



MASTER EN INGENIERÍA DE AUTOMOCIÓN

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE MÁSTER

REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO_x EN MOTORES DIESEL MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA (SCR)

Autor: D. Carlos Sánchez Terrazas

Tutor: D. Francisco Vicente Tinaut Fluxà

Tutor Colaborador: D. Fernando Morante Pinedo

Valladolid, febrero de 2017

Escuela Ingenierías Industriales

Depto. Ing^a Energética y Fluidomecánica

Paseo del Cauce 59

47011 Valladolid
(España)



Fundación Cidaut

Parque Tecnológico de Boecillo, 209

47151 Boecillo (Valladolid)

España



REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO_x EN MOTORES DIESEL MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA (SCR)

RESUMEN BREVE

La última normativa de emisiones de vehículos, Euro 6c, hace hincapié en la drástica reducción de los niveles de emisiones de NO_x, lo que obliga a la mayoría de fabricantes a introducir en sus automóviles la tecnología SCR.

En este TFM se analizan los distintos componentes que integran un sistema de reducción catalítica selectiva (SCR). Dentro del SCR, el catalizador se puede clasificar en dos grandes grupos según el tipo de recubrimiento: de vanadio y tungsteno, o de hierro o cobre en base de zeolita.

Actualmente para el control del sistema se utilizan numerosos modelos matemáticos de simulación. En el presente TFM, se analiza un modelo general del sistema, así como una serie de modelos conceptuales que sirven de complemento a éste.

Por último, se lleva a cabo un análisis de la situación actual de esta tecnología en el parque automovilístico español, haciendo distinción entre vehículos turismos e industriales y comerciales.

NOX EMISSIONS REDUCTION IN DIESEL ENGINES USING SELECTIVE CATALYST REDUCTION (SCR) TECHNOLOGY

SHORT ABSTRACT

The latest emission regulations for vehicles, Euro 6c, emphasize the drastic reduction of NO_x emission levels, forcing many manufacturers to introduce SCR technology into their cars.

In this TFM the various components that integrate a selective catalytic reduction system (SCR) are analyzed. Within the SCR, the catalyst can be classified into two large groups depending on the type of coating: vanadium and tungsten, or iron or copper based zeolite.

Numerous mathematical models of simulation are currently used for control of the system. In this TFM, a general model of the system is analyzed, as well as a series of conceptual models that complement it.

Finally, an analysis of the current situation of this technology in the Spanish automobile fleet is carried out, distinguishing between passenger cars and industrial and commercial vehicles.

REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO_x EN MOTORES DIESEL MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA (SCR)

RESUMEN EJECUTIVO

El uso cada vez mayor del vehículo como medio transporte, así como el incremento de las ventas de vehículos con motores alimentados por diésel, y el gran impacto sobre la salud y el medio ambiente, han provocado una regulación cada vez más estrictas de los niveles de contaminantes emitidos por los mismos. Se trata de normativas que limitan los niveles emitidos por km recorrido de compuestos como el CO, los HC, las partículas y los óxidos de nitrógeno.

En este trabajo se pretende analizar el sistema de reducción catalítica selectiva de emisiones de óxidos de nitrógeno (SCR) que, a corto plazo, espera ser implementado de manera masiva en los nuevos vehículos.

Además de la tecnología de reducción catalítica selectiva, existen otras muchas técnicas de reducción. Algunas de ellas son la recirculación de gases de escape (EGR), las trampas de NO_x (LNT), o sistemas de inyección de agua, que actúan directamente sobre el mecanismo de formación de los NO_x, reduciendo la temperatura de combustión.

Un sistema SCR está compuesto por multitud de elementos, entre los cuales destacan sobre todo el catalizador y el sensor de concentración de NO_x. En el caso de los primeros, se explican los diferentes tipos de recubrimientos que pueden presentar. Aquellos con recubrimiento de vanadio y tungsteno son más adecuados en países donde no hay un control exhaustivo del contenido en azufre del diésel, debido a su alta resistencia al envenenamiento por azufre. Por su parte, dentro de los que presentan recubrimientos con base de zeolita, aquellos que contienen cobre son mejores en rangos de temperaturas superiores a los 400°C aunque presentan una mayor tasa de formación de N₂O que los que contienen hierro.

La tecnología SCR en vehículos automóviles es bastante compleja puesto que, en el funcionamiento de los mismos, se dan condiciones transitorias constantemente, lo que lleva al sistema a tener que adaptarse continuamente a las condiciones cambiantes del motor. Esto conlleva un control del sistema muy preciso para conseguir una reducción de emisiones lo más eficiente posible.

Debido a esto, es cada vez más común, el uso de modelos matemáticos que permiten predecir el comportamiento del sistema y poder compararlo con el de un sistema de reducción de emisiones real. Todo ello permite también una optimización de los parámetros de control del sistema, consiguiendo así reducciones de consumo del agente reductor y mejores eficiencias de reducción.

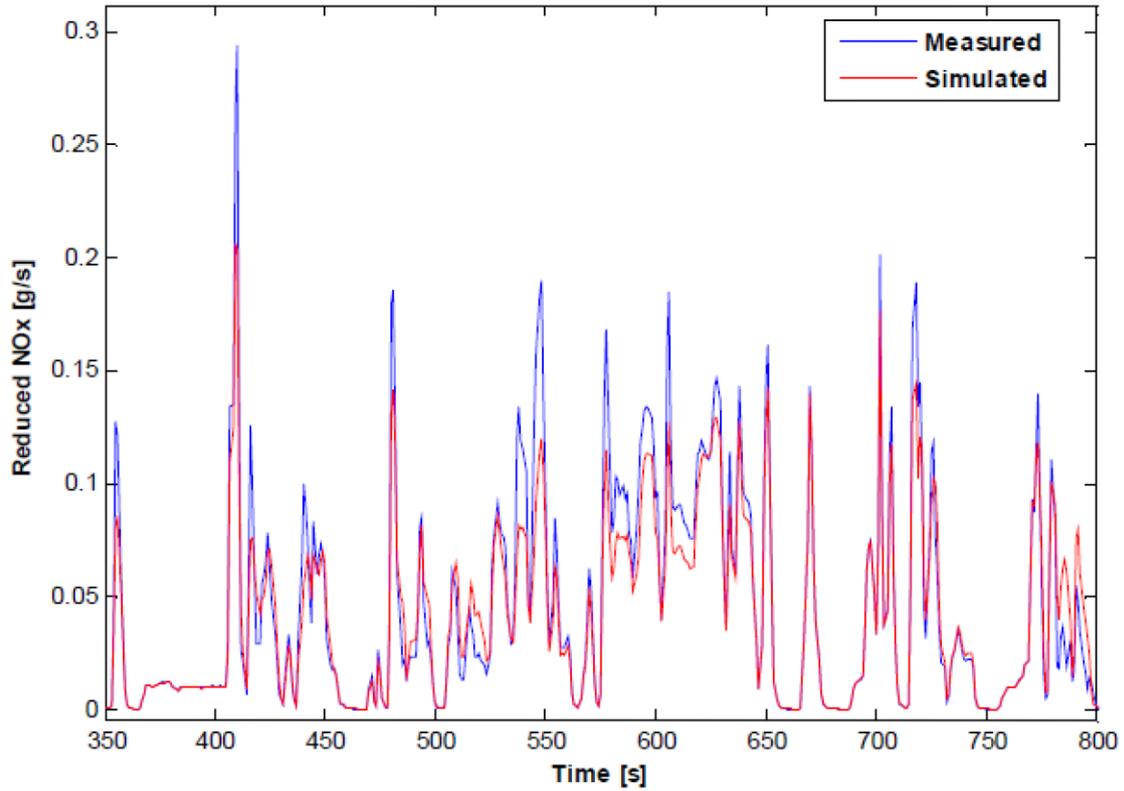


Figura Resumen 1. Reducción de NOx simulada y medida en un ciclo ETC.

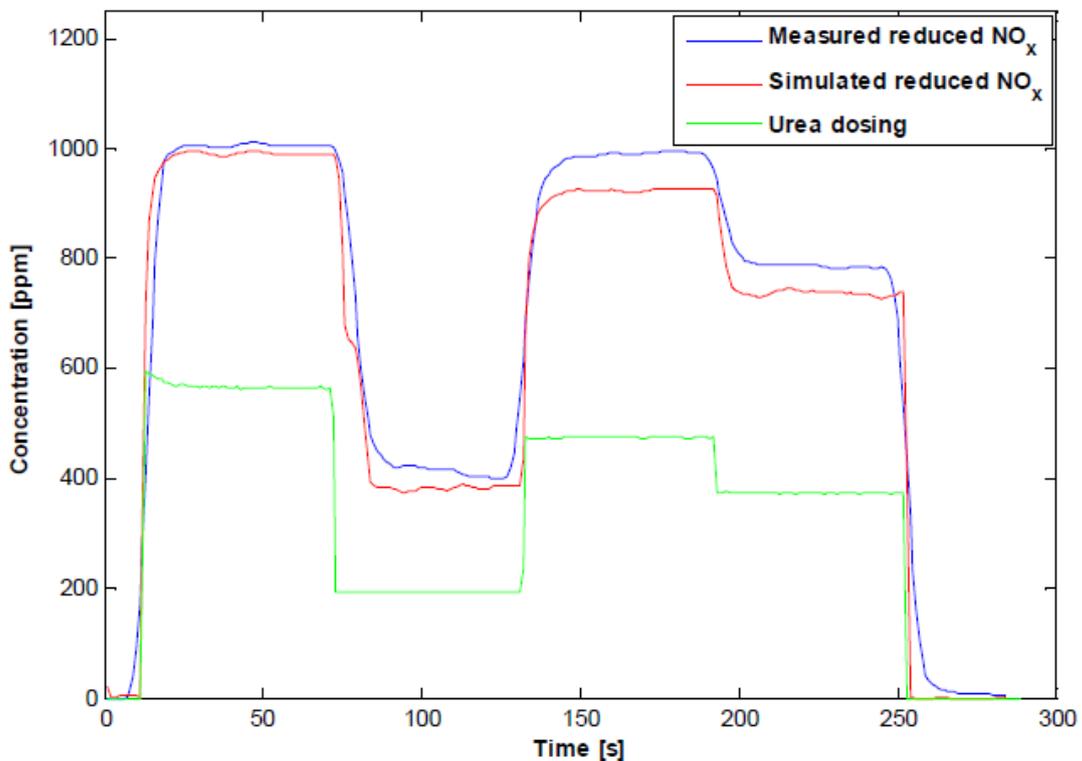


Figura Resumen 2. Reducción de NOx simulada y medida en un experimento con respuesta escalón a 670 K.

En la figura anterior se muestra una comparativa entre los resultados de eficiencia en la conversión de NOx obtenidos mediante la simulación de un modelo, y los obtenidos mediante mediciones en un sistema real. Como se puede observar la diferencia entre ambas mediciones se encuentra en torno a un 10%.

NOX EMISSIONS REDUCTION IN DIESEL ENGINES USING SELECTIVE CATALYST REDUCTION (SCR) TECHNOLOGY

EXECUTIVE ABSTRACT

The use every time major of the vehicle as half a transport, as well as the increase of the sales of vehicles with diesel engines, and the great impact on the health and the environment, they have provoked a regulation increasingly strict of the levels of pollutants emitted by the same ones. They are norms of regulation that they limit the levels emitted by km crossed of compounds as CO, the HC, the particles and the oxides of nitrogen.

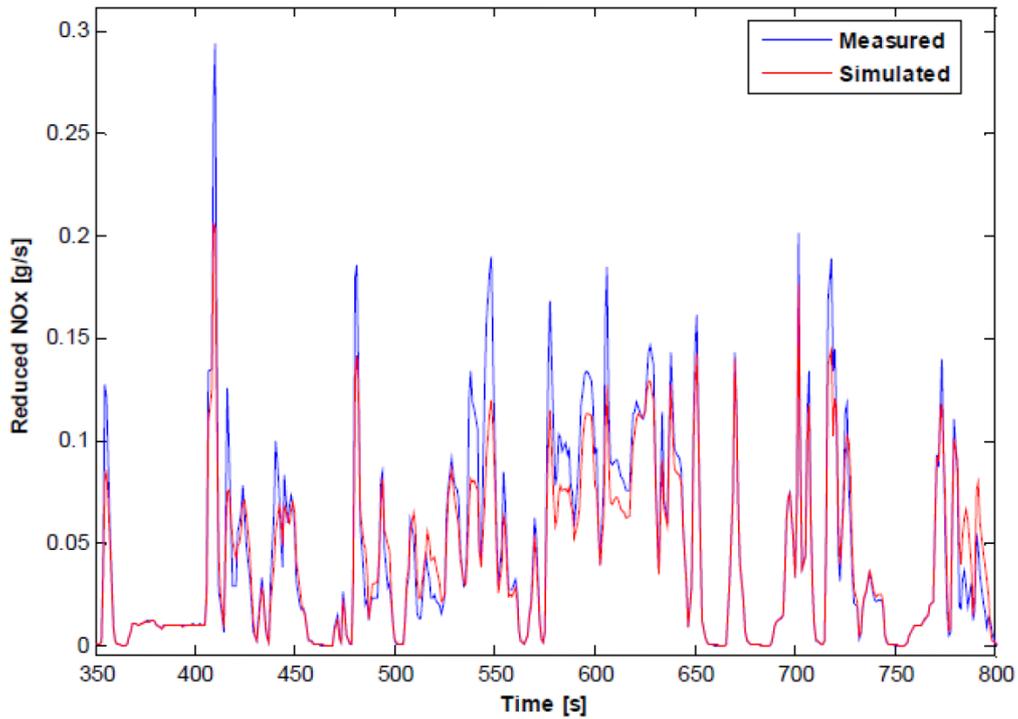
In this work one tries to analyze the system of catalytic selective reduction of emission of oxides of nitrogen (SCR) that, in the short term, expects to be implemented in a massive way in the new vehicles.

Besides the technology of catalytic selective reduction, other many technologies of reduction exist. Some of them are the exhaust gas recirculation (EGR), NOx's traps (LNT), or systems of water injection, which act directly on the mechanism of formation of the NOx, reducing the temperature of combustion.

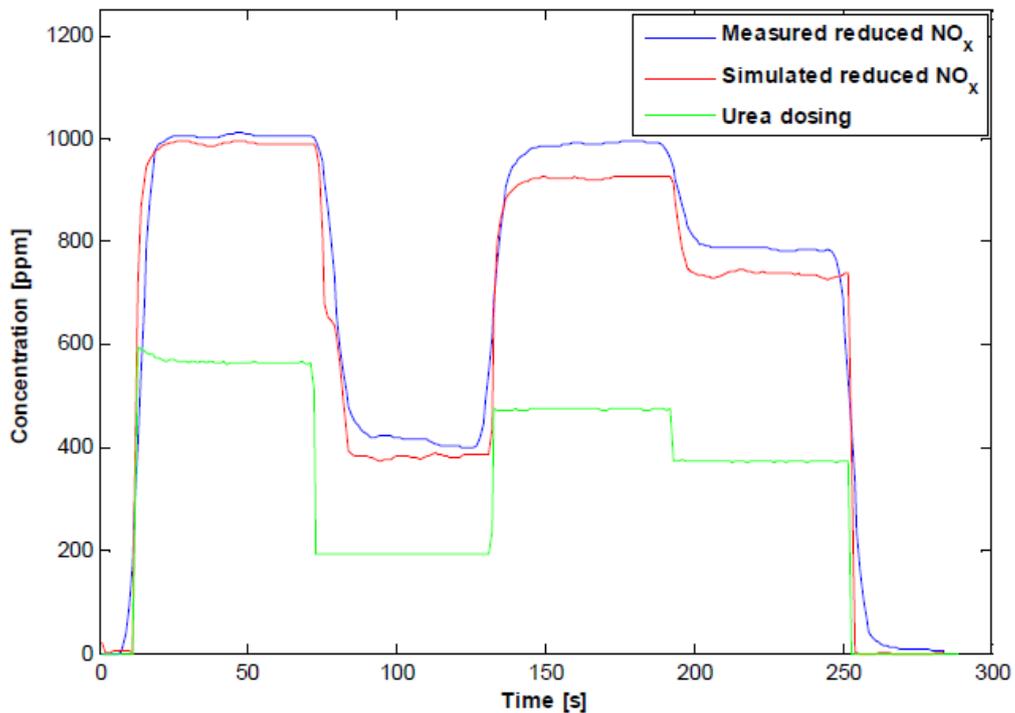
The technology SCR in motor vehicles is complex enough since, in the functioning of the same ones, there are transitory conditions constant, which lead to the system to having to adapt to the changeable conditions of the engine. For this, it's necessary a control of the very system very precise to obtain an as efficient as possible reduction of emission.

An SCR system is composed of a multitude of elements, among which the catalyst and the NOx concentration sensor stand out. In the case of first, they explain the different types of coatings they can present. Those with vanadium and tungsten coating are most suitable in countries where there is no exhaustive control of the sulfur content of diesel because of their high resistance to sulfur poisoning. On the other hand, in those with zeolite-based coatings, those containing copper are better in temperatures above 400°C, although they have a higher rate of N₂O formation than iron-containing ones.

Due to this, the use of mathematical models which allow to predict the behavior of the system and to be able to compare it with that of a system of real reduction of emission, is growing in popularity. All this allows also an optimization of the parameters of control of the system, obtaining reductions like that of consumption of the agent reducer and better efficiencies of NOx reduction.



Abstract Picture 1. Simulated and measured NO_x reduction in a cycle ETC.



Abstract Picture 2. Simulated and measured NO_x reduction in a experiment with step response to 670 K.

In the previous figure appears a comparative between the results of efficiency in NO_x's conversion obtained by the simulation of a model, and the obtained by measurements in a real system. It's possible to observe the difference between both measurements, with a result of 10 %.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por haber estado, por estar, y porque sé que siempre estarán.

INDICE

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 | Antecedentes y justificación del TFM | 1 |
| 1.2 | Objetivos..... | 1 |
| 1.2.1 | Objetivo principal..... | 1 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos | 2 |
| 1.3 | Alcance y desarrollo del TFM..... | 2 |
| 2 | PRINCIPALES CONTAMINANTES GENERADOS EN LOS MOTORES DIÉSEL..... | 3 |
| 2.1 | Monóxido de carbono..... | 3 |
| 2.2 | Óxidos de nitrógeno | 3 |
| 2.2.1 | NOx térmico..... | 4 |
| 2.2.2 | NOx del combustible | 4 |
| 2.2.3 | NOx inmediato..... | 5 |
| 2.2.4 | NOx intermedio | 5 |
| 2.3 | Óxidos de azufre | 6 |
| 2.4 | Hidrocarburos sin quemar | 6 |
| 2.5 | Partículas..... | 6 |
| 2.6 | Evolución de la normativa anticontaminación | 6 |
| 3 | TECNOLOGÍA SCR (SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION) | 9 |
| 3.1 | Esquema general de un motor diésel y del sistema de tratamiento de gases | 9 |
| 3.2 | Principio de funcionamiento..... | 10 |
| 3.2.1 | Reacciones químicas utilizando amoníaco como agente reductor..... | 11 |
| 3.2.2 | Reacciones químicas utilizando urea como agente reductor | 11 |
| 3.2.3 | Proceso de funcionamiento del sistema..... | 12 |
| 3.2.4 | Componentes de un sistema SCR..... | 12 |
| 3.3 | Catalizador SCR | 13 |
| 3.3.1 | Catalizador basado en vanadio y tungsteno | 13 |
| 3.3.2 | Catalizador de cobre o hierro con base de zeolita..... | 14 |
| 3.3.2.1 | Ventana de temperatura de la reacción..... | 15 |
| 3.3.2.2 | Formación de N ₂ O..... | 15 |
| 3.3.2.3 | Ratio NO ₂ /NOx a la salida del motor..... | 16 |
| 3.3.2.4 | Capacidad de almacenamiento de NH ₃ por adsorción..... | 18 |
| 3.4 | Sensor de concentración de NOx..... | 19 |
| 3.5 | Modos de operación del sistema SCR | 19 |
| 3.5.1 | Modo almacenamiento de NH ₃ | 19 |
| 3.5.2 | Modo continuo | 21 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.6 | Problemas asociados al funcionamiento del SCR..... | 21 |
| 3.6.1 | Envenenamiento por hidrocarburos | 21 |
| 3.6.2 | Expulsión no deseada de amoniaco | 21 |
| 4 | MODELADO DEL SISTEMA SCR..... | 23 |
| 4.1 | Modelo general [Ericson, 2007] | 23 |
| 4.1.1 | Mecanismo de reacción..... | 23 |
| 4.1.2 | Balances de masa y energía | 24 |
| 4.1.3 | Descomposición de la urea antes del catalizador..... | 27 |
| 4.1.4 | Resultados..... | 28 |
| 4.2 | Modelos específicos | 30 |
| 4.2.1 | Temperatura media del SCR | 30 |
| 4.2.2 | Envenenamiento del SCR y DOC..... | 31 |
| 4.2.2.1 | Cálculo del envejecimiento del SCR y envenenamiento del DOC | 32 |
| 4.2.2.2 | Cálculo de HC antes del SCR..... | 32 |
| 4.2.2.3 | Cálculo del envenenamiento del SCR por HC | 33 |
| 4.2.3 | Carga de amoniaco del SCR | 34 |
| 4.2.3.1 | Cálculo del nivel inicial de amoniaco almacenado | 35 |
| 4.2.3.2 | Cálculo del nivel máximo de amoniaco que se puede almacenar | 35 |
| 4.2.3.3 | Cálculo del nivel de amoniaco almacenado en el SCR..... | 36 |
| 4.2.4 | Eficiencia del SCR..... | 37 |
| 5 | SITUACIÓN ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA SCR EN ESPAÑA | 38 |
| 5.1 | El SCR en los turismos..... | 38 |
| 5.2 | El SCR en vehículos industriales y comerciales..... | 39 |
| 5.2.1 | Vehículos comerciales con MMA menor o igual a 3.500 kg | 41 |
| 5.2.2 | Vehículos comerciales con MMA mayor a 3.500 kg..... | 42 |
| 6 | CONCLUSIONES | 44 |
| 6.1 | Generales..... | 44 |
| 6.2 | Específicas | 44 |
| 6.3 | Principales aportaciones del autor del TFM | 45 |
| 6.4 | Sugerencias para trabajos futuros | 45 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 46 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolución del mercado diésel-gasolina en España.

Figura 2.1. Formación de NO en función de la temperatura y ángulo de cigüeñal.

Figura 2.2. Evolución de los niveles de emisiones máximos permitidos para homologación de vehículos en Europa.

Figura 2.3. Evolución de los límites de NO_x, partículas y tecnologías de reducción de contaminantes a lo largo de las diferentes normativas anticontaminación.

Figura 2.4. Evaluación de las distintas medidas anticontaminación.

Figura 3.1. Esquema de un motor diésel.

Figura 3.2. Esquema de la línea de escape.

Figura 3.3. Modelo simplificado de un motor diésel.

Figura 3.4. Esquema del sistema SCR.

Figura 3.5. Conversión de NO_x tras someter al SCR a procesos de envejecimiento a distintas temperaturas.

Figura 3.6. Eficiencia en la conversión de NO_x para los catalizadores de zeolita en función de la temperatura.

Figura 3.7. Eficiencia en la conversión, la masa de N₂O generado y cantidad de amoníaco fugado en función de la temperatura (CuZ SCR).

Figura 3.8. Eficiencia en la conversión, la masa de N₂O generado y cantidad de amoníaco fugado en función de la temperatura (FeZ SCR).

Figura 3.9. Eficiencia en la conversión de NO_x para el catalizador con hierro en función de la temperatura y del ratio NO₂/NO_x.

Figura 3.10. Eficiencia en la conversión de NO_x para el catalizador con cobre en función de la temperatura y del ratio NO₂/NO_x.

Figura 3.11. Comparativa de eficiencia de la conversión para ambos catalizadores en función de la temperatura y distintos ratios NO₂/NO_x.

Figura 3.12. Capacidad de almacenamiento en función de la temperatura para distintos catalizadores.

Figura 3.13. Esquema de funcionamiento de un sensor de NO_x.

Figura 3.14. Esquema de funcionamiento del modo almacenamiento.

Figura 3.15. Eficiencia de la conversión en función de la masa de amoníaco almacenada.

Figura 3.16. Esquema de los catalizadores existentes en la línea de escape.

Figura 4.1. Esquema del modelo discretizado del catalizador SCR.

Figura 4.2. Transporte de masa en fase gaseosa.

Figura 4.3. Reducción de NO_x simulada y medida en un experimento con respuesta escalón a 670 K.

Figura 4.4. Reducción de NO_x medida y simulada en un ciclo ETC.

Figura 4.5. Fuga de amoníaco medida y simulada en un ciclo ETC.

Figura 4.6. Modelo para el cálculo de la temperatura media del SCR.

Figura 4.7. Esquema general del modelo del cálculo de envenenamiento del SCR y DOC.

Figura 4.8. Cálculo del envenenamiento del SCR y el envenenamiento del DOC por HC.

Figura 4.9. Cálculo del caudal de HC antes del SCR.

Figura 4.10. Cálculo del envenenamiento del SCR por HC

Figura 4.11. Esquema general del modelo de carga de amoniaco del SCR.

Figura 4.12. Cálculo del nivel inicial de amoniaco en el SCR.

Figura 4.13. Cálculo del nivel máximo de amoniaco que se puede almacenar.

Figura 4.14. Cálculo del amoniaco almacenado en el SCR.

Figura 4.15. Modelo para el cálculo de la eficiencia del SCR.

Figura 5.1. Evolución de vehículos con SCR en los últimos años.

Figura 5.2. Proporción de vehículos con SCR por segmento y tipo de uso.

Figura 5.3. Porcentaje de vehículos con SCR por comunidad autónoma.

Figura 5.4. Tasa de implementación del SCR respecto al total del parque en función de la edad del vehículo.

Figura 5.5. Porcentaje por edad que suponen los vehículos que llevan SCR.

Figura 5.6. Tasa de implementación del SCR en turismos por comunidades autónomas.

Figura 5.7. Evolución en la implementación de SCR en vehículos ligeros.

Figura 5.8. Evolución en la implementación de SCR en vehículos pesados.

NOMENCLATURA

A_k : Área de transferencia de masa y calor del segmento k

A_s : Área de la sección transversal de la pared del catalizador

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

C₆H₆: Benceno

C₈H₁₈: Octano

CuZ: Cobre con base de zeolita

$c_{i,k,n}$: Concentración molar de la especie i en el segmento k y la capa n

c_{NH_3} : Concentración molar de amoníaco

c_{NO} : Concentración molar de NO

$c_{p,exh}$: Calor específico del flujo de gases de escape

$c_{p,g}$: Calor específico del gas

c_{p,H_2O} : Calor específico del agua

$c_{p,s}$: Calor específico del sólido

c_{urea} : Concentración molar de urea

d : Espesor del segmento

$D_{i,k}$: Coeficiente de difusión de la especie i en el segmento k

$D_{eff,i,k}$: Coeficiente de difusión de la especie i en el segmento k

FeZ: Hierro con base de zeolita

F_{tot} : Flujo molar total

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

HC: Hidrocarburos

H₂CN: Ácido cianhídrico

h_k : Coeficiente de transferencia de calor en el segmento k

H_{v,H_2O} : Calor de vaporización del agua

$H_{v,urea}$: Calor de vaporización de la urea

$k_{c,i,k}$: Coeficiente de transferencia de película de la especie i en el segmento k

k_j : Constantes de reacción

k_{precat} : Coeficiente de velocidad de reacción de termólisis de la urea

$k_{0,precat}$: Constante para el cálculo del coeficiente de velocidad de reacción de termólisis de la urea

$m_{s,k}$: Masa total de sólido en el segmento k

NH₃: Amoníaco

NO: Óxido nítrico

NO₂: Dióxido de nitrógeno

N₂O: Óxido de dinitrógeno

NO_x: Óxido de nitrógeno

Nu: Número de Nusselt

N_c: Número de sitios activos en el catalizador

SO₂: Dióxido de azufre

SO₃: Trióxido de azufre

Pt: Platino

q_k: Flujo de calor transferido en el segmento k

r_{j,k,n}: Relación de reacción de la especie i en la reacción j de la capa n

S: Sitio activo en la superficie del catalizador

Sh: Número de Sherwood

TiO₂: Dióxido de titanio

T_{amb}: Temperatura ambiente

T_{cat,in}: Temperatura antes del catalizador

T_{g,k}: Temperatura de la fase gaseosa en el segmento k

T_{precat}: Temperatura de los gases de escape a la salida del motor

T_{s,k}: Temperatura del catalizador en el segmento k

V_{2O5}: Pentaóxido de vanadio

v_{ij}: Factor estequiométrico de la especie i en la reacción j

V_{precat}: Volumen del sistema de escape entre el inyector y la entrada del catalizador

WO₃: Óxido de tungsteno

W_{exh}: Gasto másico total de gases de escape

w_{k,n}: Masa de material activa del catalizador en el segmento k y la capa n

X_{H2O}: Relación molar entre el agua y la urea

y_i: Fracción molar de la especie i

y_{i,k}: Fracción molar de la especie i en la capa k

ZrO₂: Dióxido de circonio

β_m: Coeficientes para el cálculo de iteraciones

θ_{NH3}: Adsorción de amoníaco en el catalizador

Γ_{i,k,n}: Coeficiente de transferencia de masa

λ_s: Conductividad térmica del sólido

λ_g: Conductividad térmica del gas

λ_{g,k}: Conductividad térmica del gas en el segmento k

-ΔH_j: Calor de la reacción j

Δx_n: Espesor de la capa n

Δz_k: Longitud del segmento k

ASC: Catalizador antifuga de amoniaco

DOC: Catalizador de oxidación

DPF: Filtro de partículas

ECU: Unidad de control motor

EGR: Recirculación de gases de escape

ETC: Ciclo de pruebas transitorio europeo

FAP: Filtro antipartículas

SCR: Reducción catalítica selectiva

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes y justificación del TFM

La invención del motor diésel en el año 1893 por el ingeniero alemán Rudolf Diésel supuso una ruptura total respecto a los motores existentes en la época, los cuales utilizaban como combustible la gasolina, combustible bastante más volátil que el diésel y que requería encendido por chispa.

La principal ventaja de este tipo de motores es el menor coste del combustible respecto a la gasolina y una mayor autonomía. Esto último es debido, entre otras cosas, al uso de relaciones de compresión elevadas, que permiten un rendimiento térmico mayor y, con ello, un consumo específico menor.

Centrándonos en Europa, en los últimos años, la acogida del motor diésel ha sido excelente, situándose desde hace más de diez años en niveles de ventas superiores al doble de los vehículos vendidos a gasolina. En la Figura 1.1 se puede observar dicho aspecto.

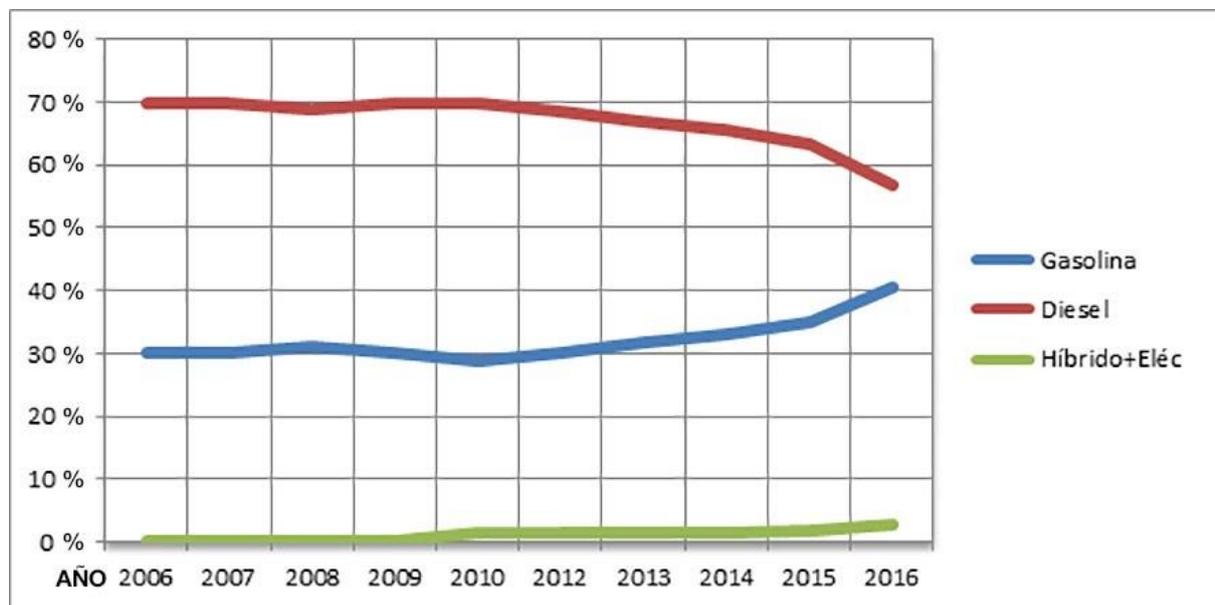


Figura 1.1. Evolución del mercado diésel-gasolina en España. [Autopista, 2016]

Este Trabajo Fin de Máster tiene como antecedentes el presentado por D. Rafael Girón Atienza, titulado *Técnicas de control en la disminución de NOx en motores diésel. Influencia de los sistemas de recirculación de gases de escape de alta y baja presión en distintos parámetros del motor* [2016]; y el llevado a cabo por D. Víctor Gómez Muñoz, con título *El porqué de la introducción de la trampa de óxidos de nitrógeno y su funcionamiento y diagnóstico* [2015].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo principal

La continua evolución de las normativas anticontaminación para la homologación de vehículos ha obligado a los fabricantes a buscar nuevas tecnologías que permitan reducir las emisiones de gases hasta los niveles que hoy en día se consideran aceptables en las mismas.

En el caso de los NOx, se puede observar (véase la Figura 2.2), que en cuestión de 10 años (2005-2015), se han reducido los niveles máximos en un 300% respecto a 2005, de 0,25 g/km a 0,08 g/km.

Por tanto, los NOx, se han convertido en el principal hándicap para los fabricantes a la hora de superar el ciclo de homologación. De este modo, el **objetivo fundamental** del presente proyecto es el de explicar qué es la tecnología SCR, cuáles son las partes que componen un sistema de este tipo y su principio de funcionamiento; así como analizar cuál es la situación de esta tecnología en España.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos de este proyecto, destacan los siguientes:

- Conocimiento de los contaminantes fundamentales emitidos por los motores diésel, determinar cuáles son los límites que establece la normativa correspondiente y cómo ha evolucionado ésta.
- Situación actual de la tecnología SCR en el sector de la automoción.
- Explicación de las ventajas y posibles inconvenientes que presentan los sistemas de reducción de emisiones mediante reactores catalíticos selectivos (SCR).
- Analizar modelos conceptuales sobre el funcionamiento del sistema.

1.3 Alcance y desarrollo del TFM

En el capítulo inicial se ha llevado a cabo una breve explicación histórica de la tecnología diésel, así como su evolución en los últimos años.

En el segundo capítulo se abordan los principales contaminantes asociados a su combustión. En este aspecto, se ha hecho especial mención a los óxidos de nitrógeno y sus mecanismos de formación dentro de un motor diésel.

En el siguiente capítulo se hace referencia a los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR). Se explican el principio de funcionamiento, las reacciones que tienen lugar entre el agente reductor y los contaminantes, los distintos componentes que conforman el sistema, con especial atención al catalizador y al sensor de concentración de NO_x; así como los distintos modos de funcionamiento del sistema.

En el cuarto capítulo se analiza diferentes modelos conceptuales del sistema. Se abordan el cálculo de la temperatura media del SCR, el envenenamiento del DOC y el SCR, la carga de amoníaco y el cálculo de la eficiencia del sistema

En el quinto capítulo se hace un estudio de la situación del SCR dentro del ámbito automovilístico español. Éste se lleva a cabo tanto para turismos como para vehículos comerciales e industriales.

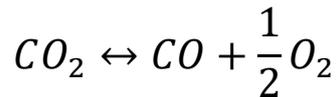
Por último, se exponen cuáles son las conclusiones extraídas tras la elaboración del proyecto, tanto generales como específicas.

2 PRINCIPALES CONTAMINANTES GENERADOS EN LOS MOTORES DIÉSEL

En este capítulo se explican cuáles son los compuestos contaminantes fundamentales emitidos por un motor diésel durante la combustión. Se pondrá especial atención en los óxidos de nitrógeno, puesto que es el compuesto cuyas emisiones se pretenden reducir con el SCR.

2.1 Monóxido de carbono

Se genera debido a que, en toda reacción de combustión de un hidrocarburo, el CO está en equilibrio con el CO₂, según la ecuación que se muestra en la Ec 1.



Ec 1

El desplazamiento de la misma es mayor cuanto más elevada sea la temperatura y a menor concentración de oxígeno. Este gas es muy venenoso, produciendo la muerte en concentraciones del 0,3% en aire durante media hora. Es capaz de fijarse a los glóbulos rojos impidiendo la fijación de oxígeno.

La transformación de este gas a otro no venenoso (CO₂, aunque sí que aumenta el efecto invernadero), se realiza mediante los reactores catalíticos de oxidación. [Cienciamotor, 2013].

2.2 Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno, más conocidos como NO_x, se refieren, fundamentalmente, al conjunto de emisiones de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂).

De todos los óxidos de nitrógeno generados, aquellos generados como consecuencia del mecanismo del NO_x térmico suponen en torno al 90% del total, un 5% proceden del nitrógeno estructural presente en el combustible, y el resto por reacción con hidrocarburos o a través de reacciones intermedias. Otras posibles fuentes de generación de NO_x son aquellas zonas de la cámara de combustión donde la mezcla es muy rica, o zonas de formación de NO_x súbito.

En la combustión de un motor diésel la apertura de la válvula de escape produce una congelación de la reacción lo cual genera una reacción en desequilibrio. Esto produce un aumento de NO, como se muestra en la Figura 2.1.

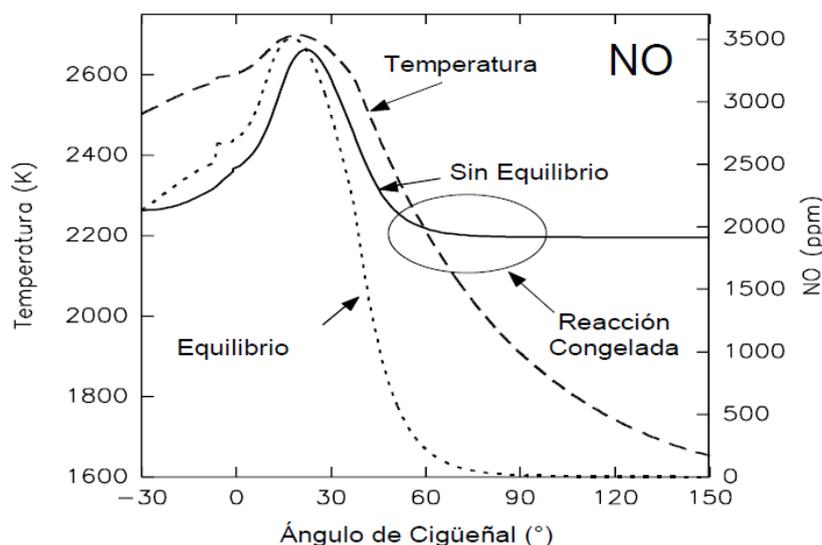


Figura 2.1. Formación de NO en función de la temperatura y ángulo de cigüeñal.

A continuación, se detallan los mecanismos principales de formación de este tipo de contaminante.

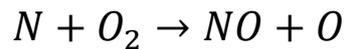
2.2.1 NOx térmico

Se forma debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan en el recinto donde tiene lugar la combustión (del orden de 1200°C), que provocan la oxidación del nitrógeno contenido en el aire comburente. En la

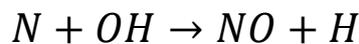
Ec 2, Ec 3, Ec 4 se pueden observar las reacciones principales que tienen lugar en el proceso.



Ec 2



Ec 3



Ec 4

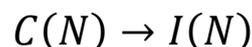
La formación del NO térmico crece exponencialmente con la temperatura y es considerable la cantidad del mismo que se puede generar en presencia de una llama con temperaturas alrededor de los 1500 K. Del mismo modo, cuando las temperaturas de combustión son inferiores a 1000 K, las emisiones de NO se reducen significativamente. La conversión es favorecida para altas temperaturas, donde se produce el pico de temperatura, e intervienen además como condiciones favorables el tiempo de residencia en la zona de llama y la concentración de oxígeno, siendo proporcional la formación de NO térmico a la raíz cuadrada de la concentración de oxígeno.

A su vez, la formación de NOx térmico depende de aspectos como los siguientes:

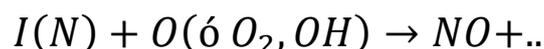
- Condiciones operativas del motor.
- Diseño de la cámara de combustión.
- Características del combustible.

2.2.2 NOx del combustible

Aquel que se genera como consecuencia de la presencia del nitrógeno presente en la estructura del combustible, el cual se encuentra enlazado dentro de estructuras aromáticas. La reacción que da lugar a los mismos se puede definir como se muestra en la Ec 5 y Ec 6.



Ec 5

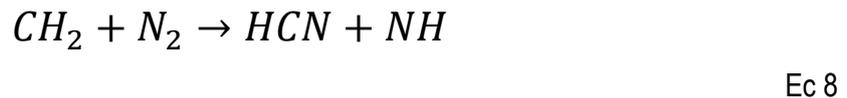


Ec 6

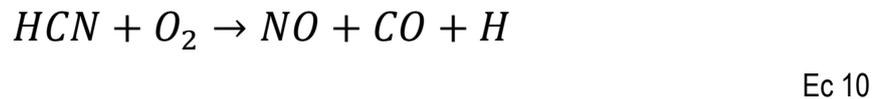
En las reacciones anteriores C(N) denota el nitrógeno contenido en el combustible, mientras que I(N) hace referencia a posibles compuestos intermedios que contengan nitrógeno (HCN, NH, NH₂). En definitiva, en ambientes reductores, el nitrógeno contenido en el combustible, C(N), se une y combina entre si formando otros compuestos, I(N), que reaccionan fácilmente con el oxígeno formando NO. [Uzcátegui, 2010].

2.2.3 NOx inmediato

Es aquel que se genera como consecuencia de la reacción del nitrógeno presente en el combustible con fragmentos de HC presentes en el frente de llama. La teoría de Fenimore establece que esta reacción (ver Ec 7, Ec 8, Ec 9) se produce en atmósferas muy ricas. [Uzcátegui, 2010].



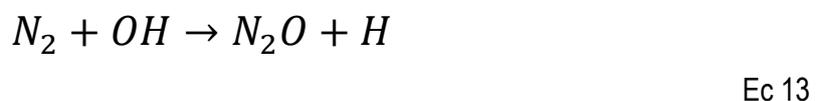
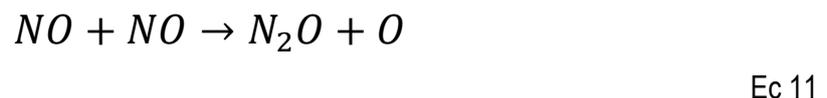
Finalmente, se acaba generando NO (ver Ec 10).



2.2.4 NOx intermedio

Hace referencia al NO que se forma a partir de la generación intermedia de N₂O. Tiene lugar, principalmente, cuando la temperatura de combustión es baja (entre 800 K y 1.100 K) y la mezcla pobre (dosado relativo inferior a 0,8).

Las reacciones principales que determinan la generación de este tipo de NOx se observan en la Ec 11, Ec 12, Ec 13.



Según [Blumberg, 2003], a partir de este N₂O y, en condiciones de baja temperatura y mezclas pobres, se genera el NO adicional tras la reacción del N₂O con los átomos de O existentes en el aire de la mezcla (ver Ec 14).



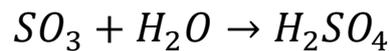
La formación de este tipo de NOx está provocada fundamentalmente por parámetros como los siguientes:

- La concentración de nitrógeno del combustible liberada a la fase gaseosa en la zona de llama.
- Temperatura adecuada.
- Las condiciones de la combustión ya que varía según la velocidad de calentamiento.

- La adición del aire y la manera en que éste se mezcla con el combustible.
- Los parámetros de la combustión (especialmente el exceso de O₂)

2.3 Óxidos de azufre

Se generan a partir de la oxidación del azufre contenido en el combustible. Una vez formados los SO_x, son capaces de reaccionar con el agua presente en la atmósfera y generar ácido sulfúrico a través de la reacción que se muestra en la Ec 15, (por ejemplo, para el SO₃).



Ec 15

En el caso de que estos compuestos se depositen en los catalizadores, se produce el llamado envenenamiento del catalizador. Consiste en la degradación de las propiedades de la pieza debido al taponamiento de los sitios activos de la misma, además de la degradación térmica que conlleva la oxidación de estos compuestos.

En términos ambientales, es uno de los responsables de la formación de la lluvia ácida, además de corroer la línea de escape de los vehículos en caso de precipitar antes de su salida a la atmósfera. Producen también problemas respiratorios.

2.4 Hidrocarburos sin quemar

Son restos no quemados del combustible, que surgen en los gases de escape después de una combustión incompleta. La mala combustión puede ser debido a la falta de oxígeno durante la combustión (mezcla rica) o también por una baja velocidad de inflamación (mezcla pobre), por lo que es conveniente ajustar la riqueza de la mezcla.

Los hidrocarburos (HC) se manifiestan en diferentes combinaciones (C₆H₆, C₈H₁₈) y actúan de diverso modo en el organismo. Algunos de ellos irritan los órganos sensoriales, mientras que otros son cancerígenos como, por ejemplo, el benceno.

2.5 Partículas

Se presentan en forma de hollín o cenizas. Los efectos que ejercen sobre el organismo humano todavía no están aclarados por completo.

Las partículas están compuestas de carbono elemental, compuestos orgánicos absorbidos por el gasoil y el aceite lubricante, sulfatos del azufre del gasoil y trazas de componentes metálicos. La mayor parte de la materia particulada tiene entre 0,02 y 0,5 µm.

2.6 Evolución de la normativa anticontaminación

Desde la década de los años 90, la normativa de homologación de vehículos en Europa en cuanto a emisiones se refiere ha ido evolucionando de manera gradual hacia unos niveles cada vez más reducidos de contaminantes a la salida del escape de los vehículos.

Este cambio ha sido provocado, en gran parte, por las presiones ejercidas por los gobiernos de los distintos países que, mediante acuerdos (como el de Kioto), consiguieron poner en común planes que redujeran las emisiones de gases, fundamentalmente de efecto invernadero, generadores del cambio climático. [Xataka, 2015].

En la Figura 2.2 se observa cómo ha ido evolucionando dicha normativa en los últimos 20 años.

| Vehículos ligeros (pasajeros) | | | | | | | |
|-------------------------------|----------------|----------|-----------|-----------|------------|---------------|-------------------|
| Directiva | Entrada | Tipo | CO (g/km) | HC (g/km) | NOx (g/km) | HC+NOx (g/km) | Partículas (g/km) |
| EURO1 | 10/07/1992 | Gasolina | 2.72 | - | - | 0.97 | - |
| | 01/07/1992 | IDI | 2.72 | - | - | 0.97 | 0.14 |
| | 01/07/92-94 | DI | 2.72 | - | - | 1.358 | 0.196 |
| EURO2 | 1996 | Gasolina | 2.7 | - | - | 0.5 | - |
| | 1996 | IDI | 1.0 | - | - | 0.7 | 0.08 |
| | 1996-99 | DI | 1.0 | - | - | 0.9 | 0.10 |
| EURO3 | 2000 | Gasolina | 2.3 | 0.2 | 0.15 | | - |
| | 2000 | IDI/DI | 0.64 | - | 0.50 | 0.56 | 0.05 |
| EURO4 | 2005 | Gasolina | 1.0 | 0.1 | 0.08 | | - |
| | 2005 | IDI/DI | 0.5 | - | 0.25 | 0.3 | 0.025 |
| EURO 5 | 2009 2011 | Gasolina | 1.0 | 0.1 | 0.06 | | 0.005 |
| | 2009 2011 | Diesel | 0.5 | - | 0.18 | 0.23 | 0.005 |
| EURO 6 | 2014 2015 2017 | Gasolina | 1.0 | 0.1 | 0.06 | | 0.005 |
| | 2014 2015 2017 | Diesel | 0.5 | - | 0.08 | 0.17 | 0.005 |

Figura 2.2. Evolución de los niveles de emisiones máximas permitidos para homologación de vehículos en Europa. [EADIC, 2015]

De una manera gráfica, en las Figura 2.3 y Figura 2.4, se observa cómo han ido evolucionando los límites de emisiones de NOx y partículas a medida que han ido avanzando las diferentes normativas anticontaminación, y cuáles han sido las tecnologías que han ido surgiendo para poder alcanzarlos, así como una evaluación de las mismas.

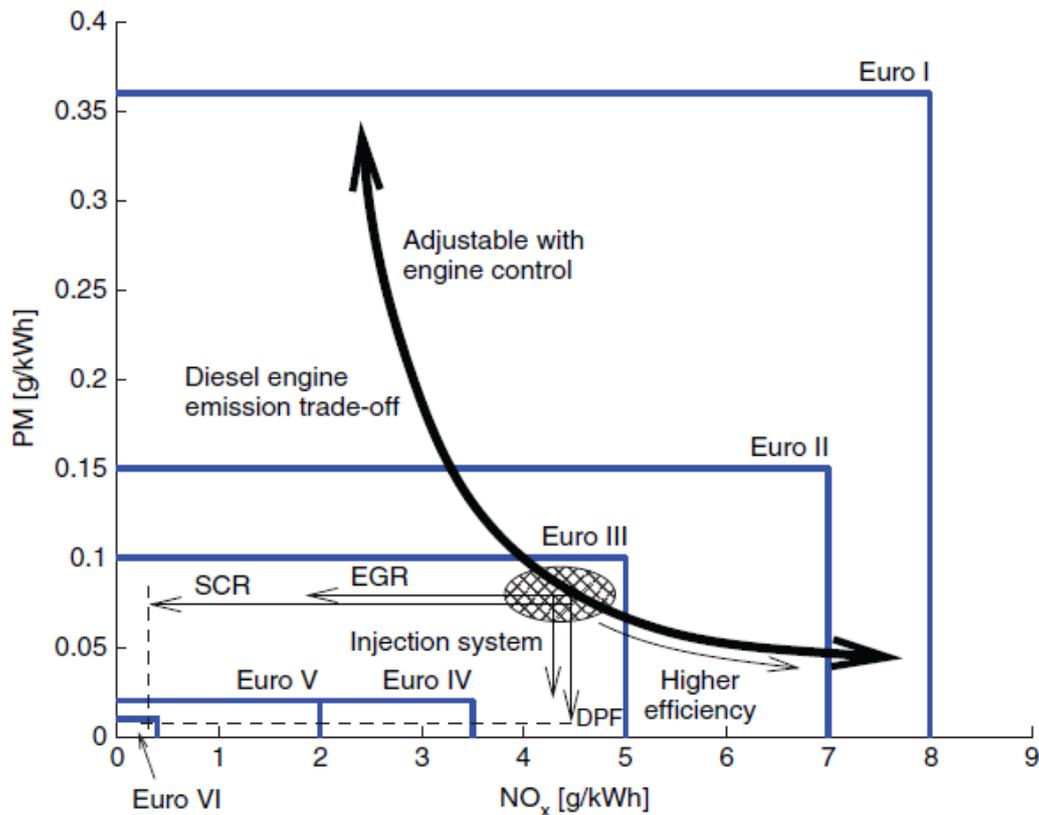


Figura 2.3. Evolución de los límites de NOx, partículas y tecnologías de reducción de contaminantes a lo largo de las diferentes normativas anticontaminación. [Eriksson, 2014]

| | Reductions-Potential | | Costs | HC | CO ₂ | Risks |
|---|----------------------|-----------------|-------|----|-----------------|---|
| | PM | NO _x | | | | |
| Diesel Particulate Filter System | ++ | 0 | -- | 0 | - | Ash deposits Oil dilution Emission impact due to regeneration |
| NO_x-Storage-System | ++ | ++ | --- | - | -- | HC increase Aging behaviour |
| SCR Urea-System | ++ | +++ | --- | 0 | - | Urea infrastructure Urea consumption Packaging urea tank Freezing protection |

Figura 2.4. Evaluación de las distintas medidas anticontaminación. [Molina, 2013]

3 TECNOLOGÍA SCR (SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION)

En el presente apartado se analiza el principio de funcionamiento del SCR, así como las partes de las que se compone el sistema, sus modos de funcionamiento, y los posibles problemas asociados a su funcionamiento.

3.1 Esquema general de un motor diésel y del sistema de tratamiento de gases

Se presenta en la Figura 3.1 una visión general del esquema de un motor diésel, con detalles relativos a la línea de escape y los elementos necesarios para el control y tratamiento de las emisiones.

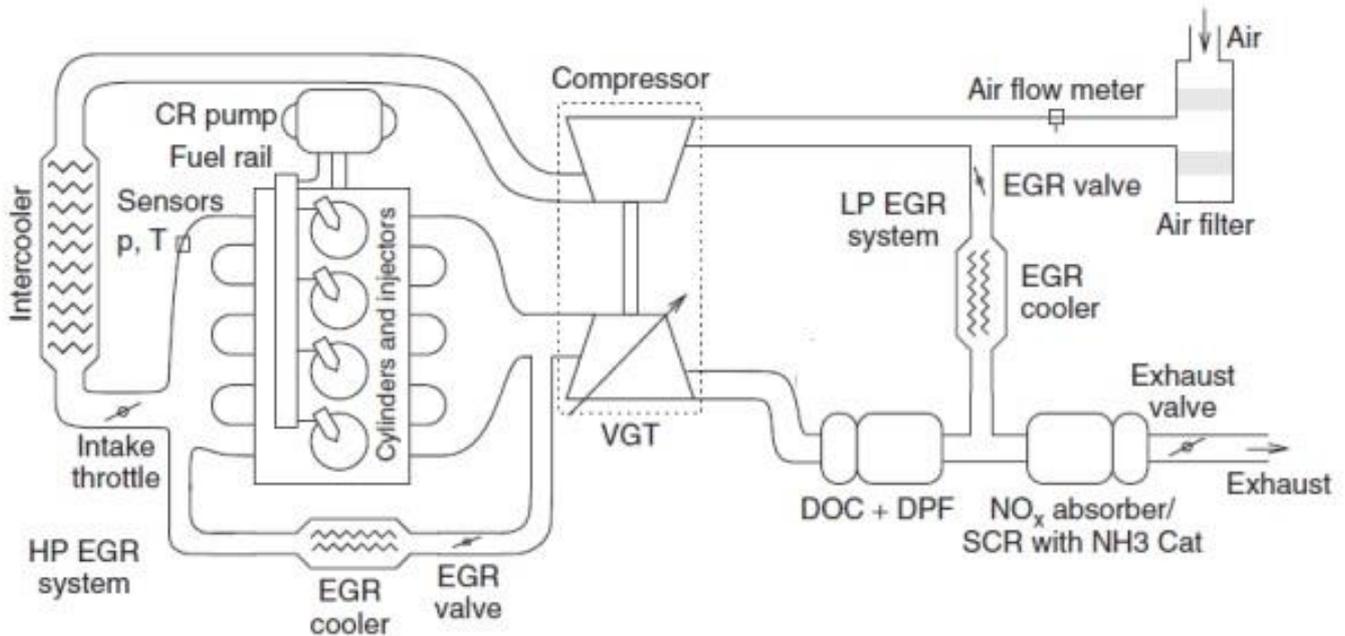


Figura 3.1. Esquema de un motor diésel. [Eriksson, 2014]

Se puede observar en este esquema la existencia de elementos que se pueden agrupar en **distintos tipos**:

- Asociados al **postratamiento de gases**: DOC, DPF, SCR, EGR de alta presión, EGR de baja presión.
- Relacionados con la **combustión y la inyección**: bomba de inyección de alta presión, conducto común (common rail), inyectores, cilindros.
- Reguladores de **flujo**: válvula de la línea de admisión, válvula de la línea de escape, válvulas de control del caudal de gases recirculados.
- **Intercambiadores** de calor: intercooler, refrigeradores de las EGR.
- Grupo **turbocompresor**: de geometría variable.
- Elementos de **toma de datos**: sensores de presión, temperatura, y medidores de flujo.

De igual modo que para el conjunto del motor diésel, en la Figura 3.2, se puede observar un esquema específico de la línea de escape, donde se indican la posición del **catalizador de oxidación (DOC)**, el **filtro de partículas (DPF o FAP)**, el **catalizador SCR**. Adicionalmente puede existir un catalizador para reducir la expulsión accidental de amoníaco (NH₃ o ASC).

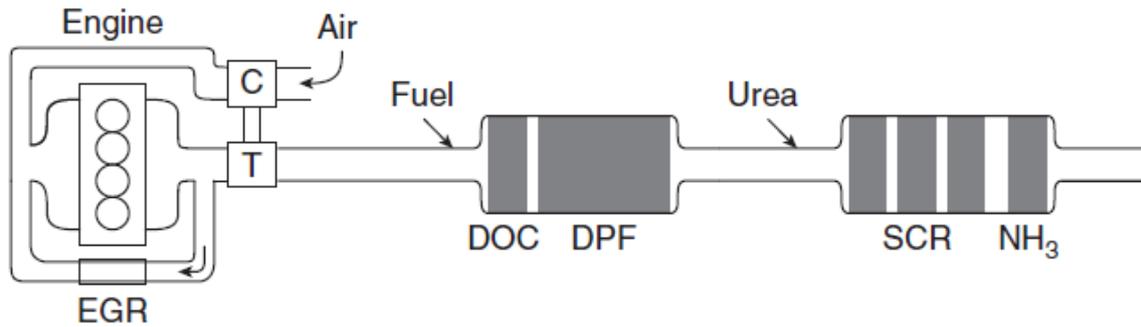


Figura 3.2. Esquema de la línea de escape. [Eriksson, 2014]

Desde el punto de vista del modelado, en la Figura 3.3, se hace referencia a un modelo simplificado del motor. Se puede observar que, existen, fundamentalmente, tres bloques dentro del motor. Por un lado, se encuentra la parte coordinadora del motor y el postratamiento, después la parte que controla la inyección, la EGR y el grupo turbocompresor; y, por último, está el motor con los correspondientes sensores.

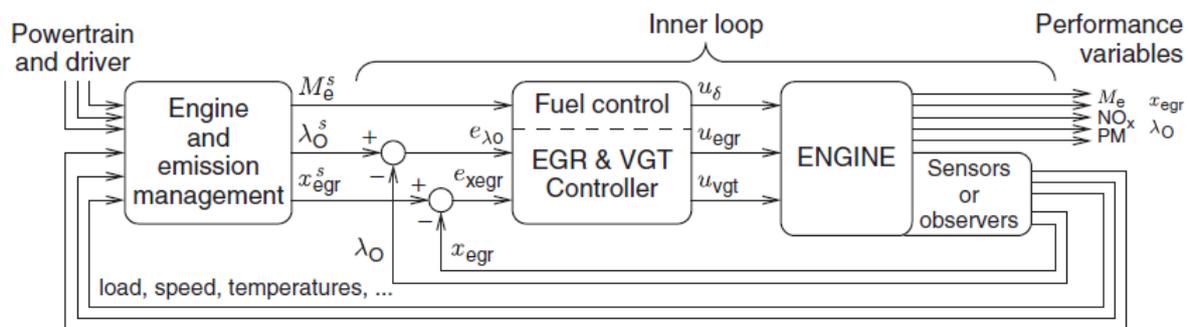


Figura 3.3. Modelo simplificado de un motor diésel. [Eriksson, 2014]

Al bloque coordinador pueden llegarle dos tipos de entradas: las provenientes del conductor (pedales, dirección, etc), y las provenientes de sensores. En función de ellas, genera una serie de señales que actúa sobre el controlador de la inyección, la EGR y el turbocompresor. Estas señales inciden directamente en el motor, cuyo comportamiento es medido por los sensores, que envían señales de nuevo al coordinador de motor y postratamiento.

3.2 Principio de funcionamiento

Como se ha comentado en el primer capítulo, los óxidos de nitrógeno se han convertido en la principal dificultad para los fabricantes a la hora de pasar el ciclo de homologación que les permita comercializar sus vehículos.

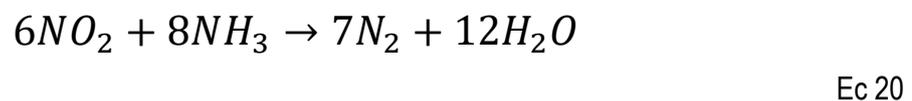
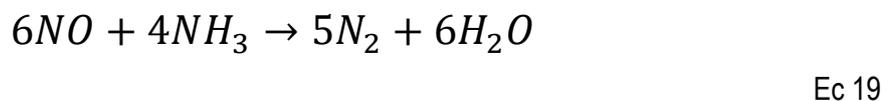
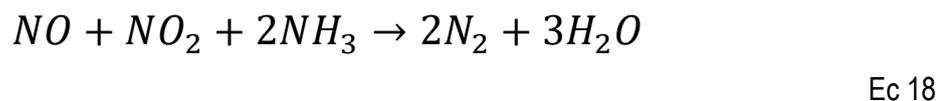
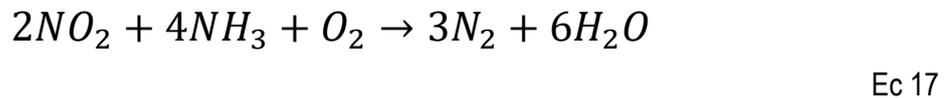
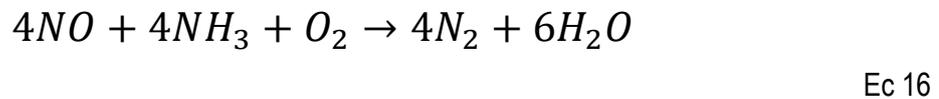
Se trata de unos compuestos, generados fundamentalmente, por oxidación del nitrógeno presente en el aire comburente a elevadas temperaturas, y del nitrógeno presente en el combustible (ver Ec 2, Ec 3, Ec 4, Ec 5, Ec 6).

La tecnología SCR (Selective Catalyst Reduction) permite la reducción de los NOx presentes en los gases de escape generados por los motores de combustión, mediante la adición de un compuesto externo, en cuya composición se encuentre el nitrógeno, que reacciona selectivamente con los NOx, y solo con ellos.

Se trata de una tecnología que puede llevarse a cabo con distintos aditivos tales como el amoníaco anhidro, la urea o el hidróxido de amonio. De entre estos, los más utilizados en la automoción son el amoníaco y la urea. Las reacciones principales que se producen dependen del tipo de aditivo empleado. [Filtrosdiesel, 2014].

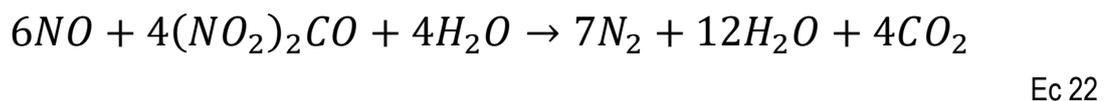
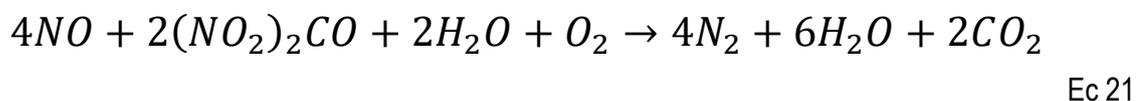
3.2.1 Reacciones químicas utilizando amoníaco como agente reductor

En el caso de que el aditivo utilizado sea directamente amoníaco, las reacciones principales son las que se muestran en la Ec 16, Ec 17, Ec 18, Ec 19, Ec 20.

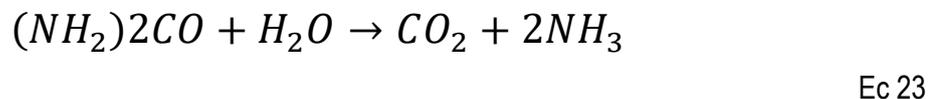


3.2.2 Reacciones químicas utilizando urea como agente reductor

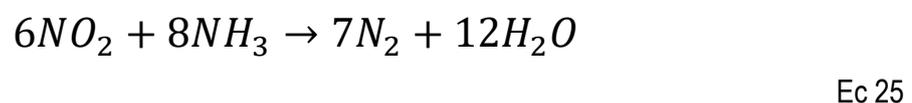
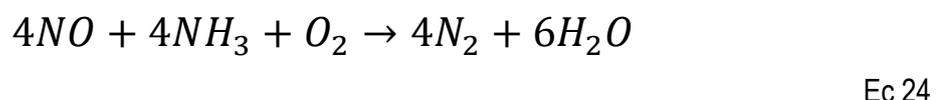
En el caso de que se use urea como agente reductor, las reacciones químicas que tienen lugar son las que se muestran en las Ec 21 y Ec 22.



Cabe decir que la urea, previamente a la reacción con los NOx es descompuesta térmicamente gracias a la alta temperatura presente en los gases de escape. En la Ec 23 se muestra la reacción química que tiene lugar en esta etapa.



Una vez descompuesto el aditivo, en el catalizador ya existe cierta cantidad de amoníaco. Éste reacciona dentro del catalizador con los óxidos de nitrógeno. En las Ec 24 y Ec 25 se pueden observar las reacciones que tienen lugar para el NO y el NO₂.



3.2.3 Proceso de funcionamiento del sistema

El proceso se inicia cuando la bomba succiona el agente reductor y lo bombea a presión hacia el inyector del sistema. La unidad de control del sistema es la encargada de controlar el inyector, el cual inyecta una dosificación en el tubo de escape.

El agente reductor es arrastrado por los gases de escape, diluyéndose uniformemente con ayuda del mezclador. De camino hacia el catalizador de reducción, el denominado tramo de hidrólisis, el agente reductor se descompone térmicamente en amoníaco (NH_3) y dióxido de carbono (CO_2).

En el catalizador de reducción, que almacena los NO_x en torno a 200°C , el material reductor reacciona en la superficie del dispositivo con una impregnación de un material catalítico (Pt, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, Zeolitas) con los óxidos de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 250°C y 600°C , convirtiéndose en nitrógeno y agua.

Para calcular la cantidad inyectada de AdBlue, la unidad de control tiene en cuenta parámetros como el estado operativo del motor, la temperatura de los gases de escape y el porcentaje de NO_x contenido en los gases de escape. [Bosch, 2014].

3.2.4 Componentes de un sistema SCR

Un sistema de reducción selectiva catalítica está formado, principalmente por los siguientes componentes:

- **Catalizador SCR (1):** Es el encargado de llevar a cabo la reducción de los NO_x a N_2 y O_2 en presencia del agente reductor.
- **ECU (2):** Controla, en función de múltiples parámetros (punto de funcionamiento, medidas de NO_x , temperatura del SCR y de la línea de escape), la cantidad de agente reductor necesaria para llevar a cabo la reducción de NO_x .
- **Sensores de NO_x (3):** Determinan la cantidad de NO_x presentes en el flujo de gases de escape. Algunos fabricantes los están sustituyendo por modelos matemáticos que, mediante correlaciones entre la temperatura del refrigerante y los gases de escape, calculan la concentración de NO_x .
- **Sensores de presión (4):** Permiten controlar la presión de entrada del agente reductor al inyector.
- **Sensores de temperatura (5):** Se usan, fundamentalmente, para determinar la temperatura del catalizador.
- **Módulo transportador (6):** Se encarga de llevar el agente reductor desde el depósito hasta el inyector proporcionando la presión estimada por la ECU.
- **Inyector (7):** Comandado por la ECU inyecta el agente reductor pulverizado en la línea de escape, aguas arriba del catalizador SCR.
- **Mezclador (8):** Su misión es la de hacer que el agente reductor se mezcle de manera homogénea en el flujo de gases de escape.
- **Depósito (9):** Almacena el agente reductor. Incorpora sensores de medida del nivel, así como de temperatura.
- **Filtros (10):** Están presentes tanto en el depósito como en la línea de alimentación del inyector. Permiten eliminar cualquier impureza presente en el agente reductor.

En la Figura 3.4 se observan los componentes mencionados y su disposición en el sistema.

De entre todos ellos, aquí se va a hacer un análisis de los dos elementos clave del sistema: el catalizador y el sensor de concentración de NOx. [Bosch, 2016].

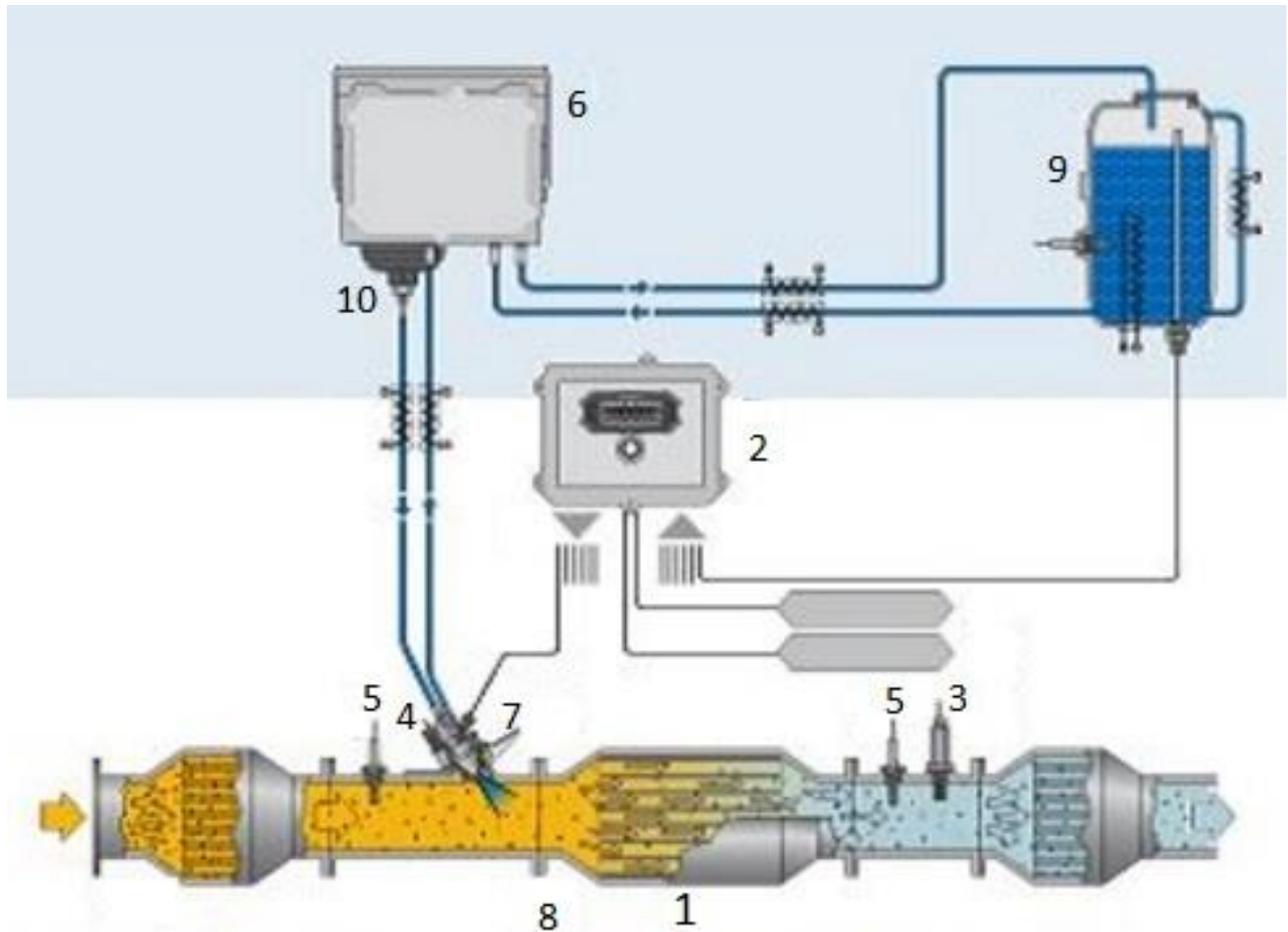


Figura 3.4. Esquema del sistema SCR. [BOSCH, 2016]

3.3 Catalizador SCR

Como se ha comentado cuando se explicó el principio de funcionamiento de la reducción catalítica selectiva, el catalizador es la parte fundamental del sistema que conforma esta tecnología. Su misión fundamental es la de almacenar los NOx y hacerlos reaccionar, selectivamente, con el agente reductor, obteniendo tras dicha reacción, nitrógeno y agua.

Existen varios tipos de distintos de catalizadores SCR, dependiendo del tipo de recubrimiento empleado. Son los siguientes:

- Catalizador con recubrimiento de vanadio y tungsteno.
- Catalizador con recubrimiento de cobre o hierro con base de zeolita.

3.3.1 Catalizador basado en vanadio y tungsteno

Se trata de un catalizador cuyo recubrimiento consiste en un óxido de vanadio (V_2O_5) y un óxido de tungsteno (WO_3).

Este tipo de catalizador presenta una alta capacidad de reducción de los NOx en un rango medio de temperatura (300°C-450°C) y una alta resistencia al envenenamiento por azufre (óxidos de azufre generados a partir del azufre contenido en el combustible).

Es notable destacar que, la cada vez mayor presencia de aplicaciones, que necesitan filtro de partículas (DPF) y SCR, sobre todo cuando este último va colocado aguas abajo del filtro de partículas, la regeneración activa de este puede desactivar la acción del SCR. Se ha comprobado que, en condiciones de temperatura de hasta 600°C (como, por ejemplo, las que se alcanzan en la regeneración del filtro de partículas), los catalizadores de vanadio pueden emitir ciertos compuestos de vanadio tóxicos. Por tanto, aunque la eficiencia de este tipo de catalizador es buena en cuanto a términos de reducción de NO_x, se presenta el inconveniente de contaminación que se acaba de mencionar.

Existen distintos estudios llevados a cabo con el objetivo de correlacionar la estabilidad térmica del material empleado en el catalizador, la capacidad de almacenamiento de amoníaco, la textura de la superficie con distintos recubrimientos y la capacidad de reducción de NO_x.

Actualmente, numerosos estudios, han permitido la introducción de catalizadores de vanadio térmicamente estables basados en diversas mezclas de materiales y métodos de preparación. Los estudios han mostrado excelentes durabilidades y eficiencias sin apenas desactivación del SCR después de un proceso de envejecimiento del mismo en un rango de temperaturas comprendido entre 650°C y 800°C durante 20 horas. Todo ello, sin emisión de compuestos de vanadio, como consecuencia de las mejoras obtenidas al usar Si como estabilizador térmico y nuevos procedimientos de preparación. [Guan, 2014].

En la Figura 3.5 se puede observar este aspecto.

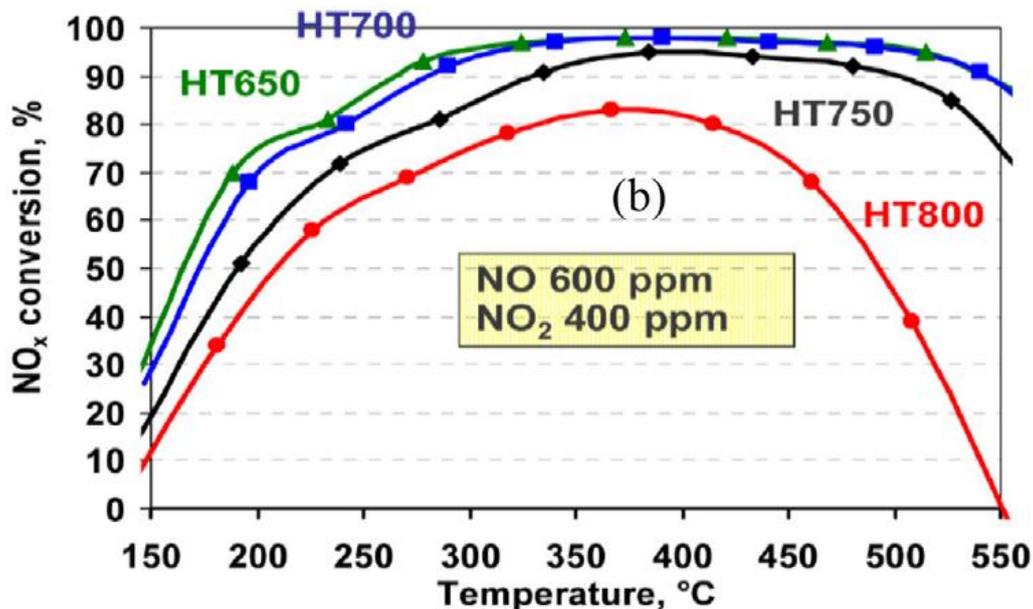


Figura 3.5. Conversión de NO_x tras someter al SCR a procesos de envejecimiento a distintas temperaturas. [Guan, 2014]

La curva verde (HT650) muestra los resultados de eficiencia de conversión en función de la temperatura para un proceso de envejecimiento durante 20 horas a 650°C. Se puede observar que es la más estable en todo el rango de temperaturas estudiado. Las curvas azul, negra y roja (HT700, HT750, HT800), muestran los resultados obtenidos para el mismo proceso a 700°C, 750°C y 800°C, respectivamente. Cabe destacar que todos los catalizadores utilizados fueron sometidos al mismo caudal entrante de NO_x. Concretamente, éste contenía 600 ppm de NO y 400 ppm de NO₂.

Los catalizadores de vanadio, debido a la elevada tolerancia al envenenamiento por azufre, pueden ser utilizados para aplicaciones en las que el contenido de azufre en el diésel no esté especialmente controlado. Además, son más resistentes también al envenenamiento por hidrocarburos.

3.3.2 Catalizador de cobre o hierro con base de zeolita

Este tipo de catalizador se usa cuando la normativa que ha de pasar el vehículo es muy restrictiva (como en EEUU) y, además, también está presente el filtro de partículas.

Consiste en la aplicación de recubrimientos con metales como el cobre y el hierro debido a su superior durabilidad térmica para aplicaciones en automoción. Permiten altísimas prestaciones incluso en condiciones de bajas temperaturas y altas eficiencias en grandes rangos de velocidades del flujo de gases incidente.

A continuación, se hace una comparación de ambos catalizadores atendiendo a distintos parámetros:

- Ventana de temperatura de reacción.
- Formación de N_2O .
- Ratio NO_2/NO_x .
- Capacidad de almacenamiento de NH_3 por adsorción.

3.3.2.1 Ventana de temperatura de la reacción

Atendiendo a este aspecto, el catalizador con cobre es mejor, en términos de eficiencia de la conversión, a bajas temperaturas ($<350^\circ C$), que el catalizador con hierro. Mientras, éste último, presenta mayores eficiencias a partir de $400^\circ C$ (ver Figura 3.6).

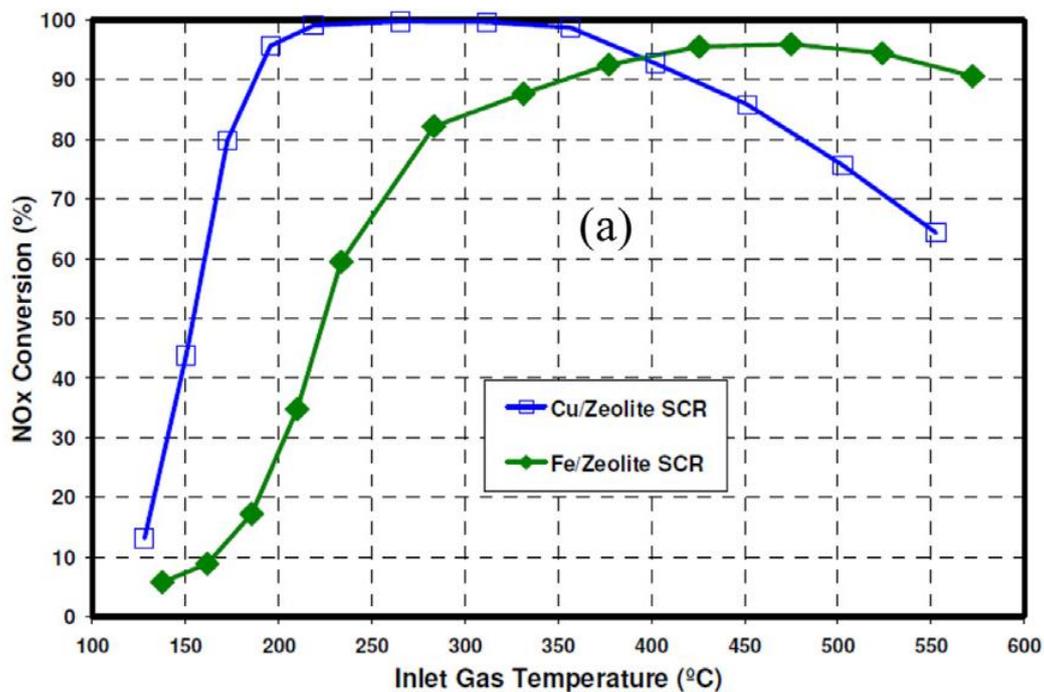


Figura 3.6. Eficiencia en la conversión de NO_x para los catalizadores de zeolita en función de la temperatura. [Guan, 2014]

3.3.2.2 Formación de N_2O

Si se atiende a otros criterios como la formación de N_2O (que acabará generando lo que se ha llamado anteriormente NO_x intermedio), el catalizador con cobre es peor que el que contiene hierro.

En la Figura 3.7 y Figura 3.8 se puede observar la eficiencia en la conversión, la masa de N_2O generado y la cantidad de amoníaco que se puede fugar hacia el exterior (slip), para los catalizadores con cobre y hierro, respectivamente.

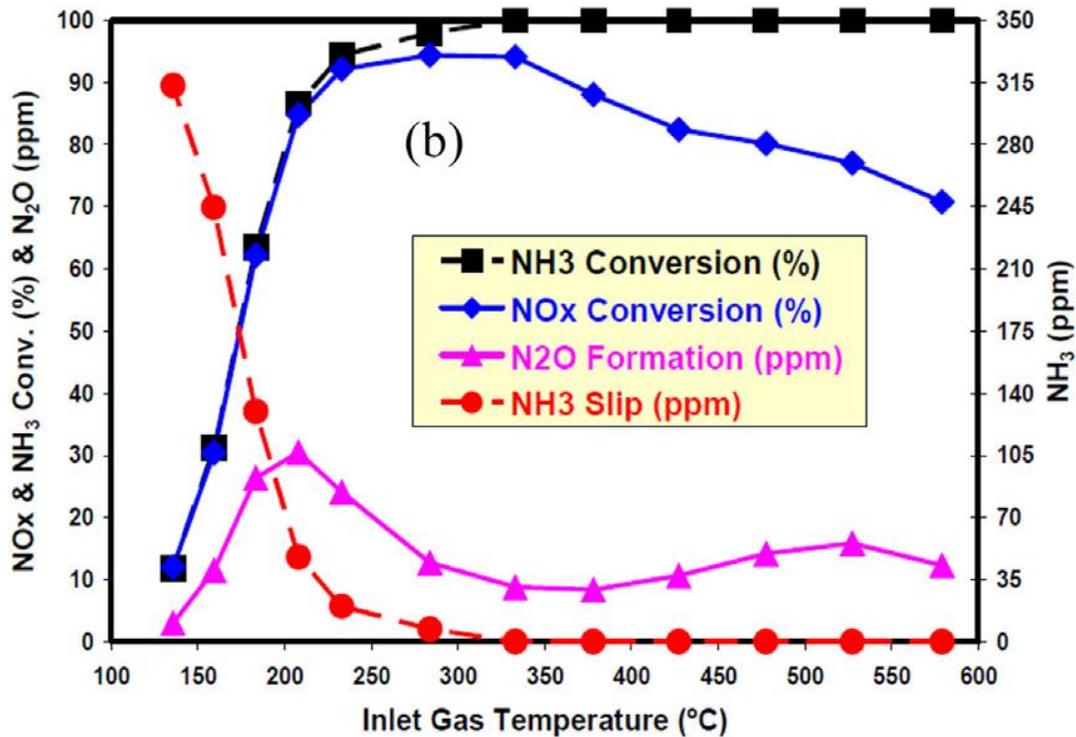


Figura 3.7. Eficiencia en la conversión, la masa de N₂O generado y cantidad de amoníaco fugado en función de la temperatura (CuZ SCR). [Guan, 2014]

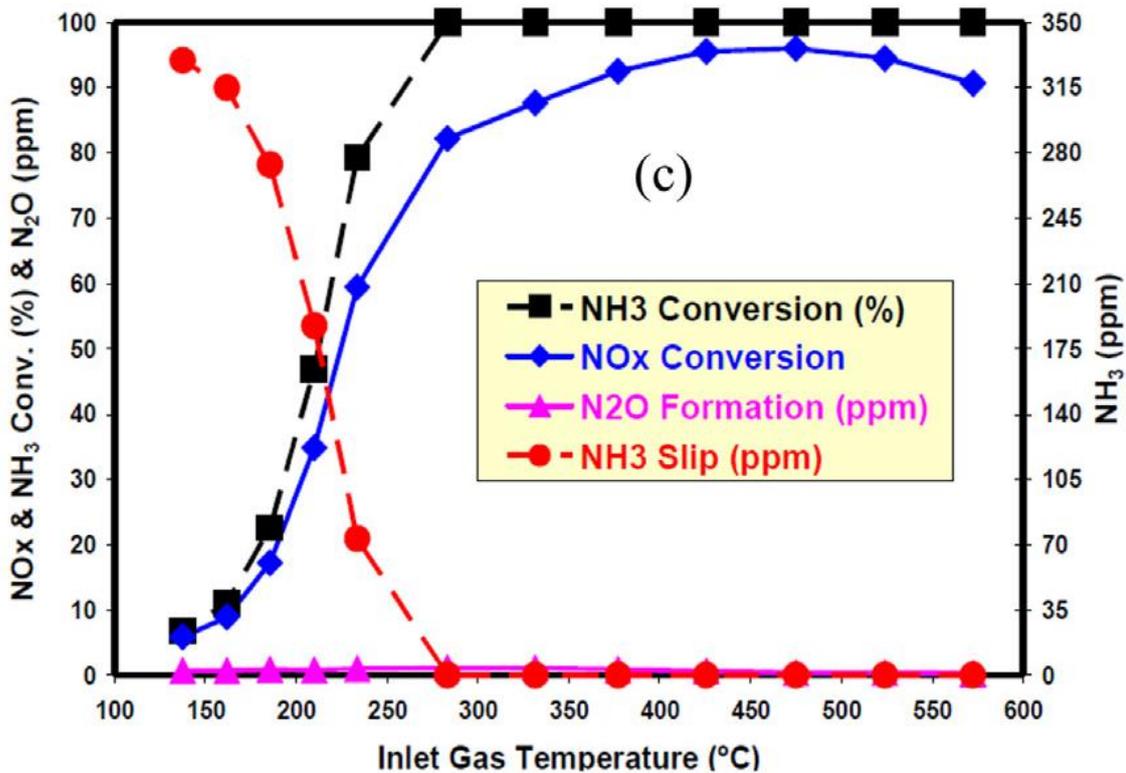


Figura 3.8. Eficiencia en la conversión, la masa de N₂O generado y cantidad de amoníaco fugado en función de la temperatura (FeZ SCR). [Guan, 2014]

3.3.2.3 Ratio NO₂/NO_x a la salida del motor

Esta relación depende, fundamentalmente, de la temperatura que haya en la cámara de combustión. Normalmente, para temperaturas inferiores a los 650°C o con enfriamientos rápidos de la reacción de combustión la proporción de NO₂ dentro del caudal de NO_x aumenta, no siendo el combustible un factor determinante [Prieto, 2005].

En este caso, en la Figura 3.9 y Figura 3.10, se puede observar, para el catalizador con hierro y cobre, respectivamente, la tasa de NO₂ óptima dentro del flujo de gases para la eficiencia de la conversión.

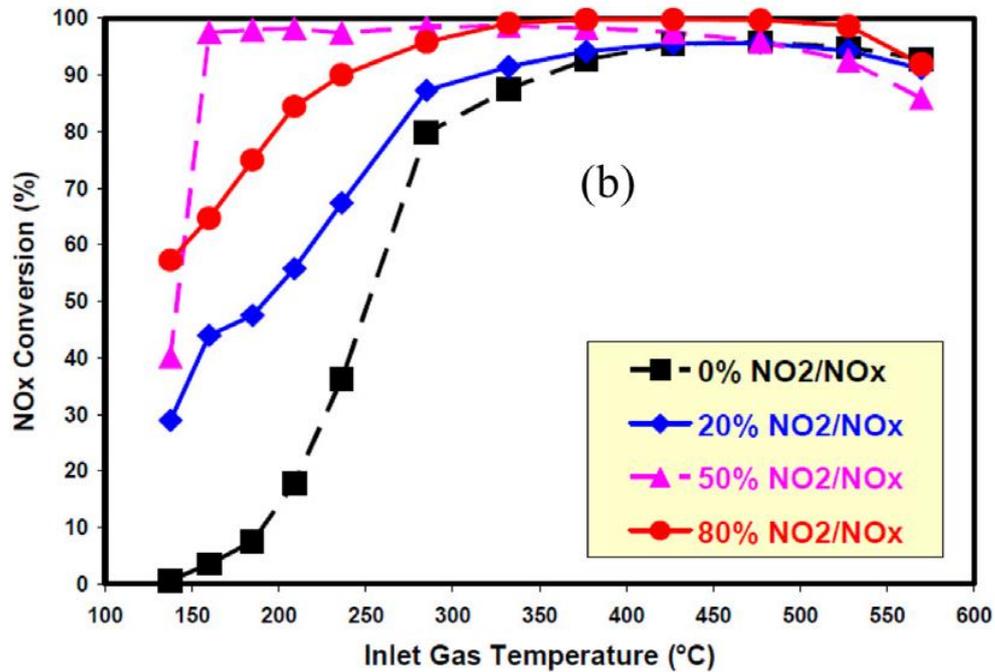


Figura 3.9. Eficiencia en la conversión de NO_x para el catalizador con hierro en función de la temperatura y del ratio NO₂/NO_x. [Guan, 2014]

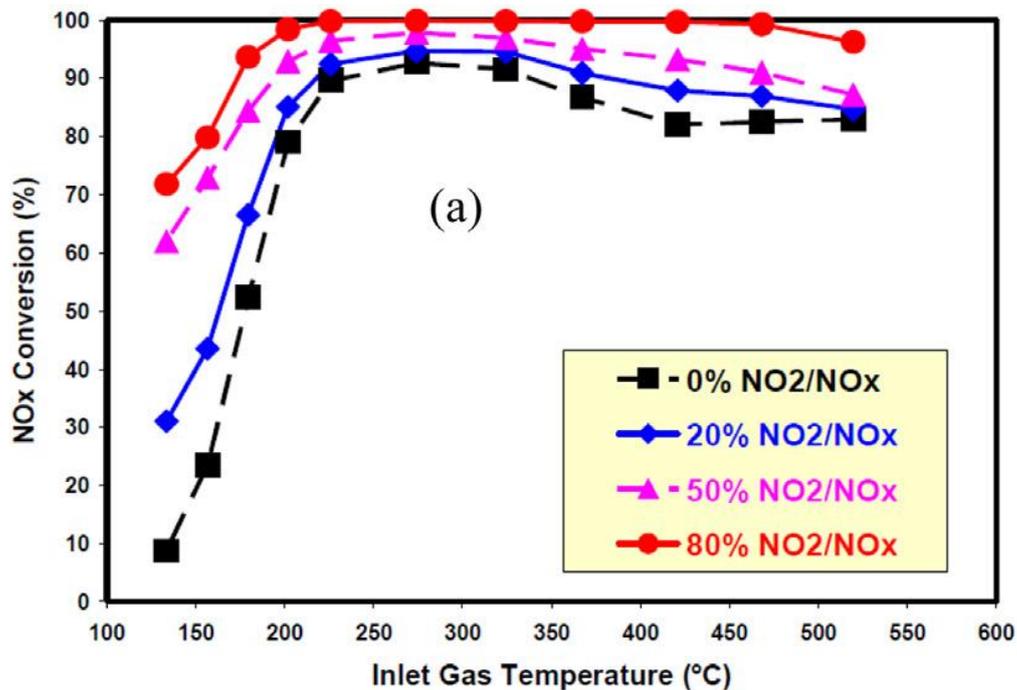


Figura 3.10. Eficiencia en la conversión de NO_x para el catalizador con cobre en función de la temperatura y del ratio NO₂/NO_x. [Guan, 2014]

Se puede observar que, para el catalizador con hierro, la tasa óptima es del 50% y, además, es prácticamente constante para todo el rango de temperaturas estudiado.

En el caso del catalizador con cobre, es mejor un ratio NO₂/NO_x cercano al 80%.

Por último, si se comparan ambos catalizadores teniendo en cuenta, además de la temperatura, dos valores distintos del ratio anteriormente mencionado, se observa que, para un ratio nulo es mejor el

catalizador con cobre; mientras que en el caso de que el ratio sea de 0,5 la diferencia de eficiencia entre ambos es prácticamente inapreciable a partir de 250°C.

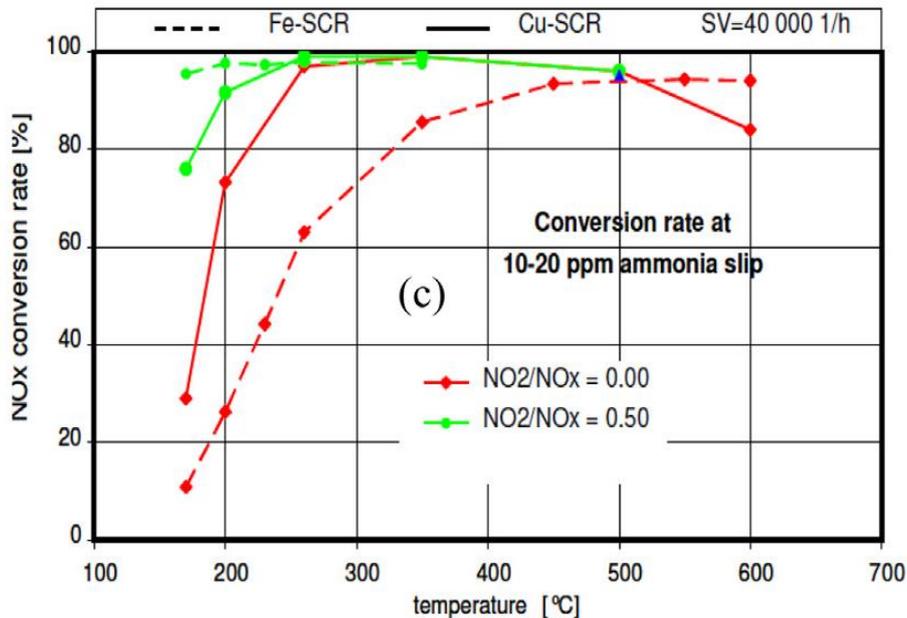


Figura 3.11. Comparativa de eficiencia de la conversión para ambos catalizadores en función de la temperatura y distintos ratios NO_2/NO_x . [Guan, 2014]

3.3.2.4 Capacidad de almacenamiento de NH_3 por adsorción

La capacidad de almacenamiento de NH_3 es un aspecto muy crítico para el control de la inyección del agente reductor en la línea de escape, y, en términos de adsorción, es fundamental para la calibración de la electrónica asociada al SCR, sobre todo a bajas temperaturas.

En el caso de los catalizadores de zeolita con cobre la capacidad de almacenamiento es notablemente mayor que en los catalizadores con hierro, especialmente a bajas temperaturas. Esto es una de las principales razones que explican por qué los catalizadores con cobre presentan mayor actividad que los que tienen hierro, a bajas temperaturas (ver Figura 3.12).

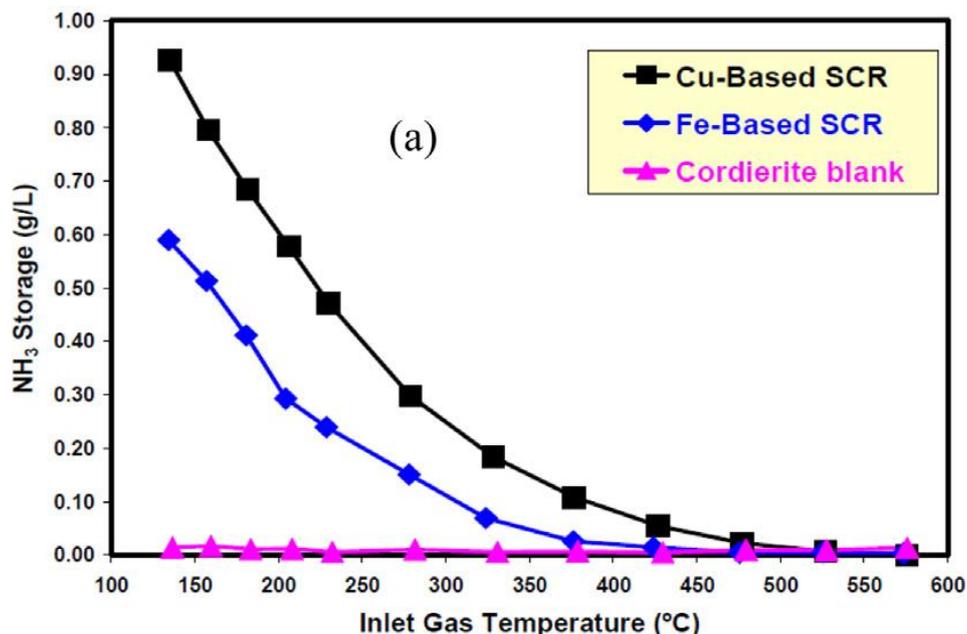


Figura 3.12. Capacidad de almacenamiento en función de la temperatura para distintos catalizadores. [Guan, 2014]

3.4 Sensor de concentración de NOx

Como se pudo ver en la *Figura 3.4*, este tipo de sensores van colocados antes y después del catalizador SCR y permiten medir la concentración de NOx en el caudal de gases tratado, pudiendo determinar así la eficiencia de la conversión. Algunos fabricantes, como ya se ha comentado, han optado por sustituir el primero de ellos por un modelo matemático, mientras que otros siguen manteniéndolo.

Según [Cabrera, 2013], fundamentalmente, se usan sensores que trabajan con la tecnología ZrO₂. Se trata de sensores fabricados usando láminas o membranas de material cerámico (ZrO₂) permeable al oxígeno si se trabaja a altas temperaturas. Añadiendo al conjunto dos electrodos de platino se consigue obtener una pila electroquímica de estado sólido.

Muchos de estos elementos se colocan entre varias cavidades. En una de ellas hay un gas de referencia, y en la otra, el gas a medir. Una bomba electroquímica mueve el oxígeno disociado de la molécula de NOx hasta alcanzar la presión parcial de la cavidad de referencia. La corriente consumida por la bomba es proporcional a la concentración de NOx del gas a medir.

En la *Figura 3.13* se puede observar dicho funcionamiento.

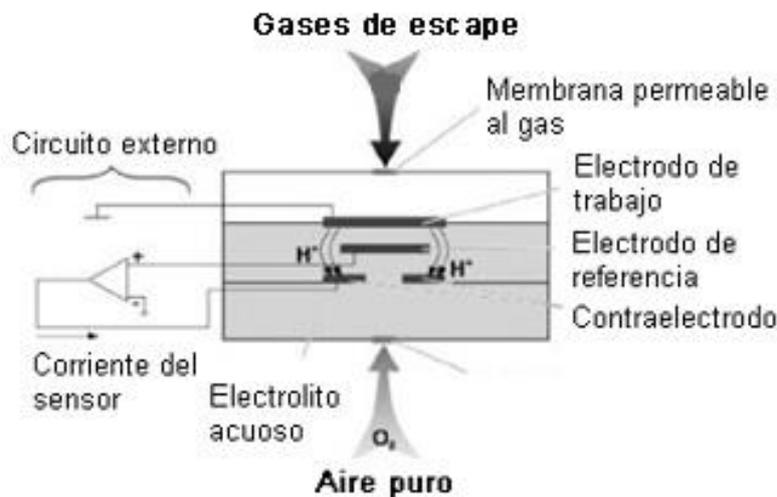


Figura 3.13. Esquema de funcionamiento de un sensor de NOx. [Cabrera, 2013]

Son necesarios una serie de ensayos estáticos para caracterizar el comportamiento del sensor. Se utilizan para ello distintas concentraciones de NOx conocidas dentro de un gas de ensayo. Por otro lado, se hacen otros ensayos que sometan al sensor a un gas con rápido cambio de concentración.

3.5 Modos de operación del sistema SCR

Una vez explicadas las partes fundamentales de un sistema de reducción catalítica selectiva, es conveniente analizar los distintos modos o maneras de las que puede funcionar el sistema. Estos son el modo de almacenamiento de NH₃ o el modo de inyección continua.

3.5.1 Modo almacenamiento de NH₃

Se trata de un modo en el cuál se controla la cantidad de amoníaco que hay almacenada en el catalizador. El control se hace a partir de las medidas obtenidas por los sensores de medida de los NOx situados antes y después del catalizador. Por tanto, en este método no permite controlar la inyección dependiendo del perfil de rodaje.

Existen una serie de etapas dentro de este modo:

1. Cálculo del caudal de amoníaco para tratar los NOx en función de la eficiencia de la conversión (se calcula a través de un modelo).
2. Cálculo de la consigna de almacenamiento de amoníaco dentro del catalizador.

3. Cálculo de la masa de amoniaco almacenada.
4. Cálculo del caudal de amoniaco a inyectar.
5. Cálculo del caudal de urea.
6. Cálculo de la eficacia del SCR a partir del nivel de almacenamiento de amoniaco, de su temperatura, del caudal de gases entrantes, y del ratio NO_2/NO_x .
7. Con la nueva eficiencia de la conversión obtenida se inicia de nuevo el proceso.

En la Figura 3.14 se puede observar un esquema explicativo de este modo de funcionamiento [Renault, 2016].

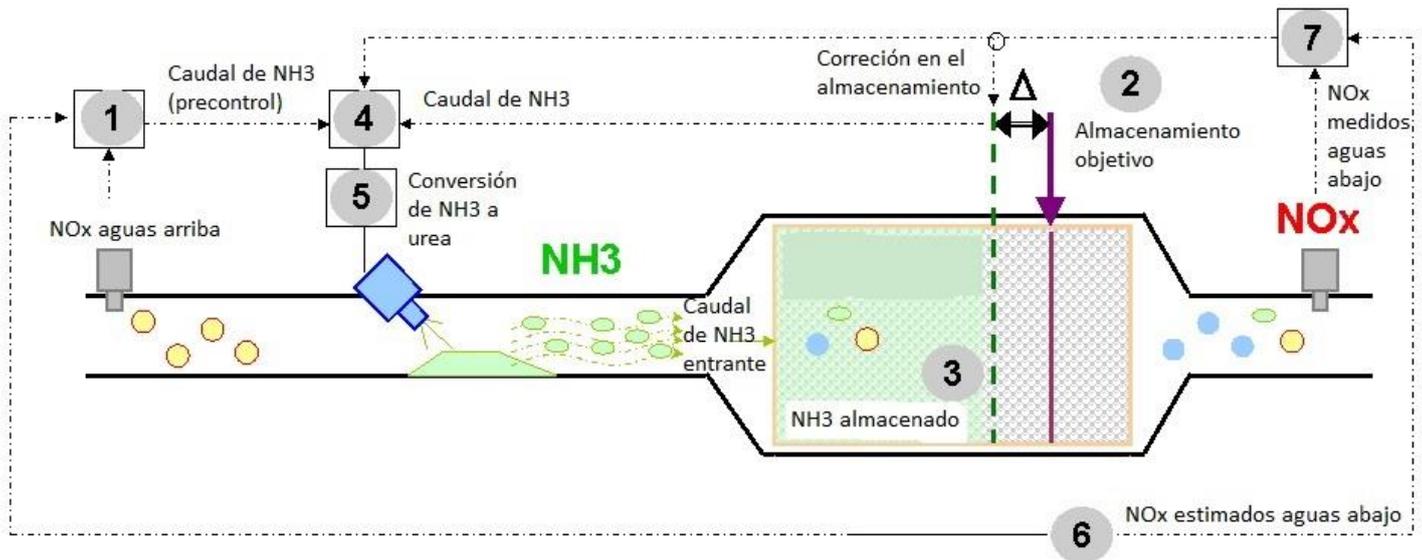


Figura 3.14. Esquema de funcionamiento del modo almacenamiento.

En la etapa 1 se ha comentado que la eficiencia de la conversión se calcula mediante un modelo matemático, que depende de la temperatura del SCR, el amoniaco almacenado en el catalizador y el ratio NO_2/NO_x . De entre todos, el sistema solo puede actuar sobre la masa de amoniaco almacenada.

En la Figura 3.15 se observa como varía la eficiencia de la conversión en función de la masa almacenada para distintas temperaturas del SCR.

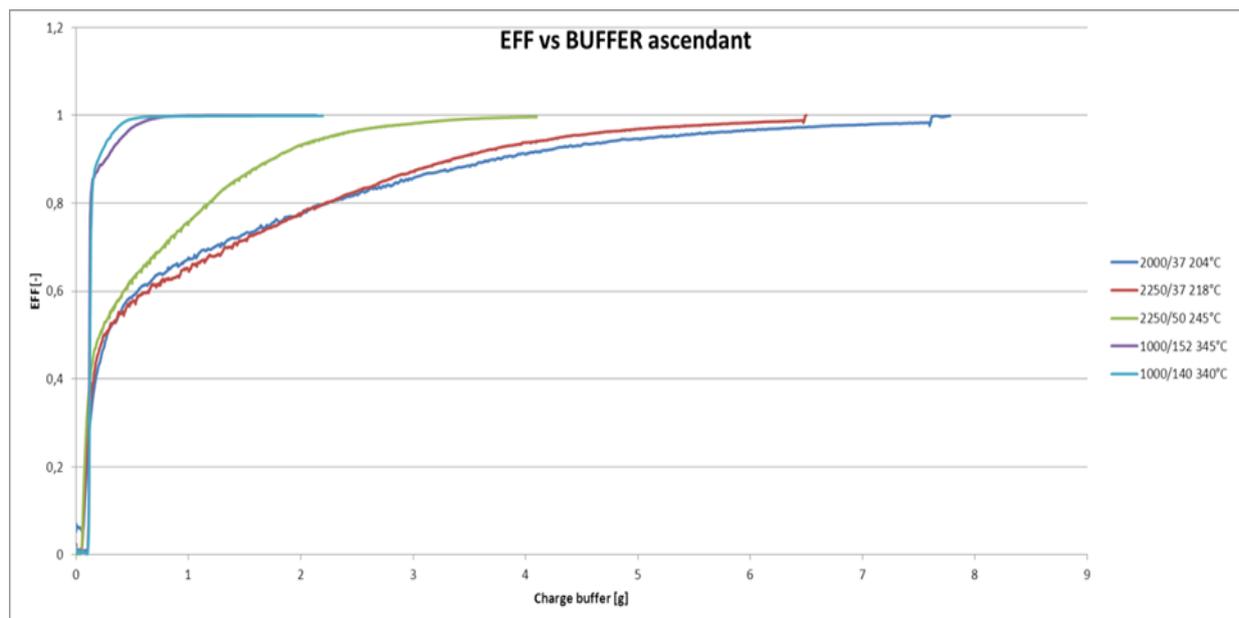


Figura 3.15. Eficiencia de la conversión en función de la masa de amoniaco almacenada. [Renault, 2016]

3.5.2 Modo continuo

En este modo el sistema impone una consigna de eficacia de la conversión de NOx independientemente de la prestación máxima del sistema. Por tanto, en este modo, el sistema controla la inyección de manera precisa e instantánea y no la cantidad de amoniaco almacenado en el sistema. Se controla así de un modo preciso el consumo del agente reductor empleado con el objetivo de minimizar el riesgo de fugas de amoniaco en situaciones de temperaturas elevadas o caudales de gases elevados.

3.6 Problemas asociados al funcionamiento del SCR

3.6.1 Envenenamiento por hidrocarburos

En algunos casos, como en el de los catalizadores de zeolitas, se puede dar el caso de que se produzca la absorción de hidrocarburos a baja temperatura, lo cual puede generar problemas bastante severos en la pieza. En los periodos de arranque en frío o de envejecimiento del catalizador de oxidación, puede darse el caso de que una significativa cantidad de hidrocarburos alcance al catalizador SCR, tapando los sitios activos y generando una pérdida importante de rendimiento.

El problema del envenenamiento por hidrocarburos puede provocar, aparte de pérdidas de rendimiento, como se acaba de comentar, la destrucción del monolito por alcance de temperaturas extremas. En el caso de que exista una cierta cantidad de hidrocarburos acumulados, la oxidación de los mismos, puede generar exotermicidades significativas, que pueden llevar al catalizador a temperaturas cercanas a los 1.000°C. Con temperaturas de este orden se puede dar lugar a la destrucción del catalizador.

3.6.2 Expulsión no deseada de amoniaco

Con el objetivo de utilizar por completo las características del almacenamiento de amoniaco en el catalizador, y así mejorar la eficiencia de conversión, el sobredosado de urea es una práctica común bajo ciertas condiciones operativas del motor. Sin embargo, esto podría incrementar el riesgo de fuga de amoniaco del catalizador en determinadas ventanas de temperatura.

La fuga de amoniaco representa una de los riesgos potenciales de la tecnología SCR. Se trata de un aspecto que está siendo regulado por numerosas normativas, como la Euro VI. De hecho, el exceso de amoniaco necesita ser oxidado a nitrógeno en un catalizador extra situado aguas abajo del SCR, conocido como ASC, Anti Slippage Catalyseur, indicado con el número tres en la Figura 3.16. El catalizador con el número uno correspondería al catalizador de oxidación DOC y, el segundo, al catalizador SCR.

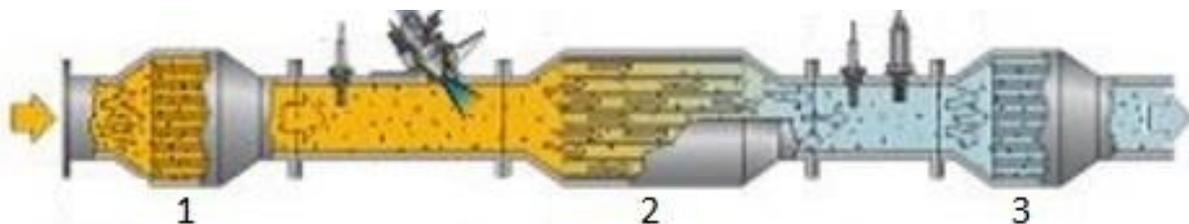
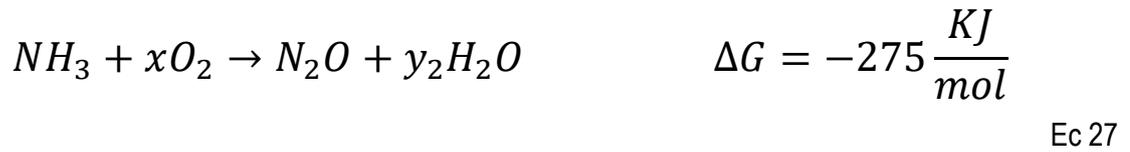


Figura 3.16. Esquema de los catalizadores existentes en la línea de escape. [Bosch, 2016]

Sin embargo, el nitrógeno, representa, termodinámicamente hablando, el producto que más fácilmente se puede formar en la oxidación del amoniaco, seguido del N₂O y el NO que también son bastante factibles, en función de las energías libres de reacción (ver Ec 26, Ec 27, Ec 28).



Así pues, es importante para el ASC tener una elevada tasa de conversión de amoníaco, así como una alta selectividad para el nitrógeno. Por tanto, un ASC eficiente, debería presentar una gran selectividad y eficiencia de conversión en un amplio rango de temperaturas y caudales.

4 MODELADO DEL SISTEMA SCR

En el presente capítulo se presenta un modelo de funcionamiento del sistema SCR. Estos modelos se han ido imponiendo cada vez más en el control de los actuales motores de combustión debido a, la cada vez mayor, necesidad de reducir costes. Los modelos permiten el ahorro en la implementación de sensores, teniendo por contrapartida un coste elevado en investigación y realización de ensayos.

4.1 Modelo general [Ericson, 2007]

Tomando como referencia el modelo propuesto por [Ericson, 2007], un catalizador SCR se puede modelar como una serie de segmentos o elementos de reacción dispuestos uno a continuación del otro. Estos segmentos axiales a su vez están discretizados radialmente en un número de capas internas que describen el transporte de masa desde la parte interior hacia las paredes, tal como se muestra en la Figura 4.1. Este modelo utiliza dos capas internas y seis segmentos en la dirección axial. Teniendo en cuenta un estado de temperatura y una adhesión de amoníaco en cada capa se obtiene un total de 18 estados posibles.

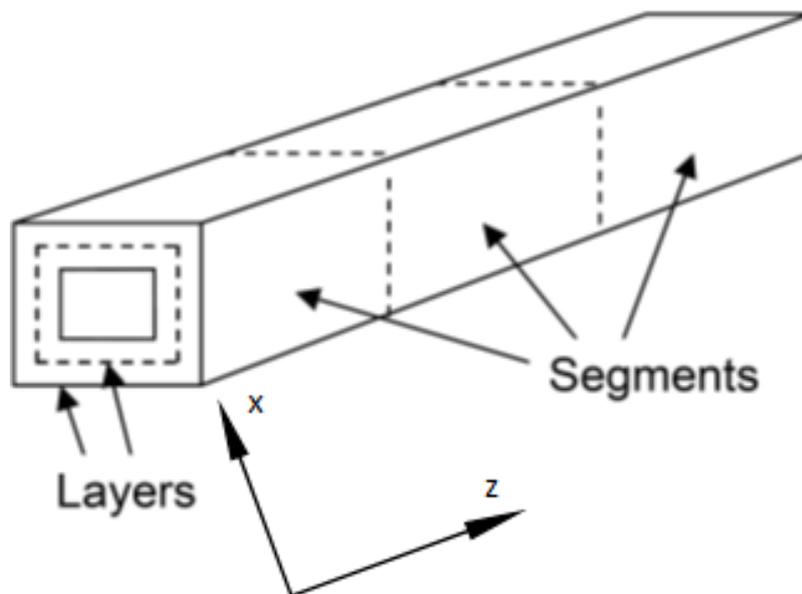
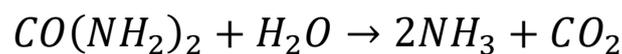


Figura 4.1. Esquema del modelo discretizado del catalizador SCR.

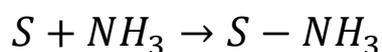
4.1.1 Mecanismo de reacción

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes ([Ericson, 2007], ver R1, R2, R3, R4, R5):



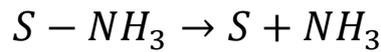
$$r_1 = k_1 c_{urea}$$

R1



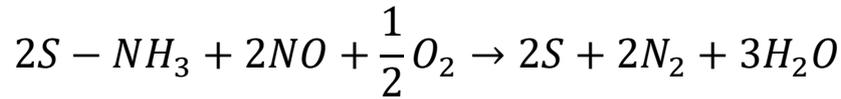
$$r_2 = k_2 c_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3})$$

R2



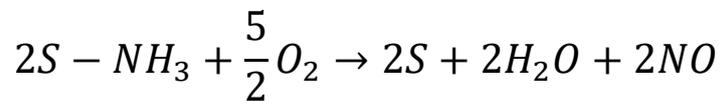
$$r_3 = k_3 \theta_{NH_3}$$

R3



$$r_4 = k_4 c_{NO} \theta_{NH_3}$$

R4



$$r_5 = k_5 \theta_{NH_3}$$

R5

En ellas, **S** denota un **sitio activo** en la superficie del catalizador, mientras que r_j hace referencia a las **tasas de reacción**.

La primera reacción muestra la descomposición de la urea en amoníaco. La segunda y tercera reacción hacen referencia a la adsorción y desorción del amoníaco en la superficie del catalizador. Por último, la cuarta reacción muestra la reducción de NO en los sitios activos, mientras que la quinta reacción representa la oxidación del amoníaco a NO (solo a altas temperaturas).

Donde c_{urea} , c_{NH_3} , c_{NO} y θ_{NO} se refieren a las concentraciones molares de urea, amoníaco y NO, y la adsorción de amoníaco en el catalizador, respectivamente.

Las constantes k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 se calculan mediante expresiones de Arrhenius como la de la Ec 29.

$$k_j = k_{0,j} e^{-\frac{E_{A,j}}{RT_s}}$$

Ec 29

4.1.2 Balances de masa y energía

Tanto el flujo axial y la difusión radial se modelan usando ecuaciones de equilibrio para la fase sólida y balances dependientes del tiempo para el catalizador sólido.

El transporte de masa en fase gas se puede observar en la Figura 4.2 y, de manera matemática en las ecuaciones Ec 30 y Ec 31.

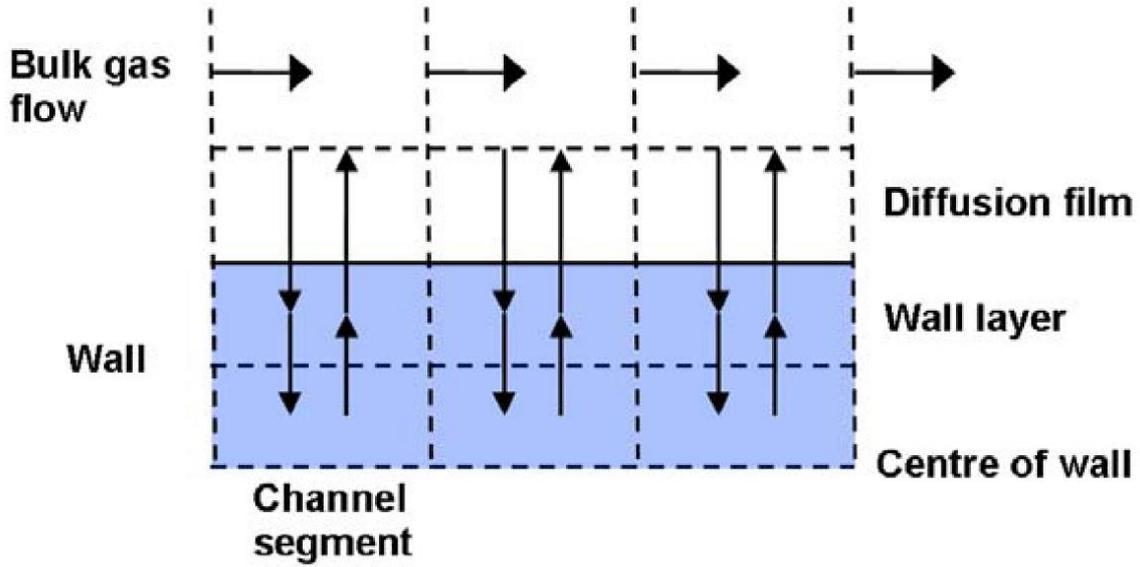


Figura 4.2. Transporte de masa en fase gaseosa.

$$F_{tot}(y_{i,k-1} - y_{i,k}) - \Gamma_{i,k,0}(c_{i,k,0} - c_{i,k,1}) = 0$$

Ec 30

$$\Gamma_{i,k,n-1}(c_{i,k,n-1} - c_{i,k,n}) - \Gamma_{i,k,n}(c_{i,k,n} - c_{i,k,n+1}) + \sum_j v_{i,j} r_{j,k,n} w_{k,n} = 0 \text{ para } n \geq 1$$

Ec 31

Donde F_{tot} , $c_{i,k,n}$ representan el flujo molar total y la concentración de la especie i en el segmento k y la capa n , respectivamente. $w_{k,n}$ es la masa de material del catalizador en el segmento k y la capa n . Por su parte, el coeficiente de transferencia de masa, $\Gamma_{i,k,n}$ se obtiene a partir de las ecuaciones Ec 32, Ec 33, Ec 34.

$$\Gamma_{i,k,0} = \frac{A_k}{\frac{1}{k_{c,i,k}} + \frac{0.5\Delta x_n}{D_{eff,i,k}}}$$

Ec 32

$$\Gamma_{i,k,n} = \frac{D_{eff,i,k} A_k}{0.5\Delta x_n + 0.5\Delta x_{n+1}} \quad \text{para } n = 1 \dots N - 1$$

Ec 33

$$\Gamma_{i,k,N} = 0$$

Ec 34

A_k es el área de transferencia de masa y calor del segmento k , $D_{\text{eff},i,k}$ es el coeficiente de difusión de la especie i en el segmento k , $k_{c,i,k}$ es el coeficiente de transferencia de película de la especie i en el segmento k , y Δx_n es el espesor de la capa n .

Por su parte, el balance de energía de la fase gaseosa es dado por la ecuación Ec 35.

$$F_{\text{tot}} c_{p,g} (T_{g,k-1} - T_{g,k}) - h_k A_k (T_{g,k} - T_{s,k}) = 0$$

Ec 35

Siendo $c_{p,g}$ el calor específico del gas, h_k es el coeficiente de transferencia de calor en el segmento k , $T_{g,k}$ y $T_{s,k}$ son las temperaturas en el segmento para la masa de la fase gaseosa y el catalizador, respectivamente.

Por otro lado, el balance de energía del sólido en un un segmento k es el que se observa en la ecuación Ec 36.

$$m_{s,k} c_{p,s} \frac{dT_{s,k}}{dt} = h_k A_k (T_{g,k} - T_{s,k}) - A_s (q_{k+1} - q_k) + \sum_n \sum_j r_{j,k,n} w_{k,n} (-\Delta H_j)$$

Ec 36

Siendo $m_{s,k}$ la masa total de sólido en el segmento k , $c_{p,s}$ el calor específico del sólido, A_s el área de la sección transversal de la pared del catalizador, $w_{k,n}$ la masa de material activo del catalizador en el segmento k y la capa n , y $-\Delta H_j$ es el calor de la reacción j .

Respecto al flujo de calor del sólido, se calcula según las expresiones Ec 37 y Ec 38.

$$q_k = -2\lambda_s \frac{T_{s,k} - T_{s,k-1}}{\Delta z_k + \Delta z_{k-1}} \quad \text{para } k = 2 \dots \dots K - 1, K$$

Ec 37

$$q_k = 0 \quad \text{para } k = 1, K + 1$$

Ec 38

Con λ_s denotando la conductividad térmica del sólido, Δz_k la longitud del segmento k , y K es el número total de segmentos.

La transferencia de calor y masa se describe utilizando el modelo de película, siendo los coeficientes de transferencia los que se muestran en las ecuaciones Ec 39 y Ec 40.

$$k_{c,i,k} = \frac{Sh D_{i,k}}{d}$$

Ec 39

$$h_k = \frac{Nu\lambda_g}{d}$$

Ec 40

Donde $D_{i,k}$ es el coeficiente de difusión de la especie i en el segmento k , $\lambda_{g,k}$ es la conductividad térmica del gas en el segmento k , y d es el espesor del segmento. Sh y Nu denotan los números de Sherwood y Nusselt, respectivamente.

El balance de masa del amoniaco en la superficie para el segmento k y la capa n viene dado por la ecuación Ec 41.

$$\frac{d\theta_{NH_3,k,n}}{dt} = \frac{1}{N_c} \left(r_{2,k,n}(t) - r_{3,k,n}(t) - 2r_{4,k,n}(t) - 2r_{5,k,n}(t) \right)$$

Ec 41

A partir de esta expresión, y, mediante el uso de métodos implícitos que utilicen las concentraciones de la segunda capa y las temperaturas obtenidas en la iteración anterior, se puede obtener tras combinar algunas de las ecuaciones anteriores, las ecuaciones Ec 42 y Ec 43.

$$\beta_1 \left(\frac{d\theta_{NH_3,k,1}}{dt} \right)^3 + \beta_2 \left(\frac{d\theta_{NH_3,k,1}}{dt} \right)^2 + \beta_3 \left(\frac{d\theta_{NH_3,k,1}}{dt} \right) + \beta_4 = 0$$

Ec 42

$$\beta_m = \beta_m(\Delta t, \theta_{NH_3,k,1}(t), c_{i,k-1,0}(t + \Delta t), c_{i,k-1,2}(t), F(t + \Delta t), T_s(t))$$

Ec 43

De las tres soluciones posibles, sólo se elige la única físicamente posible [Ericson, 2007].

4.1.3 Descomposición de la urea antes del catalizador

El calentamiento de la urea a la temperatura del escape y su vaporización, origina una caída de temperatura de acuerdo a la expresión de la Ec 44.

$$T_{cat,in} = T_{precat} - \frac{y_{urea}}{c_{p,exh}} (H_{v,urea} + x_{H_2O}H_{v,H_2O} + (c_{p,urea} + x_{H_2O}c_{p,H_2O})(T_{precat} - T_{amb}))$$

Ec 44

Teniendo x_{H_2O} como la relación molar entre el agua y la urea y $H_{v,urea}/H_{v,H_2O}$ la relación de calores de vaporización de la urea y el agua, respectivamente.

La termólisis también ocurre en la fase gas después de la inyección de urea y antes del catalizador. La reacción de termólisis se puede expresar como una expresión de primer orden (ver Ec 45).

$$r_{precat} = k_{0,precat} C_{urea}$$

Ec 45

k_{precat} es calculado como (ver Ec 46),

$$k_{precat} = k_{0,precat} e^{-\frac{E_{A,j}}{RTS}}$$

Ec 46

Finalmente, la conversión se puede calcular utilizando un modelo de reactor tubular (ver Ec 47).

$$x = 1 - e^{-\frac{k_{precat} V_{precat}}{W_{exh}}}$$

Ec 47

Donde V_{precat} es el volumen del sistema de escape entre el inyector y la entrada del catalizador, y W_{exh} es el gasto másico total de gases de escape.

4.1.4 Resultados

Una vez realizado el modelo de catalizador SCR, éste es validado a partir de un experimento y unas medidas en un ciclo ETC.

El experimento consiste en realizar distintos escalones en el dosado de urea, manteniendo una temperatura constante de 670 K, un caudal de 8 moles/s y una concentración de NO_x de 1000 ppm. En la Figura 4.3 se puede observar que el comportamiento del modelo es bastante bueno si se compara con los resultados reales.

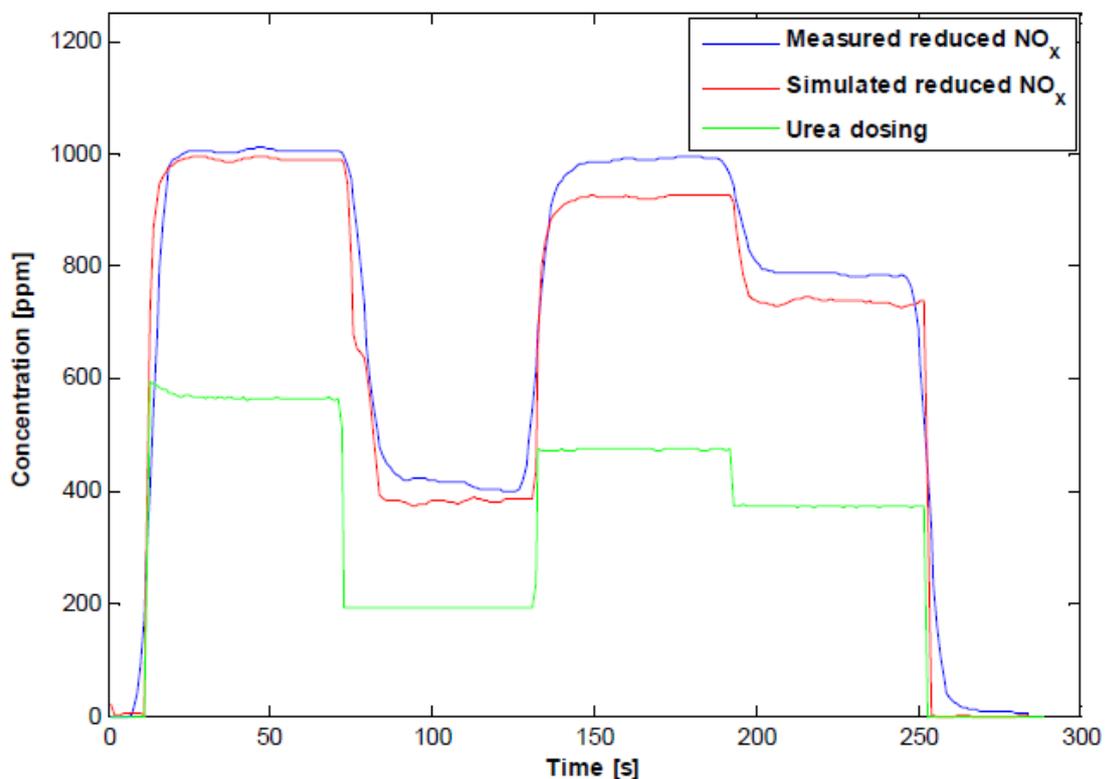


Figura 4.3. Reducción de NO_x simulada y medida en un experimento con respuesta escalón a 670 K [Ericson, 2007].

Por su parte, para el ciclo ETC, las medidas fueron llevadas a cabo con un motor calibrado para tener bajos niveles de NOx a la salida del motor y temperaturas inferiores a los 650 K en todos los puntos de la línea de escape. El grado de aproximación es bastante bueno, teniendo un error en torno al 5% en las emisiones de NOx después del catalizador en los valores estimados y medidos. (Ver Figura 4.4).

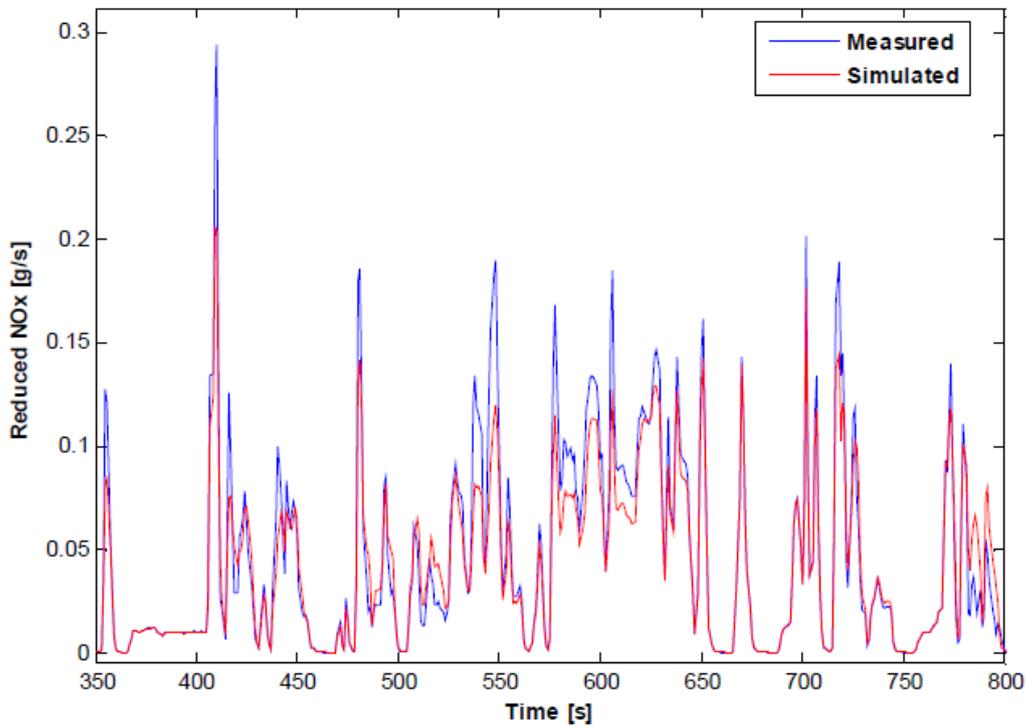


Figura 4.4. Reducción de NOx medida y simulada en un ciclo ETC [Ericson, 2007].

Para el mismo ciclo ETC, analizando la fuga de amoniac que se produce en el sistema SCR, se observa en la Figura 4.5 que el modelo considera una fuga de amoniac global en torno a un 40% más de lo que se da en la situación real.

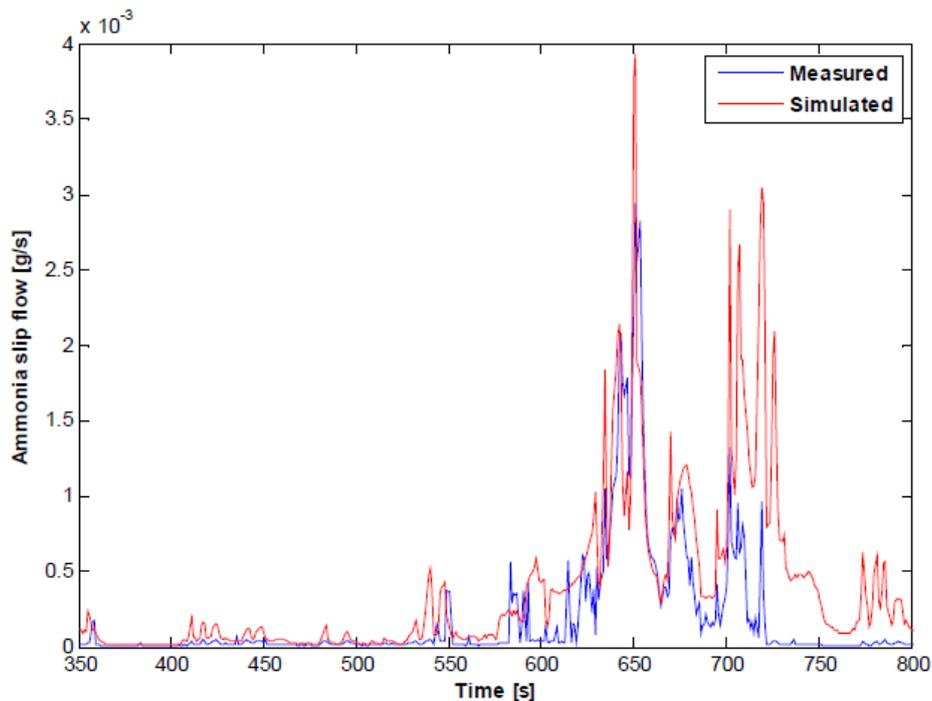


Figura 4.5. Fuga de amoniac medida y simulada en un ciclo ETC [Ericson, 2007].

4.2 Modelos específicos

En el subapartado anterior se hizo una aproximación del sistema SCR a partir de un modelo matemático general. Dicho modelo hacía referencia a los procesos principales que tienen lugar en el funcionamiento del mismo:

- Reacciones químicas que tienen lugar.
- Balances de masa y energía de la fase gas y sólida.
- Descomposición de la urea.

Como primera aproximación, el modelo describe de manera aceptable el funcionamiento del sistema.

No obstante, para adaptarlo al funcionamiento real de un sistema utilizado en la industria de automoción actualmente, es necesario complementarlo con otras funcionalidades adicionales.

Entiéndase como tal, aquellos complementos que permiten al sistema adaptarse a las condiciones diversas que van ocasionándose a lo largo del ciclo de vida del vehículo. Algunas de estas condiciones son las siguientes:

- Envejecimiento del sistema.
- Envenenamiento por HC.
- Cambios en la eficiencia.

En este subapartado, por tanto, se va a proceder a analizar varios modelos conceptuales específicos que determinan parámetros fundamentales de control del sistema que le permiten adaptarse a las condiciones anteriormente mencionadas.

Se trata de modelos que utilizan parámetros procedentes de sensores, cartografías, calibraciones, etc. sobre los cuales aplican la lógica interna implementada.

El análisis se va a llevar a cabo siguiendo una estructura de diagrama de bloques. A modo de leyenda, los parámetros indicados en color verde son aquellos que entran en el modelo, mientras que los que se presentan en color rojo son los calculados por el modelo.

Los **distintos modelos** a analizar en los siguientes subcapítulos se encargan de los siguientes **cálculos**:

- Cálculo de la **temperatura media del SCR**: A partir de las temperaturas a la entrada y a la salida del catalizador.
- Cálculo del **envenenamiento del SCR y DOC**: Mediante la temperatura media del SCR, la temperatura antes del FAP, carga previa de HC en el SCR y parámetros que dependen de las condiciones operativas del motor (temperatura del refrigerante, gasto de gases de escape, par indicado y régimen y estado del motor).
- Cálculo de la **carga de amoníaco del SCR**: Utilizando los datos de concentraciones de NOx y el tiempo que ha pasado desde el último arranque, así como parámetros que dependen de las condiciones operativas del motor (gasto de gases de escape, estado del motor); y otros como el riesgo de fuga de amoníaco, la cantidad de HC almacenados en el SCR y la temperatura media de éste.
- Cálculo de la **eficiencia del SCR**: Para ello se usan fundamentalmente datos dependientes de las condiciones del motor (gasto de gases de escape, temperatura del FAP y concentración de NOx en los gases de escape), además de otro calculado en los submodelos anteriores (carga de amoníaco en el SCR, temperatura del SCR y masa de HC en el SCR).

4.2.1 Temperatura media del SCR

Para el cálculo de la temperatura media del SCR, el sistema hace uso de la temperatura de dos puntos: uno a la entrada del catalizador SCR y otro a la salida del mismo; y se hace una media simple del mismo.

Todo ello viene precedido de una serie de validaciones en los sistemas de medición de temperatura. (Ver Figura 4.6).

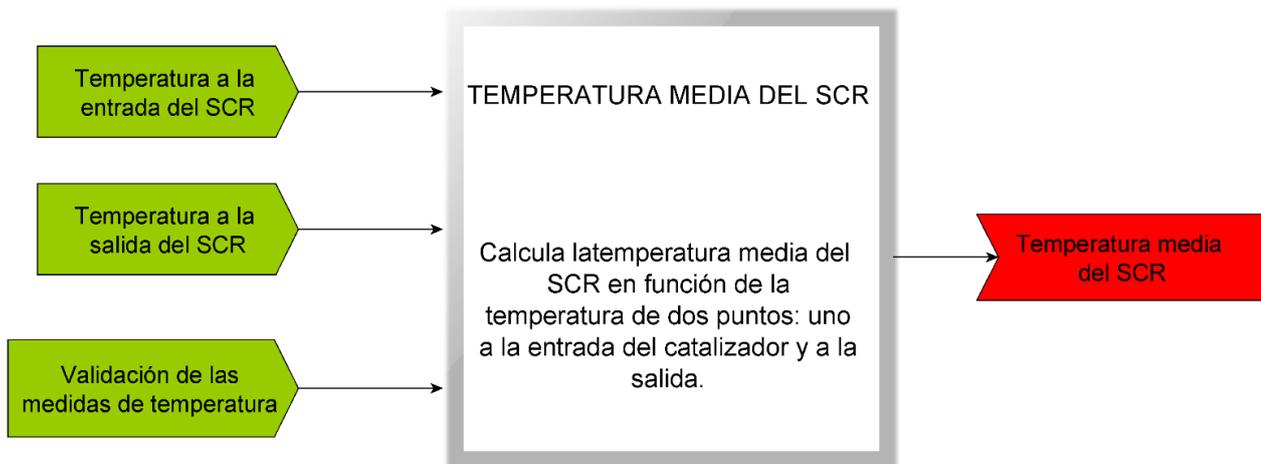


Figura 4.6. Modelo para el cálculo de la temperatura media del SCR.

4.2.2 Envenenamiento del SCR y DOC

En el caso del modelo de envejecimiento, es necesario llevar a cabo una subdivisión de las tareas de cálculo. Son las siguientes:

- Cálculo del envejecimiento del SCR y envenenamiento del DOC.
- Cálculo del caudal de HC antes del SCR.
- Cálculo del envenenamiento por HC del SCR.

En la Figura 4.7 se puede observar el esquema general del modelo.

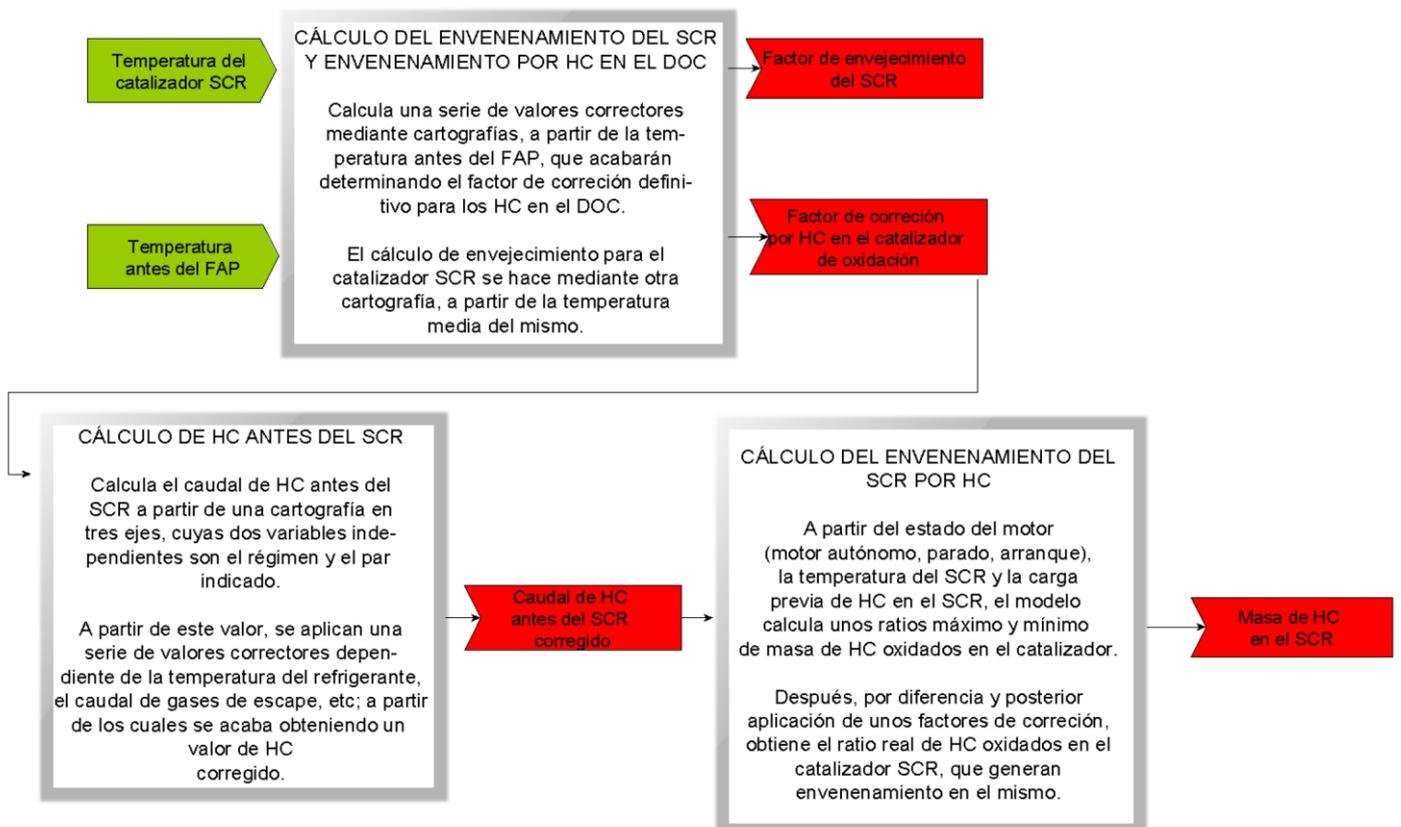


Figura 4.7. Esquema general del modelo del cálculo de envenenamiento del SCR y DOC.

4.2.2.1 Cálculo del envejecimiento del SCR y envenenamiento del DOC

El cálculo de estos parámetros se realiza partiendo de datos como la temperatura media del catalizador SCR y la temperatura de los gases antes del FAP. (Ver Figura 4.8).

Mediante el uso de unos factores de corrección que, nuevamente, se obtienen mediante la aplicación de cartografías a la temperatura antes del FAP. Estos factores permiten obtener la masa de HC depositada finalmente en el DOC, que será proporcional al grado de envenenamiento del mismo.

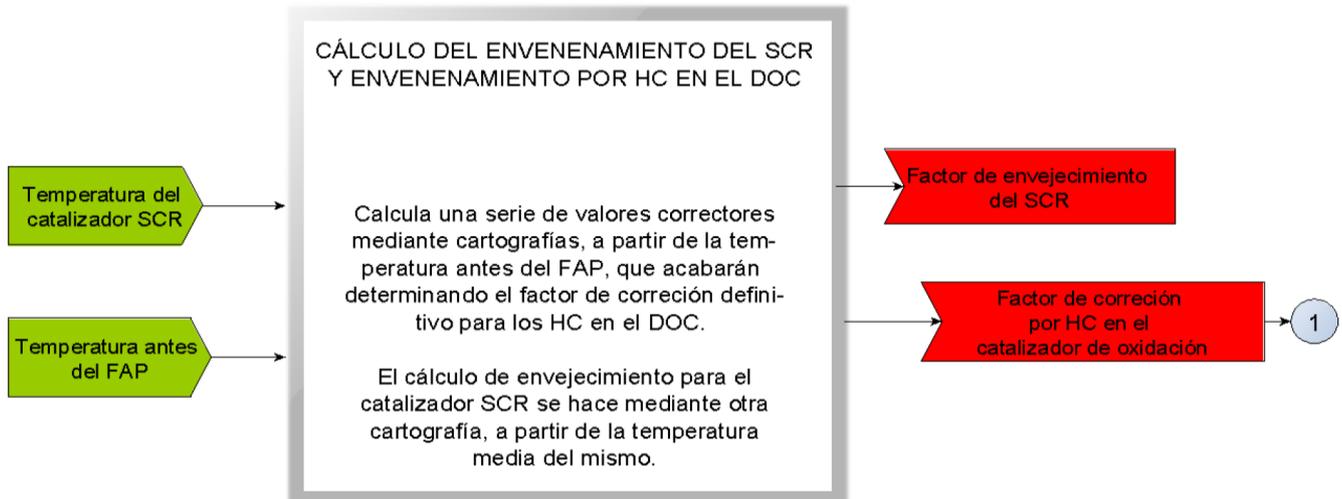


Figura 4.8. Cálculo del envenenamiento del SCR y el envenenamiento del DOC por HC.

4.2.2.2 Cálculo de HC antes del SCR

En este caso, mediante la aplicación de una cartografía en tres ejes, al régimen y el par indicado, se obtiene un valor estimado de HC. A este valor, mediante cartografías también, se le aplican una serie de factores correctores en función de parámetros como los siguientes:

- Temperatura del refrigerante.
- Caudal de gases de escape.
- Masa de partículas en el FAP.
- Factor de corrección por oxidación de HC en el DOC (obtenido del submodelo anterior).

El resultado es una medida estimada con bastante precisión de la cantidad de HC localizados antes del catalizador SCR. (Ver Figura 4.9).

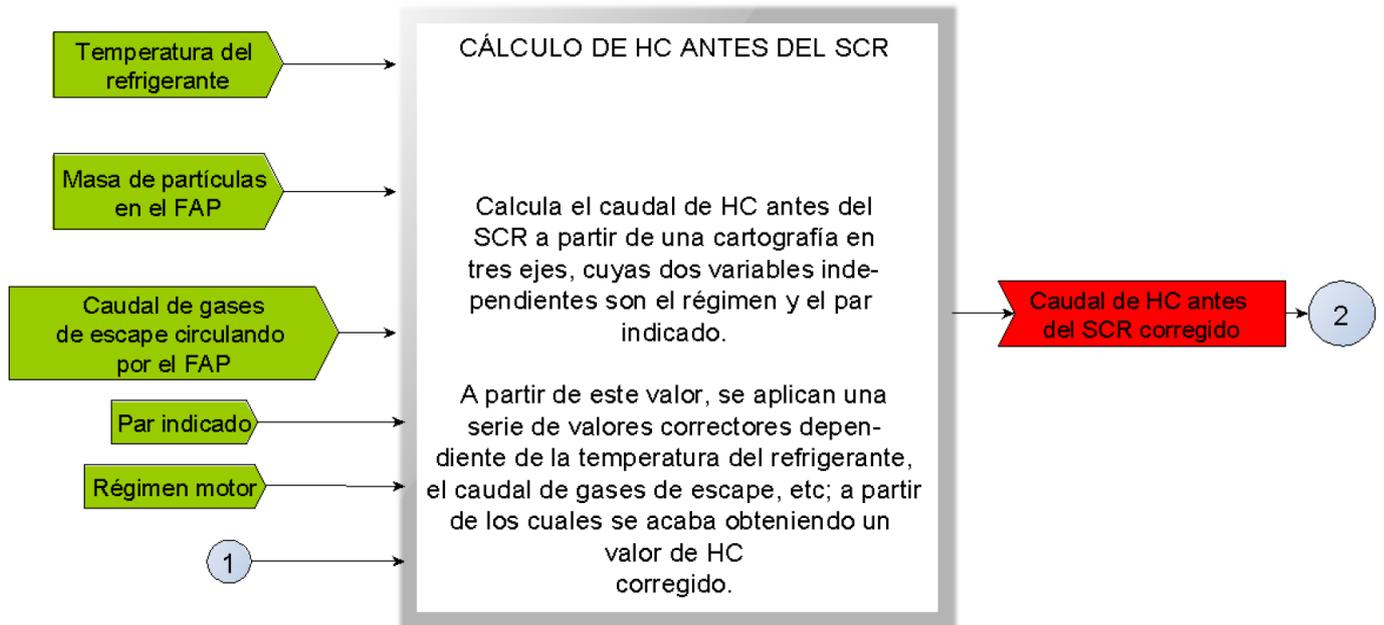


Figura 4.9. Cálculo del caudal de HC antes del SCR.

4.2.2.3 Cálculo del envenenamiento del SCR por HC

En este submodelo, (ver Figura 4.10), partiendo del valor obtenido en el anterior submodelo de carga de HC estimada antes del SCR y, varios parámetros, se obtiene el valor de masa de HC en el SCR, que es proporcional al envenenamiento del SCR por presencia de HC. Los parámetros que influyen son los siguientes:

- Temperatura media del SCR.
- Estado operativo del motor.
 - Modo autónomo.
 - Modo conducido.
 - Modo calado.
 - Modo parado.
- Carga previa de HC en el SCR.

Mediante la aplicación de unos factores de corrección en función del valor de estos parámetros, se obtiene el valor real corregido de masa de HC en el SCR que es proporcional al envenenamiento del mismo.

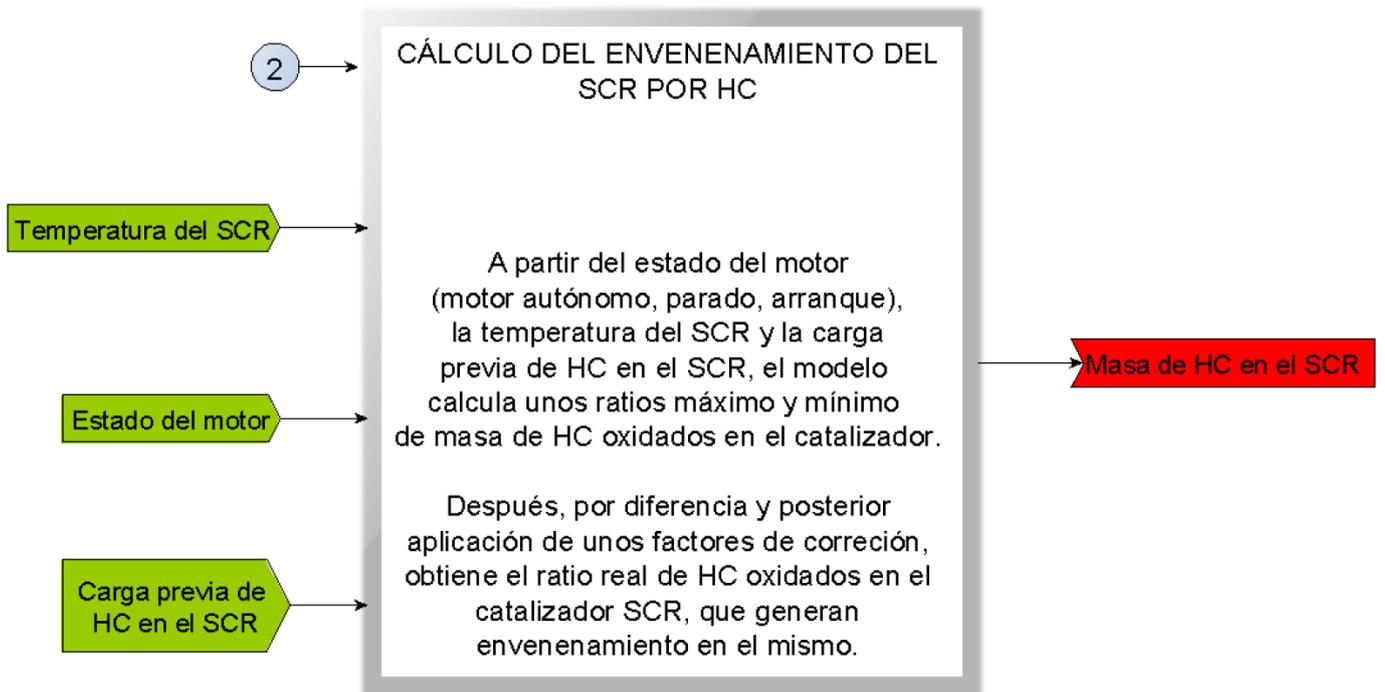


Figura 4.10. Cálculo del envenenamiento del SCR por HC

4.2.3 Carga de amoníaco del SCR

Para el cálculo de la carga de amoníaco almacenado en el SCR, se utilizan los siguientes submodelos:

- Cálculo del nivel inicial de amoníaco almacenado.
- Cálculo del nivel máximo de amoníaco que se puede almacenar.
- Cálculo del nivel de amoníaco almacenado en el SCR.

En La *Figura 4.11* se muestra un esquema general del modelo.

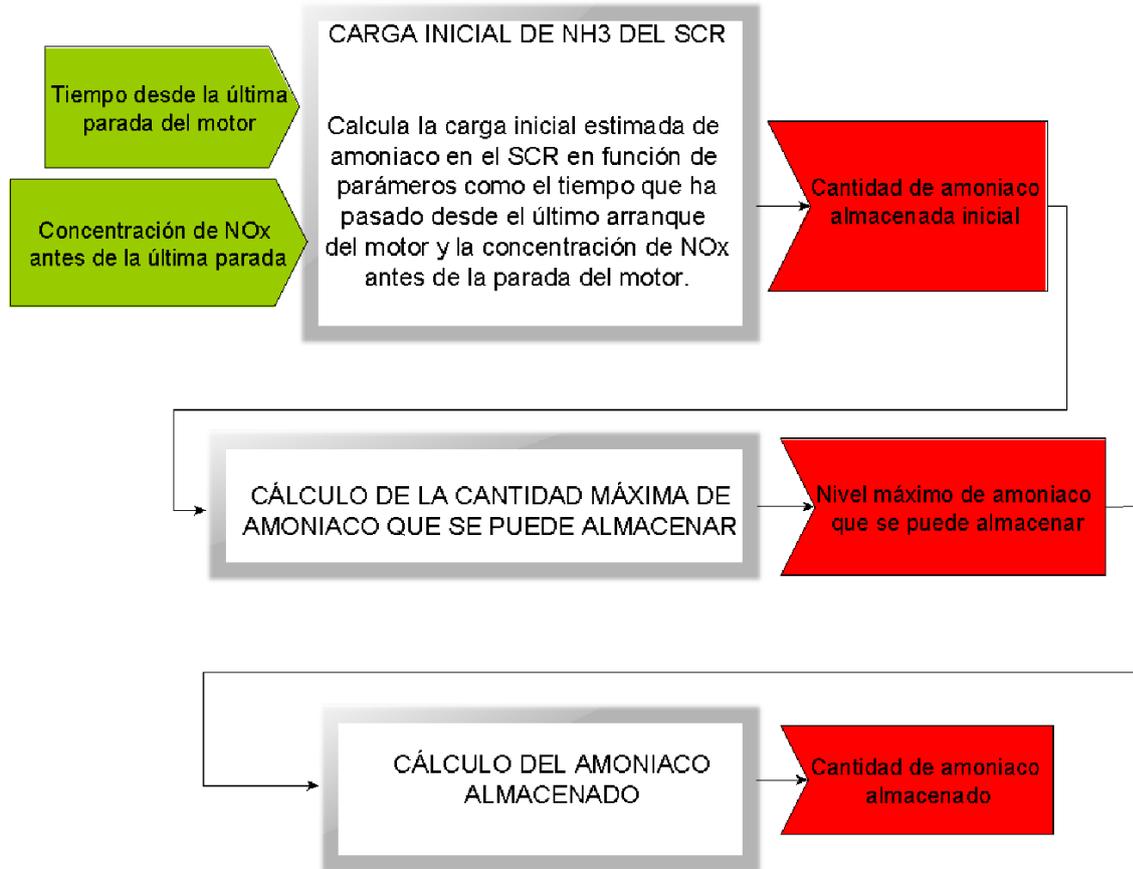


Figura 4.11. Esquema general del modelo de carga de amoníaco del SCR.

4.2.3.1 Cálculo del nivel inicial de amoníaco almacenado

Para el cálculo del nivel inicial de amoníaco almacenado, el modelo (ver Figura 4.12) utiliza la cantidad de NOx presentes en los gases de escape antes de la última parada del motor, así como el tiempo desde la última parada.

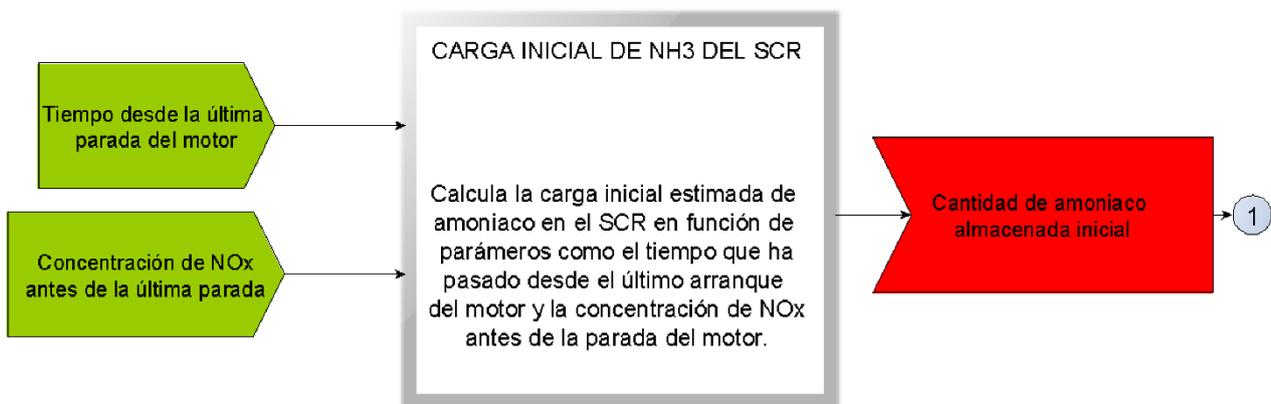


Figura 4.12. Cálculo del nivel inicial de amoníaco en el SCR.

4.2.3.2 Cálculo del nivel máximo de amoníaco que se puede almacenar

A partir de una cartografía de tres ejes (tomando como variables dependientes el caudal de gases de escape y la temperatura del SCR), se puede obtener un valor estimado de amoníaco máximo a almacenar. Este se corrige después teniendo en cuenta la carga de HC en el SCR y el envejecimiento del mismo, (ver Figura 4.13).



Figura 4.13. Cálculo del nivel máximo de amoníaco que se puede almacenar.

4.2.3.3 Cálculo del nivel de amoníaco almacenado en el SCR

A partir de parámetros como el estado del motor y la temperatura del SCR se puede determinar el tipo de carga del sistema SCR. Con este parámetro y, teniendo en cuenta también, los siguientes:

- Nivel máximo posible de amoníaco a almacenar.
- Riesgo de emisión de amoníaco.
- Cantidad de amoníaco almacenado inicial.

, se consigue determinar la cantidad de amoníaco almacenado (ver Figura 4.14).

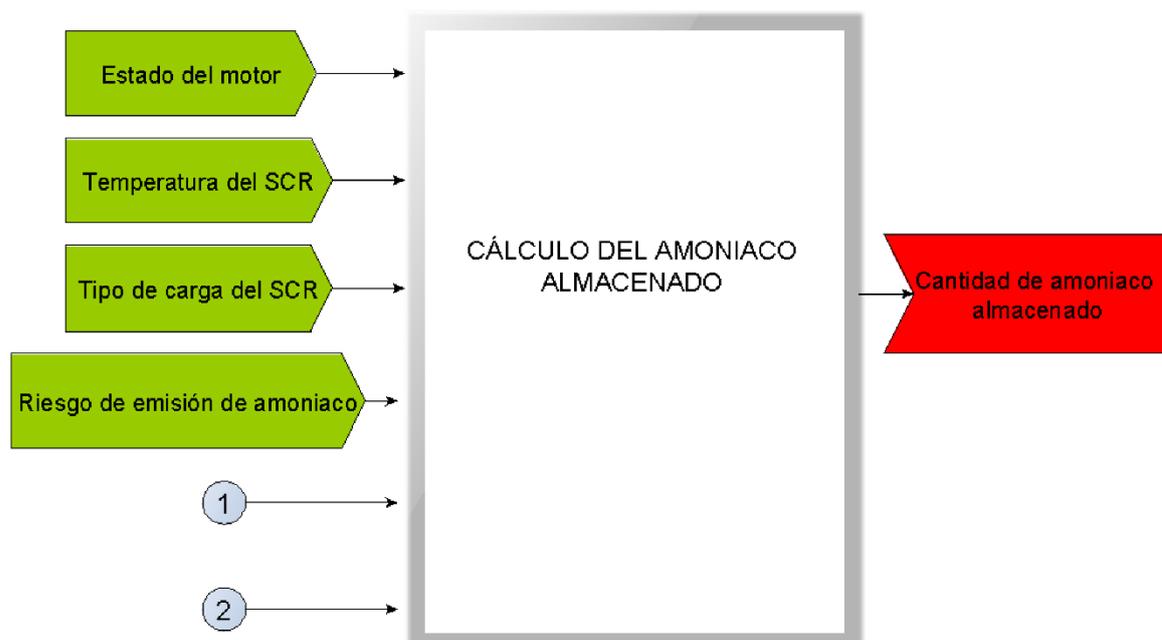


Figura 4.14. Cálculo del amoníaco almacenado en el SCR.

4.2.4 Eficiencia del SCR

Este modelo (ver Figura 4.15) permite calcular la eficiencia del SCR en función de los siguientes parámetros:

- Caudal de gases de escape.
- Masa de HC en el SCR.
- Masa de partículas en el FAP.
- Concentración de NOx antes del SCR.
- Carga de amoníaco en el SCR.
- Temperatura del SCR.

A partir de estos parámetros, el modelo divide el conjunto del catalizador en distintas partes, entre las cuales lleva a cabo un proceso iterativo buscando la convergencia de los distintos parámetros a calcular.

La eficiencia de cada una de las divisiones dependerá de factores de corrección, que se obtienen mediante cartografías, combinados entre sí, y que dependen de los parámetros anteriormente mencionados (son entradas de las cartografías). El resultado final es la obtención de la masa de NOx a la salida del catalizador SCR.

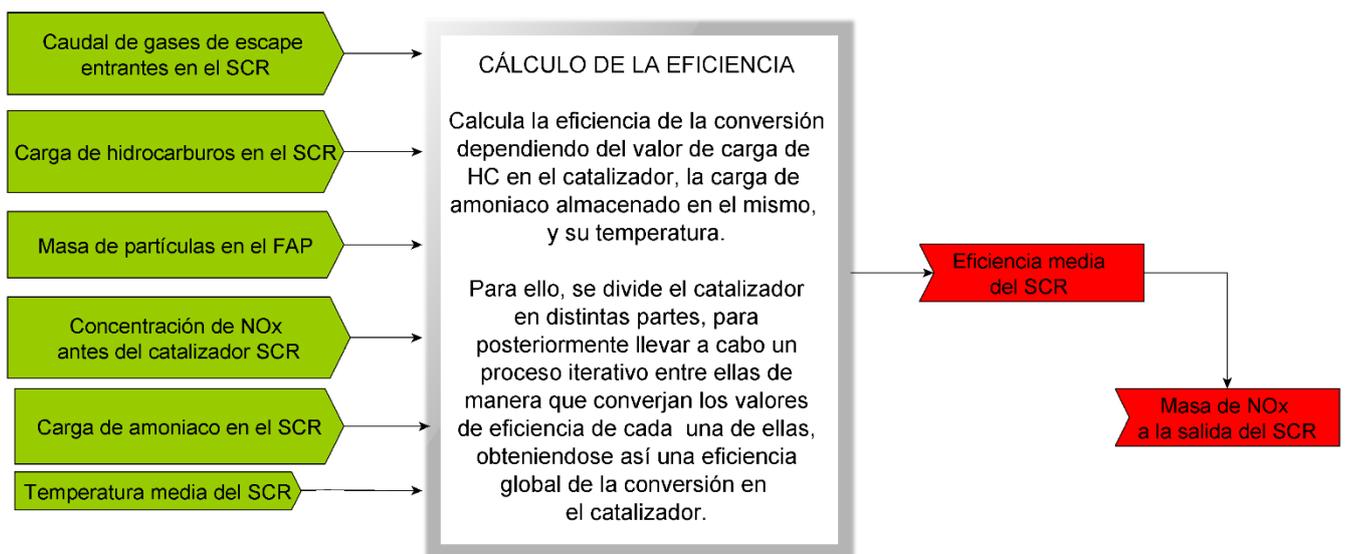


Figura 4.15. Modelo para el cálculo de la eficiencia del SCR

5 SITUACIÓN ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA SCR EN ESPAÑA

5.1 *El SCR en los turismos*

Según el Informe ANFAC [ANFAC, 2014], la tecnología SCR inició su aparición en los turismos diésel a finales de la década pasada, cuando en 2009 sólo la llevaban implementada algo más de 2.000 vehículos.

Actualmente, 2 de cada 100 vehículos diésel nuevos ya son portadores de esta tecnología, esperándose cifras de incluso el 25%, cuando la próxima normativa anticontaminación reduzca más los niveles máximos permitidos de emisiones de NOx.

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de vehículos que presentan la tecnología SCR en los últimos años.

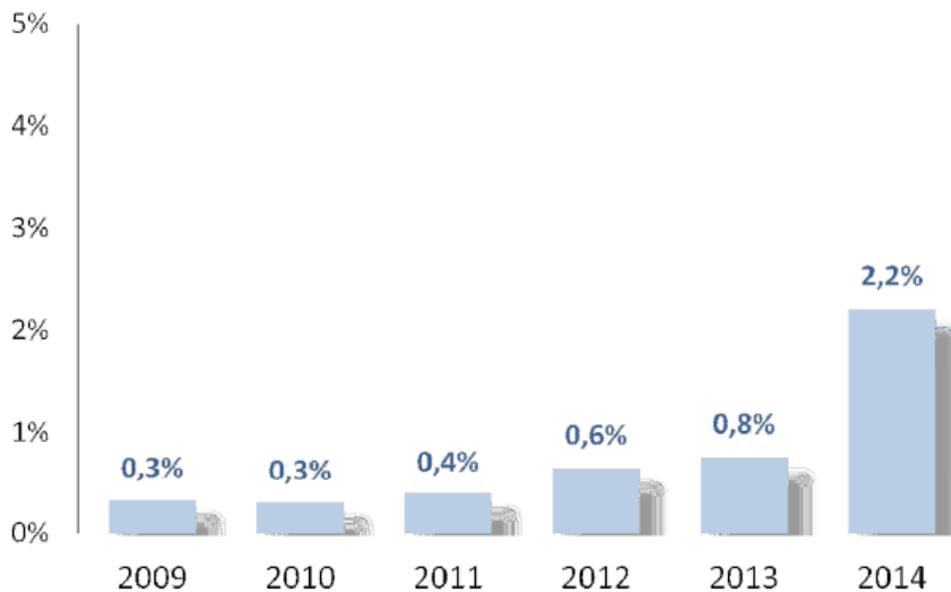


Figura 5.1. Evolución de vehículos con SCR en los últimos años. [ANFAC, 2014]

Aparte de la aparente escasa incorporación de esta tecnología en los turismos diésel nuevos, es importante destacar que dicha tecnología no se incorpora de igual manera en cada uno de los diferentes segmentos. Al mismo tiempo, tampoco se ha implementado de igual manera en el ámbito del alquiler de vehículos, en las flotas de coches de empresas, o en el ámbito particular. Sirva como ejemplo de este aspecto la Figura 5.2.

| Segmento | % s/seg. |
|--------------|------------|
| Mini | 0,0 |
| Pequeño | 0,0 |
| Compacto | 0,6 |
| Medio | 4,4 |
| Lujo | 23,1 |
| Monovolumen | 2,3 |
| Todo Terreno | 3,4 |
| Total | 2,2 |

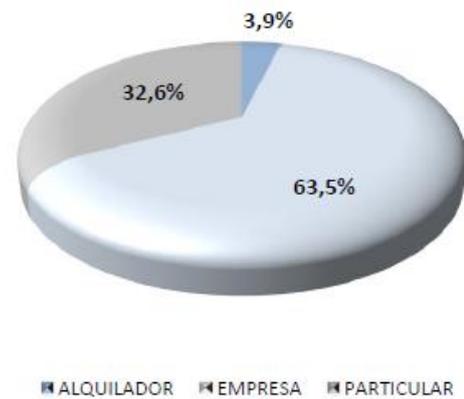


Figura 5.2. Proporción de vehículos con SCR por segmento y tipo de uso. [ANFAC, 2014]

Es fácil observar que de todos los vehículos que incorporan esta tecnología, la mayoría son aquellos que pertenecen a gamas altas y a flotas de vehículos de empresas. Si hablamos de motorización, la mayoría de vehículos con SCR se encuentran en motores de más de 2000 cc y 150 CV.

Atendiendo a la implementación del SCR de una manera más precisa, por vehículos vendidos en cada comunidad autónoma, destacan Castilla La Mancha, en primer lugar, con una tasa de implementación del 4,3%, seguida de La Rioja, Murcia y Aragón (véase la Figura 5.3).

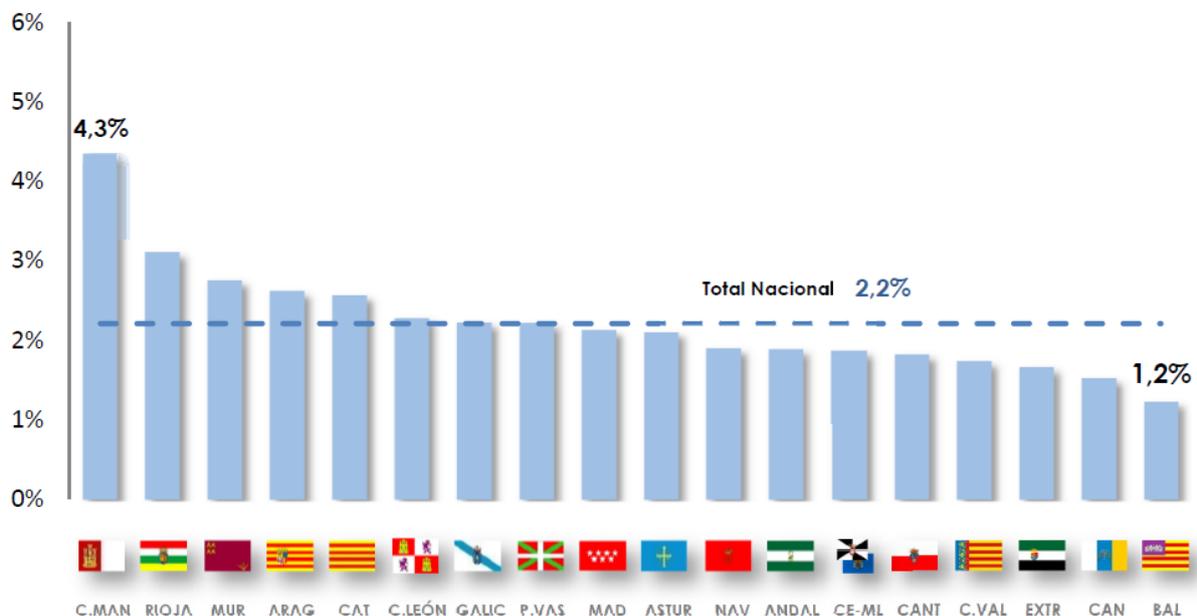


Figura 5.3. Porcentaje de vehículos con SCR por comunidad autónoma. [ANFAC, 2014]

5.2 El SCR en vehículos industriales y comerciales

En el ámbito del vehículo industrial y comercial, la tecnología SCR inicia su aparición a finales del año 2006, especialmente en vehículos pesados.

Es notable, destacar que, en este tipo de vehículos, la presencia de esta tecnología ha sido, tradicionalmente, más extendida que en el ámbito del turismo diésel. En la Figura 5.4 se puede observar la tasa de implementación por edad del vehículo, en comparación con el parque completo (2014).

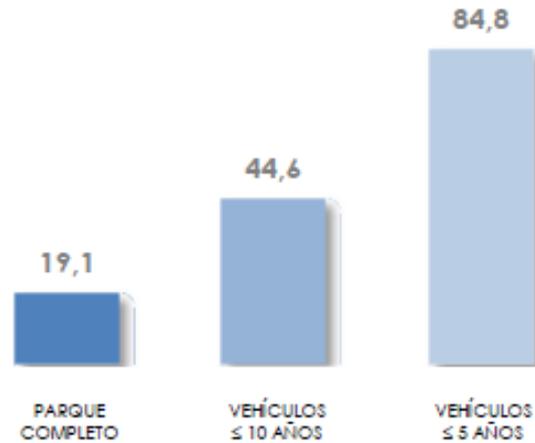


Figura 5.4. Tasa de implementación del SCR respecto al total del parque en función de la edad del vehículo. [ANFAC, 2014]

Como se puede observar, de los 606.000 vehículos industriales que conforman el parque español, 116.000 implementan el sistema (19,1%).

Ahora bien, de entre los vehículos que llevan SCR, se puede diferenciar la tasa de implementación del mismo en función de la edad. En la Figura 5.5 se observa dicha tasa en función de la edad del vehículo.



Figura 5.5. Porcentaje por edad que suponen los vehículos que llevan SCR. [ANFAC, 2014]

Desde otro punto de vista y, al igual que se hizo con el vehículo turismo, se puede analizar también la implementación del SCR por comunidades autónomas (ver Figura 5.6).

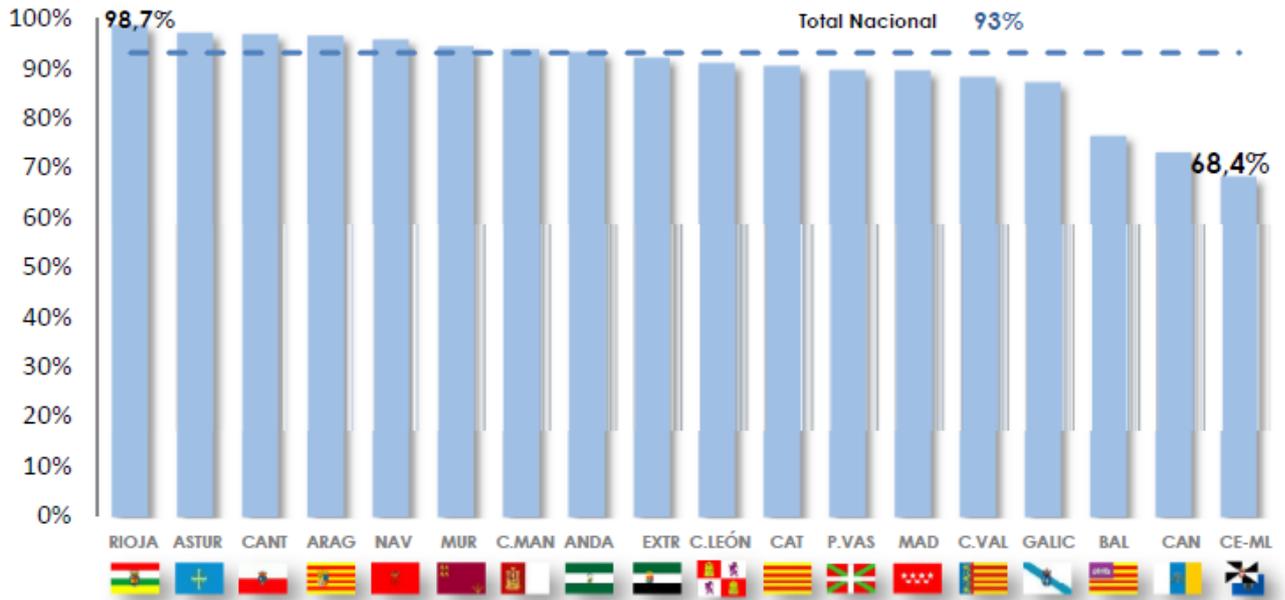


Figura 5.6. Tasa de implementación del SCR en turismos por comunidades autónomas. [ANFAC, 2014]

Se puede observar que en la mayoría de comunidades la tasa de implementación se sitúa por encima del 85%.

Una vez analizado de manera general el ámbito del vehículo industrial, se puede hacer una valoración aún más precisa. Conviene destacar dos subgrupos:

- Vehículos comerciales cuya MMA sea como máximo de 3.500 kg.
- Vehículos industriales ligeros y pesados cuya MMA sea superior a 3.500 kg.

Ambos se analizarán en los siguientes subapartados.

5.2.1 Vehículos comerciales con MMA menor o igual a 3.500 kg

En este tipo de vehículos, la implementación potencial de la tecnología SCR tiene sus orígenes en el año 2.015, con la llegada de la normativa Euro VI.

A finales de 2.014, la presencia de SCR en este tipo de vehículos era aún residual, portándola sólo el 0,2% de los vehículos matriculados. La evolución que ha seguido esta tecnología en este tipo de vehículos se puede observar en la siguiente Figura 5.7.

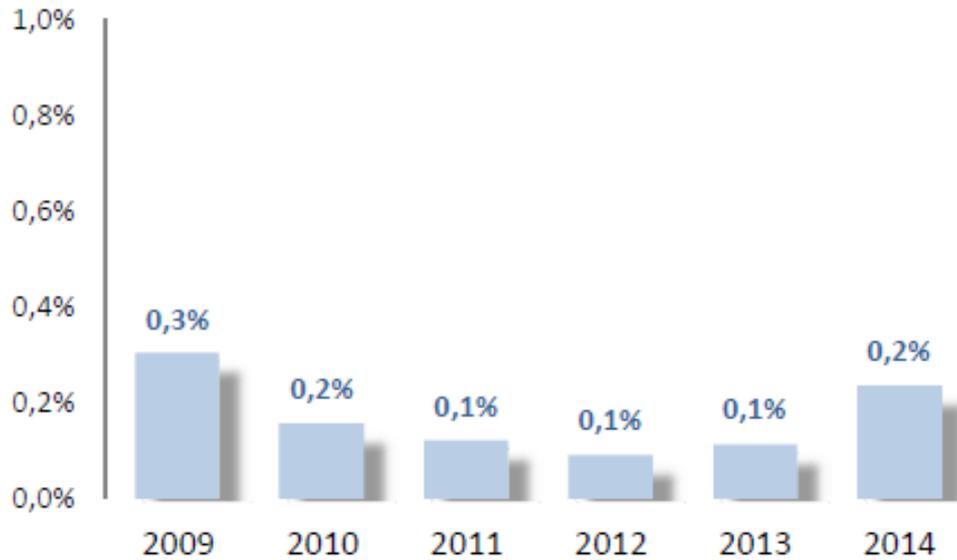


Figura 5.7. Evolución en la implementación de SCR en vehículos ligeros. [ANFAC, 2014]

5.2.2 Vehículos comerciales con MMA mayor a 3.500 kg

En este caso, la incorporación del SCR se asocia a la introducción de las especificaciones técnicas establecidas en el marco reglamentario de emisiones contaminantes de los vehículos pesados, iniciándose su aparición a partir de la normativa Euro IV, esto es, octubre de 2006 por ser la tecnología más eficaz y, por tanto, la elegida por los fabricantes de vehículos industriales, para alcanzar los estrictos límites establecidos para la reducción de las emisiones de NOx.

A continuación, se muestra la evolución que han seguido este tipo de vehículos, en cuanto a implementación de SCR se refiere, en los últimos años. (ver Figura 5.8).

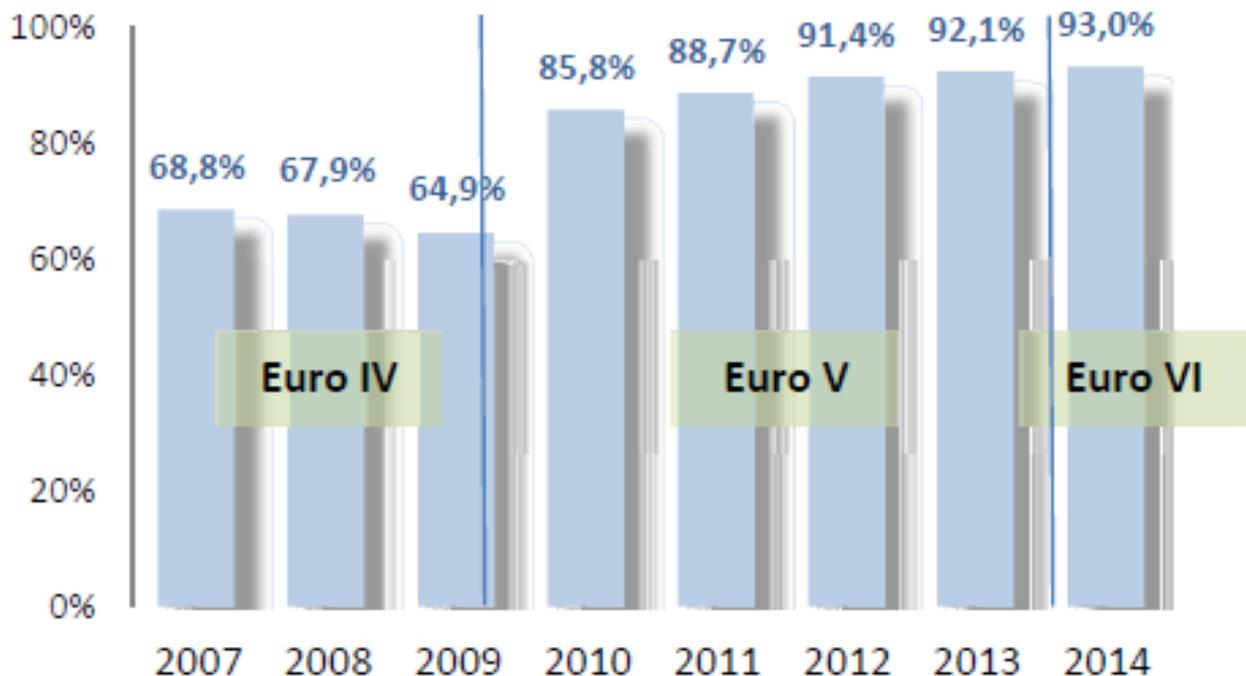


Figura 5.8. Evolución en la implementación de SCR en vehículos pesados. [ANFAC, 2014]

Se puede observar que, en este tipo de vehículos, la presencia del catalizador SCR está muy extendida, encontrándose tasas de implementación del 69% ya en el año 2.007, alcanzando en el año 2.014 valores de hasta el 93%.

Sirvan como ejemplo, dentro de este tipo de vehículos, los de más de 18 toneladas, que, en su totalidad, implementan el SCR desde 2.010 con la normativa Euro V para nuevas matriculaciones.

6 CONCLUSIONES

6.1 Generales

Tras analizar la situación de las normativas anticontaminación en la actualidad, se llega a la conclusión de que, en la mayoría de los casos, los actuales métodos para la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno no son suficientes. Por tanto, para conseguir alcanzar los niveles exigidos en dichas normativas, se hace necesaria la implementación de un sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) en la línea de escape.

Se trata del sistema más eficiente en cuanto a reducción de óxidos de nitrógeno se refiere, pero también, como se ha comentado en el capítulo dos, presenta inconvenientes como la fuga accidental de amoníaco o la pérdida de eficacia por envenenamiento con hidrocarburos.

Requiere pues, de un control muy preciso que se realiza por medio de sensores, pero también a través de modelos matemáticos y conceptuales, como los que se explican en el capítulo cuatro. Dichos modelos permiten una reducción de costes en una industria con una competencia económica tan fuerte como la automovilística.

Tal como se ha comentado, se trata de una tecnología con una tasa de implementación alta en vehículos industriales pero que, hasta hace poco, carecía de importancia en el ámbito de los turismos. No obstante, los nuevos estudios, y las cada vez más restrictivas normativas anticontaminación están obligando a los fabricantes a introducirla en sus vehículos.

6.2 Específicas

A lo largo del presente Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo un análisis del sistema de reducción catalítica selectiva, y sus efectos sobre los niveles de emisiones de óxidos de nitrógeno en un motor diésel. Para ello se ha hecho mención de los principales contaminantes generados durante la combustión en un motor diésel, así como sus mecanismos de formación, fundamentalmente para los óxidos de nitrógeno, los cuales son los elementos contaminantes más determinantes, viendo cómo ha ido evolucionando la normativa anticontaminación en los últimos años.

En el capítulo tercero se explica en qué consiste la tecnología SCR y se explica cuáles son los principales elementos que integran el sistema, haciendo especial mención al catalizador. Para el caso de aquellos que utilizan recubrimientos de vanadio y tungsteno, se observa que tienen una alta eficiencia a temperaturas medias y altas resistencias al envenenamiento por azufre. Por su parte, para los recubrimientos con base de zeolita, se concluye que, el catalizador con recubrimiento de cobre en base de zeolita presenta mayores eficiencias en la reducción de NOx a temperaturas hasta 300°C, además de fugas accidentales de amoníaco más reducidas; mientras que el de recubrimiento con hierro es mejor a temperaturas superiores a esta.

En el cuarto capítulo se expone y analiza un modelo matemático que permite simular, de manera general, el comportamiento del sistema. En él se realiza una discretización del sistema, además de un análisis de los mecanismos de reacción que tienen lugar y los correspondientes balances de masa y energía de la fase gaseosa y el catalizador sólido. Se analiza el comportamiento del modelo, comparando las emisiones que ofrece la simulación con las medidas en condiciones reales en un motor, para distintos grados de dosado urea. El resultado es un error entre las distintas medidas de apenas un 10%.

También se hace una comparación de los valores obtenidos en un ciclo ETC (European Transient Test Cycle) para parámetros como la reducción de NOx o la fuga accidental de amoníaco, obteniéndose una diferencia en los resultados de un 5% y un 40%, respectivamente.

No obstante, para adaptar este modelo genérico a las condiciones cambiantes que aparecen en el sistema a lo largo del ciclo de vida del vehículo, se hace necesario incluir algunos modelos conceptuales que incluyan aspectos tales como el envejecimiento del sistema o las variaciones de eficiencia del mismo.

En estos modelos, se muestran cuáles son las variables fundamentales que influyen en el cálculo de los parámetros de control más importantes para el funcionamiento del sistema. Al final, se observa que los distintos parámetros están interrelacionados entre sí, y que el cálculo de algunos de ellos, influyen en los valores que adopten el resto.

Por último, con el análisis realizado en el capítulo cinco, se concluye que, actualmente en España, la tasa de implementación del SCR en turismos se ha multiplicado por siete en el periodo comprendido entre 2009 y 2014.

Para el caso de los vehículos industriales y comerciales la tasa de vehículos dotados de esta tecnología siempre ha sido superior a la de los turismos, situándose en torno a un 20% en el año 2014.

6.3 Principales aportaciones del autor del TFM

En el capítulo tercero, se hace una comparativa entre catalizadores con distintos recubrimientos. Se puede observar que, dentro del catalizador con recubrimientos con bases de zeolita, destaca el que presenta hierro, por tener una mayor eficiencia de conversión de NOx a partir de 300°C; mientras que los catalizadores con recubrimientos de vanadio y tungsteno son más eficientes en este aspecto en torno a 400°C, siendo su principal ventaja su resistencia al envenenamiento por azufre.

En relación al capítulo cuarto, se han elaborado una serie de modelos conceptuales que permiten complementar al modelo general presentado. Dichos modelos permiten actualizar el estado del sistema, en términos de envejecimiento y cambios de eficiencia en la reducción de NOx, a medida que el vehículo es utilizado. En ellos, se muestran las variables que influyen en el cálculo de los parámetros de control más influyentes en el comportamiento del sistema. Al final, se observa que todos ellos están interrelacionados entre sí, y que el cálculo de algunos de ellos, influyen en los valores que adopten el resto.

6.4 Sugerencias para trabajos futuros

A partir de las conclusiones obtenidas se plantea la investigación y elaboración de una serie de modelos matemáticos específicos que sean capaces de plasmar en el modelo general las ideas mostradas en los modelos conceptuales presentados. Esto es, dotar al modelo general del sistema SCR de capacidad para adaptarse a las condiciones variables debido al desgaste del sistema como consecuencia del ciclo de vida del vehículo, entendiendo como tal los cambios que se producen en la eficiencia de la conversión de NOx, la fuga accidental de amoníaco, el envenenamiento por HC, etc.

Una vez que estos modelos se implementasen sobre el modelo general, se puede pasar a obtener una lógica de bloques, la cual es implementable en lenguajes de programación, obteniendo así la lógica con la que trabajan actualmente las centralitas de control del sistema.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Blumberg, Katherine O., Walsh, Michael P., Pera, Charlotte. Low – sulfur gasoline and diesel: the key to lower vehicle emissions, Car lines by Michael Walsh. THE INTERNATIONAL COUNCIL ON CLEAN TRANSPORTATION (ICCT), 2003, disponible en [cleantransportcouncil](http://cleantransportcouncil.org).
- Bosch, DENOXTRONIC, la solución económica para reducir emisiones, en <http://www.tallerdemecanica.com/blog/100-otra-solucion-bosch>, página web consultada entre octubre y noviembre de 2016.
- Bosch. Reducción Catalítica Selectiva (SCR). ANFAC, 2014, disponible en www.anfac.com.
- Cabrera López, Pedro. *Aplicación de la medida de NOx para el control de motores diésel sobrealimentados*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- Ericson, Claes. *Model Based Optimization of a Complete Diesel Engine(SCR System*, Tesis Doctoral, Universidad de Lund, 2009.
- Ericson, Claes. *NOx Modelling of a Complete Diesel Engine/SCR System*, Tesis Licenciatura, Universidad de Lund, 2007.
- Eriksson, Lars, Nielsen, Lars. Modeling and Control of engines and drivelines, Journal, pp. 317-347, 2014.
- Girón Atienza, Rafael. *Técnicas de control en la disminución de NOx en motores diésel*, Trabajo Final de Máster, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, 2016.
- Gómez Muñoz, Víctor. *El porqué de la introducción de la trampa de óxidos de nitrógeno y su funcionamiento y diagnóstico*. Trabajo Final de Máster, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, 2015.
- Guan, Bin, Zhan, Reggie, Lin, He, Huang, Zhen. Revisión del estado del arte de las tecnologías de reducción catalítica selectiva de los NOx en los gases de escape diésel, Journal, pp. 399-412, 2014.
- Molina, Santiago. Los motores de combustión interna en la movilidad sostenible del futuro, ASEPA, pp. 57, 2014.
- Autopista, Evolución del mercado automovilístico en España, en <http://www.autopista.es/reportajes/articulo/marcas-coches-ventas-gasolina-diesel>, página web consultada entre octubre y noviembre 2016.
- EADIC, Normativa europea de regulación de emisiones, en www.eadic.com, página web consultada entre octubre y noviembre de 2016.
- Cienciamotor, Propiedades de los gases de escape de motores diésel, En www.cienciamotor.blogspot.fr/, página web consultada entre octubre 2016 y noviembre de 2016.
- Filtrosdiesel, Reducción Catalítica Selectiva (SCR), en <http://www.filtrosdiesel.cl/reduccion-catalitica-selectiva-scr>, página web consultada entre octubre y noviembre de 2016.
- ANFAC, Informe sobre Seguridad Vial y Medioambiente, Reducción Catalítica Selectiva (SCR). ANFAC, 2014, disponible en www.anfac.com.
- Pérez Rodríguez, Álvaro. Apuntes de la asignatura Motores Térmicos. Máster en Ingeniería de Automoción, Uva, Valladolid, 2015.
- Prieto, Ismael. Reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno. OCW, 2005. Disponible en www.ocw.es

- Renault. Dossier Informativo SCR. Documentación interna Renault, Valladolid, 2016.
- Uzcátegui Paredes, Álvaro A. *Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno (NOx) en corrientes gaseosas*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. 2010.
- Xataka, Qué es Euro 6 y por qué hará que tu próximo coche diésel sea el menos contaminante de la historia, en <http://www.xataka.com/vehiculos/que-es-euro-6-y-por-que-hara-que-tu-proximo-coche-diesel-sea-el-menos-contaminante-de-la-historia>, página web consultada entre octubre y noviembre de 2016.