



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**DESCARBONIZACIÓN DE MOTORES DE COMBUSTIÓN
INTERNA ALTERNATIVOS: ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y
CINÉTICO-QUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE EMISIONES
CONTAMINANTES EN MOTORES DE ENCENDIDO
PROVOCADO FUNCIONANDO CON MEZCLAS DE GAS
NATURAL Y AMONIACO**

Autor:

Andrés Calderón, Samuel

Tutores:

Giménez Olavarría, Blanca

Gabana Molina, Pedro

**Departamento de Ingeniería
Energética y Fluidomecánica**

Valladolid, Noviembre de 2025.

RESUMEN BREVE

Está previsto que en 2035 se prohíba la comercialización de vehículos propulsados por motores de combustión interna alternativos, con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ del sector transporte. Como alternativa, se plantea el desarrollo de motores capaces de funcionar con combustibles alternativos zero-carbon y carbon-neutral, como el amoníaco y el gas natural.

Aunque estos combustibles estén libres de emisiones de CO₂, pueden producir emisiones contaminantes que deben evaluarse antes de su implementación. En este trabajo se analizan los procesos de formación de emisiones de monóxido de carbono (CO) y de óxido nítrico (NO) en un motor de encendido provocado alimentado con mezclas de gas natural y amoníaco. Para ello, se ha desarrollado un nuevo modelo cinético de diagnóstico de emisiones, que se ha aplicado a datos experimentales. Los resultados del trabajo pueden ayudar al desarrollo de nuevos motores que funcionen con mezclas de gas natural y amoníaco.

Palabras Clave: Amoníaco, Motor de encendido provocado, Monóxido de carbono, Óxido nítrico, Modelo cinético de diagnóstico.

ABSTRACT

It is expected that by 2035, the commercialization of vehicles powered by internal combustion engines will be banned, with the aim of reducing CO₂ emissions from the transport sector. As an alternative, the development of engines capable of operating with zero-carbon and carbon-neutral fuels, such as ammonia and natural gas, is being considered.

Although these fuels are free of CO₂ emissions, they may still produce other pollutants that must be evaluate prior to their implementation. This work analyzes the formation processes of carbon monoxide (CO) and nitric oxide (NO) emissions in a spark-ignition engine fueled with mixtures of natural gas and ammonia. For this purpose, a new kinetic model for emission diagnostics has been developed and applied to experimental data. The results of this study may contribute to the development of new engines operating with natural gas-ammonia fuel blends.

Keywords: Ammonia, Spark-ignition engine, Carbon monoxide, Nitric oxide, Kinetic diagnostic model.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Pedro por brindarme la oportunidad de contribuir, aunque sea modestamente, a la investigación de combustibles alternativos en motores de encendido provocado. Le agradezco profundamente su compromiso, paciencia y todo el conocimiento que me ha transmitido sobre motores durante este tiempo. Muchas gracias por todo, Pedro.

También deseo expresar mi agradecimiento a Blanca por su ayuda, su tiempo y sus valiosas aportaciones para mejorar este trabajo.

Por último, quiero agradecer a mi familia y amigos por su cariño y apoyo incondicional a lo largo de todos estos años. En especial, a mis abuelos, a mis padres, a mi hermano, y a mis tíos Arancha y Dani, por haber sido un pilar fundamental durante toda mi trayectoria académica.

Os quiero.

Samuel

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contexto y Motivación	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Alcance y Desarrollo del TFG	7
2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	9
2.1. Modelos de Combustión	9
2.2. Mecanismos y Modelos Cinéticos de Diagnóstico	11
2.2.1. Desequilibrio químico	13
2.2.2. Equilibrio químico	16
2.3. Estado del Arte	17
2.3.1. Monóxido de carbono (CO)	18
2.3.2. Óxido nítrico (NO)	20
3. METODOLOGÍA	25
3.1. Ensayos Experimentales	25
3.1.1. Instalación experimental	26
3.1.2. Configuración de los ensayos experimentales utilizados	27
3.1.3. Descripción de la ejecución de los ensayos experimentales	28
3.1.4. Datos experimentales obtenidos	33
3.2. Diagnóstico de la Combustión	36
3.2.1. Descripción del modelo de diagnóstico	36
3.2.2. Resultados de aplicar el modelo de diagnóstico a los datos experimentales	39
3.3. Modelo Cinético	45
3.3.1. Mecanismo cinético validado	45
3.3.2. Modelo de diagnóstico cinético desarrollado	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1. Análisis Emisiones de CO	53
4.1.1. Emisiones de CO en la serie de ensayos a un régimen de 1250rpm	53
4.1.2. Emisiones de CO en la serie de ensayos a un régimen de 2000rpm	56

4.1.3. Comparación entre ensayos	59
4.2. Análisis Emisiones de NO	61
4.2.1. Emisiones de NO en la serie de ensayos a un régimen de 1250rpm.....	61
4.2.2. Emisiones de NO en la serie de ensayos a un régimen de 2000rpm.....	65
4.2.3. Comparación entre ensayos	68
5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	73
5.1. Conclusiones	73
5.2. Trabajos Futuros	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
Anexo I:.....	81

Índice de figuras

Fig. 1. Representación de los límites establecidos por las normativas EURO para las emisiones de NOx y partículas. Figura obtenida de [4].....	3
Fig. 2. Esquema general del procedimiento empleado para el diagnóstico de la combustión a partir de la presión instantánea. Figura obtenida [21].....	10
Fig. 3. Esquema de la metodología seguida	25
Fig. 4. Esquema de la instalación experimental del GIR MyER de la EII . Figura obtenida de [36].....	27
Fig. 5. Presiones instantáneas medias para los distintos puntos de ensayo en la serie a 1250 rpm.....	35
Fig. 6. Presiones instantáneas medias para los distintos puntos de ensayo en la serie a 2000 rpm	35
Fig. 7. Esquema de las distintas zonas termodinámicas consideradas por el modelo de diagnóstico, para una situación intermedia de la combustión [36].	36
Fig. 8. Esquema del sistema planteado por avance del frente de llama [36].	38
Fig. 9. Fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250 rpm.....	40
Fig. 10. Derivada de la fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250 rpm.....	40
Fig. 11. Duración de la primera fase de la combustión (CA0-1 y CA1-10) y de la segunda fase de la combustión (CA10-90), para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250rpm.....	41
Fig. 12. Fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000 rpm.....	42
Fig. 13. Derivada de la fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000 rpm.....	42
Fig. 14. Duración de la primera fase de la combustión (CA0-1 y CA1-10) y de la segunda fase de la combustión (CA10-90), para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000rpm.....	43
Fig. 15. Temperatura media de los productos para los distintos puntos de ensayo en la serie de ensayos a 1250rpm.....	44
Fig. 16. Temperatura media de los productos para los distintos puntos de ensayo en la serie de ensayos a 2000rpm.....	44
Fig. 17. Comparativa de las velocidades de combustión laminar entre las que predice el modelo de Okafor y las predichas en este trabajo (a) Ensayo con dosado $F = 0,8$ (b) Ensayo con dosado $F = 0,9$ (c) Ensayo con dosado estequiométrico $F = 1$ (d) Ensayo con dosado $F = 1,1$	46
Fig. 18. Primera sección del código del modelo desarrollado: definición de constantes y variables del proceso	48

Fig. 19. Primera sección del código del modelo desarrollado: definición vectores solución y mezclas de gases	49
Fig. 20. Segunda sección del código del modelo desarrollado: cálculo emisiones en equilibrio químico.....	50
Fig. 21. Tercera sección del código del modelo desarrollado: definición mezcla a reaccionar y nuevos vectores solución.....	50
Fig. 22. Tercera sección del código del modelo desarrollado: cálculo emisiones en desequilibrio químico.....	51
Fig. 23. Cuarta sección del código del modelo desarrollado: creación libros Excel.	51
Fig. 24. Comparativa entre XCO en equilibrio y desequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 1250 rpm (a) XNH3= 0% (b) XNH3= 54% (c) XNH3= 86,4%.	55
Fig. 25. Evolución de XCO en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 1250 rpm.	55
Fig. 26. Comparativa entre XCO en equilibrio y desequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 2000 rpm (a) XNH3= 0% (b) XNH3= 54,9% (c) XNH3= 74,1%.	58
Fig. 27. Evolución de XCO en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 2000 rpm.	59
Fig. 28. Comparativa entre XNO en equilibrio y desequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 1250 rpm (a) XNH3= 0% (b) XNH3= 54% (c) XNH3= 86,4%.	62
Fig. 29. Evolución de XNO en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 1250 rpm.	63
Fig. 30. Relación de las emisiones de NO con Tqmax para la serie de ensayos a 1250rpm.....	64
Fig. 31. Comparativa entre XNO en equilibrio y desequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 2000 rpm (a) XNH3= 0% (b) XNH3= 54,9% (c) XNH3= 74,1%.	66
Fig. 32. Evolución de XNO en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 2000 rpm.	67
Fig. 33. Relación de las emisiones de NO con Tqmax para la serie de ensayos a 2000rpm.....	67
Fig. 34. Comparativa entre las relaciones de las emisiones de NO con la Tqmax de ambas series.....	72

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Detalles técnicos del Motor Minsel de la EII [36].</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 2. Composición de la mezcla de combustible utilizada en los diferentes puntos de las series de ensayos.</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 3. Gastos máficos y masas por cilindro y ciclo de aire, combustible, CH₄ y NH₃ en la serie realizada a 1250rpm.</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4. Fracciones máficas de CH₄ y NH₃, poder calorífico inferior de la mezcla, energía aportada por el combustible, dosado estequiométrico de la mezcla, presión media indicada y rendimiento indicado en la serie a 1250rpm.</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 5. Gastos máficos y masas por cilindro y ciclo de aire, combustible, CH₄ y NH₃ en la serie realizada a 2000rpm.</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 6. Fracciones máficas de CH₄ y NH₃, poder calorífico inferior de la mezcla, energía aportada por el combustible, dosado estequiométrico de la mezcla, presión media indicada y rendimiento indicado en la serie a 2000rpm.</i>	<i>31</i>

NOMENCLATURA

Variables	Acrónimos (cont.)
α Ángulo del cigüeñal	<i>EVC</i> Ángulo de cierre de la válvula de escape
D Diámetro	<i>EVO</i> Ángulo de apertura de la válvula de escape
E_a Energía de activación	<i>FMQ</i> Fracción de masa quemada
F Dosado	<i>FQL</i> Fracción de calor liberado
i Número de ciclos por revolución	<i>GIR</i> Grupo de investigación reconocido
K Constantes	<i>GN</i> Gas natural
L Longitud de la biela	H_2 Hidrógeno molecular
m Masa	<i>HC</i> Hidrocarburos sin quemar
m_{cc} Masa por cilindro y ciclo	<i>HCN</i> Ciano
\dot{m} Flujo másico	H_2O Agua
n Régimen de giro	H_2S Sulfuro de hidrógeno
η_i Rendimiento indicado	<i>IVC</i> Ángulo de cierre de la válvula de admisión
p Presión	<i>IVO</i> Ángulo de apertura de la válvula de admisión
<i>PCI</i> Poder calorífico inferior	<i>MCIA</i> Motor de combustión interna alternativo
<i>pmi</i> Presión media indicada	<i>MEC</i> Motor de encendido por compresión
q Transferencia de calor	<i>MEP</i> Motor de encendido provocado
$Q_{aportada}$ Energía aportada	<i>MyER</i> Motores y Energías Renovables
r Relación de compresión	N Nitrógeno atómico
R Constante de los gases ideales	N_2 Nitrógeno molecular
S Carrera	NH_3 Amoniacó
T Temperatura	NO Monóxido de nitrógeno
u Energía interna	NO_2 Dióxido de nitrógeno
v velocidad	NO_x Óxidos de nitrógeno
V Volumen	N_2O Óxido nitroso
$W_{i_{1c}}$ Trabajo indicado por ciclo	O Oxígeno atómico
X Fracción molar	O_2 Oxígeno molecular
Y Fracción másica	OH Radical hidroxilo
Z Número de cilindros	
Acrónimos	
<i>CA</i> Instante angular	
CH_4 Metano	
C_2H_6 Etano	
C_3H_8 Propano	
C_4H_{10} Butano	
CO Monóxido de carbono	
CO_2 Dióxido de carbono	
<i>dFMQ</i> Derivada de la fracción de masa quemada	
<i>dFQL</i> Tasa de calor liberado	

<p><i>EGR</i> Recirculación de gases de escape</p> <p><i>EII</i> Escuela de Ingenierías Industriales</p> <p><i>E_{NH₃}</i> Fracción energética de amoníaco</p>	<p><i>PM</i> Partículas (Particulate Matter)</p> <p><i>S</i> Azufre</p> <p><i>SiO₂</i> Cuarzo</p> <p><i>SO_x</i> Óxidos de azufre</p> <p><i>UVa</i> Universidad de Valladolid</p>
---	--

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto y Motivación

En las últimas décadas, el desarrollo tecnológico en el ámbito de los motores de combustión interna alternativos se ha enfocado en gran parte en reducir las emisiones contaminantes y mejorar la eficiencia energética. El sector del transporte representa una de las mayores fuentes globales de gases de efecto invernadero, suponiendo cerca del 15% de las emisiones totales derivadas de la actividad humana [1]. Este problema adquiere especial relevancia en aquellos países donde las emisiones procedentes del transporte han superado a las del sector energético, convirtiéndose en la principal fuente de contaminación [2].

Los motores de combustión interna alternativos pueden clasificarse según su proceso de combustión en dos tipos: los motores de encendido provocado, en los que la combustión se inicia generalmente mediante una chispa eléctrica, y los motores de encendido por compresión, en los cuales el combustible se autoinflama debido a las elevadas presiones y temperaturas en el interior del cilindro [3]. Estos dos tipos de motores utilizan combustibles y tecnologías distintas, lo que provoca diferencias en las emisiones y la aplicación de normativas específicas para cada tipo.

Es importante señalar que el dióxido de carbono (CO_2) no se considera una emisión contaminante, dado que es un producto inevitable de la oxidación de los hidrocarburos [3]. Aunque en concentraciones normales no representa un riesgo para la salud humana, contribuye significativamente al efecto invernadero y, por tanto, al cambio climático [3].

Se denominan emisiones contaminantes a aquellas especies químicas indeseadas generadas durante el proceso de combustión, las cuales pueden liberarse al ambiente a través del sistema de escape y representar un riesgo para la salud humana y los seres vivos [3]. Entre las principales emisiones producidas por un motor de combustión interna alternativo se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos sin quemar (HC), las partículas (PM) y los óxidos de azufre (SO_x) [3].

En los motores de encendido provocado, como el ensayado en este trabajo, las emisiones más perjudiciales para la salud son el monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO), siendo este último el principal de los óxidos de nitrógeno (NO_x), ya que es el que se forma de manera predominante durante el proceso de combustión [3].

Los SOx también representan un peligro, aunque la reducción progresiva del contenido de azufre (S) en los combustibles ha permitido que las emisiones máximas permitidas de estos compuestos sean actualmente inferiores a las 10ppm [3].

Por su parte, los hidrocarburos inquemados (HC) son compuestos orgánicos que se generan como resultado de una combustión incompleta del combustible, mientras que las partículas (PM) se originan principalmente a partir de procesos de deshidrogenación de las moléculas de HC [3]. Las partículas se definen como cualquier fracción de materia sólida o líquida presente en los gases de escape bajo condiciones próximas a las ambientales.

Estas emisiones son importantes en los motores con inyección directa, donde el chorro de combustible puede no mezclarse completamente con el aire, impidiendo que el vapor de hidrocarburo entre en contacto con el oxígeno. En tales condiciones, las elevadas temperaturas pueden provocar el craqueo del combustible y la formación de partículas de carbón en el escape [3].

Tanto los hidrocarburos inquemados como las partículas son contaminantes nocivos, aunque su impacto suele ser menor en comparación con el del CO y el NO [3]. Por este motivo, el presente Trabajo de Fin de Grado se centra en el análisis de la formación de CO y NO en motores de encendido provocado.

El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro e incoloro cuya inhalación puede resultar peligrosa incluso a bajas concentraciones (pudiendo ser mortal), ya que se combina con la hemoglobina con mayor rapidez que el oxígeno, lo que dificulta el transporte de este último en la sangre [3]. En entornos urbanos, la exposición prolongada a concentraciones habituales de CO puede provocar fatiga, somnolencia y dolores de cabeza [3].

Por otro lado, el óxido nítrico (NO) es un gas que puede provocar irritación en las vías respiratorias e incluso resultar letal a altas concentraciones. Además, el NO participa en los procesos de formación del smog fotoquímico y de la lluvia ácida, siendo por tanto un contaminante de gran relevancia ambiental [3].

El aumento de la conciencia ambiental y el endurecimiento progresivo de las normativas sobre emisiones han impulsado en los últimos años el desarrollo de sistemas de propulsión alternativos, como los vehículos eléctricos o híbridos. En este contexto, las normas Euro constituyen un conjunto de regulaciones establecidas por la Unión Europea con el objetivo de limitar las emisiones contaminantes generadas por los vehículos [4]. Desde su introducción en 1992, estas normativas se han ido endureciendo de manera progresiva.

Cada nueva actualización, desde la Euro 1 hasta la Euro 6, ha impuesto límites más estrictos, reflejando tanto los avances tecnológicos en el sector automotriz

como una creciente preocupación por el impacto ambiental [4]. En la Fig. 1 se muestra los límites de emisión de partículas frente a los óxidos de nitrógeno (NOx) para las diferentes normativas EURO, representando la evolución logarítmica de los límites de emisiones establecidos por la normativa desde la Euro 1 hasta la actual Euro 6.

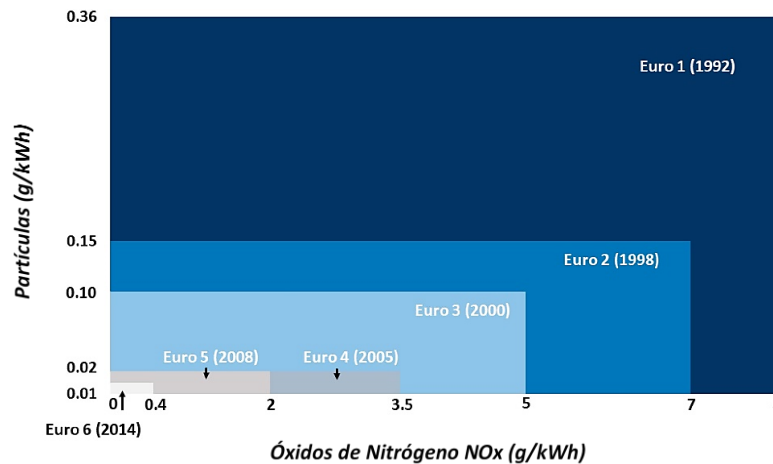


Fig. 1. Representación de los límites establecidos por las normativas EURO para las emisiones de NOx y partículas. Figura obtenida de [4].

En la actualidad, la normativa vigente en materia de emisiones para vehículos es la Euro 6, que entró en vigor en septiembre de 2014. Esta regulación establece límites de emisión más estrictos que sus predecesoras: en motores de encendido provocado, los valores máximos permitidos son de 60mg/km para los óxidos de nitrógeno (NOx), 1000mg/km para el monóxido de carbono (CO) y 4,5mg/km para las partículas (PM) [5].

Por otra parte, la Unión Europea ha aprobado la futura norma Euro 7, cuyo propósito es continuar reduciendo el impacto ambiental del transporte por carretera. Aunque su entrada en vigor estaba inicialmente prevista para 2025, su aplicación a los turismos se ha pospuesto hasta julio de 2027 [6].

La nueva normativa introduce varias modificaciones con respecto a la Euro 6, entre las que destacan las siguientes [6]:

- Unificación del marco normativo para todos los tipos de vehículos (turismos, furgonetas, camiones y autobuses), eliminando las diferencias entre categorías y promoviendo una reducción más homogénea de las emisiones.
- Inclusión de ensayos de emisiones en condiciones reales de conducción, con el objetivo de garantizar que los límites se cumplan no solo en laboratorio, sino también en escenarios de tráfico real.

- Ampliación de los requisitos de durabilidad de los sistemas de control de emisiones, que pasan de 5 años o 100.000km (Euro 6) a 10 años o 200.000km (Euro 7), asegurando que los vehículos mantengan bajos niveles de emisiones durante su vida útil.
- Incorporación, por primera vez, de la regulación de nuevas fuentes de contaminación, como las partículas generadas por el desgaste de frenos y neumáticos, con un límite máximo de 7mg/km en vehículos de combustión.

A pesar del endurecimiento de las normativas, se prevé que los motores de combustión interna alternativos continúen utilizándose durante las próximas décadas. Con el fin de cumplir con las regulaciones actuales y futuras, los fabricantes están desarrollando mejoras tecnológicas y adaptaciones en estos motores. En este contexto, gran parte de la investigación actual se centra en el estudio y la aplicación de combustibles alternativos, entre los que destacan los combustibles carbón-neutral (biocombustibles) y zero-carbón (hidrógeno y amoníaco).

El amoníaco se ha identificado como un combustible libre de carbono (zero-carbón) con un alto potencial, principalmente por su capacidad para actuar como portador de hidrógeno. En comparación con el hidrógeno molecular, presenta ventajas significativas en términos de almacenamiento y transporte [7], además de poseer una densidad energética volumétrica considerablemente superior (15,6 MJ/l para el amoníaco frente a 8,5 MJ/l para el hidrógeno) [8]. Asimismo, puede obtenerse de manera sostenible a partir de fuentes renovables [9].

El uso de motores alimentados con amoníaco podría reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y favorecer el desarrollo de medios de transporte más sostenibles. No obstante, su aplicación presenta diversos desafíos, entre ellos su naturaleza corrosiva, que puede requerir modificaciones en los motores convencionales para garantizar un funcionamiento seguro y eficiente. Además, debido a su toxicidad, sería necesario desarrollar infraestructuras adecuadas para su almacenamiento, manipulación y distribución.

Desde el punto de vista técnico, el empleo del amoníaco como combustible enfrenta limitaciones asociadas a su proceso de combustión, debido a su baja velocidad de combustión y su alta temperatura de autoignición [10]. Esta última propiedad ha restringido históricamente su aplicación en motores de encendido por compresión, ya que se ha demostrado que la ignición por compresión con amoníaco puro requiere de relaciones de compresión muy elevadas (superiores a 30:1) [11].

Por otro lado, el control de las emisiones derivadas de la combustión del amoníaco constituye otro desafío, especialmente en aplicaciones prácticas [12]. Dichas emisiones pueden implicar un aumento en la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x), en particular cuando el amoníaco se emplea en sistemas de generación de energía [13], así como la producción de óxido nitroso (N_2O), un gas de efecto invernadero con elevado potencial de calentamiento global [14].

Por último, cabe destacar el papel del gas natural como combustible alternativo. Este se considera uno de los combustibles fósiles más limpios disponibles en la actualidad y constituye una de las alternativas para la sustitución del petróleo [15]. Su composición es principalmente metano (CH_4 , entre el 80 y 95%), seguido de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}), aunque también contiene impurezas como dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2), agua (H_2O) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), entre otros [16]. Si bien el gas natural convencional no es renovable, existe el gas natural renovable o biometano, que puede producirse a partir de residuos orgánicos y representa una alternativa muy interesante para avanzar hacia un transporte más sostenibles [16].

No obstante, ciertas propiedades del gas natural dificultan su uso en motores de encendido provocado [15]. Su baja velocidad de combustión constituye la principal limitación, aunque esta puede reducirse mediante la optimización del avance del encendido, mejoras en el diseño de la cámara de combustión o un incremento de la turbulencia [17,18].

El creciente interés por el uso del gas natural se refleja en el notable aumento del número de vehículos en serie diseñados para funcionar con este combustible [15]. Entre 1991 y 2000, se registró un incremento del 329%, mientras que desde el año 2000 hasta la actualidad dicho aumento alcanza aproximadamente el 980%, tendencia que continúa en ascenso. Estos datos ponen de manifiesto que el gas natural es una alternativa viable para sustituir a la gasolina y al diésel.

1.2. Objetivos

Es necesario destacar que si se quieren implementar motores funcionando con mezclas de gas natural y amoníaco se precisa estudiar el proceso de formación de emisiones contaminantes que tendría lugar con el motor funcionando con estos nuevos combustibles. La cantidad de artículos publicados y la información disponible en la literatura sobre emisiones contaminantes de motores de encendido provocado funcionando con combinaciones de gas natural y amoníaco es escasa.

Por ello, el objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es ampliar el conocimiento existente sobre la formación de emisiones contaminantes de Motores de Encendido Provocado (MEP) funcionando con mezclas de gas natural y amoniaco.

Se emplean estas mezclas porque el amoniaco puro presenta una baja reactividad, lo que dificulta alcanzar una combustión estable. Por este motivo, se combina con gas natural, que actúa como promotor de la combustión y contribuye a mejorar la estabilidad del proceso.

Para alcanzar este objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Análisis de los resultados del diagnóstico de la combustión.

Se analizarán parámetros de la combustión (fracción de masa quemada y su derivada angular, temperatura de los productos de la combustión y duración angular del proceso) de dos series de ensayo experimentales en MEP funcionando con mezclas de gas natural y amoniaco obtenidos anteriormente por el Grupo de Investigación Reconocido (GIR) de Motores y Energías Renovables.

2. Desarrollar un modelo para el diagnóstico de emisiones contaminantes.

Se elaborará un modelo capaz de diagnosticar la formación de emisiones contaminantes generadas por un MEP, utilizando como datos de partida los resultados del diagnóstico de la combustión y un mecanismo cinético adecuado para las mezclas de combustibles ensayadas.

3. Procesar los datos experimentales.

Se aplicará el modelo de diagnóstico cinético químico desarrollado a los datos experimentales con el propósito de obtener los resultados correspondientes al proceso de formación de emisiones en las distintas condiciones de ensayo.

4. Analizar los resultados de emisiones.

Se presentarán y analizarán los resultados de emisiones obtenidos mediante el modelo, comparando de forma cualitativa y cuantitativa las diferencias entre las dos series de ensayos.

1.3. Alcance y Desarrollo del TFG

El presente trabajo se estructura en cinco capítulos, organizados de la siguiente manera:

- El Primer Capítulo presenta el contexto general del estudio y la motivación que ha impulsado al desarrollo de un nuevo modelo cinético para el diagnóstico de emisiones en motores alimentados con mezclas de gas natural y amoníaco. Asimismo, se establecen los objetivos generales y específicos del trabajo.
- El Segundo Capítulo expone el fundamento teórico necesario para comprender los modelos de combustión, los mecanismos cinéticos y los modelos cinéticos de diagnóstico. Posteriormente, se presentan las principales emisiones generadas en motores de combustión interna alternativos y se lleva a cabo una revisión bibliográfica de los estudios más relevantes relacionados con el diagnóstico de emisiones en motores que emplean mezclas de amoníaco con otros combustibles.
- El Tercer Capítulo describe la metodología empleada para la obtención de los resultados, detallando las características de la instalación experimental, las condiciones de operación de los ensayos y los datos experimentales obtenidos. Además, se explica el modelo de diagnóstico de la combustión y los resultados de su aplicación sobre los datos experimentales junto con un breve análisis de las características del proceso de combustión. Finalmente, se presenta el modelo cinético de diagnóstico desarrollado, que constituye la principal aportación del trabajo a la metodología ya empleada por el GIR.
- El Cuarto Capítulo presenta y analiza los resultados de emisiones obtenidos para todos los ensayos estudiados. El capítulo se centra en la formación del monóxido de carbono (CO) y del óxido nítrico (NO). Asimismo, se comparan las evoluciones de las especies contaminantes en las situaciones de equilibrio y desequilibrio químico, destacando las diferencias observadas en diferentes condiciones.
- El Quinto Capítulo resume las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados, tanto del diagnóstico de la combustión como de las emisiones. Finalmente, se proponen posibles líneas de investigación orientadas al desarrollo de trabajos futuros.

Por último, se incluyen las referencias bibliográficas y el Anexo I, donde se recoge el código completo del modelo cinético de diagnóstico desarrollado en este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1. Modelos de Combustión

En un Motor de Combustión Interna Alternativo (MCIA) la combustión normalmente se estudia mediante modelos matemáticos termodinámicos, denominados *modelos de combustión*, los cuales se basan en las ecuaciones que describen el comportamiento termodinámico y fluidodinámico del fluido de trabajo dentro del cilindro [19]. Estas ecuaciones se resuelven empleando métodos numéricos computacionales, lo que permite analizar y predecir la evolución del proceso de combustión bajo distintas condiciones de operación [20].

A lo largo de los años, se han propuesto diversas clasificaciones de los modelos de combustión según diferentes criterios [20]. En el presente trabajo, se abordan aquellos modelos cuyo objetivo es profundizar en la comprensión de los fenómenos que ocurren dentro de la cámara de combustión [20], centrándose específicamente en los denominados *modelos de diagnóstico*.

Los modelos de diagnóstico son modelos termodinámicos que permiten estudiar cómo es la liberación de calor en el proceso de combustión a partir de la presión instantánea medida en el interior del cilindro [20]. Aunque emplean las mismas ecuaciones de conservación de masa y energía (primera ley de la termodinámica) que los modelos termodinámicos de simulación, su planteamiento es inverso: mientras estos últimos calculan la presión a partir de una ley de liberación de calor o de una función de velocidad de combustión, los modelos de diagnóstico determinan dicha liberación de calor a partir de los datos experimentales de presión [21].

A partir de la señal de presión instantánea, el modelo permite, mediante cálculos de bajo coste computacional, estimar cómo se libera la energía durante la combustión. La curva de la fracción de calor liberado (FQL) o la fracción de masa quemada (FMQ) en función del ángulo del cigüeñal proporciona una interpretación más detallada de las características de la combustión que la propia evolución de la presión [20]. Además, este tipo de modelos permiten determinar variables que resultan difíciles o imposibles de medir experimentalmente, como la temperatura y la composición de los productos de la combustión [20].

Entre los diversos métodos de diagnóstico existentes, el basado en la medida de presión en la cámara de combustión resulta especialmente útil para analizar el desarrollo del proceso de combustión, debido a las siguientes ventajas [21]:

- Es un método relativamente sencillo, ya que únicamente requiere la instalación de un sensor de presión en la cámara de combustión y la medición de algunas variables promedio.
- Permite obtener una gran cantidad de información, destacando:
 - El diagrama indicador ($p - V$) y parámetros indicados.
 - La ley de liberación de calor (FQL).
 - La fracción de masa quemada (FMQ) y su derivada angular (dFMQ).
 - La duración angular del proceso de la combustión.
- Presenta una gran rapidez de cálculo.

Por estas razones, este método constituye una de las técnicas de diagnóstico más empleadas en la actualidad [21]. En la Fig. 2 se muestra un esquema general del proceso de diagnóstico de la combustión a partir de la presión.

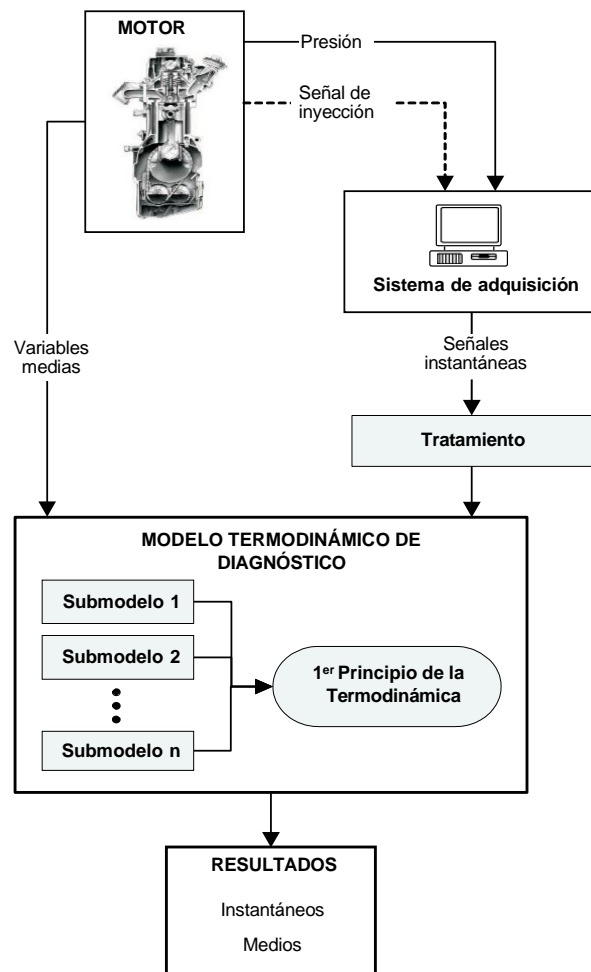


Fig. 2. Esquema general del procedimiento empleado para el diagnóstico de la combustión a partir de la presión instantánea. Figura obtenida [21].

Por último, cabe destacar que los modelos de diagnóstico pueden clasificarse según el número de subvolúmenes en los que se puede dividir el espacio de combustión [20]. Estos subvolúmenes, denominados zonas, se caracterizan por considerar uniformes la composición química, la temperatura, la presión y el resto de propiedades termodinámicas [20]. Por ejemplo, en un modelo de dos zonas, una zona representa la mezcla fresca y la otra los productos formados tras la combustión.

En función del número de zonas consideradas, estos modelos termodinámicos se clasifican en tres tipos: modelos de una zona, modelos de dos zonas y modelos multizona. El modelo de una zona es el más sencillo y extendido; el modelo de dos zonas constituye una evolución del anterior, ofreciendo una mayor precisión a cambio de un incremento en el coste computacional; mientras que el modelo multizona permite un análisis más detallado del proceso de combustión al dividir la cámara en múltiples subvolúmenes.

En el presente trabajo, el modelo termodinámico de diagnóstico empleado por el grupo de investigación de Motores y Energías Renovables corresponde a un modelo de dos zonas, el cual se describirá con mayor detalle más adelante.

2.2. Mecanismos y Modelos Cinéticos de Diagnóstico

Mediante mecanismos cinéticos y un software de cálculo, como la librería CANTERA, es posible determinar, en cualquier instante de tiempo, la composición de la zona de mezcla quemada y la evolución de los productos de la combustión. Cuanto mayor es el número de reacciones y especies químicas consideradas (mecanismo), más se acerca al proceso real pero mayor es la complejidad y el coste computacional asociado [20]. Estos mecanismos son una herramienta fundamental, ya que proporcionan la información necesaria para calcular las variaciones temporales de las concentraciones de las especies contaminantes y, en consecuencia, estimar las emisiones generadas por el motor [20].

El equilibrio químico se define como el estado alcanzado por una reacción reversible que depende únicamente de la presión y la temperatura, sin que influyan la historia del proceso termodinámico ni las especies o reacciones involucradas [20]. En este estado, la velocidad de la reacción directa (formación de productos) es igual a la de la reacción inversa (formación de reactivos), lo que provoca que las concentraciones de reactivos y productos permanezcan constantes en el tiempo cuando las condiciones de presión y temperatura se mantengan [20].

Por el contrario, el desequilibrio químico describe la situación en la que una reacción química aún no ha alcanzado el equilibrio [20]. En este estado tiene en cuenta la historia del proceso termodinámico dentro del cilindro, y las velocidades de las reacciones directa e inversa son diferentes, lo que provoca que las concentraciones de reactivos y productos varíen con el tiempo [20].

Durante la combustión pueden darse distintos tipos de reacciones químicas [22]:

- Reacciones tan lentas que apenas afectan a la composición de la zona de mezcla quemada (zona donde se localizan los productos de la combustión). En estos casos, se suele decir que las reacciones están “congeladas”.
- Reacciones más rápidas que las variaciones de presión y temperatura en la cámara de combustión, permitiendo que la mezcla quemada alcance el equilibrio químico.
- Reacciones más lentas que los cambios de presión y temperatura en la cámara de combustión. En este caso, la variación de la composición de la mezcla quemada está controlada por la cinética química, es decir, se encuentra en desequilibrio químico.

Las emisiones de especies contaminantes en un MCIA dependen de la interacción entre los fenómenos físicos y químicos que ocurren en su interior [22]. La hipótesis de equilibrio químico resulta apropiada para estimar tanto la composición de las especies predominantes formadas durante la combustión como las propiedades termodinámicas medias de la mezcla quemada, siendo ambos resultados fundamentales para el desarrollo de modelos predictivos y de diagnóstico del proceso de combustión [22].

En general, las concentraciones de las especies contaminantes medidas en el momento de apertura de la válvula de escape (EVO) difieren de las estimadas en equilibrio químico. La cinética química (rama de la fisicoquímica) desempeña un papel fundamental en los procesos de formación y descomposición de estas especies, ya que, aunque la reacción de formación sea rápida, el equilibrio puede no alcanzarse si las reacciones que generan los radicales (reactivos intermedios de la reacción de formación) son demasiado lentas [22]. La temperatura influye significativamente en las diferencias entre las concentraciones en equilibrio y en desequilibrio. Las altas temperaturas presentes en la cámara de combustión aceleran las reacciones químicas, reduciendo el tiempo necesario para que las especies alcancen al estado de equilibrio [22].

2.2.1. Desequilibrio químico

Los mecanismos cinéticos empleados para el cálculo de emisiones en desequilibrio químico se basan en la cinética química, rama de la fisicoquímica que estudia la velocidad de las reacciones y los factores que la afectan [22]. A través de la cinética química es posible analizar la evolución temporal de las concentraciones de las especies que no se encuentran en equilibrio [22]. Para ello, se formulan ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de cada especie química considerada, cuya resolución permite obtener las tasas de emisión correspondientes en cada instante de tiempo [20]. Cabe destacar que, a medida que aumenta el número de especies contempladas en desequilibrio, también lo hace el número de ecuaciones a resolver, lo que incrementa el coste computacional del proceso.

Por otro lado, los mecanismos cinéticos empleados para el cálculo de las concentraciones en desequilibrio químico se diferencian por su nivel de complejidad [20]. Dicha complejidad depende del número de reacciones químicas y de especies consideradas en desequilibrio, es decir, a mayor número de estas, más complejo será el mecanismo.

Estos mecanismos constituyen una herramienta fundamental en los modelos cinéticos de diagnóstico, ya que contienen la información necesaria sobre los coeficientes empleados para determinar las constantes de velocidad de reacción de las distintas reacciones químicas [22]. Dichos coeficientes se obtienen de forma experimental [22], y conocer su valor resulta esencial para que el modelo cinético pueda calcular las concentraciones en desequilibrio de los productos de la combustión. Además, el mecanismo cinético permite determinar las velocidades de reacción, entendidas como una medida de la rapidez con que ocurre una reacción química, es decir, el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto por unidad de tiempo. El modelo cinético resuelve las ecuaciones diferenciales asociadas a cada contaminante (CO, NO, NO₂, N₂O, entre otros) y las integra en el tiempo, lo que permite determinar la evolución temporal de las especies consideradas en desequilibrio químico a partir de la información proporcionada por el mecanismo cinético.

En el caso del CO y del NO, su baja cinética química impide que alcancen el equilibrio químico, debido a que el tiempo disponible durante la combustión es insuficiente [3]. Al no alcanzar el equilibrio, estos contaminantes no se descomponen completamente, lo que puede dar lugar a altas concentraciones en el momento de apertura de la válvula de escape (EVO). Por estas razones, el monóxido de carbono y el óxido nítrico son las especies más estudiadas y controladas en un MCIA.

A continuación, se presenta el modelo cinético desarrollado en [20] que permite calcular las concentraciones de CO y NO en desequilibrio químico. Se ha elegido este modelo debido a su simplicidad conceptual y para ayudar a la comprensión del funcionamiento de los mecanismos cinéticos.

El mecanismo cinético empleado en dicho modelo está compuesto por cuatro reacciones [20]: una de las principales reacciones de formación del CO (Ec.(1)) y las tres reacciones de los óxidos de nitrógeno (Ec.(2), (3) y (4)) propuestas por Zeldovich [23]. En este caso, solo el CO y el NO se consideran en desequilibrio químico, mientras que el resto de especies químicas se asumen que alcanzan el equilibrio.



Resolviendo las ecuaciones diferenciales (Ec.(5) y (6)) planteadas para el CO y el NO en desequilibrio [20], se obtiene la variación temporal de la concentración de estas especies en cada instante de tiempo, siendo el modelo cinético (CANTERA) el encargado de realizar dicha resolución.

$$\frac{d[CO]}{dt} = -K_{d,2}[CO][OH]_{eq} + K_{i,2}[CO_2]_{eq}[H]_{eq} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & K_{d,3}[N]_{eq}[O_2]_{eq} - K_{i,3}[NO][O]_{eq} - K_{d,4}[N]_{eq}[NO] \\ & + K_{i,4}[N_2]_{eq}[O]_{eq} + K_{d,5}[N]_{eq}[OH]_{eq} \\ & - K_{i,5}[NO][H]_{eq} \end{aligned} \quad (6)$$

Para la resolución de estas ecuaciones es necesario conocer las concentraciones de las especies en equilibrio (indicadas por el subíndice eq) y las constantes de velocidad de las reacciones ($K_{d,n}$ en sentido directo y $K_{i,n}$ en sentido inverso). Las constantes cinéticas determinan tanto la posibilidad de que tengan lugar las reacciones químicas como la velocidad a la que estas se desarrollan durante la combustión.

El cálculo de las concentraciones en equilibrio se realiza mediante modelos cinéticos basados en el equilibrio químico [20] (en el siguiente apartado se

muestra un ejemplo), mientras que las constantes cinéticas de las reacciones y las velocidades de reacción se determinan a partir de modelos cinéticos que consideran el desequilibrio químico.

Por otro lado, las constantes referidas a la velocidad de las reacciones en sentido directo $K_{d,n}$ dependen de la temperatura. Estas están relacionadas con las velocidades de formación de las especies químicas y se calculan mediante la ecuación de Arrhenius Ec.(7) [22]:

$$K_d = A T^m \exp(-E_a/T) \quad (7)$$

Donde A y m son dos coeficientes (constantes específicas de cada reacción) y E_a es la energía de activación de la reacción (energía necesaria para iniciar una reacción química) [22].

Las constantes cinéticas en sentido inverso $K_{i,n}$ se calculan conociendo los valores de $K_{d,n}$ y de las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio [20]. Estas están relacionadas con las velocidades de descomposición de las especies. Tomando como ejemplo la Ec.(2), en el supuesto de que la reacción se encontrase en equilibrio químico, la velocidad de formación $v_{d,3}$ (Ec.(8)) y la velocidad de descomposición $v_{i,3}$ (Ec.(9)) serían idénticas para cualquier especie [20], como muestran las Ec.(10) y (11):

$$v_{d,3} = K_{d,3}[N]_{eq}[O_2]_{eq} \quad (8)$$

$$v_{i,3} = K_{i,3}[NO]_{eq}[O]_{eq} \quad (9)$$

$$v_{d,3} = v_{i,3} \quad (10)$$

$$K_{d,3}[N]_{eq}[O_2]_{eq} = K_{i,3}[NO]_{eq}[O]_{eq} \quad (11)$$

A partir de la Ec.(11) puede determinarse la constante cinética de la reacción (Ec.(2)) en sentido inverso, tal como se expresa en la Ec.(12):

$$K_{i,3} = \frac{K_{d,3}[N]_{eq}[O_2]_{eq}}{[NO]_{eq}[O]_{eq}} \quad (12)$$

Las $K_{i,n}$ correspondientes al resto de reacciones en sentido inverso se calculan de forma análoga.

Concluyendo, un mecanismo cinético proporciona la información necesaria sobre los coeficientes específicos de cada reacción, mientras que un modelo cinético químico determina las constantes cinéticas y las velocidades de reacción, utilizando estas últimas para calcular de forma integral la evolución de las especies en desequilibrio químico.

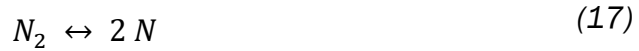
2.2.2. Equilibrio químico

El equilibrio químico puede considerarse como un caso particular de la cinética química [20]. En este estado, como ya se ha explicado, las variaciones temporales de concentración de las distintas especies son nulas, a diferencia del desequilibrio químico, en el cual dichas variaciones presentan valores distintos de cero. Teóricamente, en el supuesto de que el sistema dispusiera de tiempo infinito, las reacciones tenderían a descomponer completamente las especies, de modo que sus concentraciones serían nulas. Sin embargo, en un MCIA el tiempo disponible durante el ciclo termodinámico es menor que el que necesita la cinética química, por lo que dichas especies no alcanzan el equilibrio ni logran descomponerse por completo.

Resulta de interés mostrar los mecanismos empleados para el cálculo de emisiones bajo condiciones de equilibrio químico. Como ejemplo, se ha seleccionado el modelo cinético desarrollado en [20] para el equilibrio químico, basado en el método propuesto por Way [24]. Este modelo considera doce especies químicas presentes en el proceso de combustión, por lo que requiere el planteamiento de doce ecuaciones para la resolución del problema. Cinco de estas ecuaciones corresponden a los balances másicos de los elementos implicados (C, H, O, N y Ar), mientras que las siete restantes son ecuaciones de equilibrio. De este modo, se obtiene un sistema de doce ecuaciones con doce incógnitas, cuya resolución se detalla en [20]. Cabe señalar que el modelo asume un comportamiento de gas ideal para la mezcla de gases.

Dado que las concentraciones de las especies en equilibrio son funciones de estado, existe cierta libertad a la hora de seleccionar las siete reacciones químicas que definen las ecuaciones de equilibrio. En este caso, el modelo se basa en las reacciones químicas propuestas por Way [24], las cuales se muestran en las Ec.(13) - (19):





Como se ha mencionado anteriormente, en los mecanismos de desequilibrio químico se consideran especies cuyas concentraciones varían con el tiempo, a diferencia del estado de equilibrio químico, en el cual dichas variaciones son nulas. Al igual que en la condición de desequilibrio, en el equilibrio químico también existen constantes que deben determinarse, siendo en este caso constantes de equilibrio K_p que igualmente dependen de la temperatura [20]. Cabe señalar que, en el supuesto de que una especie alcanzase el equilibrio, sus velocidades de formación y descomposición sería iguales y constantes, de modo que las variaciones de las tasas de reacción serían nulas, a diferencia de lo que ocurre en el estado de desequilibrio [20].

El mecanismo cinético se encarga de proporcionar los valores experimentales de los coeficientes específicos de cada reacción, los cuales difieren de los empleados en el cálculo de las constantes cinéticas en la situación de desequilibrio [20]. A partir de estos coeficientes, el modelo cinético puede determinar los valores de las constantes de equilibrio K_p mediante las expresiones descritas en [20]. Con esta información, el modelo resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales para obtener las concentraciones de los productos de la combustión en condiciones de equilibrio químico.

2.3. Estado del Arte

El amoníaco (NH_3) y el hidrógeno (H_2) han demostrado un gran potencial para reducir (anular) las emisiones de CO_2 y CO en los sectores energéticos [25]. Aunque el amoníaco puede utilizarse como combustible en motores de combustión interna, su empleo puede provocar un aumento de las emisiones de NO_x (NO y NO_2) y NO_2 , debido a su contenido de nitrógeno, así como la posible liberación de NH_3 sin reaccionar a través del sistema de escape [26,27]. Dado que las emisiones de CO , NO_x y NH_3 son perjudiciales tanto para

la salud humana como para el medio ambiente, resulta esencial minimizar su formación [28,29].

Las emisiones de estos compuestos pueden reducirse mediante el uso de sistemas catalíticos de postratamiento [25]. Desde mediados de la década de 1970, el uso de dispositivos catalíticos se ha consolidado como una estrategia eficaz para lograr bajas emisiones en los gases de escape del sector transporte [30]. Sin embargo, a medida que los sistemas de combustión avanzan desde combustibles fósiles hacia alternativas zero-carbon, los retos asociados a los sistemas de postratamiento también evolucionan [25].

Si bien existen desarrollos tecnológicos prometedores para hacer frente a estos desafíos, aún se requiere de una investigación más exhaustiva [25]. En este contexto, los estudios sobre las emisiones de motores que operan con amoníaco, hidrógeno o mezclas de ambos, resultan fundamentales para avanzar hacia tecnologías de combustión más sostenibles y eficientes.

2.3.1. Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono (CO) constituye una de las emisiones contaminantes más relevantes generadas en los procesos de combustión operando con un hidrocarburo. En los motores de encendido provocado (MEP), su formación se asocia principalmente a la disociación del dióxido de carbono (CO₂), fenómeno químico que tiene lugar a elevadas temperaturas como las alcanzadas en la cámara de combustión (en torno a los 2000 K) [3]. No obstante, las emisiones de CO también dependen de mecanismos físicos relacionados con la mezcla entre aire y combustible, lo que explica que las concentraciones de CO observadas sean superiores a las previstas por los mecanismos químicos [3].

La concentración de CO en los gases de escape depende del balance entre las reacciones que favorecen su formación (reacciones rápidas) y aquellas que promueven su oxidación (reacciones lentas), ambas favorecidas por el aumento de la temperatura [3]. En sistemas donde los gases permanecen un tiempo prolongado en la cámara de combustión (del orden de segundos), las reacciones de oxidación tienden a completarse y alcanzar el equilibrio químico, reduciendo las emisiones de CO prácticamente a cero [3]. En cambio, en los MEP, los tiempos de residencia son mucho más breves y la temperatura desciende rápidamente, lo que provoca la “congelación” de la reacción y, en consecuencia, la emisión de cantidades significativas de CO a la atmósfera.

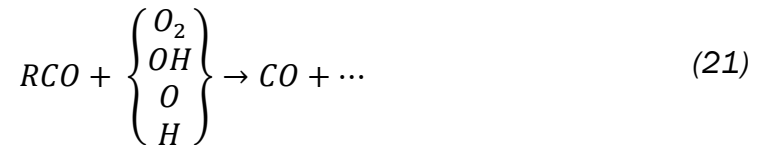
En cuanto a los mecanismos de formación del CO, pueden distinguirse mecanismos físicos y químicos. Entre los mecanismos físicos, destacan dos procesos que impiden la combustión completa del combustible. El primero se

produce en determinadas zonas de la cámara de combustión donde la mezcla entre aire y combustible es excesivamente pobre, haciendo que la llama no se propague de forma estable, lo que impide la combustión completa [3]. En estas regiones se produce una oxidación parcial del carbono presente en el combustible, dando lugar principalmente a monóxido de carbono y compuestos como los aldehídos. Las características del sistema de inyección y del proceso de mezcla aire combustible influyen de manera decisiva en la aparición de este fenómeno. El segundo mecanismo físico es el denominado apagado de llama en las proximidades de las paredes de la cámara de combustión (debido a las bajas temperaturas locales), lo que también limita la oxidación completa del combustible [3].

Respecto a los mecanismos químicos, la combustión de un hidrocarburo puede describirse en dos etapas. En la primera, las moléculas del combustible se fragmentan formando compuestos intermedios que finalmente generan monóxido de carbono (Ec.(20)), mientras que, en la segunda etapa, el CO formado se oxida a dióxido de carbono (CO₂) [3].



El radical RCO puede descomponerse térmicamente para originar CO, siendo esta la vía predominante a las temperaturas características de los procesos de combustión [3]. Alternativamente el RCO también puede generar CO a través de otras reacciones (Ec.(21)) [3]:



La oxidación del CO es un proceso relativamente lento, a menos que participen radicales hidroxilo (OH), ya que las reacciones que involucran oxígeno molecular (O₂) o átomos de oxígeno (O) presentan velocidades mucho menores [3]. Suponiendo que el agua actúa como fuente de hidrógeno, la secuencia de reacciones que describe la conversión de CO a CO₂ puede expresarse como (Ec.(22)-(25)) [3]:





La primera reacción contribuye de manera limitada a la generación de CO₂ debido a su baja velocidad, aunque permite iniciar el proceso. La reacción más importante es la interacción del CO con el radical OH (Ec.(24)), que produce CO₂ y átomos de hidrógeno [3]. Estos últimos reaccionan posteriormente con el oxígeno formando nuevos radicales OH y O (Ec.(25)), lo que mantiene una reacción en cadena (Ec.(24) y(25)). La reacción clave (Ec.(24)) puede considerarse en equilibrio incluso a temperaturas relativamente bajas, sin embargo, la formación de radicales OH es mucho más lenta, por lo que el CO no logra alcanzar el equilibrio debido a la escasez de estos radicales [3].

Por último, se presentan diversos estudios que analizan las emisiones de CO en motores de encendido provocado alimentados con mezclas de amoniaco y otros combustibles. Granell et al. [31] evaluaron el comportamiento de un motor de encendido provocado con mezclas de NH₃ y gasolina, estudiando las emisiones de NH₃, NO y CO medidas a la salida del catalizador.

Asimismo, Ryu et al. [32] investigaron los efectos de la inyección directa de amoniaco gaseoso combinado con gasolina sobre las características de combustión y emisiones de un motor de encendido provocado [32]. Sus resultados mostraron que el uso de amoniaco como combustible reducía las emisiones de CO, pero las emisiones de NO_x aumentaban.

2.3.2. Óxido nítrico (NO)

El monóxido de nitrógeno u óxido nítrico (NO) es otra de las especies contaminantes más relevantes generadas en motores de combustión interna alternativos. Este compuesto forma parte de los denominados óxidos de nitrógeno (NO_x), junto con el dióxido de nitrógeno (NO₂). Sin embargo, el NO es el más importante de ellos, ya que es el que se forma mayoritariamente en motores debido a que su cinética química es más rápida y dominante que la del NO₂ [3]. A diferencia del CO, el NO se produce únicamente por fenómenos químicos, estrechamente relacionados con la cinética y el equilibrio químico. Durante la combustión, el NO puede formarse a través de tres mecanismos químicos: el mecanismo térmico, el mecanismo súbito y el mecanismo debido al N₂O intermedio [3].

El mecanismo térmico es el proceso dominante en la formación de NO a altas temperaturas, típicas de los motores de combustión interna. Este fenómeno se produce a partir de la oxidación del nitrógeno atmosférico (presente en el aire), el cual constituye la principal fuente de nitrógeno en la mayoría de sistemas de combustión [3]. Para generar NO a partir del nitrógeno molecular (N_2) es necesario romper su enlace triple, el cual presenta una gran estabilidad. La molécula de oxígeno (O_2) no posee la energía suficiente para romper dicho enlace de forma directa durante la combustión, ya que, incluso a altas temperaturas, la reacción entre el O_2 y el N_2 (Ec.(13)) es demasiado lenta [3].

En consecuencia, la formación de NO a partir del N_2 se produce mediante un mecanismo de reacción en cadena, descrito por Zeldovich [23] en la década de 1940 [3]. Las reacciones principales que intervienen en la generación de NO son la oxidación del nitrógeno atómico (N) (Ec.(2)) y la oxidación del nitrógeno molecular (N_2) (Ec.(3)). Además, los átomos de nitrógeno generados en la Ec.(2) pueden reaccionar posteriormente con radicales hidroxilo (OH), formando también NO según la Ec.(4). Estas tres reacciones conforman el denominado mecanismo de Zeldovich [23], el cual es ampliamente utilizado en motores de combustión interna alternativos para la estimación de las emisiones de NO [3].

El mecanismo súbito, o de Fenimore, también contribuye a la formación de NO, aunque su cinética no se conoce completamente en la actualidad. Se ha observado que, en las zonas cercanas a la llama, las concentraciones de NO son superiores a las previstas con el mecanismo térmico, e incluso se detecta NO antes de que dicho mecanismo puede tener lugar [3]. Algunos estudios sugieren que este fenómeno podría relacionarse con la elevada concentración de radicales O y OH en el núcleo de la llama. No obstante, Fenimore demostró que la formación de NO en llamas de mezclas ricas no puede explicarse únicamente por este efecto, y propuso que las reacciones que involucran especies derivadas de los hidrocarburos desempeñan un papel fundamental en la cinética de generación de NO [3].

Este mecanismo se basa en la reacción de ciertos hidrocarburos originados durante la descomposición del combustible con el nitrógeno molecular (N_2), dando lugar a aminas o compuestos ciano (HCN), los cuales se transforman rápidamente en especies intermedias que terminan formando NO [3]. De manera general, este proceso puede representarse mediante las Ec.(26)-(29) [3]:





La reacción de la Ec.(26) es la más significativa dentro del proceso de formación de NO [3]. Los átomos de nitrógeno generados en reacciones previas interactúan con los radicales OH dando lugar a NO según la Ec.(4), al mismo tiempo que compuestos ciano o aminas reaccionan con especies oxigenadas para producir también monóxido de nitrógeno. Como ejemplo, en motores de encendido por compresión, se estima que la contribución de este mecanismo a la producción total de NO es inferior al 5% [3].

Por otro lado, el mecanismo del óxido nitroso (N₂O) intermedio adquiere importancia en la formación de monóxido de nitrógeno cuando las temperaturas de combustión son relativamente bajas (inferiores a 1500K) y en mezclas pobres (dosados inferiores a 0,8) [3]. Entre los distintos mecanismos disponibles en la literatura, uno de los más reconocidos es el desarrollado por Lavoie [33], que describe la conversión de N₂O en NO a partir de las siguientes reacciones (Ec.(30)-(32)) [3]:



La presencia de N₂O entre los productos de combustión tiene importancia en motores que emplean estrategias avanzadas de reducción de NO_x, como la combustión pobre premezclada o altas tasas de recirculación de gases de escape (EGR) [3]. Estas técnicas reducen la temperatura de los productos de la combustión, limitando así la formación de NO, aunque al mismo tiempo favorecen el aumento de N₂O que posteriormente puede transformarse en NO [3].

Por último, se presentan estudios relevantes de otros autores referentes a las emisiones de NO_x (especialmente de NO) en motores alimentados con amoníaco. Por ejemplo, Comotti et al. [34] analizaron las emisiones de un motor de encendido provocado (MEP) operando con mezclas de NH₃ y H₂. Estos autores concluyeron que, bajo las anteriores condiciones, las emisiones de NO_x aumentaban debido a la presencia de H₂, el cual aumenta la temperatura de la llama [34].

De manera similar, Ryu et al. [32] estudiaron mezclas de NH_3 y H_2 con gasolina en un MEP, y observaron que la adición de H_2 favorecía la combustión del amoníaco y reducía más las emisiones que en comparación con solo amoníaco.

Finalmente, Lhuillier et al. [35] investigaron las emisiones generadas en la combustión de mezclas de NH_3 , H_2 y aire en un MEP. Estos investigadores evaluaron diferentes proporciones de amoníaco e hidrógeno, variando desde 0% hasta 60% de H_2 , y observaron que, a medida que se incrementaba la proporción de hidrógeno respecto al amoníaco, se producía una disminución en la concentración de NH_3 y un aumento en la concentración de NO_x al instante de apertura de la válvula de escape.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se detalla la metodología seguida en este Trabajo de Fin de Grado, la cual se divide en tres partes: ensayos experimentales, diagnóstico de la combustión y modelo cinético. En la Fig. 3 se muestra un esquema de la metodología seguida, resaltando la aportación del trabajo.

En primer lugar, en el apartado de ensayos experimentales se describe la instalación empleada para la obtención de datos, la configuración y ejecución de las series de ensayos realizados, así como los datos experimentales recopilados.

En segundo lugar, se realiza una breve introducción al diagnóstico de la combustión a partir de los datos de presión en cámara de combustión obtenidos, describiendo el modelo de diagnóstico utilizado y los resultados que se obtienen al utilizarlo.

Finalmente, se detallan el mecanismo cinético empleado, la estrategia de validación utilizada y el modelo de diagnóstico cinético desarrollado en este trabajo. La herramienta diseñada para el análisis cinético químico de los datos experimentales se describe mediante figuras con extractos de código.

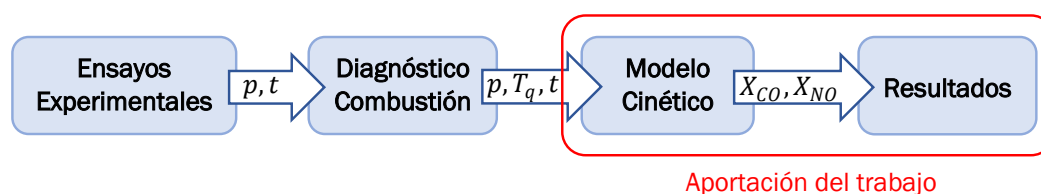


Fig. 3. Esquema de la metodología seguida

3.1. Ensayos Experimentales

El presente trabajo parte de unas series de ensayos experimentales previamente realizados por el Grupo de Investigación Reconocido (GIR) de Motores y Energías Renovables (MyER) de la Universidad de Valladolid (UVA). En dichos ensayos se empleó como fuente de combustible una mezcla de gas natural (principalmente metano, CH_4 [16]) y amoníaco (NH_3).

Los datos experimentales se obtuvieron mediante el banco de ensayos de motores del GIR MyER, ubicado en el laboratorio de motores de la Escuela de Ingenierías Industriales (EII) de la UVA. La instalación dispone de un motor de

encendido provocado y cuenta con los dispositivos necesarios para garantizar su funcionamiento y la seguridad de la sala.

3.1.1. Instalación experimental

El motor utilizado en el banco de ensayo del grupo MyER es un Motor de Combustión Interna Alternativo (MCIA) monocilíndrico Minsel [36]. Inicialmente era un Motor de Encendido por Compresión (MEC) que fue convertido a un Motor de Encendido Provocado (MEP). El pistón del mismo se mecanizó para modificar la relación de compresión y el flujo de aire dentro del cilindro, entre otras condiciones [37]. Algunas de las especificaciones del motor se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Detalles técnicos del Motor Minsel de la EII [36].

Diámetro (D) x Carrera (S)	80 x 75 mm
Número de Cilindros (Z)	1
Número de Válvulas	2
Longitud de la Biela (L)	117,5 mm
Relación de Compresión (r)	11,15
Ángulo Apertura Válvula de Admisión (IVO)	0°
Ángulo Cierre Válvula de Admisión (IVC)	-142°
Ángulo Apertura Válvula de Escape (EVO)	137°
Ángulo Cierre Válvula de Escape (EVC)	0°
Levantamiento Máximo Válvula de Admisión	9 mm
Levantamiento Máximo Válvula de Escape	8,6 mm

La instalación, representada en la Fig. 4, dispone de diversos elementos que permiten tanto el funcionamiento del motor como el registro de parámetros experimentales. De entre ellos, se destacan los controladores de flujo másico y el captador de presión.

Los controladores de flujo másico se encuentran dispuestos en las distintas pipas del colector de admisión. Cada pipa (amoníaco, aire y gas natural) cuenta con su propio controlador, ya que estos están calibrados específicamente para cada gas [36]. Estos dispositivos permiten medir y regular el gasto másico de cada gas que entra en el motor. Al actuar simultáneamente sobre los distintos gastos másicos se consigue modificar la composición de la mezcla y el grado de carga del motor.

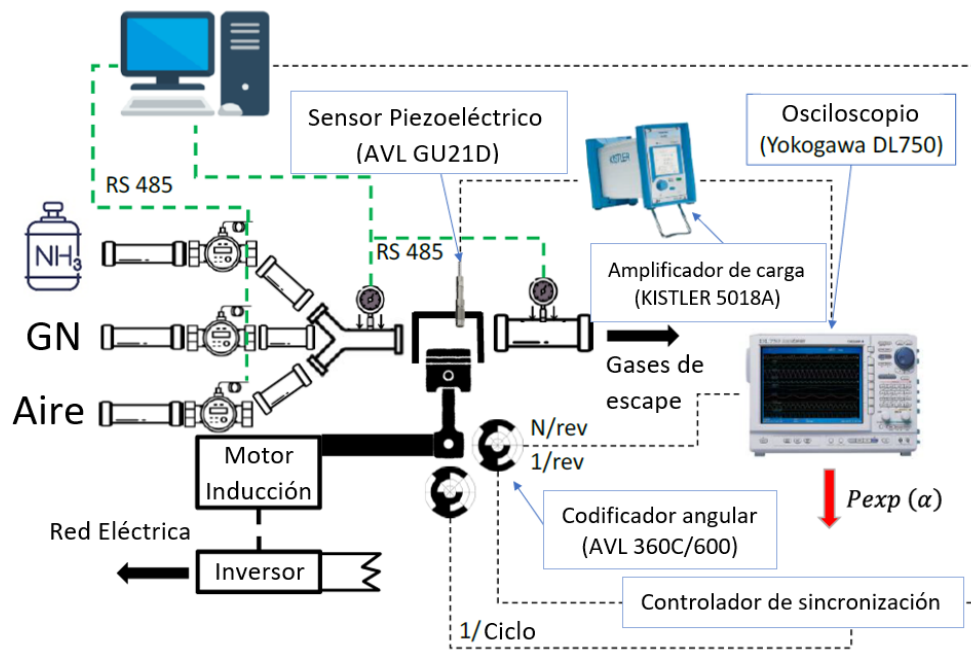


Fig. 4. Esquema de la instalación experimental del GIR MyER de la EII . Figura obtenida de [36].

Por otro lado, el captador de presión piezoeléctrico se encuentra ubicado en la cámara de combustión, lo que permite medir la presión instantánea en su interior. Este sensor se emplea principalmente por su elevada precisión, robustez y respuesta en frecuencia, entre otras características [38].

Su funcionamiento se basa en el efecto piezoeléctrico, una propiedad de ciertos materiales, como los cristales de cuarzo (SiO_2), que permite generar cargas eléctricas cuando se les aplica una fuerza o presión externa [38]. La señal producida por el sensor, de magnitud muy pequeña y medida en pico-coulomb (pC), se convierte en un voltaje proporcional mediante un amplificador de carga [39].

Para sincronizar la adquisición de los datos, se emplea un codificador angular junto con una señal de referencia por cada vuelta de cigüeñal [36], lo que permite registrar la presión instantánea en función del ángulo de giro. Finalmente, los valores de presión sincronizados se recopilan y visualizan mediante un osciloscopio digital [37].

3.1.2. Configuración de los ensayos experimentales utilizados

Con la instalación experimental previamente descrita, el grupo MyER llevó a cabo dos series de ensayos con mezclas estequiométricas de gas natural (GN) y amoníaco (NH_3). La primera serie se realizó a un régimen de giro de 1250rpm

y la segunda a 2000rpm. No se medían experimentalmente las emisiones en el escape.

Entre los objetivos de los ensayos se encontraba analizar la influencia que supone la adición de amoniaco al gas natural en un MEP operando en condiciones estequiométricas ($Fr=1$). En particular, este trabajo se centra en estudiar dicho efecto sobre las emisiones contaminantes. En ambas series se efectuaron barridos con composiciones volumétricas de NH_3 manteniendo el dosado estequiométrico, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de la mezcla de combustible utilizada en los diferentes puntos de las series de ensayos.

Serie de Ensayos a 1250rpm			Serie de Ensayos a 2000rpm		
Punto de Ensayo	% NH_3	%GN	Punto de Ensayo	% NH_3	%GN
1	0	100	9	0	100
2	22.54	77.46	10	23.22	76.78
3	40.54	59.46	11	41.09	58.91
4	53.96	46.04	12	54.85	45.15
5	64.62	35.38	13	65.4	34.6
6	73.16	26.84	14	74.09	25.91
7	80.22	19.78			
8	86.35	13.65			

3.1.3. Descripción de la ejecución de los ensayos experimentales

Los ensayos se realizaron siguiendo la siguiente secuencia de pasos:

- Inicialmente se fijaban el dosado y el régimen de giro.
- En la sucesión de ensayos (dentro de la serie de ensayos) se modificaba la composición en volumen de amoníaco, sustituyendo este en energía al gas natural.
- La composición de amoniaco se fue incrementando progresivamente hasta alcanzar el límite en el que la combustión se volvía inestable (alrededor del 90% en volumen de NH_3). En este punto, el motor experimentaba apagado o ausencia de llama. Es decir, el proceso de

combustión se interrumpe en un instante concreto del ciclo, dejando parte de la mezcla fresca sin quemar [3].

En ambos ensayos el avance de encendido (instante de salto de chispa) se ajustó de manera que el 10% de la masa de la mezcla se quemase en torno al punto muerto superior (PMS). Esta estrategia es común en motores y busca optimizar el proceso de combustión. Además, en ambos casos se regularon los flujos máscicos de admisión para mantener constante el número de moles en la cámara de combustión.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para distintas variables del proceso en ambas series: masas por cilindro y ciclo de aire (m_{acc}), de combustible (m_{fcc}), de gas natural (considerado como CH_4 , m_{CH_4cc}) y de NH_3 (m_{NH_3cc}); fracciones máscicas de metano (Y_{CH_4}) y de amoniaco (Y_{NH_3}); poder calorífico inferior de la mezcla (PCI_{mezcla}); energía aportada por el combustible ($Q_{aportada}$); dosado estequiométrico de la mezcla (Fe_{mezcla}); presión media indicada (p_{mi}) y rendimiento indicado (η_i).

En primer lugar, las masas por cilindro y ciclo (m_{cc}) se calcularon mediante la Ec.(33), a partir de los gastos máscicos (\dot{m}) y los parámetros de régimen de giro (n), número de ciclos por revolución (i) y número de cilindros (Z) [3]:

$$m_{cc} = \frac{\dot{m}}{n \cdot i \cdot Z} \quad (33)$$

En este caso, las variables que se modifican son \dot{m} y n , en función de la serie y del componente, mientras que i y Z son constantes del proceso: $i = 1/2$, al tratarse de un motor de cuatro tiempos, y $Z = 1$, al solo disponer de un único cilindro.

En la Tabla 3 y Tabla 5 se observa que la masa de aire por cilindro y ciclo se mantiene prácticamente constante en ambas series de ensayos. En cambio, la masa de combustible por cilindro y ciclo aumenta progresivamente a lo largo de los distintos puntos de ensayo. Asimismo, puede observarse cómo la m_{CH_4cc} disminuye a medida que avanza la serie, mientras que la m_{NH_3cc} aumenta.

Tabla 3. Gastos máscicos y masas por cilindro y ciclo de aire, combustible, CH₄ y NH₃ en la serie realizada a 1250rpm.

Serie de ensayos a 1250 rpm								
Punto de ensayo	\dot{m}_a (g/min)	\dot{m}_f (g/min)	m_{acc} (mg/cc)	m_{fcc} (mg/cc)	\dot{m}_{CH_4} (g/min)	\dot{m}_{NH_3} (g/min)	m_{CH_4cc} (mg/cc)	m_{NH_3cc} (mg/cc)
1	99	5.28	158.4	8.4	5.28	0	8.4	0
2	99	6.22	158.4	9.9	4.75	1.47	7.6	2.3
3	99	7.28	158.4	11.6	4.22	3.06	6.7	4.9
4	99	8.30	158.4	13.3	3.70	4.60	5.9	7.4
5	99	9.32	158.4	14.9	3.17	6.15	5.1	9.8
6	99	10.29	158.4	16.5	2.64	7.65	4.3	12.2
7	99	11.21	158.4	17.9	2.11	9.10	3.4	14.5
8	99	12.23	158.4	19.6	1.58	10.65	2.6	17

Tabla 4. Fracciones máscicas de CH₄ y NH₃, poder calorífico inferior de la mezcla, energía aportada por el combustible, dosado estequiométrico de la mezcla, presión media indicada y rendimiento indicado en la serie a 1250rpm.

Serie de ensayos a 1250 rpm							
Punto de ensayo	Y_{CH_4}	Y_{NH_3}	PCI_{mezcla} (MJ/kg)	$Q_{aportada}$ (kJ/cc)	Fe_{mezcla}	p_{mi} (bar)	η_i
1	1	0	50	0.42	0.06	3.73	0.34
2	0.76	0.24	43.51	0.43	0.08	3.77	0.33
3	0.58	0.42	38.45	0.45	0.10	3.80	0.32
4	0.44	0.56	34.75	0.46	0.12	3.83	0.32
5	0.34	0.66	31.85	0.47	0.13	3.90	0.31
6	0.26	0.74	29.56	0.49	0.14	3.98	0.31
7	0.19	0.81	27.68	0.50	0.14	4.01	0.31
8	0.13	0.87	26.06	0.51	0.15	4.00	0.30

Tabla 5. Gastos máscicos y masas por cilindro y ciclo de aire, combustible, CH₄ y NH₃ en la serie realizada a 2000rpm.

Serie de ensayos a 2000 rpm								
Punto de ensayo	\dot{m}_a (g/min)	\dot{m}_f (g/min)	m_{acc} (mg/cc)	m_{fcc} (mg/cc)	\dot{m}_{CH_4} (g/min)	\dot{m}_{NH_3} (g/min)	m_{CH_4cc} (mg/cc)	m_{NH_3cc} (mg/cc)
1	158.4	8.30	158.4	8.3	8.30	0	8.3	0
2	158.4	9.87	158.4	9.9	7.47	2.40	7.5	2.4
3	158.4	11.56	158.4	11.5	6.64	4.92	6.6	4.9
4	158.4	13.31	158.4	13.3	5.81	7.50	5.8	7.5
5	158.4	14.98	158.4	15	4.98	10	5	10
6	158.4	16.75	158.4	16.7	4.15	12.60	4.1	12.6

Tabla 6. Fracciones máscicas de CH₄ y NH₃, poder calorífico inferior de la mezcla, energía aportada por el combustible, dosado estequiométrico de la mezcla, presión media indicada y rendimiento indicado en la serie a 2000rpm.

Serie de ensayos a 2000 rpm							
Punto de ensayo	Y_{CH_4}	Y_{NH_3}	PCI_{mezcla} (MJ/kg)	$Q_{aportada}$ (kJ/cc)	Fe_{mezcla}	p_{mi} (bar)	η_i
1	1	0	50	0.41	0.06	3.59	0.33
2	0.76	0.24	43.31	0.43	0.08	3.88	0.35
3	0.57	0.43	38.30	0.44	0.10	3.94	0.34
4	0.44	0.56	34.50	0.46	0.12	3.99	0.33
5	0.33	0.67	31.64	0.47	0.13	4.04	0.32
6	0.25	0.75	29.31	0.49	0.14	4.05	0.31

En segundo lugar, se calcularon las fracciones máscicas de CH₄ y NH₃ a partir de sus respectivas masas por cilindro y ciclo (m_{CH_4cc} y m_{NH_3cc}). Por ejemplo, en el caso del amoniaco, su fracción máscica se obtiene según la Ec.(34) [3]:

$$Y_{NH_3} = \frac{m_{NH_3cc}}{m_{NH_3cc} + m_{CH_4cc}} \quad (34)$$

De forma análoga se determina Y_{CH_4} . Tal como se muestra en la Tabla 4 y Tabla 6, la fracción máscica de amoniaco (Y_{NH_3}) aumenta a lo largo de los puntos de ensayo, mientras que la de metano (Y_{CH_4}) disminuye. Además, ambas fracciones presentan valores similares en las dos series.

El poder calorífico inferior de la mezcla (PCI_{mezcla}) se calcula a partir del PCI del metano (50 MJ/kg) y del amoníaco (22,5 MJ/kg) [40], junto con sus fracciones másicas, de acuerdo con la Ec.(35) [3]:

$$PCI_{mezcla} = PCI_{CH_4} \cdot Y_{CH_4} + PCI_{NH_3} \cdot Y_{NH_3} \quad (35)$$

Como se aprecia en la Tabla 4 y Tabla 6, el PCI_{mezcla} disminuye progresivamente en ambas series. Este comportamiento se debe a que el aumento de la fracción másica de amoníaco implica la reducción de la de metano, de modo que en puntos con alto contenido de NH_3 , el PCI_{mezcla} tiende a aproximarse al del propio amoníaco (PCI_{NH_3}).

La energía aportada por el combustible ($Q_{aportada}$) se obtiene como el producto del PCI_{mezcla} por la masa de combustible por cilindro y ciclo, según la Ec.(36) [3]:

$$Q_{aportada} = PCI_{mezcla} \cdot m_{fcc} \quad (36)$$

Los resultados de la Tabla 4 y Tabla 6 muestran que las energías aportadas son similares en ambas series y se mantienen prácticamente constantes. No obstante, tienden a aumentar a lo largo de los puntos ensayo: aunque el PCI_{mezcla} disminuye, la masa de combustible por cilindro y ciclo crece, siendo este último factor más determinante.

El dosado estequiométrico de la mezcla (Fe_{mezcla}) se calcula de forma análoga al PCI_{mezcla} , a partir de los dosados estequiométricos del metano ($Fe_{CH_4} = 0,0581$) y del amoníaco ($Fe_{NH_3} = 0,1647$), y sus fracciones másicas, mediante la Ec.(37) [3]:

$$Fe_{mezcla} = Fe_{CH_4} \cdot Y_{CH_4} + Fe_{NH_3} \cdot Y_{NH_3} \quad (37)$$

A diferencia del PCI_{mezcla} , el Fe_{mezcla} aumenta a lo largo de los puntos de ensayo, ya que el dosado estequiométrico del NH_3 es mayor que el del CH_4 . Por tanto, al incrementarse la fracción másica de amoníaco, es esperable que el Fe_{mezcla} crezca y tienda a aproximarse a Fe_{NH_3} . En la Tabla 4 y Tabla 6 puede comprobarse que los valores obtenidos son similares entre las dos series.

La presión media indicada (p_{mi}) se obtiene como el cociente entre el trabajo indicado por ciclo ($W_{i_{ic}}$) y el volumen desplazado por el pistón (V_D), tal como muestra la Ec.(38) [3]:

$$pmi = \frac{W_{i_{1c}}}{V_D} = \frac{\oint p \cdot dV}{V_D} \quad (38)$$

El valor de $W_{i_{1c}}$ se calcula mediante la integral discreta mostrada en la Ec. (38), la cual se resuelve empleando el método de Euler. En la Tabla 4 y Tabla 6 se observa que la pmi es similar en las dos series de ensayos. Dado que las presiones instantáneas en ambas series son semejantes y que el volumen desplazado por el pistón es una constante del proceso, es esperable que la pmi no difiera significativamente entre series.

Finalmente, se calculó el rendimiento indicado (η_i) para ambas series. Este depende de la presión media indicada (pmi), del volumen desplazado por el pistón (V_D) y de la energía aportada por el combustible, según la Ec.(39) [3]:

$$\eta_i = \frac{pmi \cdot V_D}{m_{fcc} \cdot PCI_{mezcla}} = \frac{pmi \cdot V_D}{Q_{aportada}} \quad (39)$$

Dado que V_D es constante y que tanto la pmi como la $Q_{aportada}$ apenas varían, es esperable que el rendimiento indicado se mantenga prácticamente constante. Esto se evidencia en la Tabla 4 y Tabla 6, donde η_i se modifica poco, situándose entre el 30% y 33% en ambas series. Asimismo, se observa que, a medida que se aumenta el contenido de amoníaco, el rendimiento indicado tiende a disminuir.

3.1.4. Datos experimentales obtenidos

Para concluir este apartado, se analiza en primer lugar la fracción másica de residuales (Y_{res}). Se denominan residuales a los gases (productos) que permanecen en la cámara de combustión tras la fase de escape y que se mezclan con la carga fresca (reactivos) del ciclo siguiente [3]. Estos gases actúan como inertes durante la combustión, absorben parte de la energía liberada para aumentar su temperatura y ralentizan las reacciones, lo que reduce la temperatura media del proceso [3].

Los valores aproximados de Y_{res} se estimaron para ambas series de ensayos a partir de un modelo simplificado, por lo que es previsible que los resultados calculados sean inferiores a valores los reales. La fracción de residuales se determinó a partir del cociente entre la masa de gases residuales por cilindro y ciclo (Ec.(41)) y la suma de esta con la masa de mezcla fresca por cilindro y ciclo (Ec.(42)), tal como se muestra en la Ec.(40):

$$Y_{res} = \frac{m_{rescc}}{m_{frescacc} + m_{rescc}} \quad (40)$$

$$m_{rescc} = \frac{p_{esc} \cdot V_{cc}}{R \cdot T_{esc}} \quad (41)$$

$$m_{frescacc} = m_{acc} + m_{fcc} \quad (42)$$

La masa de gases residuales por cilindro y ciclo (m_{rescc}) se estima a partir de la presión y temperatura de escape (p_{esc} , T_{esc}), el volumen por cilindro y ciclo (V_{cc}) y la constante de los gases ideales (R), según la Ec.(41). Por su parte, la masa de mezcla fresca por cilindro y ciclo ($m_{frescacc}$) se calcula como la suma de la masa de aire (m_{acc}) y del combustible (m_{fcc}) por cilindro y ciclo, tal como muestra la Ec.(42). Con esta aproximación, las tasas de residuales obtenidas resultaron similares entre los distintos puntos de un mismo régimen: en torno al 8% para la serie a 1250rpm y al 5% para la serie a 2000rpm. No obstante, como se indicó previamente, es razonable esperar valores superiores en condiciones reales. Por este motivo, se realizaron simulaciones con el programa AVL CRUISE M, cuyos resultados mostraron que el porcentaje de residuales se situaba en torno al 10%, valor que se ha considerado como parámetro de entrada en este trabajo.

En segundo lugar, se presentan los datos experimentales de presión obtenidos y filtrados por el grupo MyER, los cuales se han considerado como datos de referencia para el desarrollo de este trabajo. En las Fig. 5 y Fig. 6 se muestran las presiones instantáneas medias registradas mediante la instalación, correspondientes a la primera y segunda serie de ensayos, respectivamente. En ambos casos, se observa que la p_{max} para los distintos puntos de ensayo se alcanza a un ángulo cercano a los 10° .

Al comparar la Fig. 5 y la Fig. 6 se aprecia que las presiones máximas varían con el porcentaje de NH_3 en ambas series, aunque los valores alcanzados resultan similares bajo ambas condiciones de funcionamiento.

Finalmente, en las curvas de presión obtenidas pueden distinguirse tres etapas características del ciclo termodinámico de un MCIA:

- Etapas de compresión: desde el cierre de válvulas (-120°) hasta el salto de chispa (entre -40° y -20° , dependiendo del punto de ensayo).
- Etapas de combustión: desde el salto de chispa hasta el final de la combustión (entre 40° y 60°).

- Etapas de expansión: desde el final de la combustión hasta el final de la expansión (120°).

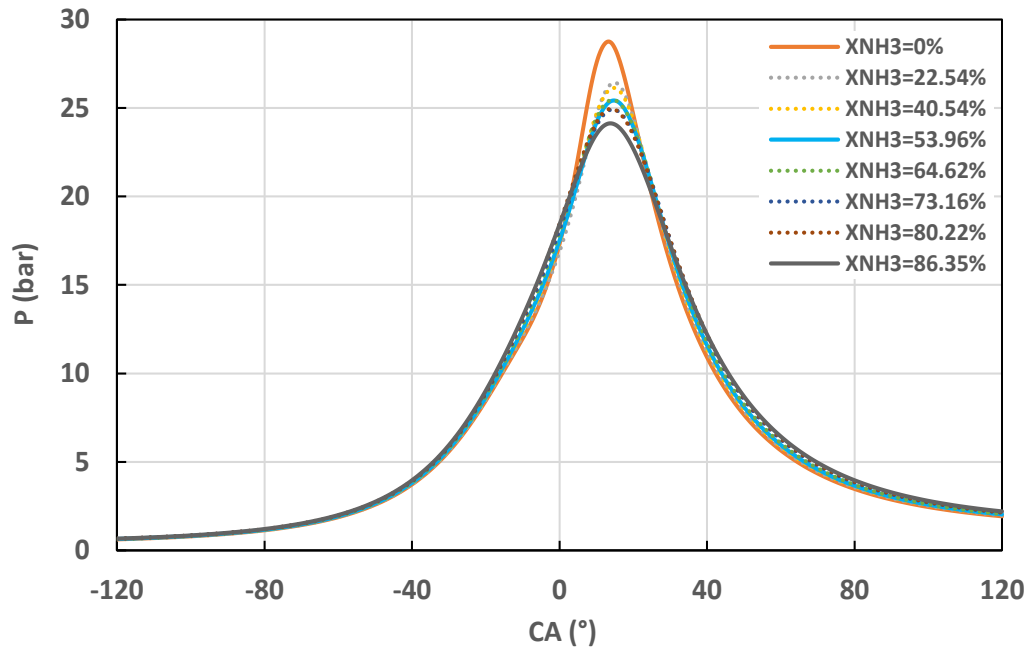


Fig. 5. Presiones instantáneas medias para los distintos puntos de ensayo en la serie a 1250 rpm.

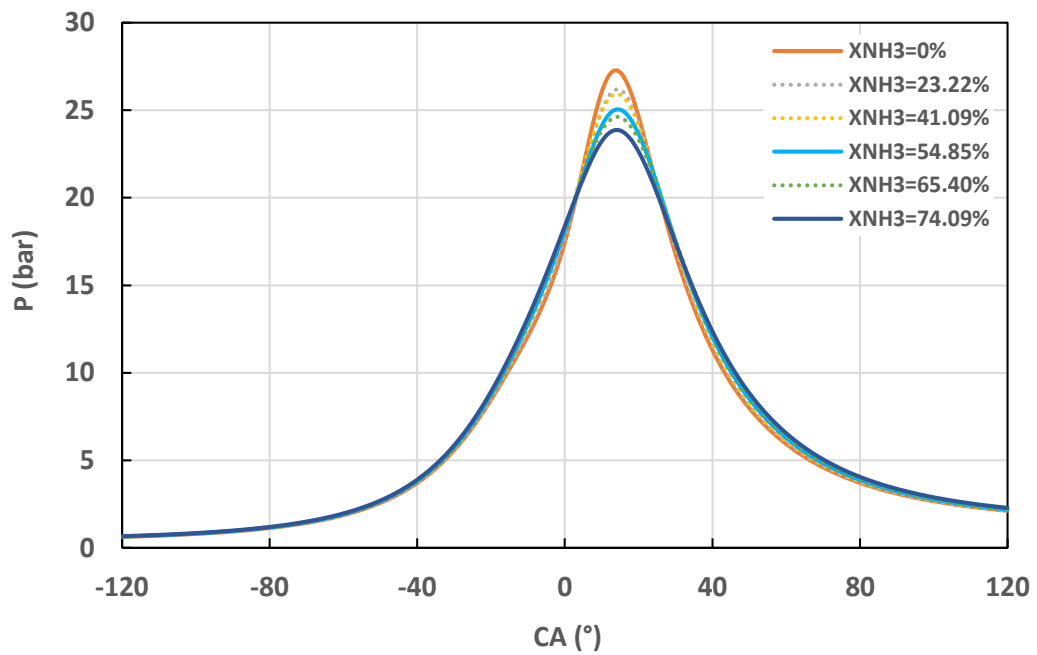


Fig. 6. Presiones instantáneas medias para los distintos puntos de ensayo en la serie a 2000 rpm

3.2. Diagnóstico de la Combustión

La señal de presión en el interior de la cámara de combustión de un MCIA es una de las variables más significativas, ya que a través de ella se puede realizar el diagnóstico de la combustión [38]. Mediante un modelo termodinámico de diagnóstico es posible estudiar fenómenos que tienen lugar en la cámara, obteniendo a partir de la presión instantánea variables como la p_{max} y su ángulo correspondiente, la presión media indicada (p_{mi}), así como parámetros característicos de la combustión (temperaturas, composición de gases, fracción de masa quemada, entre otros) [38].

3.2.1. Descripción del modelo de diagnóstico

El modelo empleado por el grupo MyER [41] es un modelo termodinámico de diagnóstico que se caracteriza porque la masa dentro de la cámara de combustión en cada ciclo se divide en dos zonas. En Fig. 7 se representan las zonas características de una combustión premezclada por avance del frente de llama [3]. Se identifican, por un lado, la zona de mezcla fresca (f) ubicada en la parte derecha de la cámara, donde aún no ha comenzado la reacción, y por otro, la zona de mezcla quemada (q), en la que ya se han formado los productos de la combustión (parte izquierda de la cámara)[42]. El frente de llama es el volumen de espesor reducido que separa ambas zonas. En este volumen tiene lugar la reacción exotérmica que transforma los reactivos sin quemar en productos de la combustión [3].

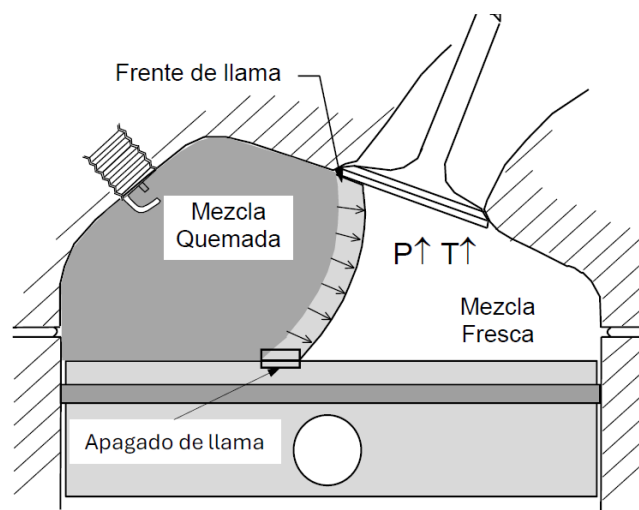


Fig. 7. Esquema de las distintas zonas termodinámicas consideradas por el modelo de diagnóstico, para una situación intermedia de la combustión [36].

Las hipótesis asumidas en el modelo termodinámico de diagnóstico [42] son las siguientes:

- La presión (p) se considera uniforme en toda la cámara de combustión.
- Cada zona se caracteriza por una temperatura media distinta (T_f, T_q).
- No se considera transferencia de calor entre las zonas, aunque sí existe intercambio de calor entre las paredes del cilindro y cada zona (q_f, q_q).
- Se asume que las mezclas de gases se comportan como gases ideales, aplicándose la ecuación de estado de los gases ideales ($p \cdot \frac{V}{m} = R \cdot T$) en cada zona.
- El modelo solo contempla el proceso con válvulas cerradas, considerando únicamente el intercambio de masa entre zonas (\dot{m}_f, \dot{m}_q) y el flujo de blow-by (fugas a través del contorno del pistón) desde la zona de mezcla fresca.
- La composición de la mezcla fresca (f) se mantiene constante independientemente de la temperatura. En cambio, en la zona de gases quemados (q) se contempla la variación de composición debido a la reacción de disociación del CO_2 (Ec.(43)):



- Esta reacción se considera en equilibrio químico, dado que durante la combustión las temperaturas alcanzadas por los productos quemados son elevadas, favoreciendo altas velocidades de reacción.

El modelo considera un sistema en el que la mezcla fresca reacciona al atravesar el frente de llama, transformándose progresivamente en mezcla quemada. La ignición se produce mediante una chispa eléctrica generada por la bujía, y la propagación del frente de llama a lo largo de la cámara permite que se desarrolle el proceso de combustión [3]. En dicho frente se produce un incremento notable de temperatura, propagándose este a una velocidad v_f hacia la zona de mezcla fresca (Fig. 8) [36]. El calor liberado por el frente permite que la mezcla fresca alcance su energía de activación, iniciándose de esta forma la reacción de combustión, la cual provoca el aumento de presión y

temperatura en el interior del cilindro [3]. Finalmente, el frente de llama se extingue al alcanzar las paredes de la cámara [36].

En definitiva, la combustión en el cilindro está condicionada tanto por la geometría de la cámara como por las variaciones internas de presión y temperatura [36]. Por otro lado, al aplicar las ecuaciones de conservación de la energía y de estado (gases ideales) en cada zona, junto con la ecuación de conservación de la masa en todo el volumen de la cámara, se plantea un sistema de ecuaciones diferenciales [20]. Conociendo en cada instante la presión, el volumen y bajo las hipótesis previamente asumidas, el modelo permite resolver dichas ecuaciones para determinar variables de la combustión como: la temperatura de los productos de la combustión T_q , el flujo de masa quemada \dot{m}_q , la variación de la energía interna en cada zona (u_f y u_q), así como la tasa de calor liberado ($dFQL$) entre otras [38].

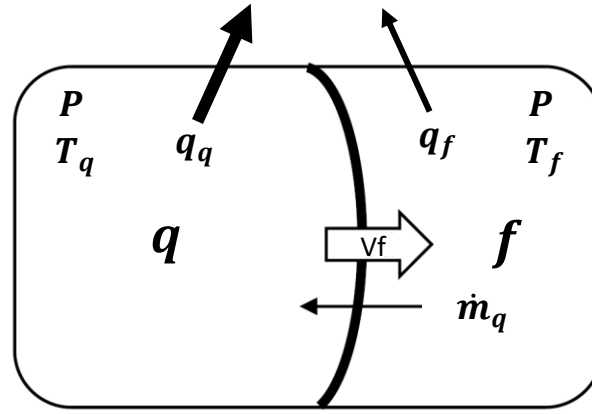


Fig. 8. Esquema del sistema planteado por avance del frente de llama [36].

En la Fig. 8 se esquematiza el sistema de combustión por avance del frente de llama. La zona de mezcla quemada se indica con la letra q , mientras que la zona de mezcla fresca se representa con la letra f . La figura muestra la dirección y el sentido de la velocidad del frente de llama v_f , de la tasa de masa quemada \dot{m}_q y de las transferencias de calor hacia las paredes de la cámara (q_f y q_q). Cabe destacar que el calor transferido desde la zona de gases quemados q_q es significativamente mayor que el proveniente de la zona de mezcla fresca q_f [3].

3.2.2. Resultados de aplicar el modelo de diagnóstico a los datos experimentales

El grupo de MyER aplicó el modelo previamente descrito [41] y, a partir de los datos experimentales, obtuvo los resultados del diagnóstico de la combustión para ambas series. De entre ellos, se han seleccionado como datos de partida para este trabajo la fracción de masa quemada (FMQ) y su derivada angular ($dFMQ$), la duración del proceso de combustión y la temperatura de los productos de la combustión (T_q).

La fracción de masa quemada (FMQ) expresa, en función del ángulo de cigüeñal (α), la relación entre la masa quemada (m_q) y la masa total admitida (m_t) en la cámara de combustión (Ec.(44)) [20]. Este parámetro resulta útil para analizar la evolución de la combustión, ya que indica la proporción de mezcla que ha reaccionado en un determinado ángulo y la fracción que aún permanece sin quemar dentro de la cámara.

$$FMQ(\alpha) = \frac{m_q(\alpha)}{m_t} \quad (44)$$

En la Fig. 9 se representa la evolución de la FMQ correspondiente a la primera serie de ensayos (1250rpm). Se observa que entorno al PMS (0°) se alcanzan valores cercanos al 10%, lo cual responde al objetivo planteado con la estrategia descrita previamente (combustión óptima).

Las tendencias de la FMQ muestran tres etapas bien diferenciadas, correspondientes a las tres fases de la combustión [3]:

- Primera etapa $[-40^\circ, -15^\circ]$: se produce el salto de chispa y el inicio de la combustión.
- Segunda etapa $[-15^\circ, 25^\circ]$: la combustión se acelera debido al aumento de la superficie del frente de llama, a la mayor temperatura de la mezcla fresca y al incremento de la velocidad de combustión, quemándose la mayor parte de la mezcla durante esta etapa.
- Tercera etapa $[25^\circ, 60^\circ]$: el frente de llama se extingue al alcanzar las paredes de la cámara de combustión, y el proceso continúa como combustión secundaria hasta su finalización.

Al final de la fase de expansión, la fracción de masa quemada tiende a la unidad (60°), lo cual indica que prácticamente toda la masa de la mezcla se ha

consumido durante la combustión, aunque siempre queda un pequeño porcentaje sin quemar.

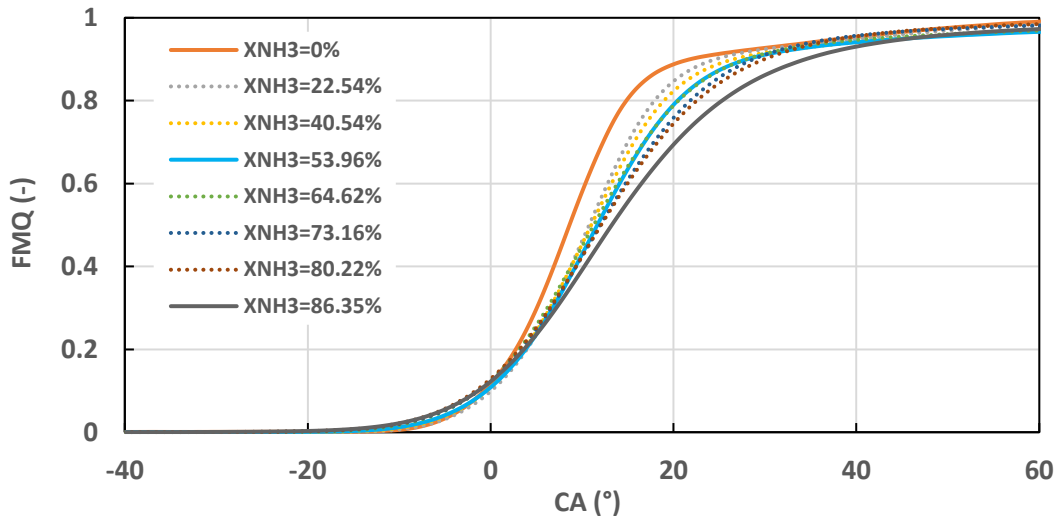


Fig. 9. Fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250 rpm.

En la Fig. 10 se muestra la derivada angular de la fracción de masa quemada ($dFMQ$) para la primera serie de ensayos, la cual representa la tasa de combustión, es decir, la velocidad a la que se quema el combustible en el interior del cilindro [3].

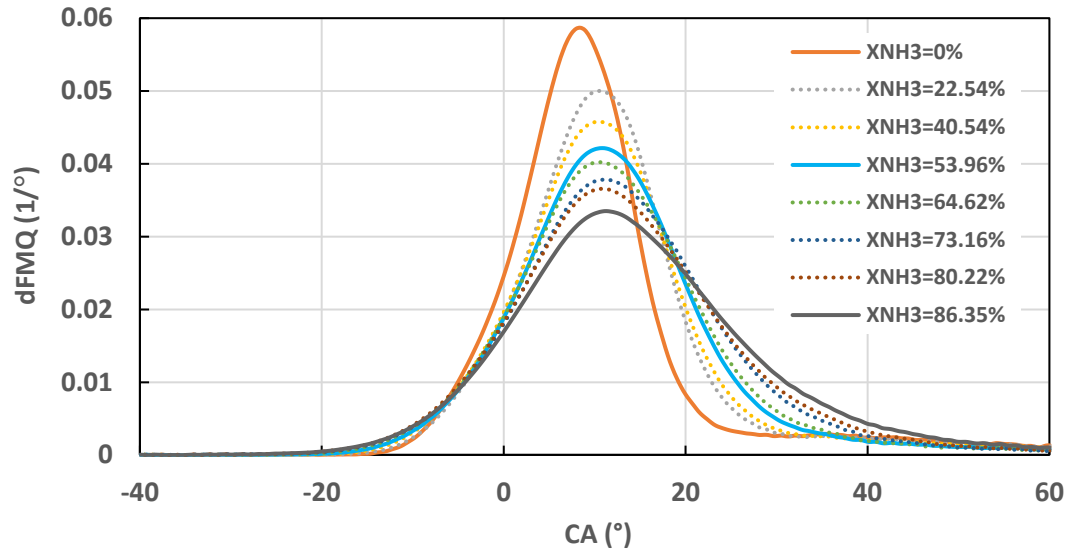


Fig. 10. Derivada de la fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250 rpm.

Se observa que, a medida que aumenta el contenido de NH_3 , las curvas de la tasa de combustión tienden a disminuir y a ensancharse. Este comportamiento se explica porque una mayor proporción de amoníaco prolonga la combustión y reduce la velocidad a la que se quema el combustible.

La Fig. 11 muestra la duración del proceso de combustión, dividida en tres intervalos angulares: desde el salto de chispa hasta que se quema el 1% de la masa (CA0-1), el comprendido entre el 1% y el 10% de la masa quemada (CA1-10) y el intervalo correspondiente entre el 10% y el 90% de la masa quemada (CA10-90) [36]. Se observa que el primer 1% de masa quemada (CA0-1) presenta la mayor duración, abarcando un intervalo angular considerable que representa más de la mitad del intervalo correspondiente a la primera etapa de combustión. Por otro lado, puede apreciarse que un mayor contenido de NH_3 conduce a una combustión más lenta, aumentando la duración del proceso.

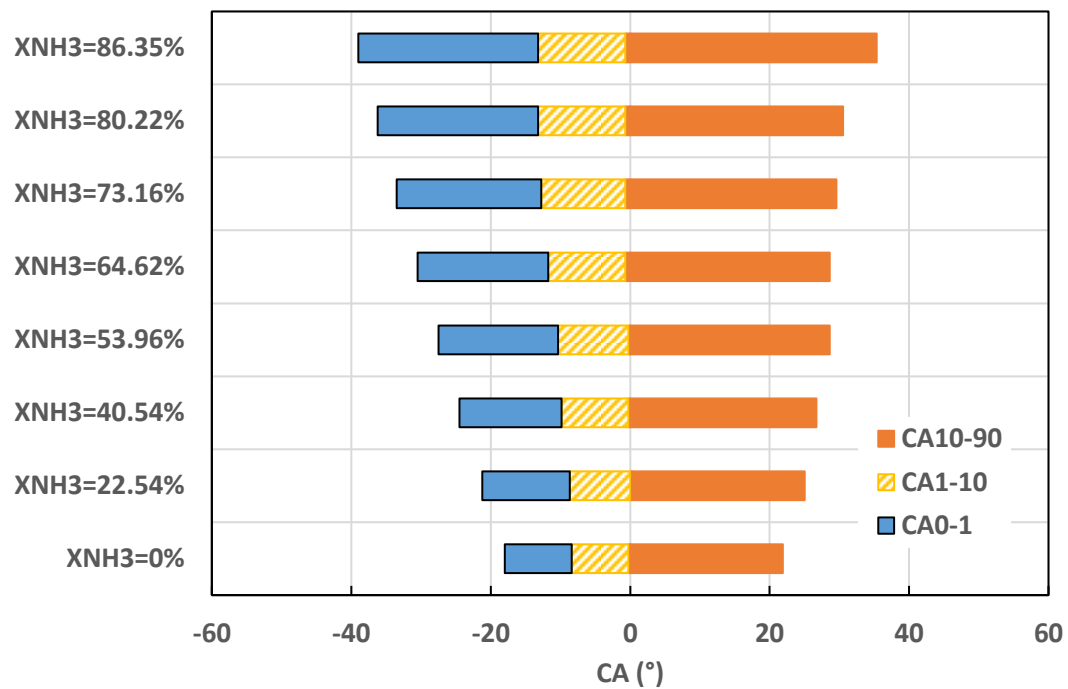


Fig. 11. Duración de la primera fase de la combustión (CA0-1 y CA1-10) y de la segunda fase de la combustión (CA10-90), para los distintos puntos de ensayo de la serie a 1250rpm.

A continuación, se analizan las gráficas correspondientes a la segunda serie de ensayos (2000rpm). En la Fig. 12 se muestra la *FMQ* para esta serie. Comparándola con la de la primera (Fig. 9), se aprecia que las tendencias de la *FMQ* son similares en ambas series y que se mantienen las tres etapas descritas previamente, aunque en la segunda serie los intervalos de estas etapas se encuentran ligeramente desplazados. Además, la comparación evidencia que el aumento del régimen de giro prolonga la duración angular del proceso de combustión, ya que en este segundo caso la *FMQ* aún no se aproxima al valor unidad a los 60° . Al variar el régimen de giro, para el mismo valor del tiempo de combustión, el ángulo de combustión es mayor.

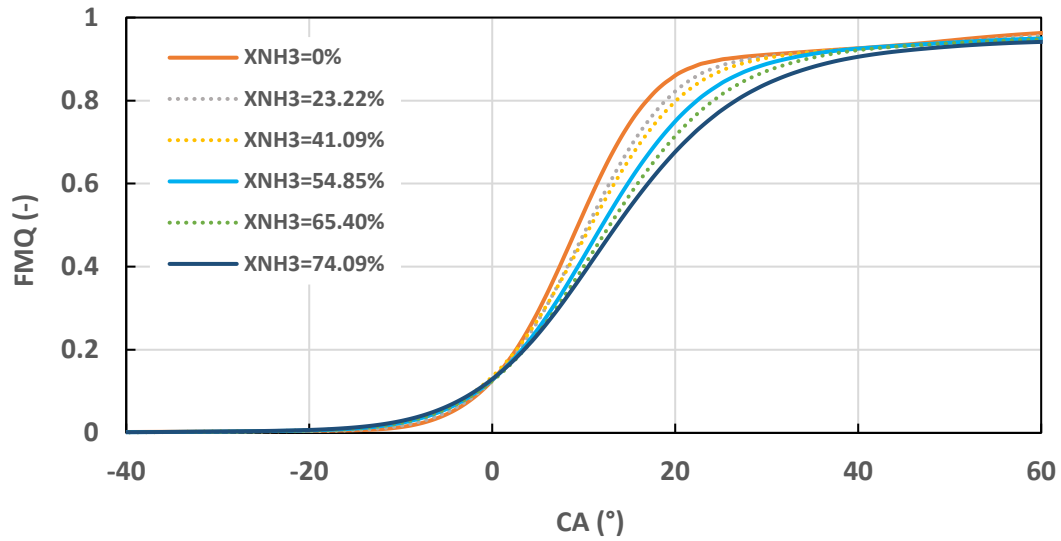


Fig. 12. Fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000 rpm.

La $dFMQ$ correspondiente a la segunda serie se representa en la Fig. 13. Al compararla con la Fig. 10, se observa que las evoluciones de la $dFMQ$ son similares, aunque el mayor régimen de giro provoca que los valores máximos de la segunda serie sean ligeramente inferiores a los de la primera. Asimismo, se aprecia que, a medida que aumenta el contenido de NH_3 , las curvas de la tasa de combustión tienden a disminuir y a ensancharse.

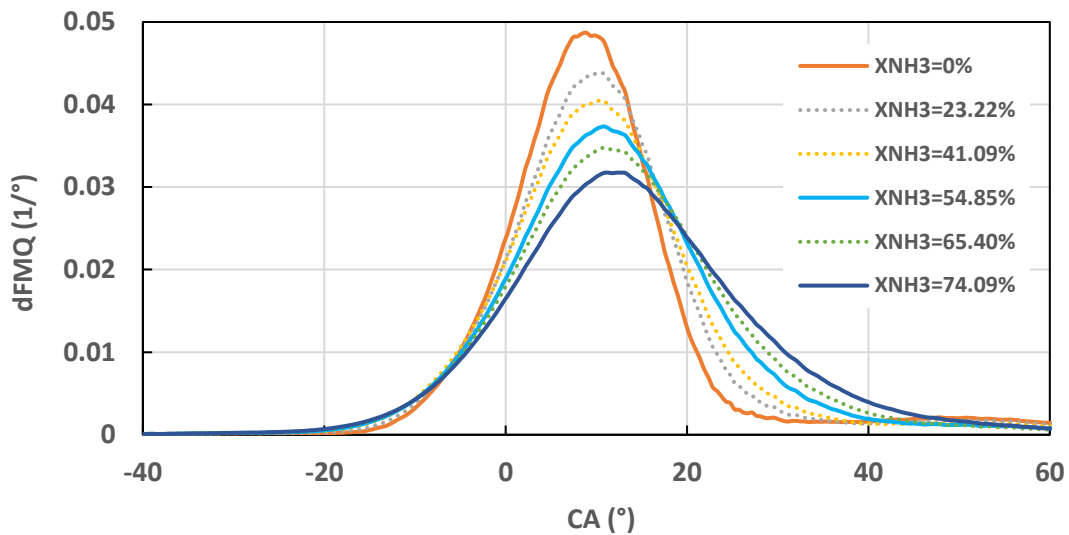


Fig. 13. Derivada de la fracción de masa quemada para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000 rpm.

Finalmente, la duración del proceso de combustión para la segunda serie se muestra en la Fig. 14. Comparándola con la serie a 1250rpm (Fig. 11), se observa que el aumento de régimen de giro incrementa la duración angular del proceso, de manera que las combustiones en la segunda serie son más lentas

que en la primera. Además, se mantiene la tendencia de que, a mayor contenido de amoníaco, mayor es la duración del proceso.

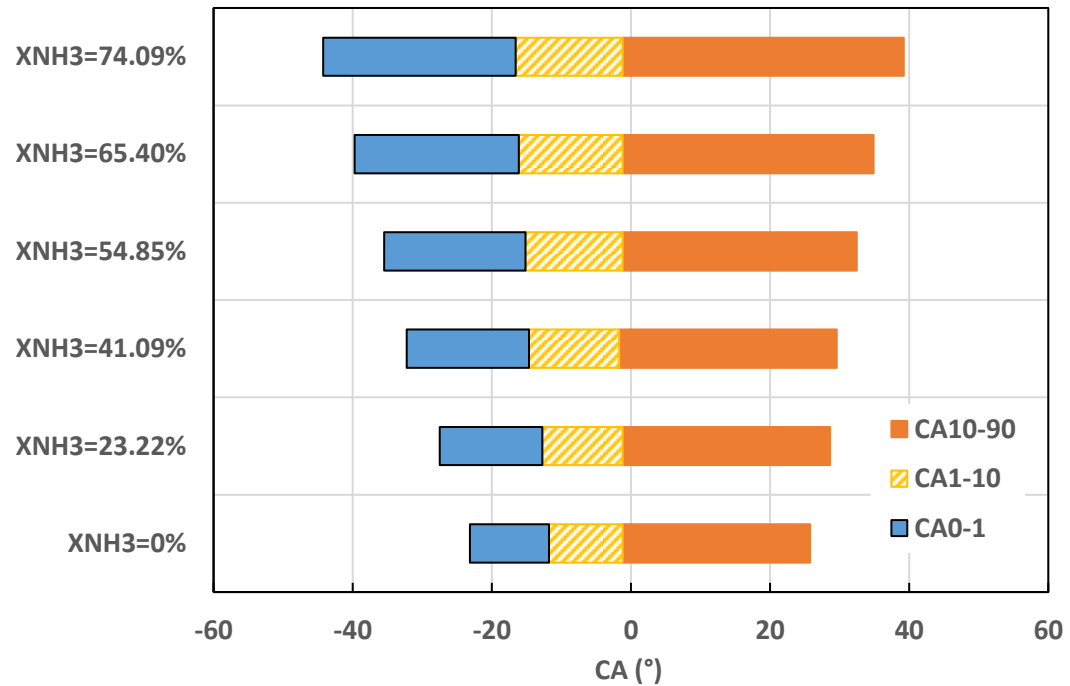


Fig. 14. Duración de la primera fase de la combustión (CA0-1 y CA1-10) y de la segunda fase de la combustión (CA10-90), para los distintos puntos de ensayo de la serie a 2000rpm.

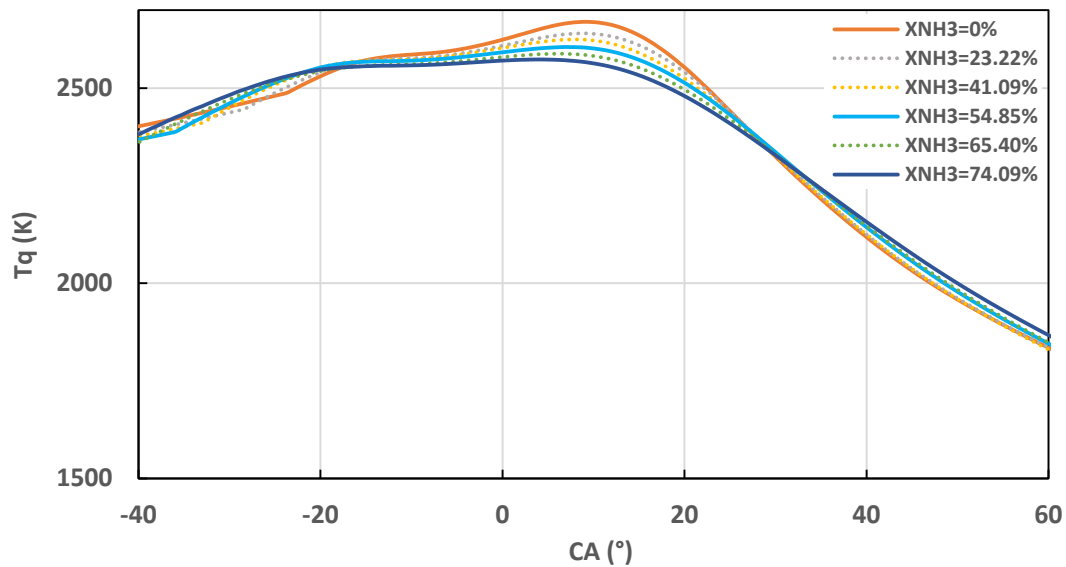
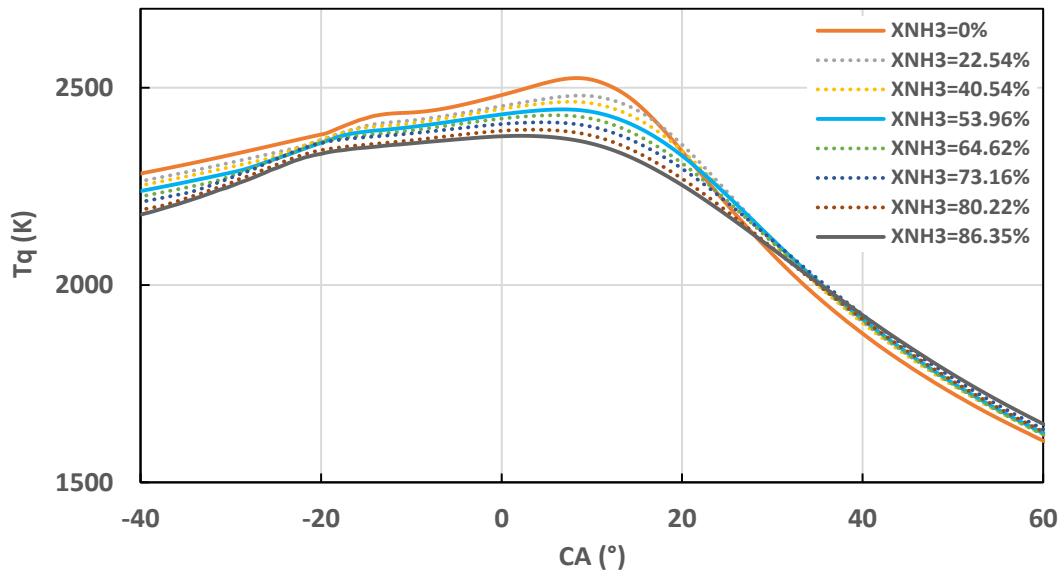
Por otra parte, la temperatura de los productos de la combustión (T_q) se muestra en la Fig. 15 y Fig. 16, correspondientes a la serie a 1250rpm y a 2000rpm, respectivamente. Al igual que la fracción de masa quemada, la T_q presenta tres fases:

- Primera fase [-40°, -15°]: tras el salto de chispa, la temperatura comienza a aumentar.
- Segunda fase [-15°, 15°]: continúa incrementándose hasta alcanzar su valor máximo.
- Tercera fase [15°, 60°]: la extinción del frente de llama (que tiene lugar para valores de $dFMQ$ próximos a cero) junto con la etapa de expansión, provoca una caída drástica de la temperatura.

Los intervalos indicados corresponden a la primera serie. En la serie a 2000rpm estos se encuentran ligeramente desplazados debido al aumento del régimen de giro.

Comparando las Fig. 15 y Fig. 16 se observa que, al aumentar el régimen de giro, la temperatura de los productos de la combustión se incrementa. Esto se

debe a que, a mayores regímenes, el tiempo disponible para la transferencia de calor a las paredes del cilindro es menor, haciendo que el comportamiento del motor sea más próximo al de un sistema adiabático [3]. Asimismo, se aprecia que un mayor contenido de amoníaco en la mezcla reduce la T_q , ya que el encendido se adelanta y se dispone de más tiempo para la transferencia de calor.



3.3. Modelo Cinético

En este apartado de la metodología se presenta el mecanismo cinético químico validado, junto con el modelo de diagnóstico cinético diseñado en este trabajo. Es importante señalar que el mecanismo empleado no ha sido desarrollado ni modificado, sino únicamente implementado y aplicado en el modelo.

3.3.1. Mecanismo cinético validado

Dado que en ambas series de ensayos se utilizó una mezcla de gas natural y amoníaco como fuente de combustible, se ha recurrido a un mecanismo cinético especializado en la combustión de CH_4 y NH_3 .

El mecanismo fue desarrollado por C. Okafor [43]. El autor, junto a su grupo de investigación, realizó simulaciones y ensayos experimentales con mezclas premezcladas de gas natural, amoníaco y aire, a partir de los cuales elaboró un mecanismo capaz de predecir velocidades de combustión laminar y emisiones contaminantes (especialmente NO_x) para estas mezclas. Las velocidades de combustión laminar permiten determinar cómo evoluciona la reacción de combustión en condiciones de ausencia de turbulencia [43].

El mecanismo de Okafor combina dos mecanismos previos (GRI-Mech 3.0 y Tian Mech), sobre los que se realizaron ajustes y mejoras hasta obtener uno más realista y optimizado para mezclas de amoníaco y gas natural. En comparación con los mecanismos descritos anteriormente (desequilibrio y equilibrio químico), este presenta una mayor complejidad al considerar 130 reacciones.

Su principal limitación es que fue validado únicamente para fracciones energéticas de amoníaco de hasta el 30% ($E_{\text{NH}_3} \leq 0,3$). Por ejemplo, un valor de $E_{\text{NH}_3} = 0,3$ implica que el 30% de la energía química total procede del amoníaco (NH_3), mientras que el 70% restante proviene del gas natural (CH_4). En consecuencia, el mecanismo no considera ensayos con fracciones superiores, como sí ocurre en algunos puntos de las series analizadas en este trabajo. No obstante, se ha decidido emplearlo por ser la herramienta más aceptada y al no disponer de otras alternativas. Además, presenta la limitación de no contemplar combustibles distintos del amoníaco, como podrían ser el hidrógeno (H_2) o el biogás.

En este trabajo, el mecanismo se ha utilizado con el objetivo de reproducir los resultados presentados en [43], y de este modo validar su implementación. En

la Fig. 17 se representa los resultados experimentales obtenidos (puntos amarillos) se ajustan perfectamente a las velocidades de combustión laminar predichas por el mecanismo de Okafor, confirmando así la validez de su aplicación.

Una vez validado, el mecanismo cinético, con los resultados de la velocidad de combustión laminar, se ha utilizado en el modelo desarrollado, desempeñando un papel fundamental en la definición de las distintas mezclas de gases a partir de las cuales se obtienen los resultados de emisiones tanto en equilibrio como en desequilibrio químico.

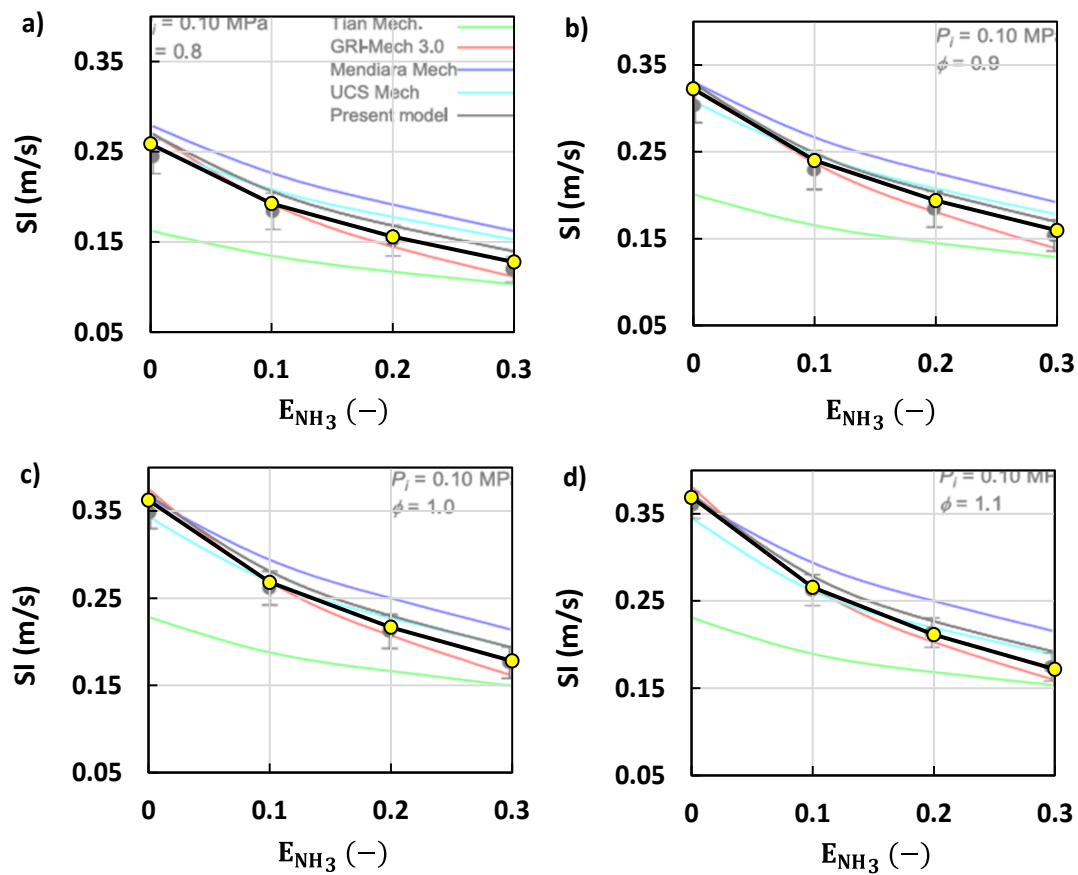


Fig. 17. Comparativa de las velocidades de combustión laminar entre las que predice el modelo de Okafor y las predichas en este trabajo (a) Ensayo con dosado $F = 0,8$ (b) Ensayo con dosado $F = 0,9$ (c) Ensayo con dosado estequiométrico $F = 1$ (d) Ensayo con dosado $F = 1,1$.

3.3.2. Modelo de diagnóstico cinético desarrollado

Concluyendo con la metodología, se detalla la construcción del modelo cinético desarrollado. Este fue creado desde cero empleando Python (como lenguaje de programación) y diversas librerías. A continuación, se describen en orden las diferentes funciones del código.

Inicialmente, se importan las librerías necesarias y se definen tanto las variables como las constantes del modelo. Se utiliza CANTERA para resolver problemas de termodinámica y cinética química, Numpy para crear y operar con vectores y matrices, y Pandas para el manejo y análisis de datos provenientes de archivos Excel, para lo cual se recurre a Xlsxwriter que permite la creación y manipulación de archivos en formato .xlsx (Excel).

Antes de diseñar el modelo es necesario establecer los valores de las constantes del proceso, entre ellas el dosado relativo, la composición volumétrica de amoníaco, la fracción másica de residuales, la fracción molar de nitrógeno en el aire, y la temperatura y presión ambiente. Señalar que la composición de amoníaco debe modificarse para cada punto de ensayo a estudiar, aunque podría haberse introducido directamente al modelo como una variable de entrada.

Los datos de las series de ensayos se encuentran almacenados en varios archivos Excel, según la composición de amoníaco y el régimen de giro. Se lee cada archivo y su información se guarda en una variable (*datos*). Estos datos están estructurados en forma de matriz, cuyas columnas representan la medida de un parámetro. Entre los parámetros se encuentran la presión, temperatura de productos quemados, ángulo del cigüeñal y el tiempo, que son los empleados en este trabajo. Los valores de los cuatro parámetros (obtenidos para cada punto de ensayo) se asignan a las variables correspondientes (P , T_q , Ang y t) para su posterior uso en el modelo.

En cada punto de ensayo los datos se registran desde -120° de ángulo de cigüeñal (momento en que se asegura el cierre de la válvula de admisión). Sin embargo, para el estudio de emisiones solo resultan relevantes los valores obtenidos a partir del salto de chispa, es decir, desde el instante en que el tiempo adquiere valores positivos. Por ello, es necesario filtrar los datos y conservar únicamente los correspondientes a tiempos positivos.

En la Fig. 18 se muestra esta parte del código.

```

Equilibrio_y_Desequilibrio_Datos_Excel.py > ...
1
2 import cantera as ct
3 import numpy as np
4 import pandas as pd
5 import xlswriter as xw
6
7 #Definimos las constantes:
8
9 Fr = 1
10 XNH3 = 0.91833
11 Yres = 0.1
12 air_n2_o2_molar_ratio = 3.76 #fracción molar del nitrógeno en el aire
13 To = 298 #Temperatura ambiente (K)
14 Po = 101325 #Presión ambiente (Pa)
15
16 #Obtenemos el resto de variables del Excel:
17
18 datos = pd.read_excel('Res_P_24_P_T_avg.xlsx', header=None)
19
20 P = datos[3].tolist()
21 Tq = datos[2].tolist()
22 Ang = datos[0].tolist()
23 t = datos[1].tolist()
24
25 #Filtramos
26
27 for g in range(0,len(t)):
28     if t[g] > 0:
29         break
30
31 P = P[g:]
32 Tq = Tq[g:]
33 Ang = Ang[g:]
34 t = t[g:]

```

Fig. 18. Primera sección del código del modelo desarrollado: definición de constantes y variables del proceso

Seguidamente, se definen las variables de solución asociadas a las concentraciones de las diferentes especies químicas en equilibrio (como X_{H_2O} , X_{CO_2} , X_{NO} , X_{CO} , X_{NO_2} , X_{N_2O} , entre otras). Estas variables se inicializan en cero y se dimensionan según el tamaño de los datos previamente filtrados. Por otro lado, se importa el mecanismo cinético validado (CKM_Okafor_NH3), mediante el cual se definen las cuatro mezclas de gases modeladas. El mecanismo establece el comportamiento de las mezclas, así como las reacciones y especies químicas consideradas en ellas. Las anteriores variables aparecen en la Fig. 19.

```

40  #Definimos vectores solución
41
42  points = len(P)
43  Sal_xH2=np.zeros(points)
44  Sal_xH=np.zeros(points)
45  Sal_xO=np.zeros(points)
46  Sal_xO2=np.zeros(points)
47  Sal_xH2O=np.zeros(points)
48  Sal_xCH4=np.zeros(points)
49  Sal_xCO=np.zeros(points)
50  Sal_xCO2=np.zeros(points)
51  Sal_xN=np.zeros(points)
52  Sal_xNH3=np.zeros(points)
53  Sal_xNO=np.zeros(points)
54  Sal_xNO2=np.zeros(points)
55  Sal_xN2O=np.zeros(points)
56  Sal_xN2=np.zeros(points)
57
58  #Definimos el gas
59
60  gas1 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_chem.yaml')
61  gas2 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_chem.yaml')
62  gas3 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_chem.yaml')
63  gas4 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_chem.yaml')

```

Fig. 19. Primera sección del código del modelo desarrollado: definición vectores solución y mezclas de gases

La segunda sección del código (Fig. 20) está dedicada al cálculo de las concentraciones de las especies en equilibrio químico. En primer lugar, se definen el dosado relativo y la composición de las mezclas (combustible y comburente), se fijan las condiciones iniciales de presión y temperatura para las dos primeras mezclas de gases y se determina el equilibrio químico de la segunda. A partir de las fracciones másicas de estas mezclas y de la fracción de residuales, se calcula la fracción másica de una nueva mezcla, la cual permitirá estudiar la evolución de las emisiones en el equilibrio. Finalmente, asignando a esta última los valores de presión y temperatura filtrados y resolviendo su equilibrio químico, se obtienen las concentraciones de las especies consideradas.

La tercera parte del código (Fig. 21 y Fig. 22) aborda el cálculo de la evolución de las especies en desequilibrio químico. Para ello, se emplea otra mezcla gaseosa con la misma composición que la utilizada en el caso de equilibrio, la cual se introduce en un reactor ideal. A esta mezcla se le asignan las condiciones iniciales de presión y temperatura y, posteriormente se calcula su equilibrio. Asimismo, se definen variables de salida destinadas a almacenar las emisiones en situación de desequilibrio químico.

```

65  #Calculamos el equilibrio
66
67  gas1.set_equivalence_ratio(Fr, {'CH4':1-XNH3, 'NH3':XNH3}, {'O2': 1, 'N2': air_n2_o2_molar_ratio})
68  gas1.TP=(To,Po)
69  gas2.set_equivalence_ratio(Fr, {'CH4':1-XNH3, 'NH3':XNH3}, {'O2': 1, 'N2': air_n2_o2_molar_ratio})
70  gas2.TP=(To,Po)
71  gas2.equilibrate('TP')
72
73  gas3.Y = gas1.Y * (1 - Yres) + gas2.Y * Yres
74
75  for i in range(len(P)):
76
77      Presiones = P[i]
78      Tempq = Tq[i]
79
80      gas3.TP=(Tempq,Presiones) #definición de la mezcla con los valores de presión y temperatura
81      gas3.equilibrate('TP')
82      gas3.X
83
84      contador = i
85
86      Sal_xH2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H2')]
87      Sal_xH[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H')]
88      Sal_xO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('O2')]
89      Sal_xH2O[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H2O')]
90      Sal_xCH4[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CH4')]
91      Sal_xCO[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CO')]
92      Sal_xCO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CO2')]
93      Sal_xN[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N')]
94      Sal_xNH3[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NH3')]
95      Sal_xNO[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NO')]
96      Sal_xNO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NO2')]
97      Sal_xN2O[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N2O')]
98      Sal_xN2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N2')]

```

Fig. 20. Segunda sección del código del modelo desarrollado: cálculo emisiones en equilibrio químico

```

104  #Reaccionamos el gas
105  gas4.Y = gas3.Y
106  reactor = ct.IdealGasReactor(gas4)
107  sim = ct.ReactorNet([reactor])
108
109  gas4.TP = (298,1*10**5)
110  gas4.equilibrate('TP')
111
112  Sal_xH2_des=[]
113  Sal_xH_des=[]
114  Sal_xO2_des=[]
115  Sal_xH2O_des=[]
116  Sal_xCH4_des=[]
117  Sal_xCO_des=[]
118  Sal_xCO2_des=[]
119  Sal_xN_des=[]
120  Sal_xNH3_des=[]
121  Sal_xNO_des=[]
122  Sal_xNO2_des=[]
123  Sal_xN2O_des=[]
124  Sal_xN2_des=[]

```

Fig. 21. Tercera sección del código del modelo desarrollado: definición mezcla a reaccionar y nuevos vectores solución

Se muestra en la Fig. 22 el fragmento de código encargado de calcular las concentraciones de las especies en este estado. En él, se asignan las temperaturas y presiones anteriormente filtradas a la mezcla, se simula la evolución de las especies químicas en el interior del reactor y se determinan las emisiones resultantes. Los valores obtenidos se almacenan en las correspondientes variables de salida.

```

126  for j in range(0,len(t)):
127
128      dt = t[j] if j == 0 else (t[j] - t[j-1])
129
130      gas4.TP = Tq[j], P[j]
131
132      reactor.syncState()
133      sim.advance(sim.time + dt)
134      reactor.syncState()
135
136      Sal_xH2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H2')])
137      Sal_xH_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H')])
138      Sal_xO2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('O2')])
139      Sal_xH2O_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H2O')])

```

Fig. 22. Tercera sección del código del modelo desarrollado: cálculo emisiones en desequilibrio químico

Para concluir, en la última sección del código (Fig. 23) se crean los archivos Excel que almacenan los resultados de las emisiones para cada punto de ensayo analizado. Cada archivo contiene una única hoja en la que, mediante un encabezado, se distinguen las distintas concentraciones de las especies en equilibrio y en desequilibrio químico.

```

151  # Crear un nuevo archivo Excel
152  workbook = xw.Workbook("Resultados_P_24.xlsx")
153  worksheet = workbook.add_worksheet("Resultados")
154
155  # Escribir encabezados
156  worksheet.write("A1", "Ángulo(°)")
157  worksheet.write("B1", "xH2 Equilibrio")
158  worksheet.write("C1", "xH2 Desequilibrio")
159  worksheet.write("D1", "xH Equilibrio")
160
161  # Agregar datos
162  fila = 1
163  for k in range(len(P)):
164      worksheet.write(fila, 0, Ang[k])
165      worksheet.write(fila, 1, Sal_xH2[k])
166      worksheet.write(fila, 2, Sal_xH2_des[k])
167      worksheet.write(fila, 3, Sal_xH[k])
168      fila = fila + 1
169
170  # Cerrar y guardar
171  workbook.close()

```

Fig. 23. Cuarta sección del código del modelo desarrollado: creación libros Excel.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan y analizan los resultados de la aplicación del modelo de diagnóstico cinético-químico desarrollado a los datos obtenidos con el modelo de diagnóstico de la combustión. El estudio se centra en dos emisiones contaminantes generadas en un MCIA: el monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) [3]. Este capítulo se divide en tres secciones, dedicadas al análisis del CO, del NO y a una comparativa entre ambos.

4.1. Análisis Emisiones de CO

El monóxido de carbono en los MCIA se forma tanto por fenómenos químicos como por fenómenos físicos de mezcla [3]. Los procesos químicos tienen lugar en la zona de productos quemados, donde los gases evolucionan a alta temperatura. Diversos autores [3] señalan la reacción de disociación del dióxido de carbono (mencionada anteriormente) como una de las principales responsables de la formación de CO (Ec.(45):



La anterior reacción progresa de acuerdo a una tasa de reacción que se ve incrementada cuando la presión y la temperatura son elevadas, como es el caso de la evolución de los productos quemados en la cámara de combustión de un MCIA.

4.1.1. Emisiones de CO en la serie de ensayos a un régimen de 1250rpm

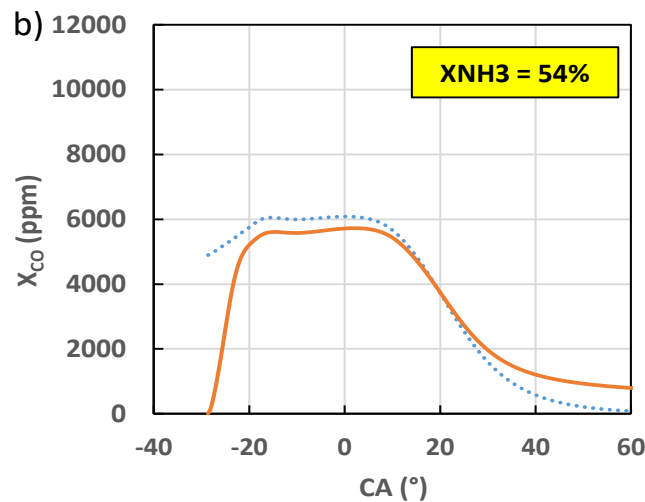
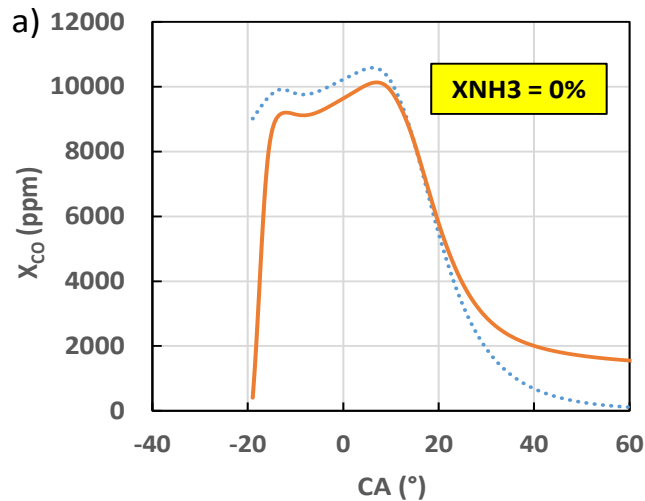
En la Fig. 24 se muestra la comparación de las concentraciones de CO bajo condiciones de equilibrio y desequilibrio químico, para tres puntos de ensayo de la serie realizada a 1250 rpm. Estos puntos se seleccionaron para una composición en volumen de amoníaco mínima ($X_{NH_3} = 0\%$), intermedia ($X_{NH_3} = 54\%$) y máxima ($X_{NH_3} = 86,4\%$), con el objetivo de mostrar la evolución de la concentración de CO (X_{CO}).

Se observa que las tendencias de X_{CO} en desequilibrio químico (línea continua naranja) toman valores similares a las correspondientes al equilibrio químico (línea a trazos azul), exceptuando la fase de inicio de la combustión y durante

el proceso de expansión. En consecuencia, en lugar de alcanzarse una concentración nula de CO en el EVO (tal como predice el equilibrio en el ángulo de apertura de la válvula de escape), se obtienen diferentes valores de X_{CO} según el punto de ensayo.

Al comparar la evolución de la temperatura de los productos quemados en esta serie (Fig. 15) con las de X_{CO} (Fig. 24), se aprecia una clara relación entre ellas. Al inicio de la combustión (entre -40° y -20° , dependiendo del punto de ensayo), la temperatura es elevada y aumenta al igual que la concentración de CO. Posteriormente, en el intervalo comprendido entre -20° y 10° , ambas variables tienden a mantenerse prácticamente constantes. Finalmente, la temperatura descende bruscamente entre 10° y 60° , efecto que también se refleja en la notable reducción de la X_{CO} .

De este modo, se evidencia la gran dependencia que presenta la X_{CO} con la temperatura.



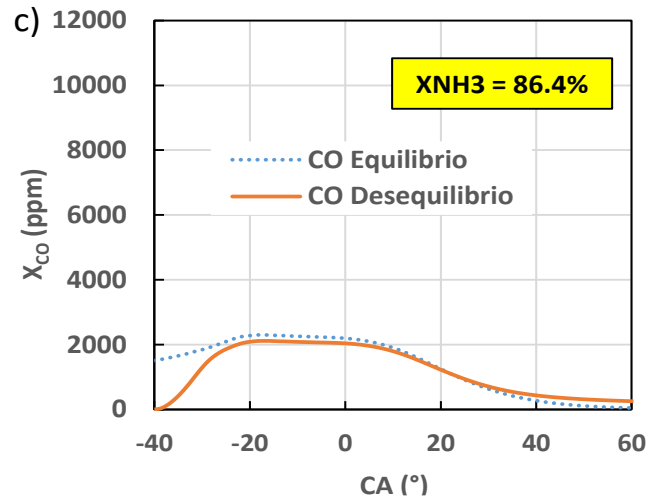


Fig. 24. Comparativa entre X_{CO} en equilibrio y disequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 1250 rpm (a) $X_{NH_3} = 0\%$ (b) $X_{NH_3} = 54\%$ (c) $X_{NH_3} = 86,4\%$.

Las evoluciones de X_{CO} en disequilibrio químico, correspondientes a cada punto de ensayo de la serie a 1250rpm, se representan en la Fig. 25.

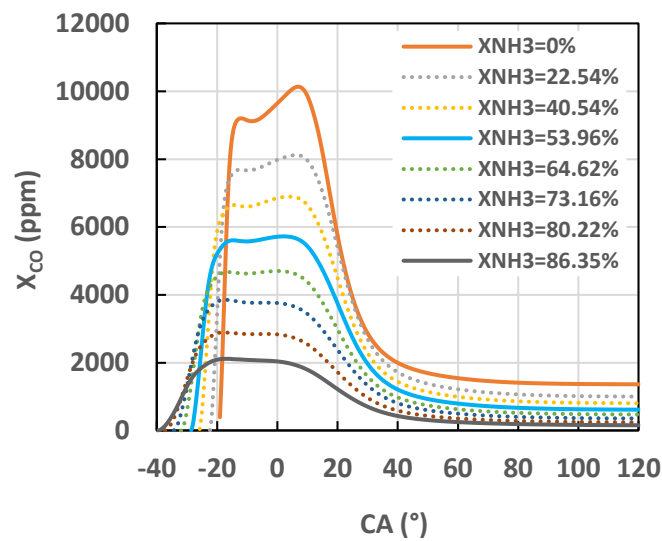


Fig. 25. Evolución de X_{CO} en disequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 1250 rpm.

Tal y como se observa en la Fig. 25, las evoluciones de X_{CO} presentan tres etapas:

- En la primera etapa se produce un aumento considerable de la concentración de CO en un corto intervalo angular (se puede observar en la zona más a la izquierda de las curvas). Esto se debe a que el inicio de la combustión tiene lugar para ángulos de cigüeñal comprendidos entre -40° y -20° (aproximadamente). El proceso de combustión

favorece la reacción de disociación del CO_2 (Ec.(45), promoviendo así la formación de CO y, en consecuencia, el aumento de su concentración.

- Después del considerable crecimiento de la concentración, en la segunda etapa (comprendida entre -20° a 10° aproximadamente) la concentración de CO tiende a mantenerse con el avance del ángulo.
- Finalmente, en la tercera etapa se observa un decrecimiento severo de X_{CO} , asociado a la descomposición del CO (Ec.(45). Se reduce progresivamente la concentración de CO hasta alcanzar un valor en el que la reacción queda prácticamente congelada (a partir de 60°), debido a la baja velocidad de reacción. Este fenómeno impide la completa descomposición del CO formado en fases anteriores, lo que provoca que en el EVO se presente una determinada cantidad de X_{CO} . Tal y como se aprecia en la Fig. 25, dependiendo del punto de ensayo, las emisiones de CO oscilan entre las 160 y 1400 partes por millón.

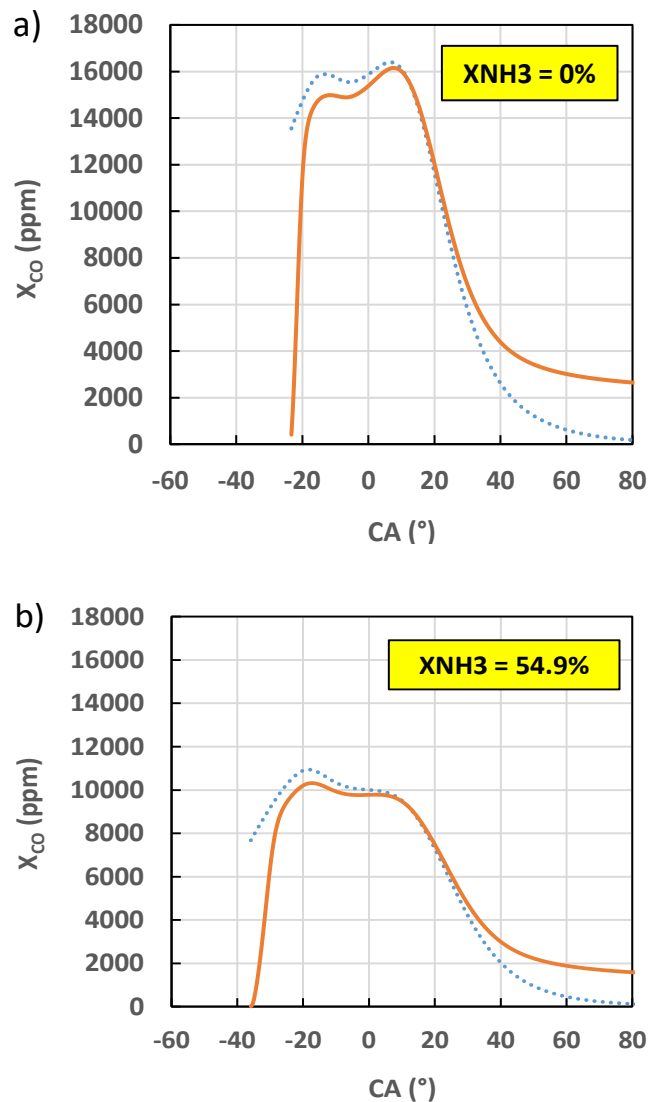
Por último, tanto en la Fig. 24 como en la Fig. 25 se observa que la concentración de CO, tanto en equilibrio como en desequilibrio químico, disminuye a medida que aumenta la composición de NH_3 . En estas series de ensayos se trabajó con un dosado estequiométrico, es decir, sin exceso de oxígeno (O_2) en el proceso de quemado del combustible. En este caso, un incremento de X_{NH_3} supone que hay menos CH_4 y por tanto menos C, y además provoca una reducción de la temperatura de los productos quemados y, con ello, una disminución en las velocidades de reacción. Dado que previamente se mostró que las altas temperaturas favorecen la formación de CO, la disminución térmica asociada al aumento de la composición de amoníaco tiende a limitar su aparición.

4.1.2. Emisiones de CO en la serie de ensayos a un régimen de 2000rpm

Las distintas concentraciones de CO en equilibrio y desequilibrio químico para la serie a 2000rpm se muestran en la Fig. 26. En este caso, los tres puntos de ensayo considerados presentan las siguientes composiciones en volumen de amoníaco: mínima ($X_{\text{NH}_3} = 0\%$), intermedia ($X_{\text{NH}_3} = 54,9\%$) y máxima ($X_{\text{NH}_3} = 74,1\%$). Cabe señalar que la composición máxima es inferior a la de la serie de ensayos a 1250rpm, ya que, con el aumento del régimen de giro, la combustión se volvía inestable para valores elevados de X_{NH_3} , principalmente por el fenómeno de apagado de llama. Aunque el número de puntos de ensayo no coincide exactamente con el de la serie anterior, las composiciones de amoníaco consideradas en ambas series son prácticamente iguales.

En la Fig. 26 se observa que las concentraciones de CO en desequilibrio químico siguen en gran medida las tendencias del equilibrio, salvo en el inicio de la combustión y en la etapa de expansión. Esto mismo comportamiento ya se había identificado en la serie a 1250 rpm, aunque en este caso las concentraciones alcanzadas resultan ser más elevadas y las curvas muestran una mayor extensión angular.

Comparando estas evoluciones con la temperatura de los productos quemados en esta serie (Fig. 16), se aprecia la misma relación descrita previamente: ambas magnitudes crecen al inicio de la combustión, permanecen prácticamente constantes en un intervalo intermedio y desciende bruscamente tras la extinción del frente de llama. No obstante, en este caso las temperaturas alcanzadas son superiores y los intervalos se desplazan, situándose el inicio de la combustión entre -45° y -25° (dependiendo del punto de ensayo), la fase estable entre -25° y 15° , y el decrecimiento entre 15° y 60° .



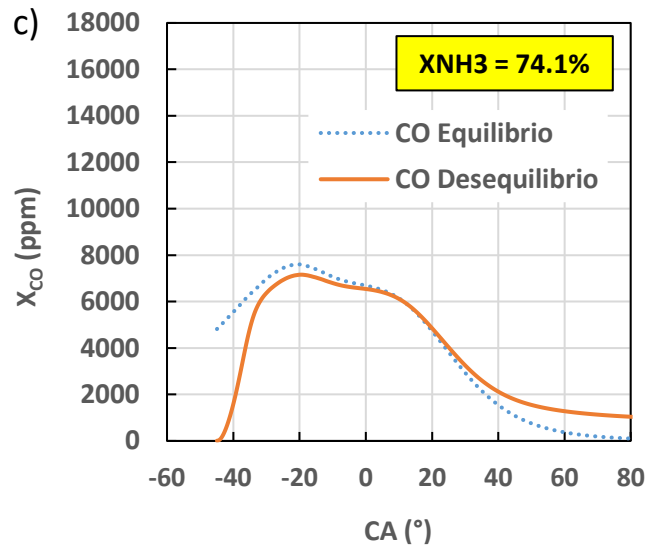


Fig. 26. Comparativa entre X_{CO} en equilibrio y disequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 2000 rpm (a) $X_{NH_3} = 0\%$ (b) $X_{NH_3} = 54,9\%$ (c) $X_{NH_3} = 74,1\%$.

En la Fig. 27 se muestran las evoluciones de X_{CO} en disequilibrio químico para los distintos puntos de ensayo de la serie realizada a 2000rpm. En ellas se aprecia que se mantienen las tres etapas descritas anteriormente para la evolución del CO, aunque los intervalos en los que ocurren presentan ciertas variaciones. La primera etapa, caracterizada por el notable incremento de X_{CO} , se sitúa ahora entre -45° y -20° . La fase intermedia, donde la concentración permanece prácticamente constante, se extiende entre -25° y 15° . Finalmente, la etapa de reducción de X_{CO} tiene lugar entre 15° y 80° , quedando la reacción de la Ec.(45 congelada alrededor de los 80° , a diferencia de los 60° observados en la serie a 1250rpm.

Por último, tanto en la Fig. 26 como en la Fig. 27 se aprecia que, al igual que en la serie a 1250rpm, un incremento de X_{NH_3} provoca una reducción de las concentraciones de CO. Como se indicó anteriormente, este comportamiento se explica por la disminución de la temperatura de los productos quemados al aumentar la composición de amoníaco, lo que desfavorece la formación de CO.

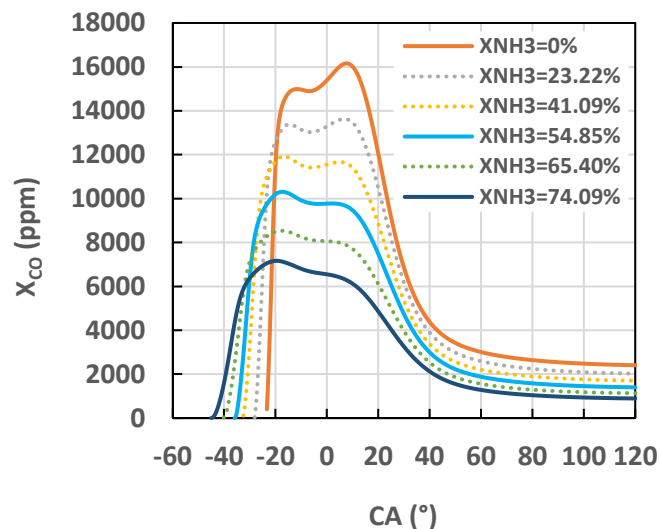


Fig. 27. Evolución de X_{CO} en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 2000 rpm.

4.1.3. Comparación entre ensayos

En primer lugar, se comparan las gráficas que muestran las concentraciones de CO en equilibrio y en desequilibrio químico (Fig. 24 y Fig. 26). En ambas series de ensayos las curvas presentan tendencias parecidas (exceptuando los puntos con máximo X_{NH_3}), aunque se observan diferencias significativas que se detallan a continuación.

El aumento del régimen de giro provoca que las curvas de la serie a 2000rpm alcancen valores de X_{CO} superiores a los obtenidos a 1250rpm, lo que se traduce en mayores emisiones en el EVO. Asimismo, este incremento de régimen amplía el intervalo angular en el que transcurre la combustión, dando lugar a curvas más ensanchadas y con etapas desplazadas: el crecimiento se inicia unos 5° antes (por ejemplo, en -45° en lugar de -40°) y el decrecimiento se prolonga hasta 80° (frente a los 60° de la primera serie).

En la etapa intermedia, donde las concentraciones tienden a estabilizarse, también se distinguen diferencias. En la serie a 1250rpm (especialmente en los dos últimos puntos) esta fase es prácticamente plana, mientras que en la serie a 2000rpm aparece un máximo al inicio, de modo que la fase no resulta tan uniforme. Finalmente, cabe señalar que las curvas en equilibrio químico de la segunda serie presentan un incremento inicial más pronunciado, alcanzando un máximo más marcado que en la primera serie.

A continuación, se analizan las Fig. 25 y Fig. 27, que representan las evoluciones de la concentración de CO en desequilibrio químico para ambas

series. Dichas figuras presentan las mismas diferencias descritas en la comparativa anterior para el desequilibrio, y permiten cuantificar la variación de X_{CO} en los distintos puntos de ensayo al aumentar el régimen de giro.

En el primer punto ($X_{NH_3} = 0\%$), la concentración máxima de CO aumenta de aproximadamente 10132ppm en la serie a 1250rpm a unas 16155ppm en la de 2000rpm, lo que supone un incremento del 59,4%, prácticamente idéntico al aumento relativo del régimen (60%). En el segundo punto, los valores máximos alcanzan alrededor de 8121ppm y 13627ppm, con un incremento del 68%. Para el tercer punto, las concentraciones aproximadas pasan de 6898ppm y 11927ppm, lo que representa un aumento del 72,9%. El incremento continúa creciendo hasta alcanzar su valor máximo del 86% cuando $X_{NH_3} \approx 74\%$, con concentraciones de 3849ppm en la primera serie y 7160ppm en la segunda.

Respecto a las emisiones de CO en el EVO, los valores obtenidos en la serie a 1250rpm oscilan entre 158ppm ($X_{NH_3} = 86,35\%$) y 1366ppm ($X_{NH_3} = 0\%$), mientras que en la serie a 2000rpm se sitúan entre 887ppm ($X_{NH_3} = 74,09\%$) y 2411ppm ($X_{NH_3} = 0\%$). Exceptuando el primer punto de ensayo, en todos los demás el incremento del régimen provoca aumentos superiores al doble en las emisiones, con una tendencia creciente conforme aumenta la cantidad de NH_3 . Por ejemplo, en el tercer punto las emisiones pasan de aproximadamente 805ppm (1250rpm) a 1701ppm (2000rpm), con un incremento del 111,3%. Y para $X_{NH_3} \approx 74\%$ se registran 352ppm y 887ppm respectivamente, alcanzando un incremento del 152%, el mayor registrado.

Estos resultados muestran como los incrementos en las emisiones de CO son incluso superiores a los observados en las concentraciones máximas. Es decir, el cambio de régimen de giro de 1250rpm a 2000rpm no solo eleva significativamente las concentraciones, sino que duplica o más las emisiones de CO en el EVO.

Por último, se cuantifica la reducción de las emisiones de CO en función del aumento de la composición en volumen del NH_3 . En la serie a 1250rpm las emisiones descienden de 1366ppm con $X_{NH_3} = 0\%$ a 158ppm con $X_{NH_3} = 86,35\%$. Por ejemplo, al aumentar X_{NH_3} en un 22,54% (segundo punto de ensayo), la concentración se reduce a aproximadamente 998ppm, equivalente a una disminución del 26,9%. En el tercer punto ($X_{NH_3} = 40,54\%$), la concentración alcanza 805ppm, representando una reducción del 41,1% respecto al valor inicial. Posteriormente, con $X_{NH_3} = 73,16\%$, la emisión disminuye hasta unos 352ppm, lo que supone un descenso del 74,2%. Finalmente, en el último punto de la serie ($X_{NH_3} = 86,35\%$), se registra la mínima emisión, 158ppm, correspondiente a una reducción del 88,4%.

En la serie a 2000rpm, las emisiones pasan de 2411ppm ($X_{NH_3} = 0\%$) a 887ppm ($X_{NH_3} = 74,09\%$). En el segundo punto ($X_{NH_3} = 23,22\%$), la concentración se reduce a 2024ppm, lo que supone un 16,1% menos que el valor inicial. En el tercer punto ($X_{NH_3} = 41,09\%$), la concentración de CO alcanza aproximadamente 1701ppm, equivalente a una reducción del 29,4%. A medida que aumenta X_{NH_3} , la tendencia descendente continúa hasta el último punto de la serie, donde se registra la concentración mínima (887ppm), correspondiente a una reducción del 63,2%.

La comparación entre ambas series evidencia que, aunque el incremento de NH_3 reduce significativamente las emisiones de CO en ambos casos, la disminución es más severa a 1250rpm. Para puntos prácticamente equivalentes (sexto punto), la serie a 1250rpm alcanza una reducción del 74,2%, mientras que a 2000rpm es del 63,2% (valor máximo observado).

En conclusión, un mayor contenido de amoníaco contribuye a una reducción notable de las emisiones de CO, siendo esta más efectiva a regímenes más bajos.

4.2. Análisis Emisiones de NO

El óxido nítrico se forma principalmente por fenómenos químicos en un MCIA [3], concretamente durante la reacción de combustión. En este proceso se alcanzan elevadas presiones y temperaturas, condiciones que favorecen la reacción de oxidación del nitrógeno (N_2) previamente mencionada, promoviendo así la formación de NO según se indica en la Ec.(46):



Cuanto mayor es la temperatura de los productos quemados, mayor es el desplazamiento de la reacción hacia la derecha [3]. Es decir, temperaturas más elevadas implican una mayor velocidad de formación de NO.

4.2.1. Emisiones de NO en la serie de ensayos a un régimen de 1250rpm

Se representan en la Fig. 28 las concentraciones de NO en equilibrio y en desequilibrio químico para tres puntos de ensayo de la serie a 1250rpm. Estos puntos coinciden con los analizados en el caso del CO para la misma serie y

corresponden a composiciones en volumen de amoníaco mínima ($X_{NH_3} = 0\%$), intermedia ($X_{NH_3} = 54\%$) y máxima ($X_{NH_3} = 86,4\%$).

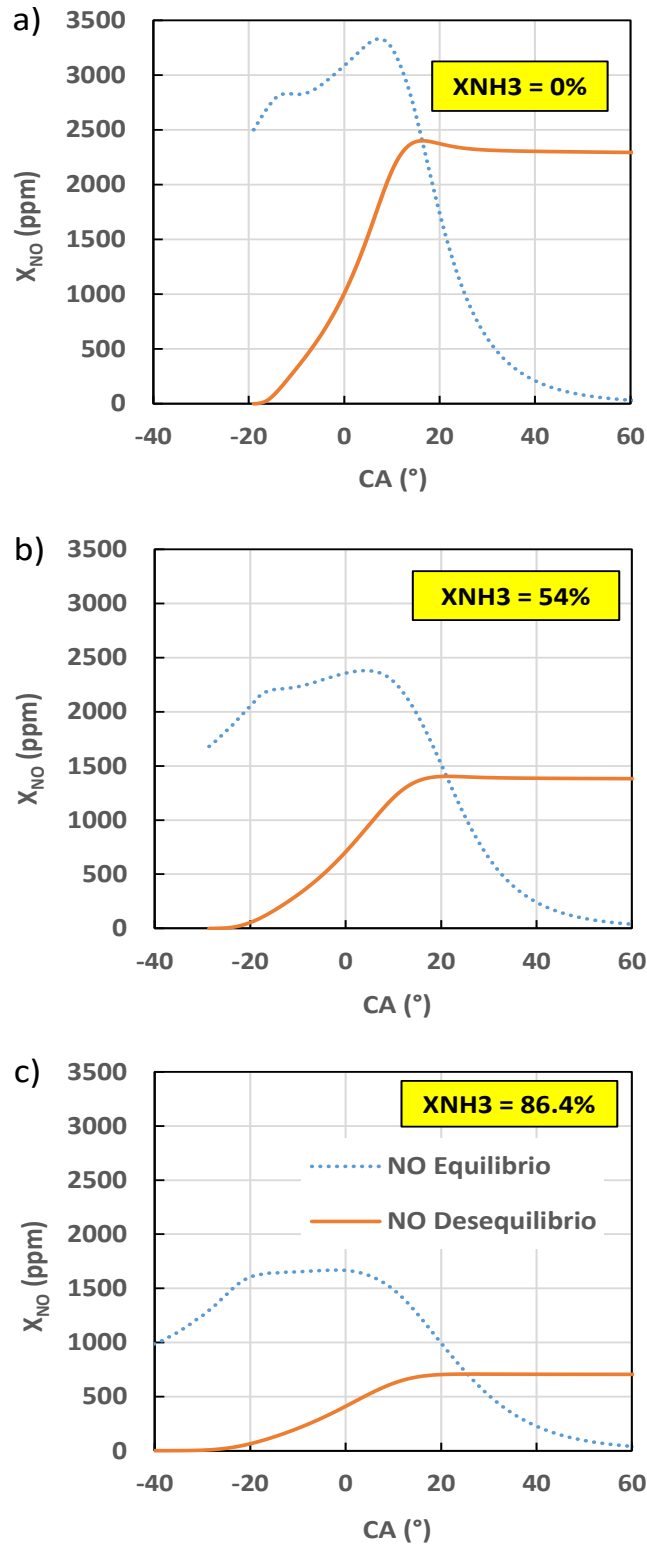


Fig. 28. Comparativa entre X_{NO} en equilibrio y disequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 1250 rpm (a) $X_{NH_3} = 0\%$ (b) $X_{NH_3} = 54\%$ (c) $X_{NH_3} = 86,4\%$.

Se observa que las evoluciones de X_{NO} en desequilibrio (línea continua naranja) difieren completamente de las obtenidas en equilibrio químico (línea discontinua azul), sin que exista ninguna fase en la que ambas tiendan a coincidir. Al igual que en el caso del CO, mientras el equilibrio predice una concentración nula de NO en el EVO, en el estado de desequilibrio se registra una determinada concentración de este contaminante en el escape, cuyo valor varía en función del punto de ensayo.

Comparando las tendencias de X_{NO} (Fig. 28) con la temperatura de los productos quemados para esta serie (Fig. 15), se aprecia la siguiente relación: cuando la temperatura, ya elevada, comienza a aumentar tras el salto de chispa (entre -40° y -20°), la concentración de NO también empieza a crecer. En el intervalo en el que la temperatura se mantiene prácticamente constante (entre -20° y 10°), la X_{NO} continúa aumentando. Finalmente, cuando la temperatura desciende (entre 10° y 60°), la concentración de NO permanece constante.

Esto indica que las altas temperaturas y su mantenimiento favorecen el crecimiento de X_{NO} , mientras que su disminución no provoca una reducción de la concentración de NO. De esta forma, se muestra que la X_{NO} depende de la temperatura, pero no de forma tan directa como el X_{CO} .

La Fig. 29 muestra las evoluciones de X_{NO} en desequilibrio químico correspondientes a la serie de ensayos realizada a 1250rpm.

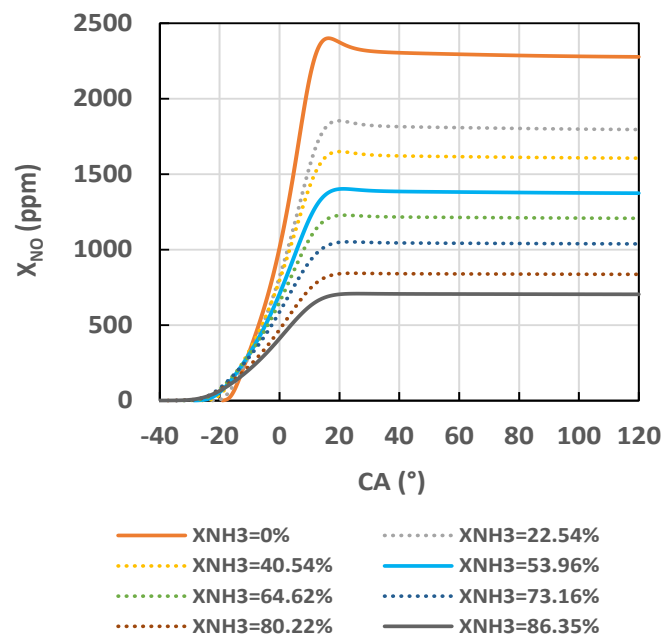


Fig. 29. Evolución de X_{NO} en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 1250 rpm.

Tal como se aprecia en la Fig. 29, la concentración de NO presenta dos fases bien diferenciadas (en contraste con las tres fases observadas en las concentraciones de CO), que son las siguientes:

- La primera fase corresponde al notable incremento de X_{NO} . El inicio de la combustión (entre -40° y -20°) provoca que se alcancen elevadas temperaturas, lo que promueve la reacción de oxidación del N_2 (Ec.(46)) y aumenta la concentración de NO. X_{NO} continúa creciendo hasta alcanzar su valor máximo en torno a 20° . En contraste con el CO, esta fase en el NO se prolonga más tiempo, ya que las concentraciones tardan más en incrementarse.
- Tras alcanzar el máximo, en la segunda fase la X_{NO} permanece completamente constante (entre 20° y 120°), quedando la reacción (Ec.(46)) congelada debido a la disminución de temperatura. No se observa una fase de reducción de X_{NO} , prácticamente todo el NO formado se emite, a diferencia del caso del CO, donde sí existía una disminución significativa entre las concentraciones formadas durante la combustión y las emitidas en el escape. Para esta serie, las emisiones de NO oscilan entre 703ppm y 2277ppm, dependiendo del punto de ensayo.

Por otro lado, para el análisis del NO se han representado gráficas como la mostrada en la Fig. 30. En ella se muestran los valores de X_{NO} en el EVO en función de la temperatura máxima de los productos quemados ($T_{q_{max}}$). Cada valor está asociado al correspondiente punto de ensayo.

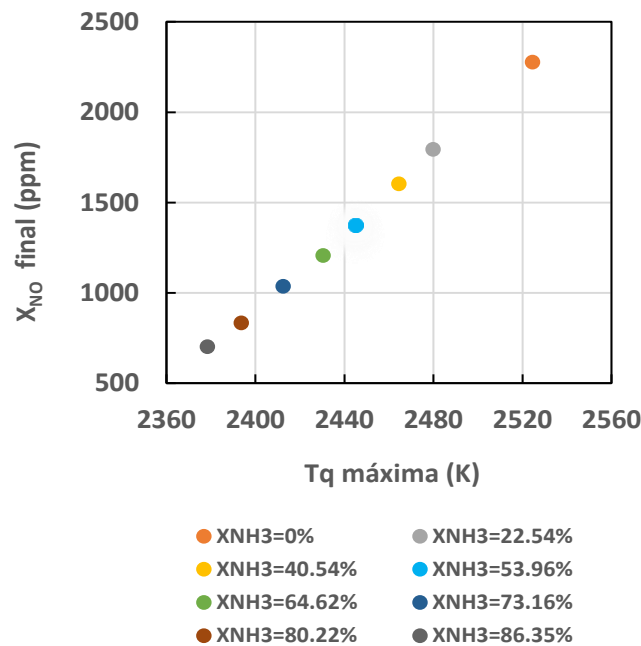


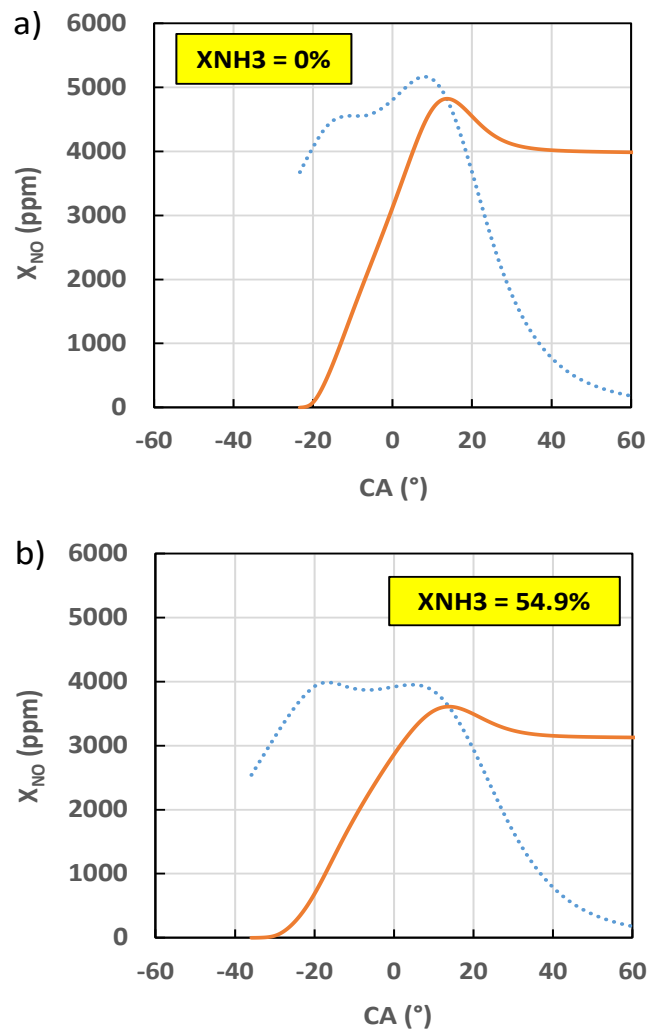
Fig. 30. Relación de las emisiones de NO con $T_{q_{max}}$ para la serie de ensayos a 1250rpm.

De esta forma, se observa como las concentraciones de NO en el EVO dependen linealmente de $T_{q_{max}}$. Esta relación solo se presenta para $Fr = 1$, para otros dosados no tiene por qué ocurrir.

Por último, tanto en la Fig. 28 como en las Fig. 29 y Fig. 30 se aprecia que las concentraciones de NO también disminuyen al aumentar la composición en volumen de amoníaco. Como se mencionó anteriormente, el incremento de X_{NH_3} reduce la temperatura, lo que desfavorece la formación de NO.

4.2.2. Emisiones de NO en la serie de ensayos a un régimen de 2000rpm

En la Fig. 31 se representan las X_{NO} en equilibrio y en desequilibrio químico para la segunda serie de ensayos. Los puntos considerados corresponden a las mismas composiciones en volumen de NH_3 que en el análisis del CO para esta serie (X_{NH_3} del 0%, 54,9% y 74,1%).



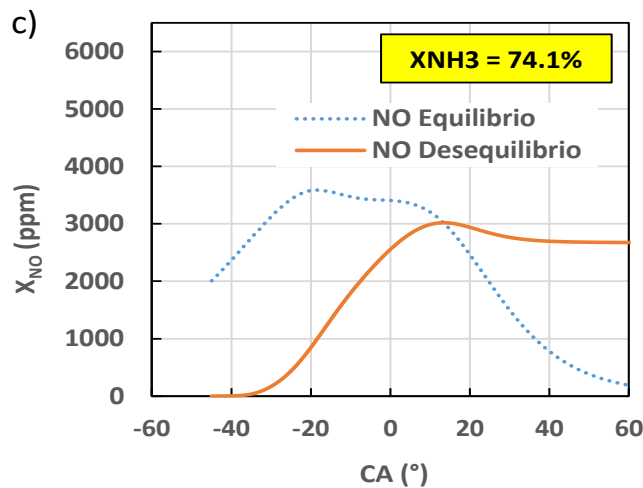


Fig. 31. Comparativa entre X_{NO} en equilibrio y disequilibrio químico para tres puntos de la serie de ensayos con régimen de giro de 2000 rpm (a) $X_{NH_3} = 0\%$ (b) $X_{NH_3} = 54,9\%$ (c) $X_{NH_3} = 74,1\%$.

Se aprecia que las concentraciones de NO en disequilibrio presentan un comportamiento distinto al mostrado en equilibrio, sin seguir la misma tendencia. Esta diferencia ya se había señalado en la primera serie (1250rpm), no obstante, en este caso las curvas presentan una mayor duración angular y alcanzan concentraciones superiores.

Al comparar la temperatura de los productos quemados en esta serie (Fig. 16) con las evoluciones de X_{NO} (Fig. 31), se observa que se mantiene la misma relación identificada en la serie a 1250rpm, aunque en este caso la temperatura alcanzada es mayor: cuando la temperatura aumenta y se estabiliza, la concentración de NO crece, mientras que, al descender la temperatura, la X_{NO} permanece prácticamente constante. Cabe señalar que, al igual que en el caso del CO, en esta serie se modifican los intervalos: el salto de chispa ocurre antes (entre -45° y -25°), la fase de temperatura estable se ubica entre -25° y 15° , y el descenso de temperatura se produce entre 15° y 60° .

Las evoluciones de X_{NO} en disequilibrio químico para los diferentes puntos de la serie realizada a 2000rpm se muestran en la Fig. 32. Se observa que las dos fases identificadas previamente para las concentraciones de NO continúan presentes en esta serie, aunque con algunas diferencias. La fase de incremento de X_{NO} comienza antes, comprendiendo ahora el intervalo entre (-45° y 15°). Por su parte, la fase en la que la concentración se mantiene constante se inicia más tarde, a 40° en lugar de 20° como en la serie a 1250rpm. Esto se debe a la presencia de una etapa de ligera reducción de X_{NO} . La mayor temperatura en la serie de 2000rpm provoca que la reacción (Ec.(46)) destruya cierta cantidad de NO, retrasando así el inicio de la fase estable.

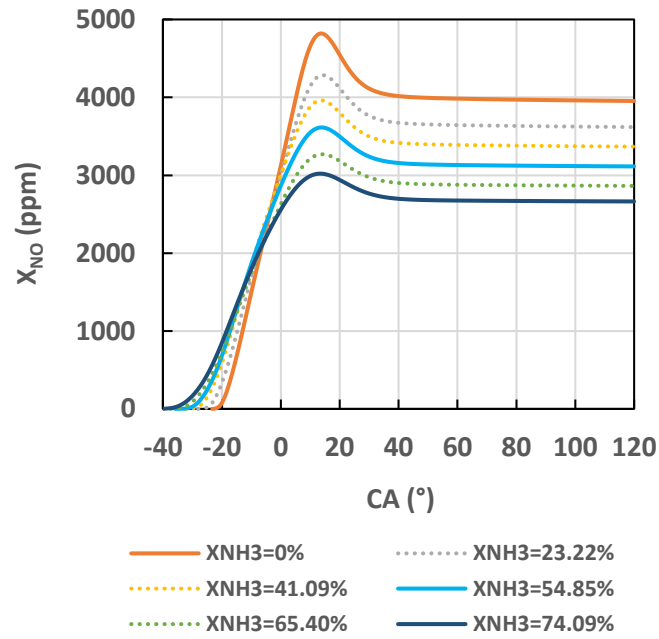


Fig. 32. Evolución de X_{NO} en desequilibrio químico para cada punto de la serie de ensayos a 2000 rpm.

En la Fig. 33 se representa la dependencia lineal de las emisiones de NO en el EVO en función de la temperatura máxima de los productos quemados, mostrando que esta relación se mantiene incluso al aumentar el régimen de giro. Sin embargo, se observan diferencias respecto a la primera serie, ya que tanto $T_{q_{max}}$ como los valores finales de X_{NO} son mayores.

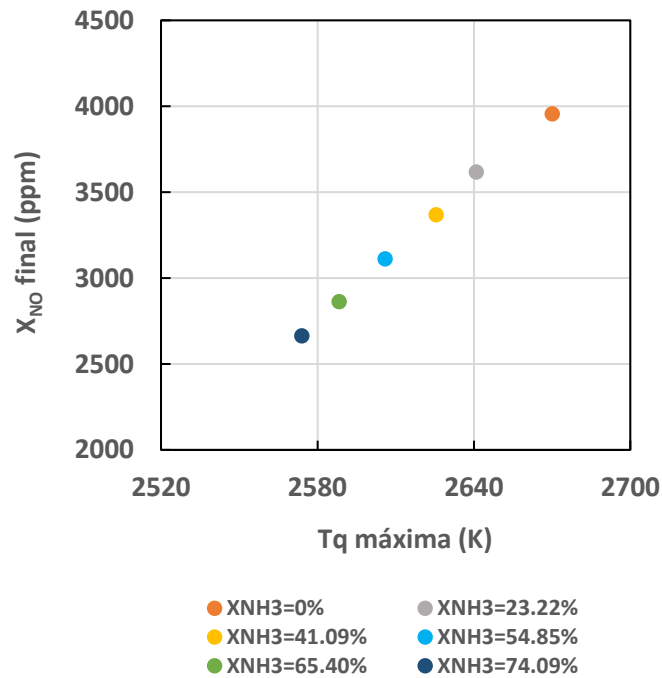


Fig. 33. Relación de las emisiones de NO con $T_{q_{max}}$ para la serie de ensayos a 2000rpm.

Por último, cabe señalar que, al igual que en los análisis anteriores, las concentraciones del contaminante (NO) disminuyen conforme aumentan los valores de X_{NH_3} .

4.2.3. Comparación entre ensayos

En primer lugar, se comparan las Fig. 28 y Fig. 31, que representan las concentraciones de NO en equilibrio y en desequilibrio químico para la primera y segunda serie, respectivamente. Las curvas correspondientes a cada situación no muestran similitud entre ambas series y, además, se aprecian diferencias relevantes entre ellas que se presentan a continuación.

Se observa que las concentraciones de NO en la serie a 1250rpm son menores que en la serie a 2000rpm. El incremento del régimen de giro del motor provoca un aumento en los valores de X_{NO} y amplía la duración angular del proceso de combustión. Como consecuencia, las curvas de la segunda serie aparecen más extendidas que las de la primera, es decir, las fases se prolongan: la fase de aumento de X_{NO} comienza 5° antes (por ejemplo, en -25° en lugar de -20°) y la fase en la que la concentración permanece constante se retrasa 20° (40° en lugar de 20°).

Otra diferencia que se aprecia en la segunda serie es la aparición de una breve etapa de reducción de la concentración de NO entre la fase de aumento y la fase de mantenimiento de X_{NO} . Este efecto se observa principalmente para $X_{NH_3} = 0\%$ y $X_{NH_3} = 54,9\%$, y tiende a desaparecer a medida que aumenta el contenido de NH_3 . En cambio, en la primera serie este comportamiento no se presenta. La concentración aumenta hasta alcanzar su máximo y, acto seguido, permanece constante.

Por otro lado, se ha observado que el aumento del régimen provoca que los valores máximos de X_{NO} en desequilibrio químico para la serie a 2000rpm tiendan a aproximarse a los máximos alcanzados en equilibrio. En contraste, en la serie a 1250rpm los valores máximos en desequilibrio se sitúan aproximadamente a la mitad de los correspondientes en equilibrio.

Seguidamente, se examinan las evoluciones de la concentración de NO en desequilibrio químico entre ambas series (Fig. 29 y Fig. 32). En estas curvas en desequilibrio se observan las mismas diferencias identificadas en la comparativa anterior, y a partir de ellas es posible cuantificar las variaciones de X_{NO} en los distintos puntos de ensayo al incrementarse el régimen de giro.

En cuanto a las concentraciones máximas de NO, en el primer punto ($X_{NH_3} = 0\%$) se pasa de aproximadamente 2400ppm a 4822ppm al aumentar el régimen de 1250rpm a 2000rpm, lo que supone un incremento del 100,9% (el doble). En el segundo punto de ensayo, la $X_{NO_{max}}$ aumenta de unos 1853ppm en la primera serie a 4284ppm en la segunda, equivalente a un incremento del 131,2% (más del doble). El incremento continúa hasta alcanzar su valor máximo en el sexto punto ($X_{NH_3} \approx 74\%$), donde la concentración pasa de 1051ppm (1250rpm) a 3020ppm (2000rpm), lo que representa un incremento del 187,3%.

De este modo, se aprecia que, a medida que aumenta X_{NH_3} , también se incrementa la diferencia en la concentración máxima de NO entre ambas series. En otras palabras, un mayor contenido de amoníaco incrementa la sensibilidad de $X_{NO_{max}}$ frente al aumento del régimen de giro. Este comportamiento también se observó en la comparativa para el CO. Sin embargo, el incremento experimentado por $X_{NO_{max}}$ es significativamente mayor que el de $X_{CO_{max}}$, alcanzando un máximo del 187,3% frente al 86% registrado para el CO.

Respecto a las emisiones de NO en el EVO, los valores obtenidos en la serie a 1250rpm oscilan entre 703ppm ($X_{NH_3} = 86,35\%$) y 2277ppm ($X_{NH_3} = 0\%$), mientras que en la serie a 2000rpm se sitúan entre 2663ppm ($X_{NH_3} = 74,09\%$) y 3956ppm ($X_{NH_3} = 0\%$). Se observa que las emisiones de NO son claramente superiores a las de CO en ambas series: en la de 1250rpm, estas últimas varían entre 158ppm ($X_{NH_3} = 86,35\%$) y 1366ppm ($X_{NH_3} = 0\%$), mientras que en la de 2000rpm oscilan entre 887ppm ($X_{NH_3} = 74,09\%$) y 2411ppm ($X_{NH_3} = 0\%$).

Al igual que en la comparativa del CO, excepto en el primer punto de ensayo, el incremento del régimen provoca aumentos superiores al doble en las emisiones de NO, los cuales crecen a medida que aumenta la cantidad de NH_3 . Como ejemplo, en el segundo punto las emisiones pasan de aproximadamente 1795ppm (1250rpm) a 3618ppm (2000rpm), lo que representa un aumento del 101,6%. Para $X_{NH_3} \approx 74\%$, las emisiones ascienden de entre 1038ppm a 2663ppm, alcanzando un incremento del 156,6%, el valor más alto registrado.

Estos resultados muestran que los incrementos en las emisiones de NO son inferiores a los observados en las concentraciones máximas, aunque en ambos casos son elevados, puesto que en prácticamente todos los puntos las emisiones se duplican o más. El cambio de 1250rpm a 2000rpm no solo aumenta significativamente las concentraciones de NO, sino que también multiplica por dos o más las emisiones de este contaminante en el EVO. En comparación con el CO, mientras que en este último las emisiones crecían en

mayor proporción que las concentraciones máximas, en el NO sucede lo contrario. No obstante, en ambos contaminantes el aumento del régimen de giro provoca que las emisiones se dupliquen o más en el EVO.

Finalmente, se cuantifica la reducción de las emisiones de NO en función del aumento de X_{NH_3} . En la serie a 1250rpm las emisiones descienden de 2277ppm ($X_{NH_3} = 0\%$) a 703ppm ($X_{NH_3} = 86,35\%$). Por ejemplo, al incrementar X_{NH_3} hasta un 22,54% (segundo punto de ensayo) la concentración se reduce a aproximadamente 1795ppm, lo que equivale a una disminución del 21,2%. En el tercer punto ($X_{NH_3} = 40,54\%$) la concentración alcanza 1605ppm, representando una reducción del 29,5% respecto al valor inicial. Posteriormente, con $X_{NH_3} = 73,16\%$ la emisión disminuye hasta unos 1038ppm, equivalente a un descenso del 54,4%. Finalmente, en el último punto de la serie ($X_{NH_3} = 86,35\%$) se observa la mínima emisión (703ppm), correspondiente a una reducción del 69,1%.

En la serie a 2000rpm, las emisiones pasan de 3956ppm ($X_{NH_3} = 0\%$) a 2663ppm ($X_{NH_3} = 74,09\%$). En el segundo punto ($X_{NH_3} = 23,22\%$) la concentración se reduce a 3618ppm, lo que supone un 8,5% menos que el valor inicial. En el tercer punto ($X_{NH_3} = 41,09\%$) la concentración alcanza aproximadamente 3369ppm, equivalente a una reducción del 14,8%. La tendencia descendente continúa hasta el último punto de la serie, donde la concentración mínima (2663ppm) representa una reducción del 32,7% respecto al caso sin NH_3 .

La comparación entre ambas series evidencia que, aunque el aumento de NH_3 reduce las emisiones de NO en ambos regímenes, la disminución resulta más considerable a 1250rpm. Para puntos prácticamente equivalentes (sexto punto), la serie a 1250rpm alcanza una reducción del 54,4%, mientras que a 2000rpm se limita al 32,7%.

En consecuencia, un mayor contenido de amoníaco contribuye a una reducción notable de las emisiones de NO, siendo este efecto más significativo a regímenes más bajos. Este comportamiento también se observó en el análisis del CO, sin embargo, la reducción máxima alcanzada por el CO (88,4% a 1250rpm) resulta superior a la obtenida para el NO (69,1% a 1250rpm).

Para concluir, la Fig. 34 presenta la comparación de las dependencias lineales mostradas previamente para ambas series de ensayos (Fig. 30 y Fig. 33). La dependencia lineal correspondiente a la serie a 1250rpm se encuentra en la parte inferior izquierda, mientras que la de 2000rpm se sitúa en la parte superior derecha. Asimismo, se indica la dirección y el sentido de aumento de la composición en volumen del NH_3 para ambas series.

En la Fig. 34 se observa que las líneas de tendencia de ambas dependencias lineales son muy similares, aunque la correspondiente a 2000rpm aparece ligeramente desplazada hacia la derecha. El aumento del régimen de giro tiene una influencia más significativa en las emisiones de NO que el bajo o nulo contenido de X_{NH_3} (puntos asociados a una combustión rápida). Asimismo, el incremento de X_{NH_3} conlleva una reducción tanto de las emisiones de NO en el EVO como de las temperaturas máximas de los productos quemados en ambas series. A continuación, se cuantifican dichas reducciones en función del aumento del contenido de NH_3 .

En la primera serie de ensayos (1250rpm) se analiza la evolución de las emisiones de NO y de la temperatura máxima de productos quemados a partir de cinco puntos de ensayo:

- En el primer punto ($X_{NH_3} = 0$), se obtuvo una emisión de NO en el EVO de aproximadamente 2277ppm y una T_{qmax} de 2524K.
- En el segundo punto, al incrementar X_{NH_3} en un 22,54%, las emisiones se redujeron a 1795ppm y la T_{qmax} descendió a unos 2480K, lo que representa una disminución del 21,2% en NO y del 1,8% en temperatura.
- En el tercer punto ($X_{NH_3} = 40,54\%$), la emisión de NO alcanzó unas 1605ppm y la T_{qmax} 2464K, con reducciones del 29,5% y del 2,4%, respectivamente.
- Para $X_{NH_3} = 73,16\%$, las emisiones descendieron a 1038ppm y la temperatura a 2412K, lo que equivale a reducciones del 45,6% y 4,4%.
- Finalmente, en el último punto ($X_{NH_3} = 86,35\%$), las emisiones alcanzaron unas 703ppm y la T_{qmax} 2378K, con reducciones del 69,1% y 5,8% respecto al primer punto.

Por otro lado, en la segunda serie de ensayos (2000rpm):

- En el primer punto ($X_{NH_3} = 0$), las emisiones de NO en el EVO fueron de aproximadamente 3956ppm, con una T_{qmax} de 2670K.
- Al aumentar X_{NH_3} al 23,22%, las emisiones descendieron a 3618ppm y la T_{qmax} bajó a 2641K, lo que supone reducciones del 8,5% en NO y del 1,1% en temperatura.

- Con un contenido de NH_3 del 41,09%, las emisiones de NO se redujeron hasta 3369ppm y la temperatura máxima hasta 2625K, alcanzando disminuciones del 14,8% y 1,7%.
- Finalmente, en el último punto ($X_{\text{NH}_3} = 74,09\%$), las emisiones fueron de unos 2663ppm y la $T_{q_{\text{max}}}$ de 2573K, con reducciones del 32,7% en NO y del 3,6% en temperatura.

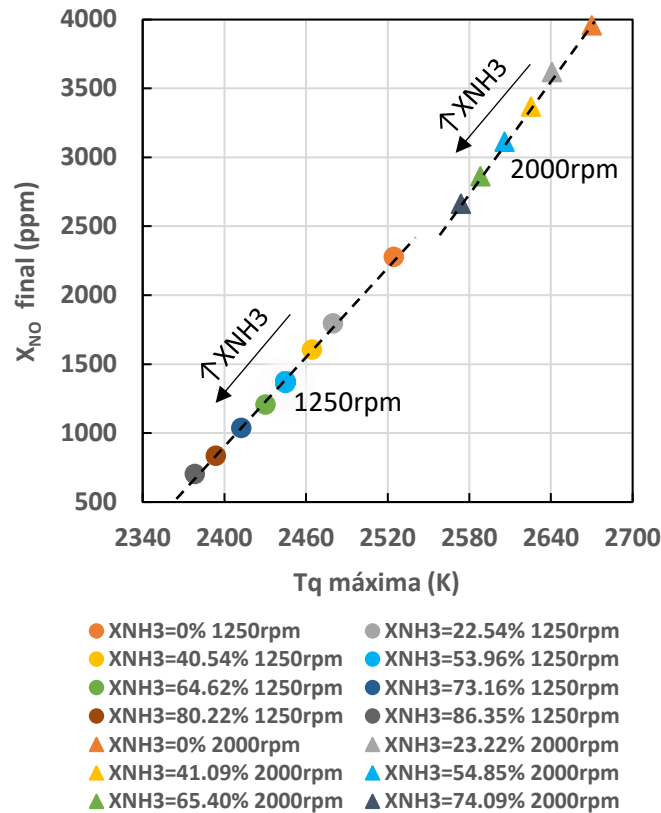


Fig. 34. Comparativa entre las relaciones de las emisiones de NO con la $T_{q_{\text{max}}}$ de ambas series.

A partir de las comparativas anteriores, se aprecia que, para puntos con composiciones de amoníaco similares, la serie con menor régimen de giro (1250rpm) presenta mayores reducciones tanto en las emisiones de NO en el EVO como en la $T_{q_{\text{max}}}$ que la serie a mayor régimen (2000rpm). Por ejemplo, la disminución máxima de $T_{q_{\text{max}}}$ en la serie a 2000rpm alcanza un 3,6% ($X_{\text{NH}_3} = 74,09\%$), mientras que en el punto equivalente de la serie a 1250rpm es del 4,4%, llegando incluso hasta un 5,8% en el último punto de esta última. Este comportamiento evidencia que un régimen de giro más bajo favorece reducciones más significativas en la temperatura máxima de los productos de la combustión.

5.CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este capítulo se presentan las conclusiones que se obtienen tras el análisis de los resultados de este Trabajo de Fin de Grado. En primer lugar, se expone el objetivo general del estudio y su aportación a la línea de investigación. A continuación, se presentan y analizan los diagnósticos derivados de las series de ensayos realizados por el Grupo de Investigación de Motores y Energías Renovables. Posteriormente, se discuten los resultados obtenidos a partir del tratamiento de los datos experimentales mediante el modelo cinético de diagnóstico de emisiones desarrollado en este trabajo. Finalmente, el capítulo concluye con una reflexión sobre las posibles líneas de trabajos futuras que pueden derivar del estudio realizado.

5.1. Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la formación de emisiones en motores de encendido provocado funcionando con mezclas de gas natural y amoniaco. Asimismo, se busca contribuir a la línea de investigación sobre el estudio de emisiones generadas por este tipo de mezclas de combustibles, dada la escasez de investigaciones existentes en la literatura.

Por un lado, se ha efectuado un análisis de los diagnósticos que sirve como punto de partida para entender los resultados de emisiones. En el análisis de los diagnósticos se ha observado lo siguiente:

- Las presiones instantáneas medidas en el motor se mantienen similares en ambas series de ensayos (1250rpm y 2000rpm), pese al incremento del régimen de giro. Esto se explica porque la masa de aire por cilindro y ciclo (m_{acc}) permaneció prácticamente constante en las dos series experimentales.
- El rendimiento indicado (η_i) es prácticamente idéntico en ambas series de ensayos, ya que depende de la presión media indicada (p_{mi}) y de la energía aportada por el combustible ($Q_{aportada}$), ambas con valores muy similares en las dos series.
- La fracción de masa quemada (FMQ) presenta un comportamiento semejante en ambas series. Sin embargo, el régimen de giro más elevado (2000rpm) prolonga el intervalo angular en el que tiene lugar la FMQ, al incrementarse la duración angular del proceso de combustión.

- La derivada angular de la fracción de masa quemada (dFMQ) muestra tendencias similares en las dos series, aunque el incremento de régimen provoca que los valores de dFMQ alcanzados en la serie a 2000rpm sean ligeramente inferiores a los de la serie a 1250rpm.
- La duración angular del proceso de combustión aumenta con el incremento tanto del contenido de amoníaco como del régimen de giro.
- La temperatura de los productos de la combustión (T_q) se eleva al aumentar el régimen de giro del cigüeñal. Este comportamiento se debe a que, a mayores regímenes, el tiempo disponible para la transferencia de calor a las paredes del cilindro es menor, aproximándose el comportamiento del motor al de un sistema adiabático.
- El contenido de amoníaco en la mezcla de combustible supone una influencia significativa. Una mayor composición de NH_3 reduce la presión, la fracción de masa quemada (FMQ), su derivada (dFMQ) y la temperatura de los productos quemados (T_q).

Para el análisis cinético químico de las emisiones contaminantes, se ha desarrollado un modelo cinético de diagnóstico capaz de calcular emisiones para un Motor de Combustión Interna Alternativo (MCIA) funcionando con mezclas de gas natural y amoníaco.

Para su aplicación se ha validado el mecanismo cinético presentado en [43], cuya validación se realizó mediante el cálculo de velocidades de combustión laminar para distintas mezclas, y comparándolas con las predichas por otros autores [43] y con los resultados experimentales.

Por otro lado, se han expuesto las diferencias existentes entre las evoluciones de las concentraciones de CO y NO en equilibrio y en desequilibrio químico:

- En el caso del CO, las concentraciones en desequilibrio tienden a aproximarse a las calculadas en equilibrio. En cambio, para el NO, ambas situaciones muestran discrepancias notables.
- Las concentraciones máximas de CO ($X_{CO_{max}}$) y de NO ($X_{NO_{max}}$) aumentan con el régimen de giro. El incremento relativo entre series es mayor en el NO: al pasar de 1250rpm a 2000rpm, $X_{NO_{max}}$ aumenta un 187,3% (máximo de la serie), mientras que para $X_{CO_{max}}$ el incremento máximo registrado es del 86%.

- El aumento de régimen de 1250rpm a 2000rpm también incrementa las emisiones de CO y NO en el EVO (ángulo de apertura de la válvula de escape). En este sentido, las emisiones de NO resultan significativamente superiores a las de CO para un mismo régimen (hasta 3956ppm de NO frente a 2411ppm de CO). Además, en prácticamente todos los puntos de ensayo el incremento del régimen duplica o más las emisiones de ambos contaminantes entre series: el máximo aumento entre series es del 152% para el CO y del 156,6% para el NO.
- Para el CO, las emisiones aumentan en mayor proporción que las concentraciones máximas de la especie, mientras que en el caso del NO sucede lo contrario, las concentraciones máximas crecen en mayor medida que las emisiones.
- Un mayor contenido de amoníaco en la mezcla reduce de forma significativa las emisiones de CO y NO en el EVO, especialmente a un régimen más bajo (1250rpm). Estas reducciones son superiores para el caso del CO, siendo para este la máxima alcanzada del 88,4% a 1250rpm, mientras que para el NO es del 69,1% en la misma serie.
- Para mezclas con contenidos de amoníaco similares, la serie con menor régimen (1250rpm) presenta mayores reducciones tanto en las emisiones de NO en el EVO como en la temperatura máxima de productos de la combustión ($T_{q_{max}}$). Por ejemplo, con un 74,09% de amoníaco en la serie a 2000rpm, se reduce $T_{q_{max}}$ en un 3,6%, mientras que para el punto equivalente en la serie a 1250rpm esta reducción alcanza el 4,4%. Esto evidencia que regímenes más bajos favorecen la disminución de la temperatura máxima de los productos quemados, al existir más tiempo disponible para la transferencia de calor a las paredes del cilindro.

5.2. Trabajos Futuros

Este trabajo se ha centrado en el estudio de las emisiones de CO y NO en dos series de ensayos realizados con un Motor de Encendido Provocado (MEP) alimentado con mezclas de gas natural y amoníaco. Las posibles líneas de trabajos futuros que este trabajo deja abiertas son:

- Ampliar el análisis a otros contaminantes, como el dióxido de nitrógeno (NO₂), el óxido nitroso (N₂O), los hidrocarburos sin quemar (HC) y las

partículas (PM), con el fin de disponer de una caracterización más completa del comportamiento de las emisiones.

- Explorar un rango más amplio de condiciones operativas del motor, manteniendo las mismas mezclas de combustibles utilizadas en este trabajo. Esto incluiría el estudio en diferentes tipos de motores, relaciones aire-combustible (dosado) distintas a la estequiométrica, así como diversos regímenes de giro y grados de carga.
- Por último, se propone también como línea de trabajo futuro estudiar el efecto de la incorporación de un catalizador sobre la cinética química, con el objetivo de analizar su influencia en la reducción de las emisiones contaminantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.L. Bleviss, Transportation is critical to reducing greenhouse gas emissions in the United States, *WIREs Energy and Environment* 10 (2021). <https://doi.org/10.1002/wene.390>.
- [2] A.L.C. Ferrer, A.M.T. Thomé, Carbon Emissions in Transportation: A Synthesis Framework, *Sustainability* 15 (2023) 8475. <https://doi.org/10.3390/su15118475>.
- [3] F. Payri, J.M. Desantes, *Motores de combustión interna alternativos*, ISBN: 978-84-291-4802-2, 2011.
- [4] S.S. Ravi, S. Osipov, J.W.G. Turner, Impact of Modern Vehicular Technologies and Emission Regulations on Improving Global Air Quality, *Atmosphere (Basel)* 14 (2023) 1164. <https://doi.org/10.3390/atmos14071164>.
- [5] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Reglamento (UE) 2018/1832 de la Comisión, de 5 de noviembre de 2018, por el que se modifican la Directiva 2007/46/CE, el Reglamento (CE) n.º 692/2008 y el Reglamento (UE) 2017/1151, a fin de mejorar los ensayos y los procedimientos de homologación de tipo en lo concerniente a las emisiones aplicables a turismos y vehículos comerciales ligeros, *Diario Oficial de La Unión Europea*, L 301 (2018) 1–108. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32018R1832>.
- [6] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Reglamento (UE) 2024/1257 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de abril de 2024, relativo a la homologación de tipo de los vehículos de motor y los motores y de los sistemas, componentes y unidades técnicas independientes destinados a esos vehículos en lo que respecta a sus emisiones y a la durabilidad de las baterías (Euro 7), *Diario Oficial de La Unión Europea*, L 1257 (2024). <http://data.europa.eu/eli/reg/2024/1257/oj>.
- [7] U. Jafar, U. Nuhu, W.U. Khan, M.M. Hossain, A review on green ammonia as a potential CO₂ free fuel, *Int J Hydrogen Energy* 71 (2024) 857–876. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.128>.
- [8] H. Ishaq, C. Crawford, Review of ammonia production and utilization: Enabling clean energy transition and net-zero climate targets, *Energy Convers Manag* 300 (2024) 117869. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117869>.
- [9] N. Bora, A. Kumar Singh, P. Pal, U. Kumar Sahoo, D. Seth, D. Rathore, S. Bhadra, S. Sevda, V. Venkatramanan, S. Prasad, A. Singh, R. Kataki, P. Kumar Sarangi, Green ammonia production: Process technologies and challenges, *Fuel* 369 (2024) 131808. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131808>.
- [10] L. Sforza, A. Ballerini, F. Ramognino, A. Schirru, T. Lucchini, G. D’Errico, A. Dupuy, R. Rabello de Castro, P. Brequigny, C. Mounaïm-Rousselle, A numerical study of ammonia combustion in spark-ignition and reactive-fuel pilot-ignition engines, *Journal of Ammonia Energy* 2 (2024). <https://doi.org/10.18573/jae.29>.

- [11] J. Gray, E. Dimitroff, N. Meckel, R. Quillian, Ammonia fuel - engine compatibility and combustion, *SAE Trans* 75 (1967) 785–807.
- [12] M. Alnajideen, H. Shi, W. Northrop, D. Emberson, S. Kane, P. Czyzewski, M. Alnaeli, S. Mashruk, K. Rouwenhorst, C. Yu, S. Eckart, A. Valera-Medina, Ammonia combustion and emissions in practical applications: a review, *Carbon Neutrality* 3 (2024) 13. <https://doi.org/10.1007/s43979-024-00088-6>.
- [13] J. Hu, Y. Liu, X. He, J. Zhao, S. Xia, Application of NH₃ Fuel in Power Equipment and Its Impact on NO_x Emissions, *Energies (Basel)* 17 (2024) 3046. <https://doi.org/10.3390/en17123046>.
- [14] X. Zhu, J. Du, Z. Yu, Y.-B. Cheng, Y. Wang, NO_x Emission and Control in Ammonia Combustion: State-of-the-Art Review and Future Perspectives, *Energy & Fuels* 38 (2024) 43–60. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03104>.
- [15] E. Navarro, T.J. Leo, R. Corral, CO₂ emissions from a spark ignition engine operating on natural gas–hydrogen blends (HCNG), *Appl Energy* 101 (2013) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.046>.
- [16] M. Zhang, L. Deng, D. Xiang, B. Cao, S.S. Hosseini, P. Li, Approaches to Suppress CO₂-Induced Plasticization of Polyimide Membranes in Gas Separation Applications, *Processes* 7 (2019) 51. <https://doi.org/10.3390/pr7010051>.
- [17] A.K. Sen, J. Wang, Z. Huang, Investigating the effect of hydrogen addition on cyclic variability in a natural gas spark ignition engine: Wavelet multiresolution analysis, *Appl Energy* 88 (2011) 4860–4866. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.030>.
- [18] A.K. Sen, J. Zheng, Z. Huang, Dynamics of cycle-to-cycle variations in a natural gas direct-injection spark-ignition engine, *Appl Energy* 88 (2011) 2324–2334. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.009>.
- [19] F. Payri, V. Macian, F. V. Tinaut, Modelos matemáticos de la combustión en motores térmicos alternativos, *Anales de La Ingeniería Mecánica* 1 (1983) 187–194.
- [20] A.-J. Horrillo Güemes, Utilización de modelos multizona para la predicción de las emisiones contaminantes de escape en motores de encendido provocado, Universidad de Valladolid, 1998.
- [21] J. Martín Díaz, Aportación al diagnóstico de la combustión en motores diesel de inyección directa, Universitat Politècnica de València, 2007.
- [22] J. Pérez Collado, Modelado cinético-químico del proceso de combustión diesel para la estimación de contaminantes gaseosos, Universidad de Castilla-La Mancha, 2007.
- [23] Y.B. Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions, *Acta Phisicochimica URSS*, 1946.

- [24] R.J.B. Way, Methods for the determination of composition thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 1977.
- [25] M. Wu, A. Cova-Bonillo, P. Gabana, G. Brinklow, N.D. Khedkar, J.M. Herreros, S.Z. Rezaei, A. Tsolakis, P. Millington, S.A. Clave, A.P.E. York, Addressing the challenge of ammonia slip and nitrous oxide emissions from zero-carbon fuelled engines through catalytic aftertreatment solutions, *Int J Hydrogen Energy* 94 (2024) 848–861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.173>.
- [26] T. Cai, D. Zhao, E. Gutmark, Overview of fundamental kinetic mechanisms and emission mitigation in ammonia combustion, *Chemical Engineering Journal* 458 (2023) 141391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141391>.
- [27] L. Liu, Y. Wu, Y. Wang, Numerical investigation on the combustion and emission characteristics of ammonia in a low-speed two-stroke marine engine, *Fuel* 314 (2022) 122727. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122727>.
- [28] D. Damma, P. Ettireddy, B. Reddy, P. Smirniotis, A Review of Low Temperature NH₃-SCR for Removal of NO_x, *Catalysts* 9 (2019) 349. <https://doi.org/10.3390/catal9040349>.
- [29] E. Kim, B.-U. Kim, H.C. Kim, S. Kim, Direct and cross impacts of upwind emission control on downwind PM_{2.5} under various NH₃ conditions in Northeast Asia, *Environmental Pollution* 268 (2021) 115794. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115794>.
- [30] M. Shelef, R.W. McCabe, Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?, *Catal Today* 62 (2000) 35–50. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00407-7).
- [31] S.M. Grannell, D.N. Assanis, S. V. Bohac, D.E. Gillespie, The Operating Features of a Stoichiometric, Ammonia and Gasoline Dual Fueled Spark Ignition Engine, in: *Energy Conversion and Resources*, ASME/EDC, 2006: pp. 15–27. <https://doi.org/10.1115/IMECE2006-13048>.
- [32] K. Ryu, G.E. Zacharakis-Jutz, S.-C. Kong, Effects of gaseous ammonia direct injection on performance characteristics of a spark-ignition engine, *Appl Energy* 116 (2014) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.067>.
- [33] G.A. LAVOIE, J.B. HEYWOOD, J.C. KECK, Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines, *Combustion Science and Technology* 1 (1970) 313–326. <https://doi.org/10.1080/00102206908952211>.
- [34] M. Comotti, S. Frigo, Hydrogen generation system for ammonia–hydrogen fuelled internal combustion engines, *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 10673–10686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.080>.
- [35] C. Lhuillier, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental study on ammonia/hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions, *Fuel* 269 (2020) 117448. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117448>.

- [36] P. Gabana Molina, Contribución al estudio de la combustión a través del diagnóstico de la señal de presión en motores de encendido provocado, Universidad de Valladolid, 2025. <https://doi.org/10.35376/10324/76248>.
- [37] Á. Pérez Rodríguez, Estudio de combustión de mezclas de hidrógeno y gas natural en motores de encendido provocado. Medida de dispersión cíclica., Universidad de Valladolid, 2021. <https://doi.org/10.35376/10324/48668>.
- [38] A. Abbad Andaloussi, Metodología para la parametrización en tiempo real del proceso de combustión en MCIA., Universitat Politècnica de València, 2013. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/31208>.
- [39] F. Payri, J.M. Luján, J. Martín, A. Abbad, Digital signal processing of in-cylinder pressure for combustion diagnosis of internal combustion engines, *Mech Syst Signal Process* 24 (2010) 1767–1784. <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2009.12.011>.
- [40] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W.I.F. David, P.J. Bowen, Ammonia for power, *Prog Energy Combust Sci* 69 (2018) 63–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>.
- [41] B. Giménez, A. Melgar, A. Horrillo, F. Tíñaut, Combustion speed in ICE: thermodynamic model for combustion speed, expansion speed, data base., (2019). <https://doi.org/10.17632/wskmmkg6rk.1>.
- [42] B. Giménez, A. Melgar, A. Horrillo, F. V. Tíñaut, A correlation for turbulent combustion speed accounting for instabilities and expansion speed in a hydrogen-natural gas spark ignition engine, *Combust Flame* 223 (2021) 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.09.026>.
- [43] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames, *Combust Flame* 187 (2018) 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.002>.

Anexo I:

***CÓDIGO DEL MODELO CINÉTICO DE
DIAGNÓSTICO***

```

import cantera as ct
import numpy as np
import pandas as pd
import xlswriter as xw

#Definimos las constantes:

Fr = 1
XNH3 = 0.91833
Yres = 0.1
air_n2_o2_molar_ratio = 3.76 #fracción molar nitrógeno en el aire
To = 298 #Temperatura ambiente (K)
Po = 101325 #Presión ambiente (Pa)

#Obtenemos el resto de variables del Excel:

datos = pd.read_excel('Res_P_24_P_T_avg.xlsx', header=None)

P = datos[3].tolist()
Tq = datos[2].tolist()
Ang = datos[0].tolist()
t = datos[1].tolist()

#Filtramos

for g in range(0, len(t)):
    if t[g] > 0:
        break

P = P[g:]
Tq = Tq[g:]
Ang = Ang[g:]
t = t[g:]

# if t_filtrado:
#     t_filtrado[0] = 0

#Definimos vectores solución

points = len(P)
Sal_xH2=np.zeros(points)
Sal_xH=np.zeros(points)
Sal_xO=np.zeros(points)
Sal_xO2=np.zeros(points)
Sal_xH2O=np.zeros(points)
Sal_xCH4=np.zeros(points)

```

```

Sal_xCO=np.zeros(points)
Sal_xCO2=np.zeros(points)
Sal_xN=np.zeros(points)
Sal_xNH3=np.zeros(points)
Sal_xNO=np.zeros(points)
Sal_xNO2=np.zeros(points)
Sal_xN2O=np.zeros(points)
Sal_xN2=np.zeros(points)

#Definimos el gas

gas1 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_
chem.yaml')
gas2 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_
chem.yaml')
gas3 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_
chem.yaml')
gas4 = ct.Solution('C:/Users/usuario/Desktop/Cantera/CKM_Okafor_NH3_
chem.yaml')

#Calculamos el equilibrio

gas1.set_equivalence_ratio(Fr, {'CH4':1-XNH3, 'NH3':XNH3},
{'O2': 1, 'N2': air_n2_o2_molar_ratio}) #composición de la mezcla
gas1.TP=(To,Po)
gas2.set_equivalence_ratio(Fr, {'CH4':1-XNH3, 'NH3':XNH3},
{'O2': 1, 'N2': air_n2_o2_molar_ratio}) #composición de la mezcla
gas2.TP=(To,Po)
gas2.equilibrate('TP')

gas3.Y = gas1.Y * (1 - Yres) + gas2.Y * Yres

for i in range(len(P)):

    Presiones = P[i]
    Tempq = Tq[i]

    gas3.TP=(Tempq,Presiones) #definición de la mezcla con los
valores de presión y temperatura
    gas3.equilibrate('TP')
    gas3.X

    contador = i

    Sal_xH2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H2')]
    Sal_xH[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H')]
    Sal_xO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('O2')]

```

```

Sal_xH2O[contador]=gas3.X[gas3.species_index('H2O')]
Sal_xCH4[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CH4')]
Sal_xCO[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CO')]
Sal_xCO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('CO2')]
Sal_xN[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N')]
Sal_xNH3[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NH3')]
Sal_xNO[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NO')]
Sal_xNO2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('NO2')]
Sal_xN2O[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N2O')]
Sal_xN2[contador]=gas3.X[gas3.species_index('N2')]

#print(Sal_xNO)

#Reaccionamos el gas
gas4.Y = gas3.Y
reactor = ct.IdealGasReactor(gas4)
sim = ct.ReactorNet([reactor])

gas4.TP = (298,1*10**5)
gas4.equilibrate('TP')

Sal_xH2_des=[]
Sal_xH_des=[]
Sal_xO2_des=[]
Sal_xH2O_des=[]
Sal_xCH4_des=[]
Sal_xCO_des=[]
Sal_xCO2_des=[]
Sal_xN_des=[]
Sal_xNH3_des=[]
Sal_xNO_des=[]
Sal_xNO2_des=[]
Sal_xN2O_des=[]
Sal_xN2_des=[]

for j in range(0,len(t)):

    dt = t[j] if j == 0 else (t[j] - t[j-1])

    gas4.TP = Tq[j], P[j]

    reactor.syncState()
    sim.advance(sim.time + dt)
    reactor.syncState()

```

```

Sal_xH2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H2')])
Sal_xH_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H')])
Sal_xO2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('O2')])
Sal_xH2O_des.append(gas4.X[gas4.species_index('H2O')])
Sal_xCH4_des.append(gas4.X[gas4.species_index('CH4')])
Sal_xCO_des.append(gas4.X[gas4.species_index('CO')])
Sal_xCO2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('CO2')])
Sal_xN_des.append(gas4.X[gas4.species_index('N')])
Sal_xNH3_des.append(gas4.X[gas4.species_index('NH3')])
Sal_xNO_des.append(gas4.X[gas4.species_index('NO')])
Sal_xNO2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('NO2')])
Sal_xN2O_des.append(gas4.X[gas4.species_index('N2O')])
Sal_xN2_des.append(gas4.X[gas4.species_index('N2')])

```

Crear un nuevo archivo Excel

```

workbook = xw.Workbook("Resultados_P_24.xlsx")
worksheet = workbook.add_worksheet("Resultados")

```

Escribir encabezados

```

worksheet.write("A1", "Ángulo(°)")
worksheet.write("B1", "xH2 Equilibrio")
worksheet.write("C1", "xH2 Desequilibrio")
worksheet.write("D1", "xH Equilibrio")
worksheet.write("E1", "xH Desequilibrio")
worksheet.write("F1", "xO2 Equilibrio")
worksheet.write("G1", "xO2 Desequilibrio")
worksheet.write("H1", "xH2O Equilibrio")
worksheet.write("I1", "xH2O Desequilibrio")
worksheet.write("J1", "xCH4 Equilibrio")
worksheet.write("K1", "xCH4 Desequilibrio")
worksheet.write("L1", "xCO Equilibrio")
worksheet.write("M1", "xCO Desequilibrio")
worksheet.write("N1", "xCO2 Equilibrio")
worksheet.write("O1", "xCO2 Desequilibrio")
worksheet.write("P1", "xN Equilibrio")
worksheet.write("Q1", "xN Desequilibrio")
worksheet.write("R1", "xNH3 Equilibrio")
worksheet.write("S1", "xNH3 Desequilibrio")
worksheet.write("T1", "xNO Equilibrio")
worksheet.write("U1", "xNO Desequilibrio")
worksheet.write("V1", "xNO2 Equilibrio")
worksheet.write("W1", "xNO2 Desequilibrio")
worksheet.write("X1", "xN2O Equilibrio")
worksheet.write("Y1", "xN2O Desequilibrio")
worksheet.write("Z1", "xN2 Equilibrio")
worksheet.write("AA1", "xN2 Desequilibrio")

```

```

# Agregar datos
fila = 1
for k in range(len(P)):
    worksheet.write(fila, 0, Ang[k])
    worksheet.write(fila, 1, Sal_xH2[k])
    worksheet.write(fila, 2, Sal_xH2_des[k])
    worksheet.write(fila, 3, Sal_xH[k])
    worksheet.write(fila, 4, Sal_xH_des[k])
    worksheet.write(fila, 5, Sal_xO2[k])
    worksheet.write(fila, 6, Sal_xO2_des[k])
    worksheet.write(fila, 7, Sal_xH2O[k])
    worksheet.write(fila, 8, Sal_xH2O_des[k])
    worksheet.write(fila, 9, Sal_xCH4[k])
    worksheet.write(fila, 10, Sal_xCH4_des[k])
    worksheet.write(fila, 11, Sal_xCO[k])
    worksheet.write(fila, 12, Sal_xCO_des[k])
    worksheet.write(fila, 13, Sal_xCO2[k])
    worksheet.write(fila, 14, Sal_xCO2_des[k])
    worksheet.write(fila, 15, Sal_xN[k])
    worksheet.write(fila, 16, Sal_xN_des[k])
    worksheet.write(fila, 17, Sal_xNH3[k])
    worksheet.write(fila, 18, Sal_xNH3_des[k])
    worksheet.write(fila, 19, Sal_xNO[k])
    worksheet.write(fila, 20, Sal_xNO_des[k])
    worksheet.write(fila, 21, Sal_xNO2[k])
    worksheet.write(fila, 22, Sal_xNO2_des[k])
    worksheet.write(fila, 23, Sal_xN2O[k])
    worksheet.write(fila, 24, Sal_xN2O_des[k])
    worksheet.write(fila, 25, Sal_xN2[k])
    worksheet.write(fila, 26, Sal_xN2_des[k])

    fila += 1

# Cerrar y guardar
workbook.close()

```