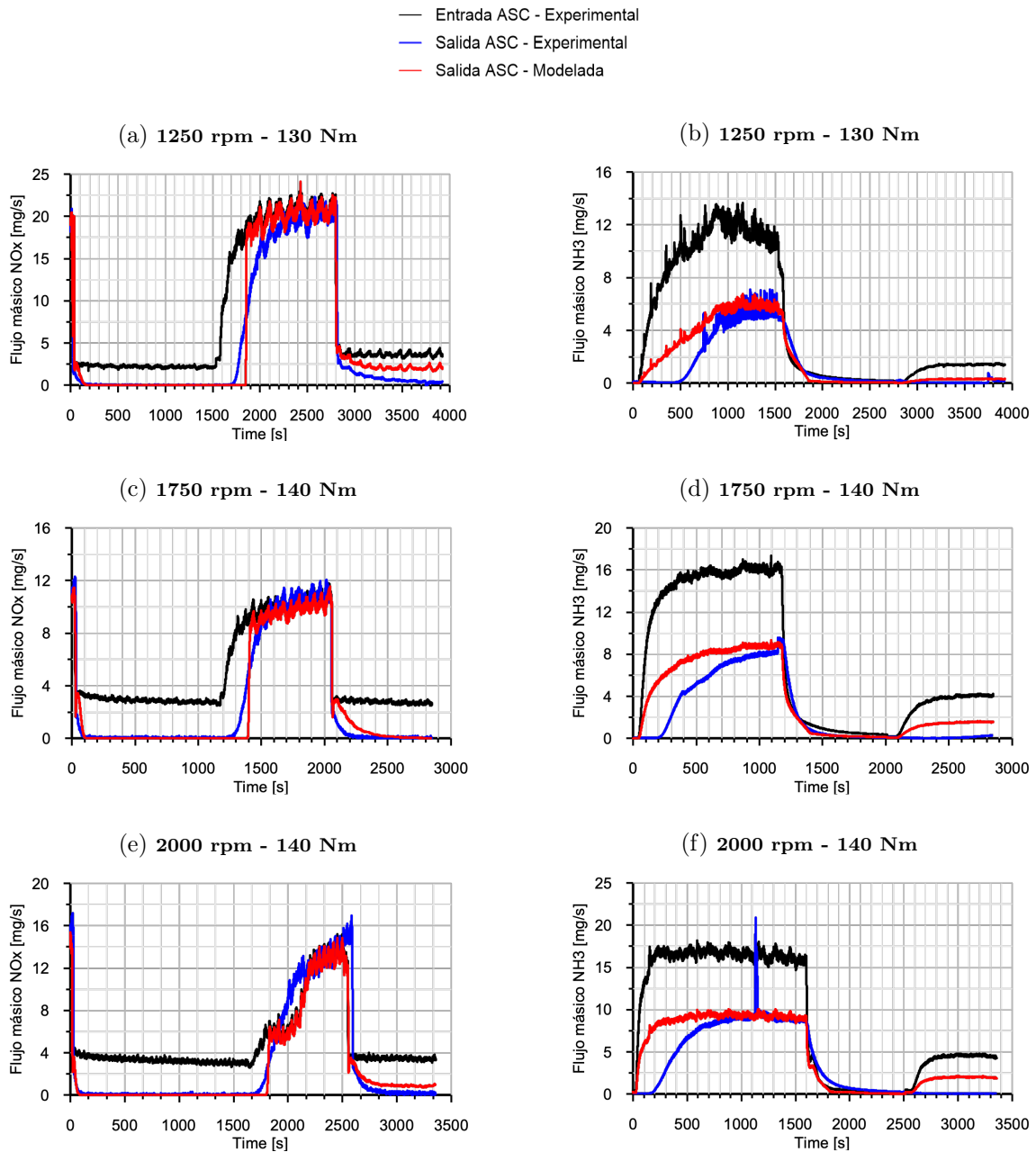


Figura 5.4: Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la pre-calibración reacciones que contienen NO_x : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.

5.4.3. Calibración conjunta

El último paso de la calibración consiste en refinarla mediante los ciclos de conducción (WLTC), los cuales se caracterizan por contener condiciones dinámicas con gran cantidad de puntos de operación. Por tanto, se vuelven a calibrar todas las variables en conjunto, obteniendo así los valores aportados por la Tabla 5.3.

	Pf ($\frac{g}{km}$)	Ea ($\frac{J}{mol}$)		
R₁	$5.14 \cdot 10^7$	95799.83		
R₂	$2.84 \cdot 10^5$	94499.34		
R₃	$4.54 \cdot 10^9$	131982.57		
R₄	80.92	0		
R₅	$8.29 \cdot 10^5$	71599.93		
R₆	1.12	0		
R₇	$5.62 \cdot 10^8$	57299.15		
R₈	1.93	88499.27		
R₉	$2.6 \cdot 10^9$	67400		
R₁₀	$3.24 \cdot 10^7$	50599.28		
R₁₁	$3.01 \cdot 10^7$	93298.92		
			Z1 ($\frac{mol}{channel}$)	Z2 ($\frac{mol}{channel}$)
			$2.73 \cdot 10^{-5}$	$6.94 \cdot 10^{-6}$

Tabla 5.3: Calibración conjunta

A continuación, se han obtenido los gráficos sobre la evolución del flujo másico de las especies, tanto para los ensayos con baja cantidad de NO_x como para los que contienen una cantidad de NO_x elevada. En concordancia con la metodología empleada anteriormente, se han utilizado los mismos 6 ensayos para calibrar ambos casos. Tras esto, se han graficado los flujos según los ciclos dinámicos WLTC. Para ello, se han empleado 2 ensayos diferentes, el primero con la inyección nominal de urea (100%), y el segundo con un 150% de la inyección nominal.

En el Capítulo 6 se va a proceder a analizar estas gráficas, junto con el *coverage* y las contribuciones, ya que esta calibración sí que aporta un sentido físico y es posible extraer conclusiones, con el objetivo final de determinar la importancia de la transferencia de masa. Cabe destacar que los resultados obtenidos para la calibración conjunta en los ensayos estacionarios son similares a los obtenidos en las etapas previas, por lo que lo indicado en esos puntos es aplicable en el análisis de estos gráficos.

Capítulo 6

Análisis de resultados

6.1. Introducción

Una vez validado y calibrado el modelo, se va a pasar a analizar el comportamiento del ASC durante el ciclo. En primer lugar, se analizarán los gráficos con los resultados de los ensayos de cantidad de NO_x despreciable, tanto de los flujos máxicos a través del monolito, como del *coverage* y las contribuciones, diferenciando en ellos los distintos nodos. Tras esto y siguiendo el mismo mecanismo, se analizarán los resultados de los ensayos con NO_x . A continuación, se analizarán los graficos obtenidos de los ensayos con ciclos WLTC.

Finalmente, se comprobará el comportamiento del modelo al imponer la misma calibración que al modelo de promediado transversal con difusión, detallado en la Sección 3.3 y desarrollado en el instituto universitario CMT de la Universidad Politécnica de Valencia. Mediante este paso se pretende determinar la relevancia de la transferencia de masa, así como en qué momentos del ciclo y bajo qué circunstancias podría ser despreciada sin una variación significativa en los resultados.

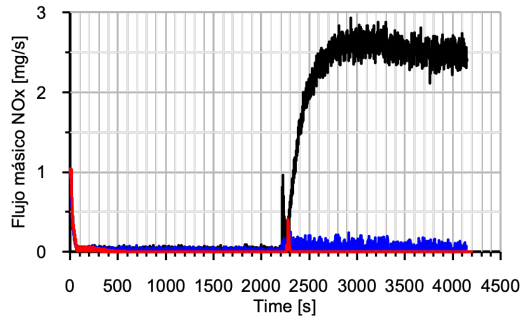
6.2. Análisis de resultados de ensayos en ausencia de NO_x

En esta sección se va a estudiar el comportamiento del ASC cuando se realizan ensayos en los que el catalizador SCR es capaz de reducir prácticamente el total de NO_x generados, ya que se inyecta una cantidad de urea muy elevada.

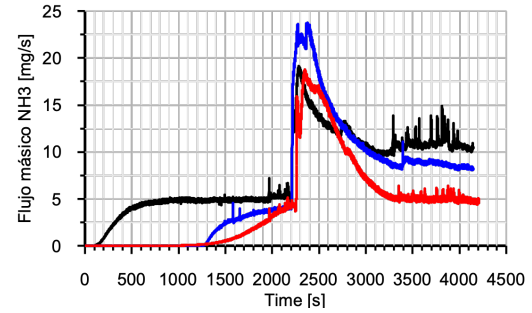
A continuación, se van a exponer los gráficos de los resultados obtenidos tras realizar la calibración conjunta, comparándolos con los resultados experimentales de cada ensayo.

— Entrada ASC - Experimental
 — Salida ASC - Experimental
 — Salida ASC - Modelada

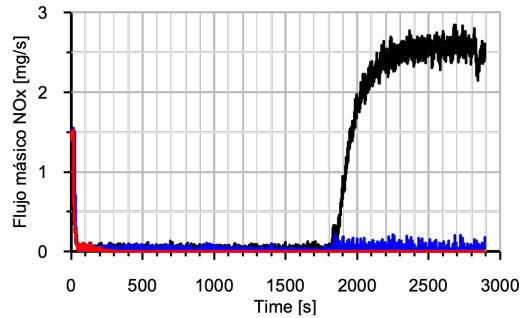
(a) 1250 rpm - 50 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



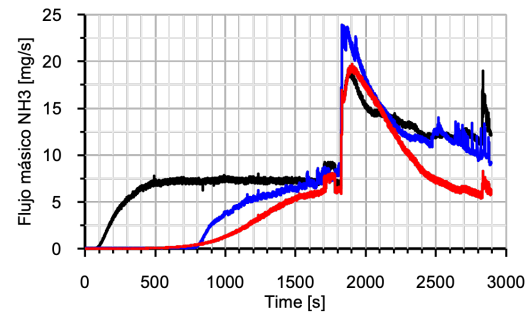
(b) 1250 rpm - 50 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



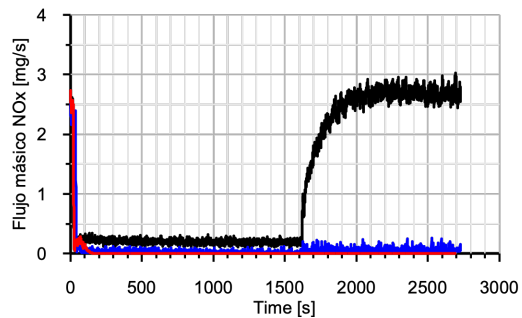
(c) 1500 rpm - 60 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(d) 1500 rpm - 60 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(e) 1750 rpm - 75 Nm & 2000 rpm - 140 Nm



(f) 1750 rpm - 75 Nm & 2000 rpm - 140 Nm

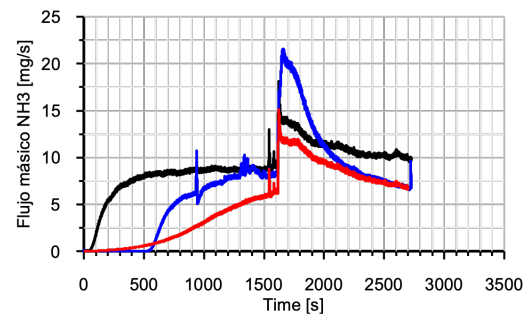


Figura 6.1: Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con baja cantidad de NO_x y elevado número de NH_3 : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.

Si se observan la Figura 6.1a, es posible diferenciar dos zonas. De $t=0$ s a $t=2200$ s aproximadamente, el amoniaco que se genera en el SCR como consecuencia de la inyección de urea es capaz de reducir casi por en su totalidad las moléculas de NO_x en este catalizador, por lo que los NO_x que llegan al ASC son prácticamente nulos. Por tanto, la salida tanto del experimento como del modelo indican una expulsión de NO_x en este tramo despreciable. A su vez, en la Figura 6.1b se puede apreciar una entrada constante de NH_3 . Si se analiza la salida, se observa que hasta los 1300 segundos ni en el experimento ni en el modelo se expulsa NH_3 , lo que garantiza que estas moléculas se están acumulando. Este hecho se puede justificar mediante la Figura 6.2, la cual representa el total de NH_3 acumulado en el ASC. Una vez la acumulación llega a su máximo y el catalizador no es capaz de acumular más ($t=1300$ s), el ASC comienza a expulsar NH_3 , lo cual se observa tanto en la salida del modelo como en la del experimento, sobreestimando el modelo la acumulación de las mismas.

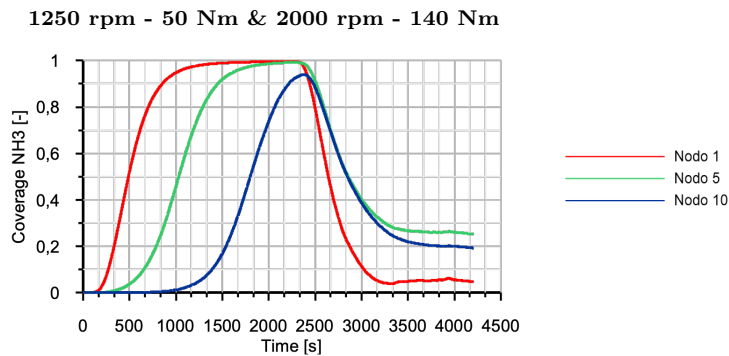


Figura 6.2: Acumulación de NH_3 en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable

En el instante $t=2200$ s se cambia el ensayo a un punto de operación con mayor carga, es decir, se incrementa tanto la velocidad como la temperatura. En consecuencia, el SCR disminuye ligeramente la eficiencia de su funcionamiento, por lo que llega una pequeña cantidad de NO_x al ASC. Analizando la salida del experimento y del modelo, se aprecia que el ASC es capaz de reducir esta cantidad de NO_x . Por otra parte, este incremento de temperatura obliga a soltar el NH_3 acumulado en el SCR, lo que conlleva un aumento considerable de NH_3 en la entrada experimental. Debido a ello, es posible observar un incremento de NH_3 significativo en la salida, cuyo pico supera al NH_3 introducido, dado que la elevada temperatura obliga a soltar también el NH_3 acumulado en el ASC (se suelta tanto el NH_3 acumulado en el SCR como el acumulado en el ASC). De nuevo, en la Figura 6.2 se puede justificar este hecho, ya que a partir del instante $t=2500$ s aproximadamente, la acumulación cae de forma considerable.

Una vez se va reduciendo la entrada de NH_3 en el ASC, es posible observar que la salida de esta especie también va disminuyendo. Sin embargo, cabe destacar que ahora se llega a un valor de salida de NH_3 menor al de la entrada. Esto se debe a principalmente a la oxidación del NH_3 definida por la reacción 1 (4.1), ya que este ensayo no contiene prácticamente NO_x . De nuevo, el modelo sobreestima la oxidación de las moléculas, ya que predice una menor salida que en el experimento.

Analizando las contribuciones es posible determinar el peso de las distintas reacciones y cómo influyen éstas en las especies. Como se ha destacado, en este caso las reacciones más influyentes son la reacción de oxidación de NH_3 y las reacciones de adsorción y desorción. En consecuencia, se van a graficar las contribuciones de estas reacciones para analizar su comportamiento.

Si se observa la Figura 6.3, es posible apreciar que a partir del instante $t=2500$ s aproximadamente comienza a tener lugar la oxidación de NH_3 , donde ésta reacción comienza a ganar cada vez mayor importancia. Este instante coincide con el comienzo de la disminución del NH_3 expulsado a la salida del ASC, detallado en la Figura 6.1b.

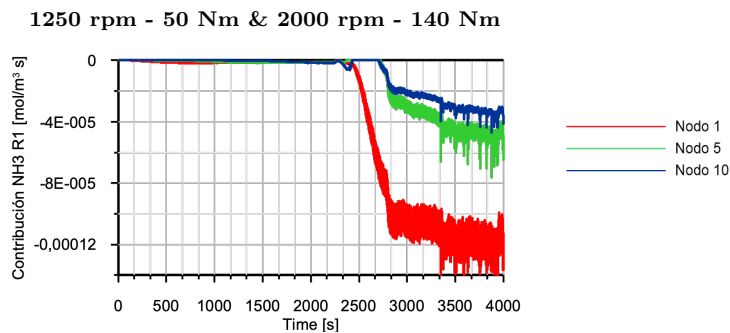


Figura 6.3: Contribución de la reacción de oxidación de NH_3 (R_1) en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable

Por otra parte, observando la Figura 6.4a y la Figura 6.4b, destaca la importancia al comienzo del ensayo de la adsorción del NH_3 , ya que se está acumulando. En el instante $t=1500$ s comienza a saturar el primer nodo, por lo que la adsorción disminuye a 0. Para $t=2200$ s, el NH_3 se suelta como consecuencia del aumento de temperatura, por lo que la desorción comienza a ganar importancia y se comienza a vaciar el *coverage*. El aumento de la desorción se produce hasta el momento en el que se vuelve de nuevo a acumular NH_3 , donde la desorción cae.

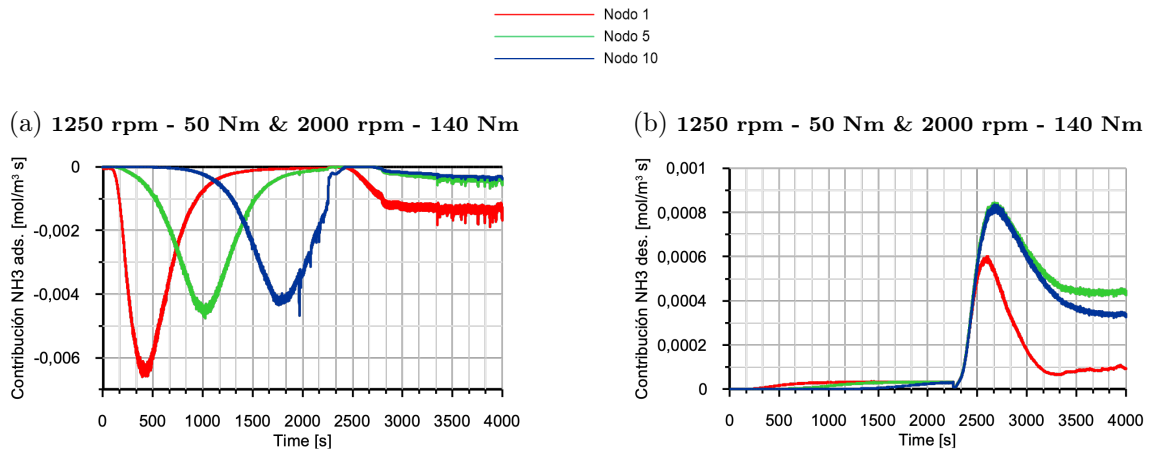


Figura 6.4: Contribución de la adsorción y desorción de NH₃ en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable

Finalmente, cabe destacar que la acumulación de NH₃ comienza a llenarse antes en el primer nodo, produciéndose así un desfase en el *coverage* de los distintos nodos, tal y como se observa en la Figura 6.2. Este hecho provoca que el nodo 1 se encuentre saturado una cantidad de tiempo mucho mayor que el resto, llegando incluso a evitarse la saturación del último nodo. Además, se observa que la acumulación del primero nodo es la que más disminuye al cambiar de punto de operación. Esto puede justificarse observando la contribución del primer nodo en la reacción estándar del SCR, Figura 6.5, y en la reacción de oxidación de NH₃, Figura 6.3, ya que es en este nodo donde ocurre el mayor porcentaje de eliminación de NH₃.

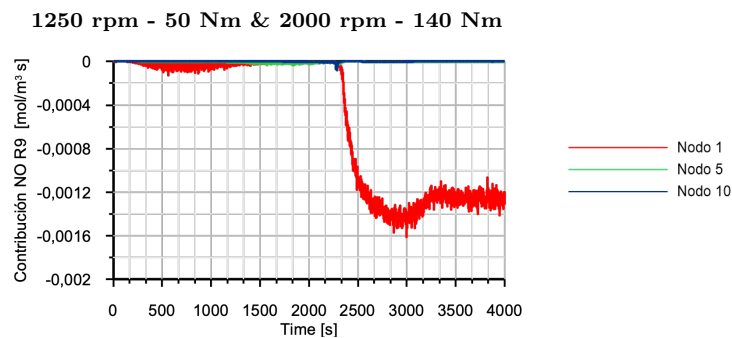


Figura 6.5: Contribución de la reacción estándar del SCR (R₉) en el primer ensayo con cantidad de NO_x despreciable

En cuanto al análisis de los test de 1500 rpm - 60 Nm & 2000 rpm - 140 Nm y 1750 rpm - 75 Nm & 2000 rpm - 140 Nm, se caracterizan por ser ensayos con mayor velocidad y mayores temperaturas. Sin embargo, como se observa en la Figura 6.1 ocurren las mismas fases que en el ensayo anterior. En consecuencia, el *coverage* también tendrá la misma forma, lo cual se puede observar en la Figura 6.6a y en la Figura 6.6b.

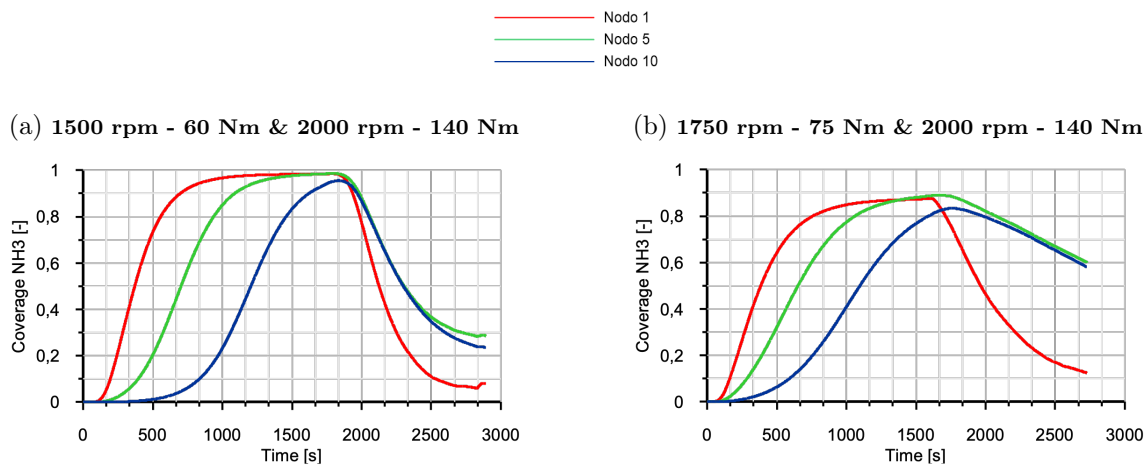


Figura 6.6: Acumulación de NH_3 en segundo y tercer ensayo con cantidad de NO_x despreciable

6.3. Análisis de resultados de ensayos con NO_x

Esta sección se dedica al análisis del comportamiento del catalizador ASC al realizar 3 ensayos que permiten la entrada de NO_x al mismo. Cada uno de estos ensayos mantiene el punto de operación, pero se van modificando las condiciones de inyección. En primer lugar, se inyecta el doble de la tasa nominal de urea, tras cierta cantidad de tiempo deja de inyectarse urea y, en último lugar, se inyecta una cantidad de urea configurada para promover las reacciones de NO_x con NH_3 .

Observando la Figura 6.7a y la Figura 6.7b, es posible apreciar que al comienzo del ensayo se introduce en el ASC una cantidad muy elevada de NH_3 y prácticamente nada de NO_x . Esto se debe a que se está inyectando el doble de la inyección nominal de urea, por lo que el SCR es capaz de reducir los NO_x casi en su totalidad y expulsar el NH_3 sobrante. Si se analiza la salida experimental, se observa que todo el NH_3 que llega al ASC se está acumulando en el interior (de $t=0$ s a $t=500$ s), subestimando el modelo la eficiencia de acumulación, ya que asume cierto porcentaje de salida de NH_3 . A partir de $t=500$ s, comienza a aumentar significativamente la salida de esta sustancia, llegando a un punto en el que no aumenta más y se mantiene constante. Esto se debe a que el catalizador comienza a saturar y pierde su capacidad de acumulación, lo cual se puede justificar gracias a la Figura 6.8, la cual representa el porcentaje de NH_3 acumulado.

La diferencia de NH_3 comentada entre la entrada y la salida del primer tramo puede deberse a la reducción con los NO_x entrantes o a la oxidación de NH_3 con oxígeno en la capa de platino. Observando las contribuciones de las reacciones de oxidación (R_1 , R_2 y R_3) y de la reacción estándar de SCR (R_9), expuestas en la Figura 6.9, es posible corroborar este hecho.

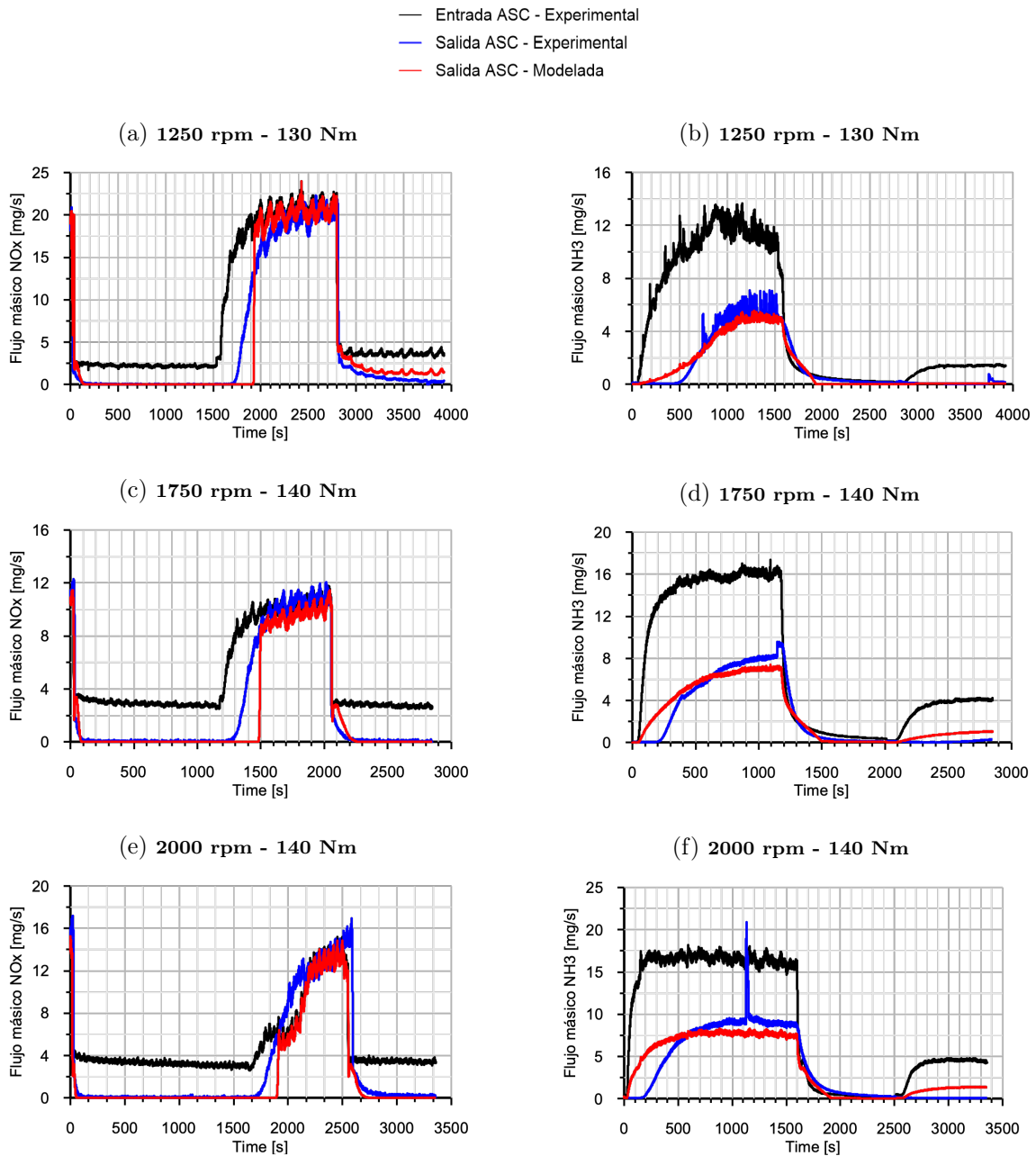


Figura 6.7: Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con NO_x : (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el segundo ensayo, (e) Evolución del flujo másico de NO_x en el tercer ensayo, (f) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 en el tercer ensayo.

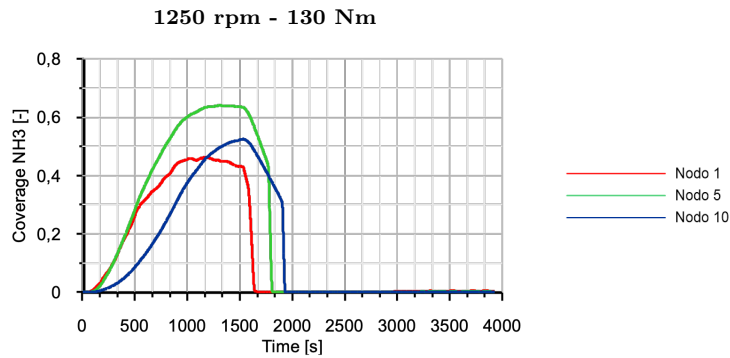


Figura 6.8: Acumulación de NH_3 en el primer ensayo con NO_x

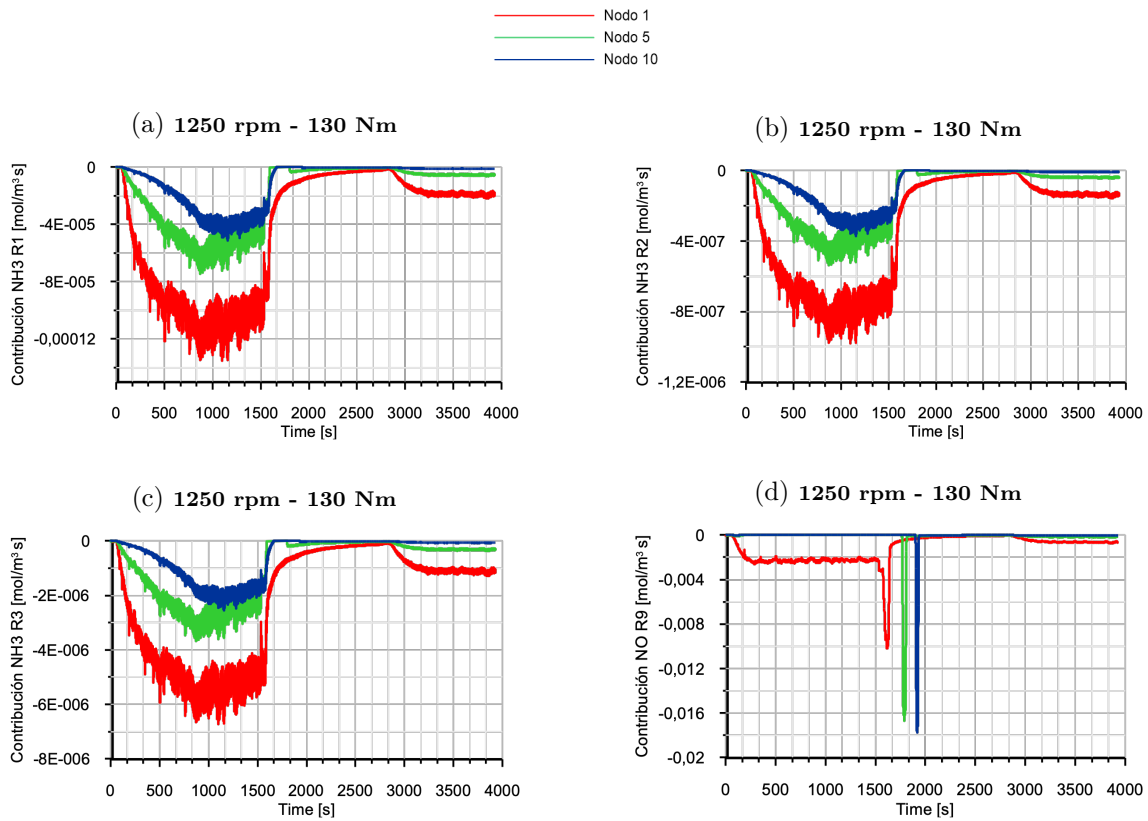


Figura 6.9: Contribución de las reacciones de oxidación (R_1 , R_2 y R_3) y la reacción estándar de SCR (R_9) sobre el NH_3 en ensayos con NO_x

En cuanto al segundo tramo ($t=1600$ s), se caracteriza por la nula inyección de urea en el SCR. En consecuencia, como se observa en la Figura 6.7b, deja de llegar NH_3 a la entrada del ASC y, por tanto, tampoco sale ninguna cantidad de esta sustancia por el catalizador. Analizando ahora la Figura 6.7a, es posible apreciar que al dejar de inyectar urea,

el SCR no es capaz de reducir los NO_x , por lo que llegan al ASC. Durante un tiempo de aproximado de 300 segundos, el NH_3 acumulado se gasta para reducir los NO_x , por lo que la salida de NO_x en este tiempo es prácticamente nula. Cuando el NH_3 acumulado llega a su fin, aumenta considerablemente la cantidad de NO_x emitidos, llegando a un punto en el que sale la misma cantidad de NO_x que entran. Además, observando la Figura 6.8, se puede apreciar que todo el NH_3 acumulado se gasta a partir de $t= 1600$ s, llegando finalmente a un *coverage* nulo tras aproximadamente 300 segundos.

Relativo a la tercera zona (a partir de los 2850 segundos), se introduce una cantidad de urea suficiente de forma que entre en el catalizador ASC tanto NH_3 como NO_x . Observando la Figura 6.8, se puede afirmar que la salida de NH_3 es nula debido a que todo el NH_3 que se acumula o se oxida o reacciona con los NO_x , por lo que la salida de NO_x también se reduce. Analizando las contribuciones de la Figura 6.9 se puede corroborar este hecho, cuyas reacciones tienen lugar en mayor medida en el primero nodo.

Cabe destacar que la Figura 6.8 indica que los NO_x introducidos al comienzo del ensayo se van reduciendo principalmente en el nodo 1, por lo que este nodo es capaz de acumular menor cantidad de NH_3 que los nodos siguientes, ya que se está utilizando un porcentaje muy elevado del NH_3 que se está acumulando. Este hecho coincide con el observado en la Figura 6.9d, ya que es el primer nodo el que tiene mayor relevancia y emplea la mayor cantidad de NH_3 acumulado para reducir las moléculas de NO_x . Además, la cantidad de NH_3 que se está empleando para reducir los NO_x es la diferencia entre la adsorción (mayor en el nodo 1) y la desorción (menor en el nodo 1), representadas en la Figura 6.10.

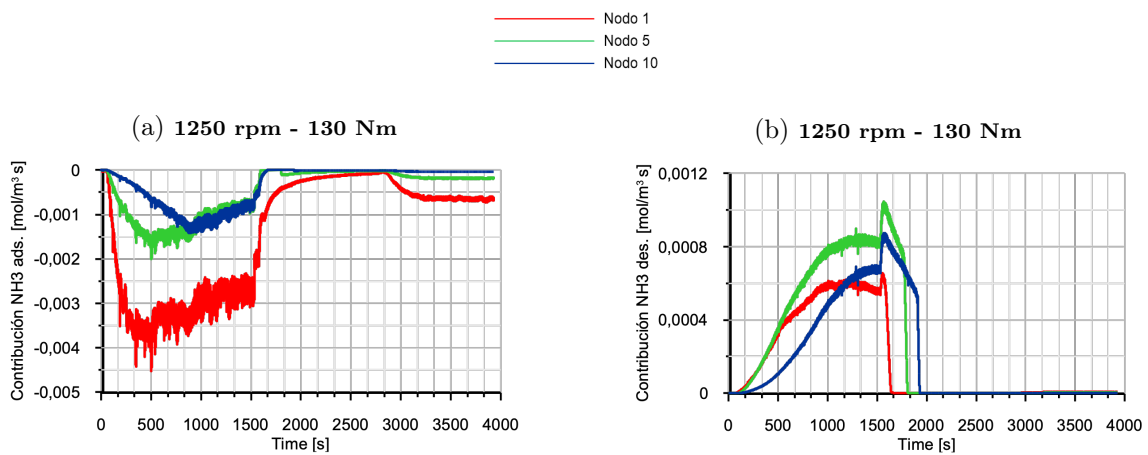


Figura 6.10: Contribución de las reacciones de adsorción/desorción de NH_3 en ensayos con NO_x

Finalmente, de igual manera que ocurre en los ensayos sin NO_x , los puntos de operación de 1750rpm-140 Nm y 2000rpm-140 Nm siguen la misma tendencia que el primer ensayo, destacando que el modelo ignora los picos de salida de NH_3 en ambos test.

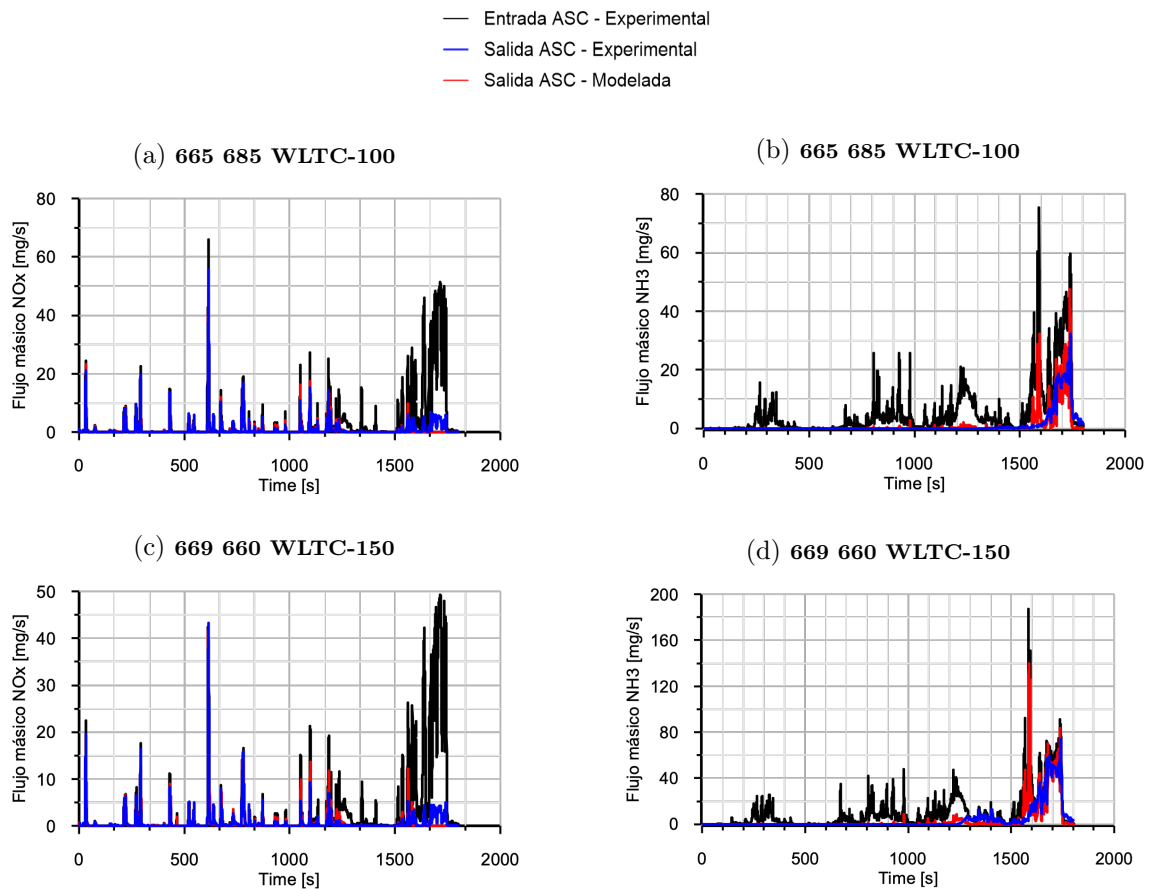


Figura 6.11: Comparación de los resultados experimentales y del modelo tras realizar la calibración conjunta de test con ciclos WLTC: (a) Evolución del flujo másico de NO_x en el primer ensayo, (b) Evolución del flujo másico de la especie NH₃ en el primer ensayo, (c) Evolución del flujo másico de NO_x en el segundo ensayo, (d) Evolución del flujo másico de la especie NH₃ en el segundo ensayo.

6.4. Análisis de resultados de ensayos con ciclos WLTC

En este apartado se va a analizar el comportamiento del ASC para condiciones dinámicas, con ciclos WLTC. Observando la Figura 6.11a, destaca que durante el principio del ensayo prácticamente no se consigue la reducción de NO_x. Esto se debe a que todavía no se ha acumulado el suficiente NH₃, como se puede apreciar en la Figura 6.12. Sin embargo, analizando el principio del ensayo de la Figura 6.11b, sí que se puede observar una alta eficiencia en la conversión de NH₃. Tras cierto intervalo de tiempo, aproximadamente 1250 segundos, la cantidad de NH₃ acumulado comienza a ser suficiente para reaccionar con las moléculas de NO_x y poder reducir las.

Llegando al final del ensayo, a partir de los 1500 segundos aproximadamente, la cantidad de NH_3 introducido pasa a adquirir valores muy elevados. Esto provoca que el catalizador no sea capaz de acumular todo ese NH_3 , por lo que se produce un *slip* de amoniaco, es decir, el NH_3 acumulado se suelta, lo cual puede observarse también en la Figura 6.12. Gran parte de este NH_3 soltado reacciona con los NO_x introducidos, por lo que consiguen reducirse casi en su totalidad, mientras que otra parte del NH_3 sale al exterior.

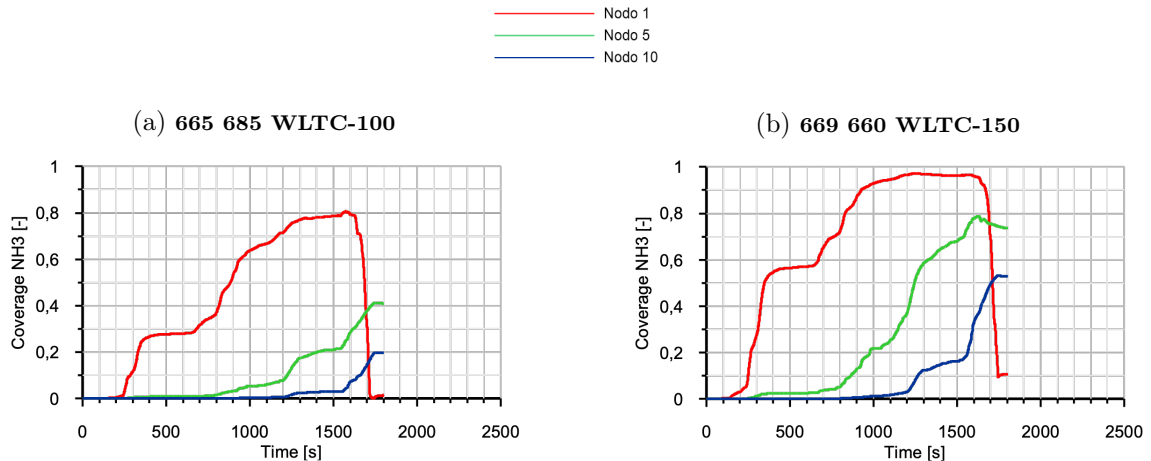


Figura 6.12: Acumulación de NH_3 en el primer ensayo dinámico

Resalta en este caso la elevada importancia del primer nodo respecto al resto, ya que prácticamente todo el NH_3 se acumula aquí, llegando dichas moléculas al resto de nodos únicamente cuando la capacidad de acumulación del primero comienza a reducirse considerablemente.

Finalmente, cabe destacar que las diferencias entre la salida del experimento y las del modelo son relativamente pequeñas, ya que siguen las mismas tendencias y es posible extraer las mismas conclusiones de ambas. Sin embargo, al introducir elevadas cantidades de NH_3 en el ASC, el modelo asume picos de salida de NH_3 que no se dan en el experimento.

6.5. Comparativa modelo pseudo-homogéneo y modelo de promediado transversal con difusión

Una vez analizados los resultados de los ensayos, se va a comprobar el comportamiento del modelo cuando se le impone la misma calibración que al modelo de promediado transversal con difusión desarrollado por el instituto universitario CMT, expuesta en la Tabla 6.1.

	Pf ($\frac{g}{km}$)	Ea ($\frac{J}{mol}$)
R₁	$1.00 \cdot 10^9$	$7.87 \cdot 10^4$
R₂	$1.01 \cdot 10^{11}$	$1.22 \cdot 10^5$
R₃	$2.25 \cdot 10^{10}$	$1.10 \cdot 10^5$
R₄	$6.51 \cdot 10^3$	0
R₅	$9.43 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^4$
R₆	$9.81 \cdot 10^3$	0
R₇	$2.68 \cdot 10^8$	$7.00 \cdot 10^4$
R₈	$1.93 \cdot 10^7$	$9.82 \cdot 10^4$
R₉	$2.51 \cdot 10^{12}$	$7.95 \cdot 10^4$
R₁₀	$1.01 \cdot 10^{18}$	$9.93 \cdot 10^4$
R₁₁	$1.32 \cdot 10^9$	$9.79 \cdot 10^4$

Z1 ($\frac{mol}{channel}$)	Z2 ($\frac{mol}{channel}$)
$9.79 \cdot 10^{-6}$	$8.14 \cdot 10^{-5}$

Tabla 6.1: Calibración del modelo de promediado transversal con difusión

Cabe destacar que todos los factores de frecuencia aumentan con esta calibración, excepto el de la reacción estándar, que disminuye ligeramente. Por otra parte, la energía de activación también aumenta en todas sus reacciones excepto en las reacciones de oxidación (R₁ y R₃), que disminuyen (a menor energía de activación, mayor rapidez). En cuanto a la capacidad de acumulación, la de la zona 1 se reduce, mientras que la de la zona 2 aumenta.

En primer lugar, se van a exponer las condiciones de temperatura durante los ensayos. Observando la Figura 6.13, es posible apreciar que en las fases iniciales la temperatura es baja. Sin embargo, a medida que avanza el ensayo, la temperatura se incrementa hasta alcanzar valores elevados.

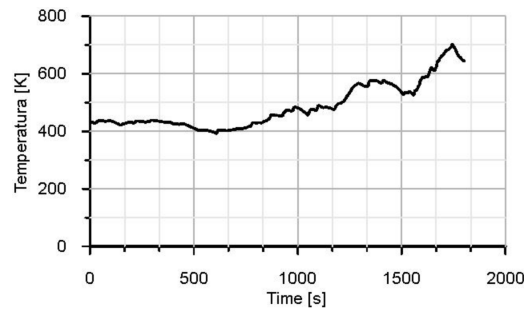


Figura 6.13: Gráfico que define la evolución de la temperatura durante los ensayos de los ciclos WLTC

A continuación, se grafican los resultados obtenidos al imponer la calibración del modelo de promediado transversal con difusión al modelo pseudo-homogéneo en la Figura 6.14.

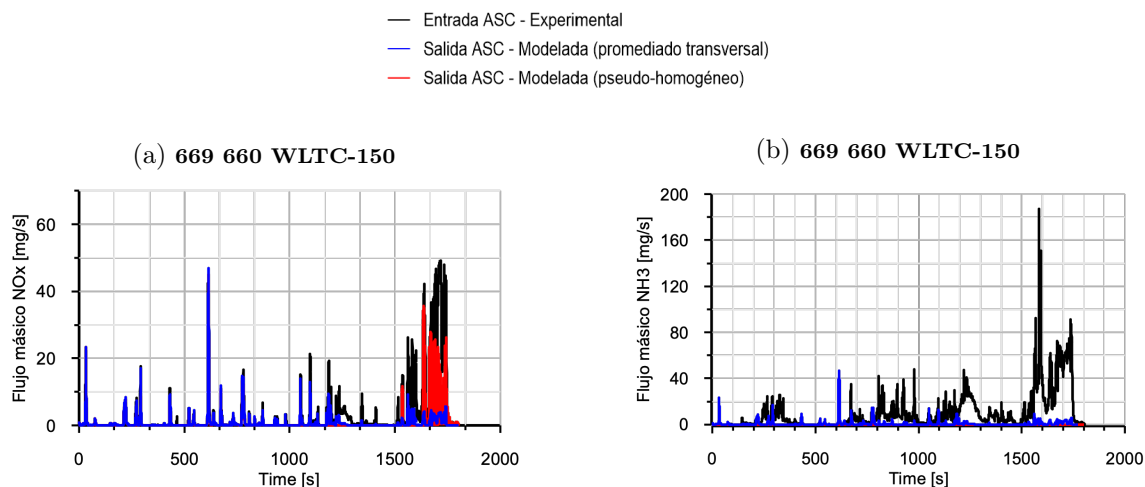


Figura 6.14: Gráficos obtenidos tras imponer la calibración de promediado transversal con difusión en el modelo pseudo-homogéneo: (a) Evolución del flujo másico de NO_x , (b) Evolución del flujo másico de la especie NH_3 .

Durante la fase inicial del ciclo, caracterizada por velocidades y temperaturas bajas, como se aprecia en la Figura 6.13, la reactividad tiene un valor poco elevado. En consecuencia, en esta zona los dos modelos adquieren comportamientos similares. Sin embargo, a medida que aumenta la velocidad y la temperatura, las limitaciones por transferencia de masa comienzan a adquirir importancia, llegando el modelo a exponer resultados muy alejados de la realidad. A continuación, se analizarán las causas de estos hechos.

Analizando la Figura 6.15, se observa que la oxidación al comienzo del ensayo no tiene gran relevancia, ya que la reactividad en las fases iniciales adquiere valores no muy elevados. Al comenzar a incrementarse la cantidad de NO_x introducidos debido al aumento de la velocidad y temperatura, el catalizador consigue reducir los NO_x en los primeros instantes debido al NH_3 acumulado. Sin embargo, a partir de $t=1500$ s, la oxidación comienza a ganar mucho peso, por lo que todo el NH_3 que entra al catalizador se elimina mediante la oxidación. Por ello, al gastarse todo el NH_3 acumulado, el modelo no contiene suficiente NH_3 para eliminar las moléculas de NO_x y salen al exterior sin reducirse.

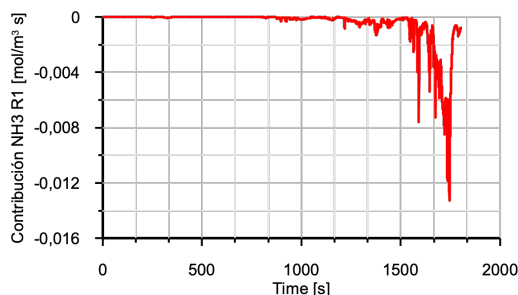


Figura 6.15: Evolución de la contribución de oxidación de NH_3 (R_1) en el modelo pseudo-homogéneo imponiendo la calibración del modelo de promediado transversal con difusión

Observando la Figura 6.16, se aprecia que a partir de $t=1000\text{s}$, el catalizador comienza a perder todo el NH_3 acumulado para reducir los NO_x . Tras 500 segundos, la entrada de NO_x se incrementa considerablemente, aunque también lo hace la entrada de NH_3 . Sin embargo, estas moléculas de NH_3 se eliminan mediante la oxidación, no reducen los NO_x .

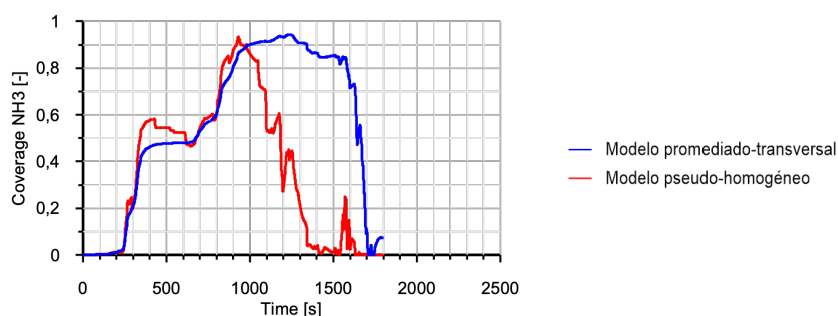


Figura 6.16: Comparación de la evolución de la acumulación de NH_3 en el modelo pseudo-homogéneo imponiendo la calibración del modelo de promediado transversal con difusión y en el modelo de promediado transversal con difusión. Nodo 1

En conclusión, en las fases iniciales donde la reactividad no es relevante, el modelo se comportará de forma similar al modelo de promediado transversal con difusión. Sin embargo, en las zonas donde la reactividad adquiere importancia, las diferencias son elevadas, ya que el modelo debería dar más importancia a la acumulación de NH_3 y a su reacción con NO_x , y no eliminar todo el NH_3 mediante su oxidación con O_2 .

Capítulo 7

Conclusiones y trabajos futuros

7.1. Introducción

En este capítulo final se van a definir las principales conclusiones a las que se ha llegado tras la realización del proyecto. De este modo, se va a comprobar el alcance de los objetivos expuestos en el Capítulo 1, así como se va a responder a las cuestiones que motivaron el desarrollo y estudio del modelo pseudo-homogéneo.

Finalmente, se hará una propuesta de cara a futuros trabajos, indicando la línea a seguir si se desea obtener una mayor profundización en el análisis.

7.2. Conclusiones

- Se ha realizado una revisión bibliográfica acerca de los modelos computacionales para el sistema ASC, observando las distintas opciones de modelos que tienen en cuenta la transferencia de masa. Entre ellos, destaca el modelo de promediado transversal con difusión, desarrollado por el grupo de EATS del instituto universitario CMT. Por otra parte, el modelo pseudo-homogéneo, al no tener en cuenta la transferencia de masa, puede ser empleado para aplicaciones que requieran una alta velocidad de cálculo o, en conjunto con modelos más complejos, puede utilizarse en la realización de estudios para determinar la influencia de los fenómenos que este modelo no considera.
- Para el desarrollo del modelo pseudo-homogéneo se han asumido diversas simplificaciones, como un flujo cuasi-estacionario, unidimensional y una difusividad efectiva muy elevada, por lo que la concentración de cada especie en el gas será la misma concentración que llegue a la pared. Además, se asume que la concentración de las especies que no se están resolviendo es constante en el volumen de control, con el objetivo de desacoplar la solución de cada especie. Para evitar el problema que pudiera causar en el resultado una variación considerable de las concentraciones de las especies que se están considerando constantes, se realiza una discretización axial, tomando como entrada del nodo la salida del anterior. Estas simplificaciones han permitido reducir un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas (las concentraciones

en las 3 fases), a una ecuación con una única incógnita. Integrando la ecuación de transporte para cada especie es posible obtener su concentración a la salida del monolito. Cabe destacar que se ha tenido en cuenta la competitividad a través de 9 ecuaciones que definen el mecanismo de reacción.

- Se ha desarrollado una metodología de calibración cuya aplicación ha permitido obtener valores para los parámetros cinéticos que reproducen los resultados experimentales. El modelo calibrado ha permitido comprender determinados aspectos del funcionamiento del ASC, como bajo qué condiciones son más relevantes las diferencias entre la salida experimental y la modelada.
- Finalmente, se ha determinado la importancia de las limitaciones por transferencia de masa. Imponiendo la calibración del modelo de promediado transversal con difusión al modelo pseudo-homogéneo se ha podido determinar que en las fases iniciales, donde la temperatura y la velocidad no son muy elevadas y, por tanto, la reactividad tampoco lo es, el comportamiento del modelo desarrollado es muy similar al del modelo de promediado transversal con difusión y, en consecuencia, al del experimento. Sin embargo, a medida que estos parámetros comienzan a aumentar, la limitación por transferencia de masa empieza a ganar importancia, llegando el modelo a reflejar resultados muy alejados de los experimentales.

7.3. Trabajos futuros

Las herramientas desarrolladas y las conclusiones alcanzadas durante la realización de este trabajo permiten definir líneas de investigación que den continuidad y profundicen el tema investigado.

Una opción en la mejora del modelo puede incluir la introducción de nuevas reacciones, como la reacción lenta de la capa de SCR, para adquirir un modelo con mayor complejidad y de mayor coste, teniendo así la opción de estudiar su influencia. Otra opción podría ser desarrollar un modelo físico de transmisión de calor. En el análisis de los resultados del modelo pseudo-homogéneo ha destacado la elevada dependencia de la reactividad respecto de la temperatura, por lo que desarrollando un modelo de transmisión de calor que incluso pudiera permitir obtener una distribución axial de la temperatura, ayudaría a comprender mejor la influencia de ésta sobre el comportamiento del modelo. Por último, sería de interés realizar un estudio de malla que permitiera conocer la influencia de esta variable sobre los resultados del modelo y sobre el coste computacional.

Bibliografía

- [1] Sanchis Pacheco E. *Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Máquinas y Motores Térmicos, Valencia, 2019.
- [2] Ratnakar R.R., Dadi R.K., and Balakotaiah V. Multi-scale reduced order models for transient simulation of multi-layered monolith reactors. *Chemical Engineering Journal*, 352:293–305, nov 2018. doi:10.1016/j.cej.2018.04.053.
- [3] Payri F. y Desantes J.M. *Motores de combustión interna alternativos*. Universitat Politècnica de València, Valencia, 2011.
- [4] Resitoglu I.A., Altinisik K., and Keskin A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Department of Mechanical Engineering, Selcuk University*, 2014. doi:10.1007/s10098-014-0793-9.
- [5] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Gobierno de España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, CO (Monóxido de carbono), Nueva campaña de registro e identificación de datos 2021. URL: <https://cutt.ly/AnJMu8m>.
- [6] Baeza Romero M.T. y Rodríguez Cervantes A.M. Entendiendo el origen y evolución del monóxido de carbono en el aire que respiramos. *RETEMA: Revista Técnica de Medio Ambiente*, Julio 2018. URL: <https://cutt.ly/rnJNMn9>.
- [7] Muñoz M. y Payri F. *Motores de combustión interna alternativos*. Servicio Publicaciones E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica Madrid, 1994. Cap. 1: Características Fundamentales de los MCIA.
- [8] Choi D., Colban W., Ekoto I., Kim D., Kook S., Miles P.I., Oh S., Andrie M., Foster D., and Koci C. et al. *Sources of CO and UHC emissions in low-temperature diesel combustion systems, Diesel Engine Efficiency and Emissions Research Conference*, volume 14. 2008.
- [9] González M.N., Orozco C., Pérez A., Alfayate J.M., and Rodriguez F.J. *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Editorial Paraninfo, 2003.
- [10] Naik V., Voulgarakis A., Fiore A.M., Horowitz L.W., Lamarque J.F., Lin M., Prather M.J., Young P.J., Bergmann D., and Cameron-Smith P.J. et al. *Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), Atmospheric Chemistry and Physics*, volume 3. 2013.

- [11] Badr O. and S.D. Pobrert. *Sinks and environmental impacts for atmospheric carbon monoxide*, *Applied Energy*, volume 50. 1995. doi:10.1016/0306-2619(95)98803-A.
- [12] Vargaftik N. B. *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*. Springer Berlin Heidelberg, April 2014. URL: <https://cutt.ly/in3i8p1>.
- [13] Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A., and Hering S.V. *On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles*, volume 32. *Environmental Science and Technology*, 1998. doi:<https://doi.org/10.1021/es9812271>.
- [14] Yu R., Wong V., and Shahed S. Sources of hydrocarbon emissions from direct injectiondiesel engines. *SAE Technical Paper 800048*, 1980. doi:<https://doi.org/10.4271/800048>.
- [15] Conserjería de Transición Ecológica, Lucha por el Cambio Climático y Planificación Territorial - Gobierno de Canarias. Calidad del aire: Hidrocarburos. URL: <https://cutt.ly/5n3peU7>.
- [16] Xunta de Galicia. Análisis de gases. URL: <https://cutt.ly/an3pnDf>.
- [17] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Gobierno de España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, NOx (Óxidos de nitrógeno), Nueva campaña de registro e identificación de datos 2021. URL: <https://cutt.ly/Tn5u6rb>.
- [18] Heywood J. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Education Ltd, May 2018.
- [19] Hariharan P. C. and Pople J. A. *The influence of polarization functions on molecular or-bital hydrogenation energies.*, volume 28. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation and Modeling*, 1973.
- [20] Maiboom A., Tauzia X., and Hétet J. *Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine.*, volume 33. *Energy*, 2008.
- [21] Heck R. M. *Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications*, volume 53. *Catalysis Today*, 1999.
- [22] Mészáros E. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Akadémiai Kiado, Budapest, 1999.
- [23] Billet S., Garçon G., Dagher Z, Verdin A., Ledoux F., Cazier F, Courcot D., Aboukais A., and Shirali P. Ambient particulate matter (PM2.5): Physicochemical characterization and metabolic activation of the organic fraction in human lung epithelial cells (a549). *Environmental Research*, 105(2):212–223, oct 2007. doi:10.1016/j.envres.2007.03.001.
- [24] Maricq M.M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11), 2007.

- [25] Tao F., Golovitchev V.I., and Chomiak J. A phenomenological model for the prediction of soot formation in diesel spray combustion. *Combustion and Flame*, 136(3), 2004.
- [26] Li Z., Song C., Song J., Lv G., Dong S., and Zhao Z. Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process. *Combustion and Flame*, 158(8), 2011.
- [27] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 2002.
- [28] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Gobierno de España. Partículas en suspensión. URL: <https://cutt.ly/YmrrSUr>.
- [29] EPA Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Efectos del material particulado (pm) sobre la salud y el medioambiente. URL: <https://cutt.ly/OmrrBOQ>.
- [30] Centro de Experimentación y Seguridad Vial: CESVI COLOMBIA. ¿Qué son las normas Euro y por qué evolucionan? *Revista Autocrash, Edición 54*, 2019. URL: <https://cutt.ly/TnKtAEu>.
- [31] Comisión Europea. *Comunicación de la Comisión: El Pacto Verde Europeo*. Bruselas, 11-12-2019. URL: <https://cutt.ly/Hn5uPSj>.
- [32] *Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 91/441/CEE del Consejo*, 26 de junio 1991.
- [33] Rodríguez Galbarro H. Normas EURO sobre las emisiones máximas y eficiencia energética de los vehículos. *Ingemecánica*, 2021. URL: <https://cutt.ly/CnKujqy>.
- [34] De la norma Euro 1 a la norma Euro 6. *ASETRAMA*, 2018. URL: <https://cutt.ly/lnKdI63>.
- [35] *Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 94/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo*, 23 de marzo 1994.
- [36] *Diario Oficial de la Unión Europea, Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo*, 13 de octubre 1998.
- [37] *Diario Oficial de la Unión Europea, Reglamento (CE) N^o 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo*, 20 de junio 2007.
- [38] Prieto Maya A. Actual normativa europea de emisiones Euro 6d. *Autonoción*, 2020. URL: <https://cutt.ly/knKo7Wl>.
- [39] GreenChem Solutions S.L. Entra en vigor la evolución de la Euro 6: los diésel, cada vez más limpios. 2021. URL: <https://cutt.ly/AnKpgph>.
- [40] Herráez M. Euro 7: así va a cambiar la normativa y así afectará a los coches. *AutoBild*, 2020. URL: <https://cutt.ly/KnKs7as>.
- [41] García P. Cómo un buen diseño de la cámara de combustión permite reducir las emisiones. *SoyMotor*, December 2020.

- [42] EGR – Sistema de recirculación de los gases del escape. CodigosDTC, June 2021. Post-actualizado. URL: <https://cutt.ly/pmySit5>.
- [43] Departamento de Motores Térmicos. Técnicas para reducir las emisiones. Universidad Politécnica de Valencia, May 2009.
- [44] Donado A. Procesos químicos que intervienen en el control de gases de escape en motores diésel. Autosoporte, September 2020. URL: <https://cutt.ly/gmoydGQ>.
- [45] Filtros Diésel. Oxidación Catalítica Diésel (DOC). URL: <https://cutt.ly/Fmoy8xT>.
- [46] Filtros Diésel. Filtros de Partículas Diésel (DPF Wall Flow). URL: <https://cutt.ly/Tmak0v>.
- [47] Interescape. Filtros de partículas. URL: <https://cutt.ly/MmakGvm>.
- [48] Cheng S.S. Rolling regeneration trap for diesel particulate control. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International, oct 2003. doi:10.4271/2003-01-3178.
- [49] Total. LNT, el hermano pequeño del SCR, May 2016. URL: <https://cutt.ly/XmaXhAj>.
- [50] Alhambra Servicios. ¿Qué es AdBlue? ¿Cómo funciona un Mercedes con AdBlue? URL: <https://cutt.ly/3m7D6eu>.
- [51] Bueno A. El proceso SCR en motores diésel (Reducción de óxidos de nitrógeno mediante UREA). January 2018.
- [52] Nova I. and Tronconi E. *Urea-SCR Technology for DeNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. Springer-Verlag GmbH, March 2014. URL: <https://cutt.ly/Jm7G7i0>.
- [53] AdBlue4you. ¿Qué es el sistema SCR?, February 2017. URL: <https://cutt.ly/Qm7GeJD>.
- [54] Filtros Diésel. Reducción catalítica selectiva (SCR). URL: <https://cutt.ly/1m7GbAK>.
- [55] Departamento de Motores Térmicos. Development of an ASC model and Complex solvers. Universitat Politècnica de València, January 2021. Valencia, Spain.
- [56] Mozaffari B., Tischer S., Votsmeier M., and Deutschmann O. A one-dimensional modeling approach for dual-layer monolithic catalysts. *Chemical Engineering Science*, 139:196–210, jan 2016. doi:10.1016/j.ces.2015.09.021.
- [57] Bissett E.J. An asymptotic solution for washcoat pore diffusion in catalytic monoliths. *Emission Control Science and Technology*, 1(1):3–16, jan 2015. doi:10.1007/s40825-015-0010-2.

Parte II

PLIEGO DE CONDICIONES

Apéndice A

Seguridad e Higiene

A.1. Introducción

En esta sección se van a presentar los requisitos que es necesario cumplir en el lugar de trabajo de este proyecto, los cuales se encuentran en la Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

En segundo lugar, se van a determinar las condiciones para los trabajadores en el empleo de equipos con pantallas de visualización, establecidas en el Real Decreto 488/1997 del 14 de abril. Con el objetivo de evitar riesgos en la salud, es necesario cumplir con las obligaciones establecidas en dicho decreto respecto a los equipos, el entorno y a la interconexión ordenador/persona.

A.2. Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo

A.2.1. Artículo 1: Ámbito de aplicación

A las disposiciones de esta Ordenanza se ajustará la protección obligatoria mínima de las personas comprendidas en el ámbito del Sistema de la Seguridad Social, a fin de prevenir accidentes y enfermedades profesionales y de lograr las mejores condiciones de higiene y bienestar en los centros y puestos de trabajo en que dichas personas desarrollen sus actividades.

A.2.2. Artículo 13: Seguridad estructural

Todos los edificios, permanentes o provisionales, serán de construcción segura y firme para evitar riesgos de desplome y los derivados de los agentes atmosféricos. Para ello, los cimientos, pisos y demás elementos de los edificios ofrecerán resistencia suficiente para sostener y suspender con seguridad las cargas para los que han sido calculados.

Además, para preservar esta seguridad se indicará por medio de rótulos o inscripciones las cargas que los locales puedan soportar o suspender, quedando prohibido sobrecargar los pisos y plantas de los edificios.

A.2.3. Artículo 14: Superficies y cubicación

Los locales de trabajo reunirán las siguientes condiciones mínimas:

1. Tres metros de altura desde el piso al techo.
2. Dos metros cuadrados de superficie por cada trabajador.
3. Diez metros cúbicos por cada trabajador.

No obstante, en los establecimientos comerciales, de servicios y locales destinados a oficinas y despachos la altura a que se refiere el apartado a) del número anterior podrá quedar reducida hasta 2.5 m, pero respetando la cubicación por trabajador que se establece en el apartado c), y siempre que se renueve el aire suficientemente.

Para el cálculo de la superficie y volumen no se tendrán en cuenta los espacios ocupados por máquinas, aparatos, instalaciones y materiales.

A.2.4. Artículo 15: Suelos, techos y paredes

El pavimento constituirá un conjunto homogéneo, llano y liso sin soluciones de continuidad; será de material consistente, no resbaladizo o susceptible de serlo con el uso y de fácil limpieza. Además deberá estar al mismo nivel, y de no ser así, se salvarán las diferencias de altura por rampas de pendiente no superior al 10 %.

Los techos y las paredes deberán reunir las condiciones suficientes para resguardar a los trabajadores de las inclemencias del tiempo. Si han de soportar o suspender cargas deberán reunir las condiciones que se establecen en el artículo XIII.

A.2.5. Artículo 16: Pasillos

Los corredores, galerías y pasillos deberán ser lo suficientemente anchos como para que transiten adecuadamente el número de personas previstas y para que cumplan las necesidades del trabajo.

En cualquier caso, las dimensiones mínimas serán de 1.20 metros de anchura en pasillos principales y de 1 metro de anchura en los secundarios.

Por otro lado, la separación entre máquinas u otros aparatos será la adecuada para que los trabajadores puedan operarlas y realizar su trabajo de forma segura. Esta separación nunca será menor de 0.80 metros.

A.2.6. Artículo 25: Iluminación. Disposiciones generales

Todos los lugares de trabajo o tránsito tendrán iluminación natural, artificial o mixta apropiada a las operaciones que se ejecuten. Se priorizará la iluminación natural siempre que sea posible.

Se intensificará la iluminación de máquinas peligrosas, lugares de tránsito con riesgo de caídas, escaleras y salidas de urgencia. Además, la iluminación deberá graduarse en los lugares de acceso a zonas de distinta intensidad luminosa.

A.2.7. Artículo 30: Ventilación, temperatura y humedad

En los locales de trabajo y sus anexos se mantendrán, por medios naturales o artificiales, condiciones atmosféricas adecuadas, evitando el aire viciado, exceso de calor y frío, humedad o sequía y los olores desagradables.

En ningún caso el anhídrido carbónico ambiental podrá sobrepasar la proporción de 50/10.000, y el monóxido de carbono, la de 1/10.000.

En los locales de trabajo cerrados, el suministro de aire fresco y limpio por hora y trabajador será, al menos, de 30 a 50 metros cúbicos, salvo que se efectúe una renovación total del aire varias veces por hora, no inferior a seis veces para trabajos sedentarios ni diez veces para trabajos que exijan esfuerzo físico superior al normal.

La circulación de aire en locales cerrados se acondicionará de modo que los trabajadores no estén expuestos a corrientes molestas y que la velocidad del aire no exceda de 15 metros por minuto con temperatura normal, ni de 45 metros por minuto en ambientes muy calurosos.

En los centros de trabajo expuestos a altas y bajas temperaturas serán evitadas las variaciones bruscas por el medio más eficaz. Cuando la temperatura sea extremadamente distinta entre los lugares de trabajo, deberán existir locales de paso para que los operarios se adapten gradualmente a unas y otras.

Se fijan como límites normales de temperatura y humedad en locales y para los distintos trabajos, siempre que el procedimiento de fabricación lo permita, los siguientes:

- Trabajos sedentarios: De 17 a 22 °C.
- Trabajos ordinarios: De 15 a 18 °C.
- Trabajos que exijan acusados esfuerzos musculares: De 12 a 15 °C.

La humedad relativa de la atmósfera oscilará del 40 % al 60 %, salvo en instalaciones en que haya peligro por generarse electricidad estática, quedando en este caso limitada al 50 %.

Todos los trabajadores estarán debidamente protegidos contra las irradiaciones directas y excesivas de calor. En los trabajos que hayan de realizarse en locales cerrados con extremado frío o calor se limitará la permanencia de los operarios estableciendo, en su caso, los turnos adecuados.

A.2.8. Artículo 31: Ruidos, vibraciones y trepidaciones

Los ruidos y vibraciones se evitarán o reducirán en lo posible en su foco de origen, tratando de aminorar su propagación en los locales de trabajo. Para ello, el anclaje de máquinas y aparatos generadoras de ruidos, vibraciones y trepidaciones se ha de realizar con aplicación de las técnicas más eficaces, a fin de lograr su óptimo equilibrio estático y dinámico, tales como bancadas cuyo peso sea superior entre 1.5 y 2.5 veces el peso de la máquina que soportan, por aislamiento de la estructura general o por otros recursos técnicos.

Además del anclaje, las máquinas que produzcan ruidos o vibraciones molestas deben ser aisladas a más de 0.7 metros de paredes o columnas y, en el recinto de aquellas, sólo debe trabajar el personal correspondiente para su mantenimiento durante el tiempo indispensable y con el equipamiento requerido para mantener los niveles de seguridad necesarios.

Se debe extremar el cuidado y mantenimiento de las máquinas u aparatos que produzcan vibraciones molestas o peligrosas a los trabajadores y muy especialmente los órganos móviles y los dispositivos de transmisión de movimiento de las vibraciones que generan estas máquinas.

El control de ruidos agresivos en centros de trabajo no se limita únicamente al aislamiento del foco que los produce, sino que también se han de adoptar las prevenciones técnicas que se requieran para evitar que los fenómenos de reflexión y resonancia alcancen niveles peligrosos para la salud de los trabajadores.

A partir de los 80 dB de nivel sonoro, y siempre que no se consiga reducir aislándolo, se adoptarán medidas de protección personal como tapones o cascos.

A.2.9. Artículo 32: Limpieza de locales

Los locales de trabajo y dependencias anejas deberán mantenerse siempre en buen estado de aseo, para lo que se realizarán las limpiezas necesarias.

En los locales susceptibles de producir polvo, la limpieza se efectuará por medios húmedos cuando no sea peligrosa, o mediante aspiración en seco cuando el proceso productivo lo permita.

Todos los locales deberán someterse a una limpieza con la frecuencia necesaria y siempre que sea posible fuera de las horas de trabajo, con la antelación precisa para que puedan

ser ventilados durante media hora al menos antes de la entrada al trabajo.

Cuando el trabajo sea continuo se extremarán las precauciones para evitar los efectos desagradables o nocivos del polvo y residuos y los entorpecimientos que la misma limpieza puede causar en el trabajo.

Las operaciones de limpieza se realizarán con mayor esmero en las inmediaciones de los lugares ocupados por máquinas, aparatos o dispositivos, cuya utilización ofrezca mayor peligro. El pavimento no estará encharcado y se conservará limpio de aceite, grasas u otras materias resbaladizas.

Los operarios o encargados de limpieza de los locales o elementos de la instalación que ofrezcan peligro para su salud al realizarla, irán provistos de equipo protector adecuado.

Los trabajadores encargados del manejo de aparatos, máquinas e instalaciones, deberán mantenerlos siempre en buen estado de limpieza.

Se evacuarán o eliminarán los residuos de primeras materias o de fabricación, bien directamente por medio de tuberías o acumulándolos en recipientes adecuados.

Igualmente se eliminarán las aguas residuales y las emanaciones molestas o peligrosas por procedimientos eficaces.

Como líquidos de limpieza o desengrasado, se emplearán, preferentemente, detergentes. En los casos que sea imprescindible limpiar o desengrasar con gasolina y otros derivados del petróleo, estará prohibido fumar.

Apéndice B

Real Decreto 488/1997, 14 de abril

B.1. Equipo

Los equipos deben de caracterizarse por pantallas de suficientes dimensiones, que permitan ajustar la luminosidad y cuya imagen no presente fenómenos de destellos, ni reflejos. Además, deberán de ser orientables e inclinables para adaptarse a cada usuario.

En cuanto al teclado, también debe de posibilitar una postura cómoda para el usuario, por lo que también deberá ser inclinable. Asimismo, deberá ser mate para evitar reflejos. Por último, el asiento de trabajo tiene que proporcionar una postura cómoda y permitir libertad de movimiento al usuario y la mesa debe de ser lo suficientemente amplia para permitir una colocación flexible del material.

B.2. Entorno

El entorno de trabajo debe de presentar un espacio suficiente y estar acondicionado para permitir el movimiento de trabajo. En cuanto a la iluminación, se deberá garantizar unos niveles adecuados de iluminación, así como una relación de luminancias entre la pantalla y el entorno.

Por otra parte, se debe de tener en cuenta el ruido y el calor producido por los equipos instalados para no molestar a los trabajadores. Por último, tanto las emisiones de radiación como la humedad deben de controlarse para mantener la seguridad y la salud de los trabajadores.

B.3. Interconexión ordenador/persona

A la hora de elegir o modificar programas el empresario debe de tener en cuenta que tiene que adaptarse a la tarea de los trabajadores, a su nivel de conocimiento y ser fácil de emplear. Además, los principios de ergonomía se aplicarán al tratamiento de la información por parte de la persona.

Parte III

PRESUPUESTO

Apéndice C

Presupuesto

C.1. Introducción

En este apartado se va a definir el presupuesto correspondiente a la realización del trabajo *Desarrollo del modelo pseudo-homogéneo para catalizadores multicapa de oxidación de amoníaco*. Para ello, ha sido necesario incluir los costes por mano de obra, de equipos informáticos y de licencias de *Software* durante los 7 meses de duración del proyecto. Para finalizar, se aplicará el 21 % de IVA al presupuesto total.

Es necesario destacar que los gastos en los ensayos experimentales empleados para comparar las salidas de los modelos no se incluirán en el presupuesto, ya que no forman parte de este proyecto.

C.2. Mano de obra

Para determinar el presupuesto de mano de obra es necesario definir el personal involucrado para llevar a cabo este proyecto, el cual ha sido una ingeniera técnica, un profesor contratado doctor y un ingeniero doctor.

La contabilización de las horas de la ingeniera técnica se ha realizado asumiendo que la duración del Trabajo de Fin de Grado, equivalente a 12 ETCS, es de 300 horas. Además, se ha estimado un sueldo por hora trabajada igual al de un becario en el departamento. Por otra parte, las horas dedicadas tanto por parte del profesor contratado doctor como por parte del ingeniero doctor se han contabilizado en función de las reuniones iniciales, reuniones de seguimiento del trabajo, resolución de dudas, ajuste del modelo y corrección de la redacción y presentación. Todo ello ha sido resumido en la Tabla C.1, en la que se incluye el total por mano de obra.

	Horas (h)	Sueldo ($\frac{\text{€}}{h}$)	Total (€)
Ingeniera técnica	300	7	2100.00
Ingeniero doctor	80	35	2800.00
Profesor doctor	20	50	1000.00
Total mano de obra			5900.00

Tabla C.1: Presupuesto de mano de obra

C.3. *Hardware*

Relativo al equipo informático empleado, se ha hecho uso de un MacBook Pro con un procesador Intel Core i5 de doble núcleo a 2.3 GHz, con 256 GB de almacenamiento y 8 GB de memoria integrada a 2.133 MHz. Dado que el ordenador no fue utilizado de forma exclusiva para el desarrollo de este trabajo, se ha tenido en cuenta su amortización durante los 7 meses de duración aplicando un coste de amortización lineal, según el artículo 12.1.a. de la Ley de Impuesto de Sociedades para elementos informáticos. Además, se ha utilizado un coeficiente de amortización del 33%, según la *Tabla de coeficientes de amortización lineal* expuesta por la Agencia Tributaria. La Tabla C.2 expone el presupuesto total del *Hardware* empleado.

	Precio de compra (€)	Tiempo de uso (meses)	Total (€)
MacBook Pro	1449.00	7	278.93
Total Hardware			278.93

Tabla C.2: Presupuesto del equipo informático

C.4. *Software*

En cuanto a las licencias de los programas empleados, se ha hecho uso del *Matlab 2020b*, *Microsoft Office*, *LaTeX* y *Grapher 10*. El coste del programa *Matlab 2020b* viene dado de forma anual, por lo que en la Tabla C.3 se calcula para los 7 meses de uso. Por otra parte, el coste de *Microsoft Office* y de *Grapher 10*, expuesto en la Tabla C.4, se realiza en un único pago al inicio, por lo que será necesario calcular su amortización durante el proyecto, introduciendo un porcentaje de amortización del 33%, según la *Tabla de coeficientes de amortización lineal* expuesta por la Agencia Tributaria. Finalmente, el programa *LaTeX* es de licencia libre, por lo que no supone ningún coste adicional. En la Tabla C.5 viene definido el coste total por licencias informáticas.

	Coste anual (€)	Tiempo de uso (meses)	Total (€)
<i>Matlab</i>	250	7	145.83
Total <i>Matlab</i>			145.83

Tabla C.3: Presupuesto de la licencia para *Matlab*

	Precio de compra (€)	Tiempo de uso (meses)	Total (€)
<i>Microsoft Office</i>	149.00	7	28.68
<i>Grapher 10</i>	459.00	7	88.36
Total <i>Microsoft Office</i> y <i>Grapher 10</i>			117.04

Tabla C.4: Presupuesto de la licencia para *Microsoft Office* y *Grapher 10*

	Total (€)
<i>Matlab</i>	145.83
<i>Microsoft Office</i>	28.68
<i>Grapher 10</i>	88.36
<i>LaTex</i>	00.00
Total <i>Software</i>	262.87

Tabla C.5: Presupuesto total de las licencias para programas informáticos

C.5. Presupuesto final

Finalmente, sumando el coste tanto de la mano de obra como de los equipos informáticos y de las licencias de programas, y aplicando el IVA del 21 %, es posible determinar el presupuesto final del proyecto, expuesto en la Tabla C.6.

Mano de obra	5900.00 €
<i>Hardware</i>	278.93 €
<i>Software</i>	262.87 €
<i>Subtotal</i>	6441.8 €
21 % de IVA	1352.78 €
TOTAL	7794.58 €

Tabla C.6: Presupuesto total del trabajo