UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Departamento de Ingeniería de Procesos

TESIS DOCTORAL

APORTACIÓN A LA INVESTIGACIÓN SOBRE LA REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NOX EN GRUPOS DIESEL UTILIZADOS PARA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA.

Autor
Manuel Pedro Ortega Monserrat

Directores de Tesis
Luis Conde Cid
Miguel Martínez Melgarejo

Las Palmas de Gran Canaria Mayo 2014

Programa de doctorado: Energía y Medio Ambiente

APORTACIÓN A LA INVESTIGACIÓN SOBRE LA REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NOX EN GRUPOS DIESEL UTILIZADOS PARA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA.

INDICE

INDICE 2

AGRADECIMIENTOS 8

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN 10

1.0.- NOMENCLATURAS 10

1.1.- GENERAL 16

1.2.- PROPUESTA. 19

1.3.- IMPLICACIONES DE LA EMISIÓN DE NOX EN EL MEDIO AMBIENTE ATMOSFÉRICO. 22

1.3.1.- Generalidades 22

1.3.2.- Los óxidos de nitrógeno (NOx) 23

1.3.3.- Química atmosférica de los NOx 24

1.3.4.- Principales fenómenos de la contaminación atmosférica producida por los NOx. 31

1.3.4.1.- Smog fotoquímico. 31

1.3.4.2.- Lluvia ácida 33

1.3.4.3.- Contribución de las emisiones de NOx al efecto invernadero. 39

1.3.4.4.- Otros efectos de la contaminación atmosférica producida por las emisiones de NOx. 42

1.4.- LEGISLACIÓN. 43

1.4.1.- Normativa. Niveles de inmisión aceptables. 45

1.4.2.- Normativa. Niveles de emisión. 46

1.4.2.1.- Techos máximos de emisión. España. 46

1.4.2.2.- Límites máximos de emisión. Grupos diesel estacionarios. ...47
1.4.2.3.- Normativa de emisiones máximas de NOx recogida por la Organización Marítima Internacional 51
1.5.- ESTRUCTURA DE LA TESIS. 57

CAPÍTULO 2.- FORMACIÓN DE NOx EN LOS MOTORES DIESEL..... 60
2.1.- EL MOTOR DIESEL. 60
2.1.1.- Generalidades. 60
2.1.2.- El ciclo diesel teórico. 63
2.1.3.- Ciclo real 65
2.2.- FORMULACIÓN DEL FENÓMENO DE LA COMBUSTIÓN EN LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS. 68
2.2.1.- Estequiometría de la reacción aire-combustible. 68
2.3.- FORMACIÓN DE LOS NOx. 72
2.3.1.- Formación de NO en los procesos de combustión. 72
2.3.1.1.- NO térmico. 72
2.3.1.2.- NO procedente del nitrógeno contenido en el combustible. .76
2.3.1.3.- Formación súbita de NO. 77
2.3.1.4.- NO procedente de la existencia de N_2O intermedio 79
2.3.2.- Formación del NO_2 en motores diesel. 80
2.3.3.- Emisiones de óxido de dinitrógeno. N_2O 83
2.4.- CONCLUSIONES. 85

CAPÍTULO 3.- SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES DE NO_X. ESTADO DEL ARTE. 86
3.1.- INTRODUCCIÓN. 86
3.1.1.- Medidas primarias. 86
3.1.2.- Medidas secundarias. 89
3.1.3.- Otras medidas. 90
3.2.- MEDIDAS PRIMARIAS. TÉCNICAS DE CONTROL DE LA COMBUSTIÓN. 91
3.2.1.- Modificaciones en el timing de la Inyección de combustible. 91

3.2.2.- Alta relación de compresión. 93
3.2.3.- Utilización del Ciclo Miller (para motores de cuatro tiempos). ...94
3.2.4.- Ajuste de la Relación aire/combustible. 95
3.2.5.- Temperatura del aire de admisión.....96
3.2.6.- Distribución del combustible en la cámara de combustión. 97
3.2.7.- Adición de agua o vapor.....99
3.2.7.1.- Emulsión de agua en el combustible. 99
3.2.7.2.- Inyección directa del agua en la cámara de combustión.... 102
3.2.7.3.- Adición de agua en el aire de admisión..... 105
3.2.7.4.- Inyección de vapor. 107
3.2.8.- Recirculación de gases de escape (EGR). 107
3.3.- MEDIDAS SECUNDARIAS. TÉCNICAS DE POSTRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE..... 113
3.3.1.- Reducción catalítica selectiva..... 113
3.3.1.1.- Fundamentos teóricos de la Reducción Catalítica Selectiva.114
3.3.1.2.- Catalizadores. 117
3.3.1.3.- Ventajas e inconvenientes de la utilización de los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) en centrales con motores diesel.120
3.3.2.- Absorción de NOx..... 123
3.3.2.1.- Lavado con ácido sulfúrico..... 123
3.3.2.2.- Proceso TYCO. 123
3.3.2.3.- Lavado con hidróxido de magnesio. 124
3.3.3.- Reducción térmica de NOx..... 126
3.3.4.- Inyección de ozono..... 128
3.4.- OTRAS MEDIDAS. 129
3.4.1.- Utilización de combustibles con menor contenido en nitrógeno.129
3.4.1.1.- A través de procesos de reducción del N contenido en el combustible (Denitrificación del combustible)..... 129
3.4.1.2.- A través de la utilización de combustibles alternativos: Metanol, gases licuados procedentes del petróleo o gas natural..... 129
3.4.2.- Uso de O_2 en lugar de aire para la combustión. 130

3.4.3.- Empleo de membranas para el enriquecido en nitrógeno del aire de admisión. 131
3.4.4.- Uso de aditivos para el combustible..... 132
3.4.5.- Common Rail 134
3.4.6.- Incorporación de la información relativa a las emisiones de NOx del motor diesel al sistema de control. 136
3.4.7.- Adición de Hidrógeno al aire de admisión en motores diesel funcionando con elevados porcentajes de EGR. 138

CAPÍTULO 4.- DESCRIPCION DEL PROTOTIPO. 139
4.1.- CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA INSTALACIÓN. MOTOR DIESEL.139
4.2.- GENERADOR DE GASES DE MEZCLA. 142
4.3.- SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE LOS GASES DE MEZCLA. 143
4.4.- SISTEMA DE FILTRADO DE GASES DE MEZCLA 143
4.5.- SISTEMA DE CONTROL Y REGULACIÓN MANUAL DEL CAUDAL DE GASES INERTES..... 144
4.6.- SISTEMA DE PURGA DE CONDENSADOS PROCEDENTES DEL ENFRIAMIENTO DE LOS GASES DE MEZCLA. 145
4.7.- SISTEMA DE MEZCLADO DE GASES DE MEZCLA CON EL AIRE DE ADMISIÓN DEL MOTOR DIESEL..... 146
4.8.- SISTEMA DE MEDICIÓN DE CAUDAL DE GASES DE MEZCLA Y AIRE DE ADMISIÓN. 147
4.9.- SISTEMA DE MEDICIÓN VOLUMÉTRICA DE CAUDAL DE COMBUSTIBLE. DETECCIÓN POR REFLEXIÓN. 147
4.10.- EQUIPO ANALIZADOR DE GASES DE ESCAPE DEL GRUPO DIESEL PORTÁTIL..... 148
4.11.- FRENO DINAMOMÉTRICO DE CORRIENTES PARÁSITAS. 148
4.12.- SISTEMA DE SUPERVISIÓN, CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS SCADA. 149

CAPÍTULO 5.- RESULTADOS OBTENIDOS CON LA PUESTA EN FUNCIONAMIENTO DEL PROTOTIPO.....150

5.1.- INTRODUCCIÓN..... 150

5.2.- ENSAYOS REALIZADOS A POTENCIA MÁXIMA. 151

5.2.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 151

5.2.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 155

5.2.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos. 156

5.2.4.- Variación de las emisiones de CO y del exceso de O_2 con la fracción de gases de mezcla añadidos. 158

5.3.- ENSAYOS REALIZADOS A CARGAS PARCIALES. 160

5.3.1.- Ensayos al 80% de la potencia máxima..... 160

5.3.1.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 160

5.3.1.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión..... 162

5.3.1.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos. 163

5.3.2.- Ensayos al 60% de la potencia máxima. 164

5.3.2.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 164

5.3.2.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admision..... 165

5.3.2.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos. 166

5.3.3.- Ensayos al 40% de la potencia máxima. 168

5.3.3.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 168

5.3.3.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión..... 169
5.3.3.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos. 170
5.4.- MAPAS RESUMEN DE ENSAYOS REALIZADOS. 172
5.4.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 172
5.4.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. 173
5.4.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos. 174

CAPITULO 6.- CONCLUSIONES. 175
6.1.- TRABAJOS FUTUROS. 177

BIBLIOGRAFÍA. 180

RELACIÓN DE TRABAJOS Y PROYECTOS RELACIONADOS CON EL OBJETO DE LA TESIS DOCTORAL EN LOS QUE HA PARTICIPADO EL AUTOR. 190

AGRADECIMIENTOS

Desde estas breves líneas quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas y entidades que han estado a mi lado durante todo el tiempo en que he estado trabajando en esta Tesis, y que de algún modo u otro han contribuido a su materialización.

De la forma más especial, tengo que agradecer el apoyo recibido de mis directores de Tesis, el Catedrático de Universidad D. Miguel Martínez y el Doctor Ingeniero Industrial D. Luis Conde, para poder llegar a conseguir esta meta tan importante. Durante todo el tiempo transcurrido desde el comienzo de los trabajos hasta el momento de la finalización de la Tesis, recibí siempre de ambos, sobre todo en los momentos más difíciles (que no fueron pocos), no sólo palabras de aliento, sino también la ayuda que me hizo falta cada vez que la necesité.

También siento la obligación de agradecer, el apoyo económico recibido desde la empresa Unelco Generación, S.A., que permitió la compra de gran parte de los equipos necesarios para desarrollar el prototipo con el que realizamos las experiencias que se exponen en la presente Tesis. Mi agradecimiento sincero a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, por brindarme la oportunidad de utilizar las instalaciones del Laboratorio de Motores Térmicos para probar el prototipo antes mencionado. Otras entidades que también me ayudaron, y cuya colaboración fue importante para poder completar las pruebas desarrolladas, fueron las empresas Tesa y Moncobra.

No olvido el apoyo recibido por parte del personal del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas, en especial el que me prestaron siempre el Doctor Ingeniero Industrial D. Agustín Macías, el oficial del Laboratorio de Motores Térmicos D. Héctor Jiménez, tristemente fallecido,

y el técnico del Laboratorio de Termotecnia, D. José Ramal. Tampoco olvido la colaboración recibida por el Ingeniero Industrial D. Alfredo Rodríguez, como becario del Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, para la instalación del prototipo.

Mi agradecimiento sincero a todos los compañeros de la Escuela Técnico Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria con los que he compartido experiencias durante todos estos años, y que tanto me han ayudado a progresar en esta profesión, en especial a los Ingenieros Industriales y grandes amigos, Soraya Guadalupe, Ezequiel Ramírez y Alejandro Menéndez.

Y finalmente, agradecer a toda mi familia el haber confiado siempre en mi capacidad para finalizar este trabajo y en que no perdería las fuerzas necesarias para ello. Yo no lo tuve tan claro. A mis hermanos Obdulia, Germán y Fayna Soledad. A mis hijos Carmen y Manuel, que, junto a mi mujer, Carmiña, son los que más han sufrido mis altibajos y mis ausencias en muchos momentos. A mi madre Soledad y a mi padre Germán, que estén donde estén, estarán celebrando que al final llegué. Todos ellos son los que me han dado las fuerzas necesarias para poder terminar.

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.0.- NOMENCLATURAS

NOx. Óxidos de nitrógeno. Principalmente NO y NO_2

NO. Monóxido de nitrógeno

NO_2. Dióxido de nitrógeno

N_2O: Óxido de dinitrógeno.

N_2O_2: Dióxido de dinitrógeno

N_2O_3: Trióxido de dinitrógeno

N_2O_4: Tetraóxido de dinitrógeno

N_2O_5: Pentaóxido de dinitrógeno

NO_3: Trióxido de nitrógeno

HNO_2: Dioxonitrato (III) de hidrógeno (Ácido nitroso)

CO_2. Dióxido de carbono

O_2: Dioxígeno (Oxígeno molecular)

N_2: Dinitrógeno (Nitrógeno molecular)

N: Mononitrógeno (Nitrógeno atómico)

O: Monooxígeno (Oxígeno atómico)

O_3: Trioxígeno (Ozono)

VOC-COV: Compuestos orgánicos volátiles

$O_2^{\cdot}$: Radical O_2

HO_2: Hidroperoxilo

H_2O: Oxidano (Agua)

SO_2: Dióxido de azufre

HNO_3: Tetraoxonitrato (V) de hidrogeno (Ácido nítrico)

$OH^{\cdot}$: Radical hidroxilo

SO_3: Trióxido de azufre (anhídrido sulfúrico)

HSO_3^-: Ión hidrógenotrioxosulfato (Ión bisulfito)

H_2SO_4: Tetraoxosulfato (VI) de dihidrógeno (Ácido sulfúrico)

SO_3^{2-}: (Ión sulfito)

$HO_2^{\cdot}$: Radical hidroperoxil

H^+: Ión hidrógeno

SO_4^{2-}: Ión sulfato

HSO_4^-: Ión hidrógenosulfato (Ión bisulfato)

NH_3: Trihidruro de nitrógeno (Amoniaco)

CO: Monóxido de carbono

CH_4: Tetrahidruro de carbono (Metano)

HFC's: Hidrofluorocarbonos

PFC's: Perfluorocarbonos

SF_6: Hexafluoruro de azufre

H_2: Dihidrógeno (Hidrógeno molecular)

H: Monohidrógeno (Hidrógeno atómico)

HCN: Cianuro de hidrógeno

CN: Nitruro de carbono

HNCO: Ácido isociánico

NCO: Isocianato

NH_2: Dihidruro de nitrógeno

NH: Hidruro de nitrógeno

CH: Hidruro de carbono

C_2: Dicarbono (Carbono)

OH: Radical hidroxilo

NaOH: Hidróxido de sodio

$CO(NH_2)_2$: (Urea)

HCNO: Ácido isociánico

$(NH_4)_2SO_4$: Sulfato de amonio

$(NH_4)HSO_4$: Hidrogenosulfato amónico (bisulfato amónico)

TiO_2: Dióxido de titanio

V_2O_5: Óxido de vanadio (Pentaóxido de vanadio)

WO_3: Óxido de tungsteno (Trióxido de tungsteno)

MoO_3: Óxido de molibdeno (Trióxido de molibdeno)

Al_2O_3: Trióxido de dialuminio

HSO_4NO: Ácido nitrosilsulfúrico

HNO_3: Trioxonitrato (V) de hidrógeno (Ácido nitrico)

$Mg(OH)_2$: Dihidróxido de magnesio (Hidróxido de magnesio)

$MgSO_3$: Trioxosulfato (IV) de magnesio (Sulfito de magnesio)

$Mg(NO_2)_2$: Bis-dioxonitrato (III) de magnesio (Nitrito de magnesio)

NH_4NO_3: Trioxonitrato (V) de amonio (Nitrato de amonio)

Pt: Platino

Cr: Cromo

Cu: Cobre

Fe: Hierro

V: Vanadio

Ti: Titanio

M: Molécula (*)

HC: Hidrocarburos

LNG: Gas natural liquado

REE. Red eléctrica de España

IPCC: Panel intergubernamental sobre el cambio climático

BAT: Mejores técnicas disponibles

IMO: Organización Marítima Internacional

MARPOL: Convención Internacional para la Prevención de la Contaminación procedente de los barcos

ECA: Zonas de control de emisiones declaradas por la Organización Marítima Internacional

SECA: Zonas de control de emisiones de azufre declaradas por la Organización Marítima Internacional

EGR. Sistema de Recirculación de gases de Escape
SCR: Reducción catalítica selectiva
SAM: Sistema de saturación y refrigeración del aire de admisión a alta presión
CR: Common Rail.

η: Rendimiento térmico
c_p : calor específico a presión constante
c_v : calor específico a volumen constante
r: relación de compresión
t: Tiempo
P: Presión
T: Temperatura
V: Volumen
Q: Calor
F: Dosado
F_s: Dosado estequiométrico
Φ: Dosado relativo
ε: Relación molar aire-combustible en la reacción de combustión
$[\ ]_e$: Concentración molar de equilibrio
[ ]: Concentración molar/referencia bibliográfica/ppm emisiones sólo en figuras
λ: Relación aire/combustible relativa

PMS: Punto muerto superior
PMI: Punto muerto inferior

ton: Toneladas

%: Porcentaje

ppm: Partes por millón (cuando hablamos de calidad de aire, nos referimos a partes por millón en volumen)

ppb: Partes por billón

µg: microgramo

m^3: Metro cúbico

m^3N: Metro cúbico normal

µm: micras

W/m^2: vatios por metro cuadrado

kTon: kilotoneladas

kWh: kilovatio hora

rpm: revoluciones por minuto

MW: Megavatio

kW: kilovatio

K: grados Kelvin

ºC: grados centígrados

bar: Unidad de presión.

g/kWh: gramos/kilovatio-hora

mm: Milímetros

cm^3: Centímetros cúbicos

CV: Caballos de vapor

dm3/h: decímetros cúbicos/hora

m3/h: metros cúbicos/hora

“: Pulgadas

V: Voltios

mA: Miliamperios

m/s: metros por segundo

s: segundos

kcal/kg: kilocalorías/kilogramo

h: Constante de Planck

ν : frecuencia luz solar

PH: Medida de acidez

PH: Grado de acidez (potencial hidrógeno)

GWP: Índice de calentamiento global

RF: Forzamiento radiativo

SN: Smoke Number (emisiones de partículas)

BSFC: Consumo especifico de combustible al freno, generalmente en g/kWh

SFOC: Consumo específico de combustible

PM: Emisión de Partículas (generalmente en g/kWh)

PI: Indicador de presión

TI: Indicador de temperatura

TT: Transmisor de temperatura

VT: Transmisor de velocidad

PT: Transmisor de presión

1.1.- GENERAL

> *" La atmósfera es un bien común indispensable para la vida respecto del cual todas las personas tienen el derecho de su uso y disfrute y la obligación de su conservación. Por su condición de recurso vital y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, la calidad del aire ha sido, desde hace décadas, una prioridad básica en la política ambiental" (Ley 34/2007, de calidad del aire y protección de la atmósfera).*

En los sistemas eléctricos aislados (como los que constituyen los sistemas eléctricos que existen en la Comunidad Autónoma Canaria), es bastante común la utilización de grupos motor diesel-alternador para la generación de energía eléctrica, debido a una serie de características que los hacen prácticamente insustituibles como grupos de base-semibase. Estas características son las siguientes:

- Modularidad.
- Costes de inversión moderados.
- Rendimientos térmicos elevados en un amplio rango de carga.
- Costes de funcionamiento reducidos con la utilización de Fuel pesado como combustible principal (**).
- Capacidad de adaptación a las curvas de demanda eléctrica diarias importante, con tiempos de arranque y parada reducidos.

Como contrapartida, las emisiones de óxidos de nitrógeno (principalmente NO y NO_2) que tienen lugar durante el proceso de combustión en los motores

(**)En Canarias está prohibida la utilización del Carbón para la generación de energía eléctrica. Por otro lado, la implantación del gas natural en las Islas Canarias, difícilmente llegará a producirse de forma eficaz en el corto plazo, según la opinión del autor.

diesel son muy elevadas en comparación con las que se producen utilizando otras tecnologías que se aplican para la generación de energía eléctrica.

Son varios los diferentes sistemas comerciales y/o en investigación desarrollados hasta la fecha para la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel, y todos presentan ventajas e inconvenientes. En algunos, como en el caso de los sistemas de reducción catalítica selectiva (comúnmente conocidos como SCR), los costes de inversión y funcionamiento son muy elevados, lo que incrementa de forma apreciable los costes de generación de energía eléctrica, siendo este hecho de gran relevancia teniendo en cuenta que los costes de generación eléctrica de los sistemas aislados suelen ser ya de por sí elevados.

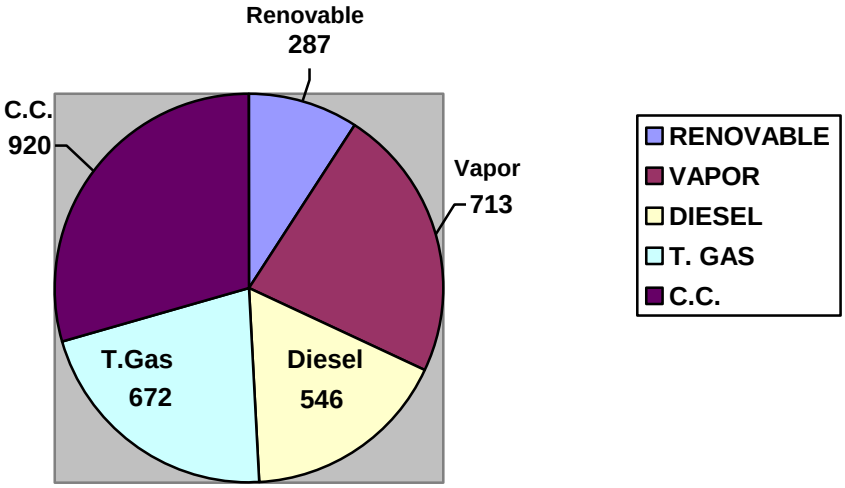

Figura 1.- Potencia Instalada en los Sistemas Eléctricos Canarios s/ Tecnología (año 2011). MW. (Informe del Sistema Eléctrico Español 2011. REE) [17]

De esta forma, desde el punto de vista no solo tecnológico y ambiental, sino también económico, es de gran importancia la investigación en sistemas de reducción de las emisiones de NOx en motores diesel utilizados para la generación de energía eléctrica que quemen fuel pesado como combustible principal, que ayuden a la consecución del cumplimiento de los objetivos de reducción de emisiones de NOx, con los menores costes (tanto de inversión como de funcionamiento).

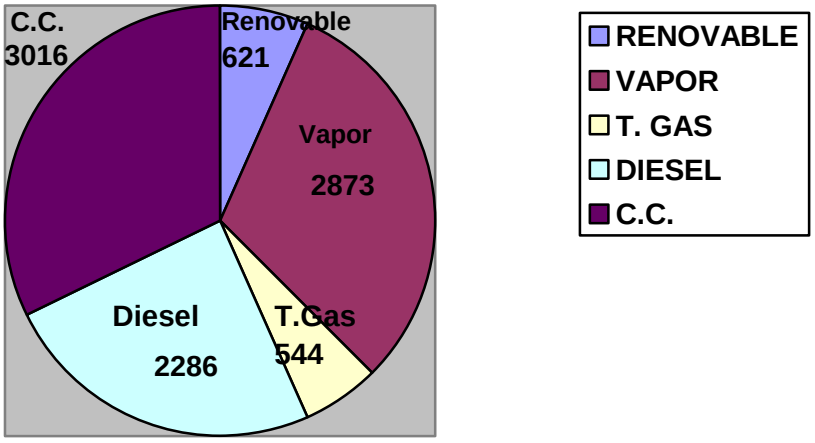

Figura 2.- Energía Bruta generada en los sistemas eléctricos canarios s/ Tecnología (año 2011). GWh. (Informe del Sistema Eléctrico Español 2011. REE) [17]

1.2.- PROPUESTA.

Teniendo en cuenta el estado del desarrollo de la investigación en cuanto a lo que se refiere a la reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel utilizados para generación de energía eléctrica, en el año 2000 se firmó un Convenio entre la empresa Unión Eléctrica de Canarias II, S.A., la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y la Fundación Canaria Universitaria de Las Palmas para la "Instalación de una Planta Piloto para la Reducción de las Emisiones de NOx en un Motor Diesel". De esta forma, se creó un grupo de investigación en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, constituido por los Directores de esta Tesis y el Autor de la misma, con el fin de llevar a cabo una serie de experiencias para la reducción de las emisiones de NOx en el motor diesel de dicha Planta Piloto. Fruto de dichas investigaciones se ha redactado la presente Tesis Doctoral.

Se han realizado experiencias con la adición de una mezcla de CO_2 y N_2 con un porcentaje de O_2 en el entorno del 2,3% y el 4% (a partir de ahora los denominaremos como 'gases de mezcla') al aire de admisión de un motor diesel de pequeña potencia, (se trata de un sistema que presenta cierta similitud con los sistemas de recirculación de gases de escape que se han venido utilizando en los pequeños motores de gasolina de automoción y en los últimos años también en pequeños motores diesel para automoción).

La recirculación de los gases de escape del propio grupo diesel es también posible, y de hecho los distintos fabricantes de motores diesel de potencias medias-altas están realizando proyectos de investigación utilizando la recirculación de gases de escape (EGR) procedentes de los propios grupos diesel como mecanismo para la reducción de las emisiones de NOx, pero en este caso planteamos una aplicación que, en ciertas condiciones de contorno (se necesita la existencia de grupos térmicos convencionales y grupos diesel

funcionando de forma conjunta), sería de mayor calidad en el caso de grandes grupos de generación de energía eléctrica, por varias razones:

- Debido a la existencia de azufre en los combustibles utilizados por los grupos diesel destinados a la generación de energía eléctrica (debido a los problemas de corrosión en el sistema de aire de admisión que tendrían lugar), a los cuales habría que dotar de sistemas de desulfuración al menos para los gases utilizados en la recirculación.

- Debido a la necesidad de eliminar las partículas emitidas por los propios grupos diesel, por lo cual sería necesario proceder al filtrado, al menos, de los gases de escape que se van a utilizar en la recirculación de gases de escape del propio grupo diesel

- Finalmente, y debido a que el gas de escape de un grupo diesel para generación de energía eléctrica tiene un exceso de oxígeno muy elevado, el efecto de la recirculación de sus propios gases de escape no es tan acusado como el que se consigue con la utilización de la mezcla de gases mucho más inerte desde el punto de vista de la combustión que comentamos en el párrafo anterior, siendo necesario para conseguir los mismos efectos, el movimiento de una cantidad de gases superior.

La composición química de los 'gases de mezcla' sería muy similar a la que se obtendría en forma de gases de escape (residuales) de una Central Térmica convencional, por lo que este sistema sería fácilmente aplicable en centrales eléctricas donde coexistieran grupos de vapor y grupos diesel para generación de energía eléctrica (para ello, los gases que vamos a usar procedentes de la caldera en la central deberán estar dotados de un sistema de limpieza de

partículas y un sistema de desulfuración). Sería posible además la aplicación de este sistema bien de forma independiente, o bien en combinación con otros sistemas de reducción de NOx.

En las Islas Canarias existen al menos tres centrales eléctricas que están o podrían estar a corto/medio plazo en condiciones de poder aplicar este sistema, como son las Centrales de Granadilla (cuyos grupos térmicos convencionales están ya dotados de sistemas de limpieza de partículas y desulfuración), Jinámar, y Candelaria.

Figura 3.- Central eléctrica de Granadilla. Tenerife. Islas Canarias

1.3.- IMPLICACIONES DE LA EMISIÓN DE NOX EN EL MEDIO AMBIENTE ATMOSFÉRICO.

1.3.1.- Generalidades

La fuente principal de emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) se encuentra en los procesos de combustión. En el cuadro que podemos ver a continuación, se muestra la cantidad anual de emisiones de NOx en España correspondientes al año 2011 (1.060.106 Toneladas), de acuerdo al "*INVENTARIO ANUAL DE EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA"* publicado por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente [18]. En dicho cuadro, se puede observar que el transporte, así como los procesos de combustión industrial y los procesos de combustión para la producción y transformación de la energía, constituyen las fuentes más importantes de la emisión de NOx en nuestro país. En los últimos lugares se encontrarían las fuentes no antropogénicas de emisiones de NOx (como los relámpagos, incendios forestales,…), la Agricultura, los Procesos Industriales sin combustión, y el Tratamiento y eliminación de residuos

	SECTORES A NIVEL DE GRUPO	**NOx (ton)**	**NOx (%)**
01	Combustión en la producción y transformación de energía	218.775	21%
02	Plantas de combustión no industrial	48.499	5%
03	Plantas de combustión industrial	169.885	16%
04	Procesos industriales sin combustión	8.994	1%
05	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica		0%
06	Uso de disolventes y otros productos		0%
07	Transporte por carretera	337.141	32%
08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil	212.370	20%
09	Tratamiento y eliminación de residuos	4.436	0%
10	Agricultura	20.928	2%
11	Otras fuentes y sumideros (naturaleza)	39.077	4%
TOTAL SECTORES		**1.060.106**	

1.3.2.- Los óxidos de nitrógeno (NOx)

A lo largo de todo el desarrollo de la Tesis, prestaremos especial atención al monóxido de nitrógeno (NO) y al dióxido de nitrógeno (NO_2), al ser, los NOx generados en mayor cantidad en los procesos de combustión, así como los que presentan mayor reactividad con otros compuestos presentes en la atmósfera, aunque haremos también alguna mención al N_2O. La familia de los componentes que constituyen los denominados NOx, así como sus propiedades principales se listan en la Tabla siguiente [22].

Óxidos de nitrógeno (NOx)			
Fórmula	**Nombre**	**Valencia del nitrógeno**	**Propiedades**
N_2O	Oxido de dinitrógeno	1	Gas incoloro, soluble en agua.
NO **N_2O_2**	Monóxido de nitrógeno Dióxido de dinitrógeno	2	Gas incoloro, ligeramente soluble en agua
N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno	3	Sólido negro. Soluble en agua, se descompone en agua
NO_2 **N_2O_4**	Dióxido de nitrógeno Tetróxido de dinitrógeno	4	Gas café rojizo. Muy soluble en agua, se descompone en agua
N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno	5	Sólido blanco, Muy soluble en agua, se descompone en agua

1.3.3.- Química atmosférica de los NOx

Las reacciones más importantes que envuelven la química atmosférica de los óxidos de nitrógeno son las que se muestran a continuación:

a) El monóxido de nitrógeno (NO) procedente de la combustión, reacciona rápidamente con el oxígeno del aire, para formar NO_2, de acuerdo con la formulación siguiente:

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

b) El dióxido de nitrógeno (NO_2) procedente de la combustión, así como de la oxidación posterior del NO con el oxígeno del aire, se descompone por la acción de la luz solar nuevamente en monóxido de nitrógeno y oxígeno atómico (que es muy reactivo y reacciona con el oxígeno molecular presente en el aire produciendo ozono), de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

Las concentraciones necesarias de dióxido de nitrógeno para la producción de O_3, son 0,02 ppb- 0,03 ppb de NO_2 [19]

c) El ozono, al igual que los demás peróxidos, es muy reactivo y reacciona con el monóxido de nitrógeno produciendo dióxido de nitrógeno y oxígeno molecular.

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$

En presencia de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs), las reacciones de degradación de éstos, conducen a la formación de los productos intermedios radicales O_2 y HO_2, que al reaccionar con el NO, producen NO_2, y éste, en presencia de luz, una generación neta de O_3 [31]:

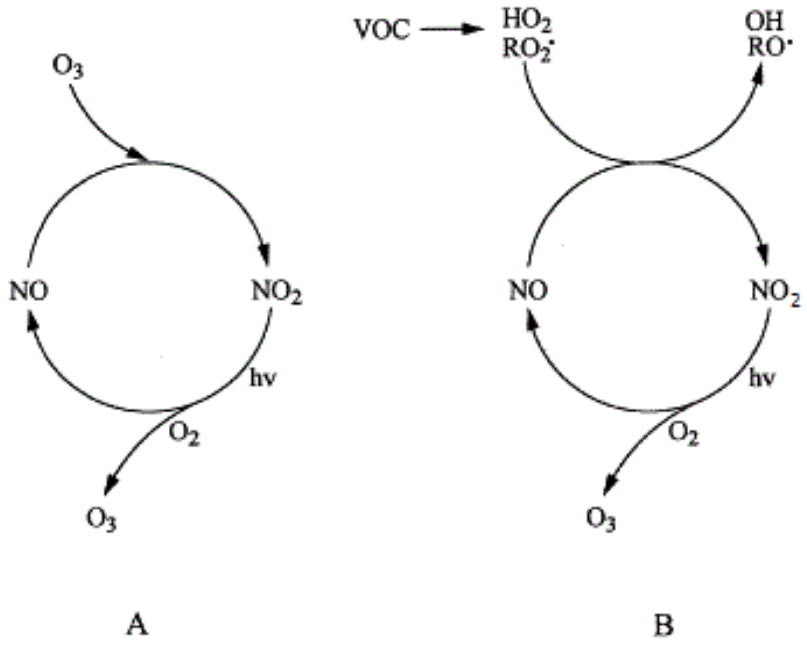

Figura 4.- Esquema de las reacciones principales de la química atmosférica de los NOx (A) NO-NO_2-O_3 en ausencia de VOCs (B) NO-NO_2-O_3 en presencia de VOCs [31]

Los efectos de la química atmosférica de los NOx, se ven influenciados por el transporte de estos gases a través del aire debido a los vientos, afectando áreas incluso lejanas de las fuentes de emisión (ver figura nº 5):

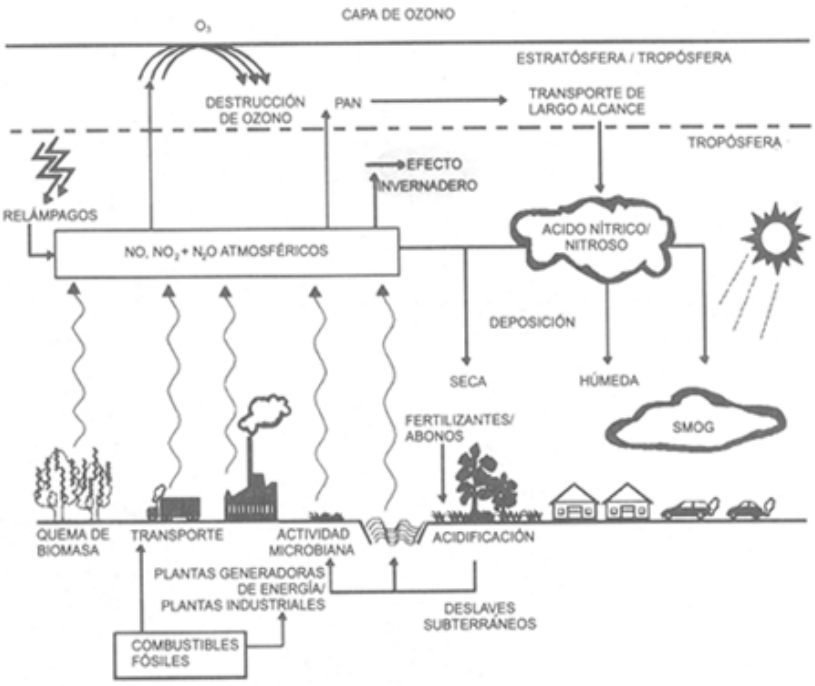

Figura 5. Ciclo atmosférico de los NOx [71]

El dióxido de nitrógeno, presenta un comportamiento bastante nocivo sobre el cuerpo humano, ya que es un irritante de las vías respiratorias, potencia el asma y favorece las infecciones (en pruebas realizadas en laboratorio, dosificaciones de tan solo 0.5 ppm durante dos horas mostraron poco efecto en individuos sanos, pero produjeron síntomas leves en voluntarios asmáticos [28]). Como hemos visto anteriormente, en presencia de luz, reacciona con el oxígeno (también lo hace con otros compuestos hidrocarbonados como los VOC), para producir contaminantes fotoquímicos como el ozono. Al ser soluble en agua (transformándose en ácido nítrico) participa en el fenómeno de la lluvia ácida, así como en la eutroficación de las aguas superficiales (deposición de compuestos nitrogenados en las mismas).

El ozono, irrita los ojos y las vías de aire causando dificultades respiratorias y también incrementa las posibilidades de infección. Es un componente químico muy reactivo capaz de atacar diversas superficies de materiales. También es un compuesto tóxico para los animales y para las plantas.

A continuación presentamos, en una serie de imágenes, la simulación realizada a través del proyecto Calíope-CAN, de las previsiones de concentración atmosférica de NO_2 en la atmósfera de Canarias del día 1 de Octubre de 2013 [33].

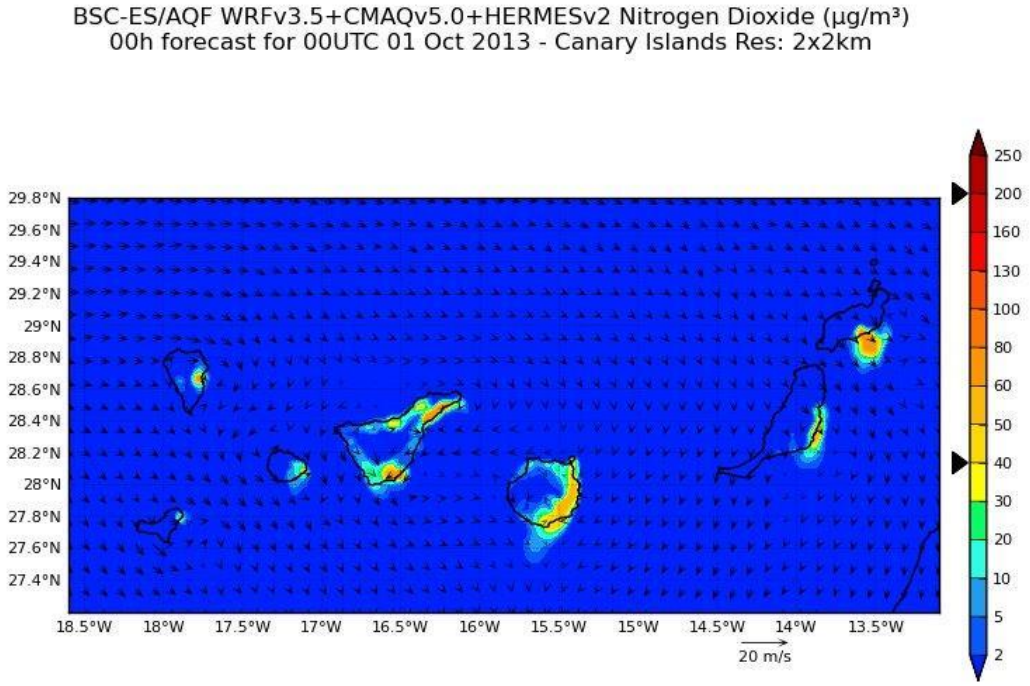

Figura 6 [33]

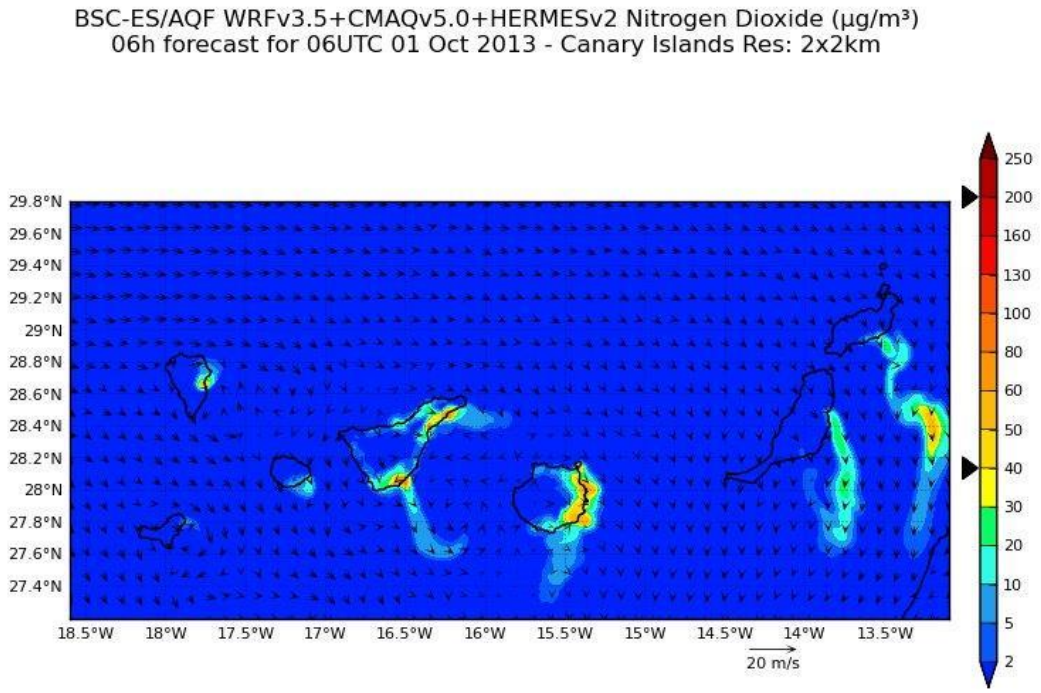

Figura 7 [33]

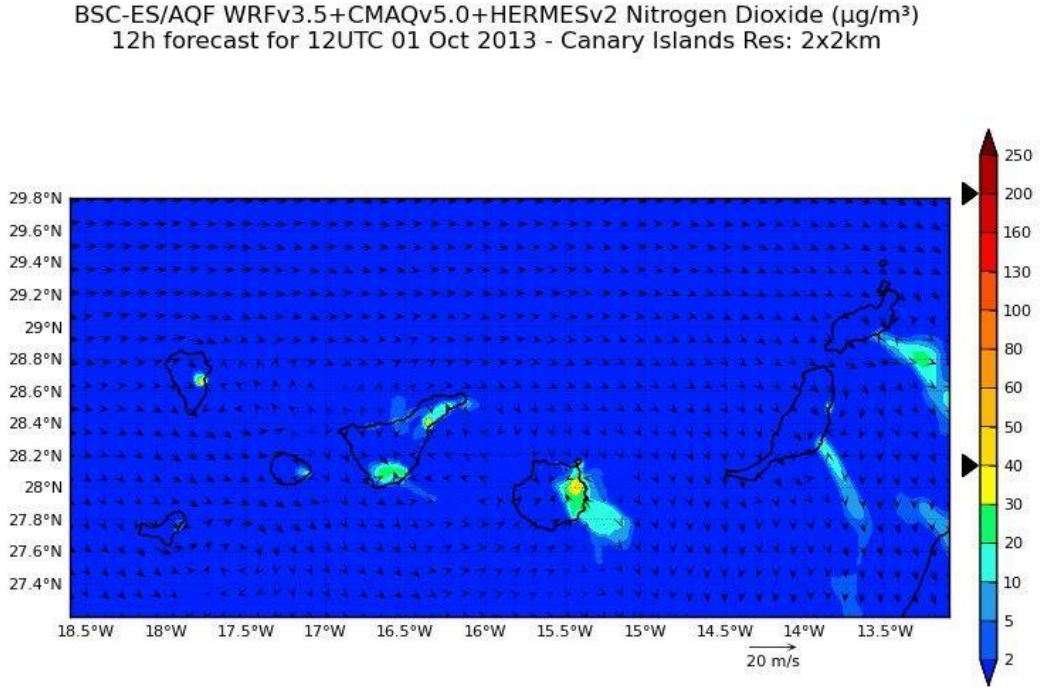

Figura 8 [33]

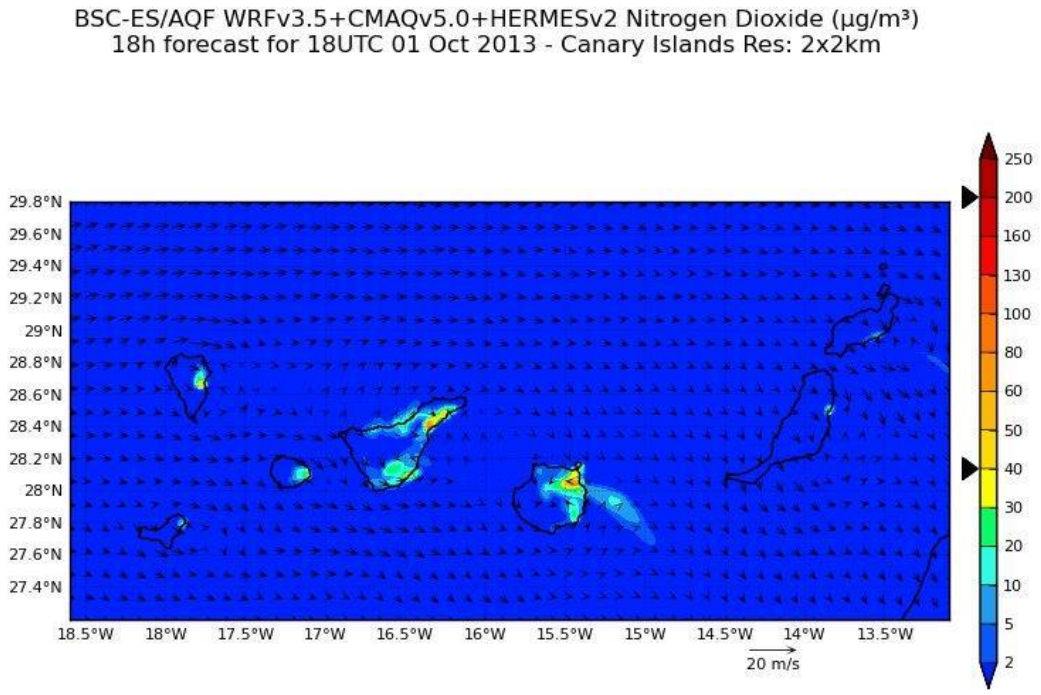

Figura 9 [33]

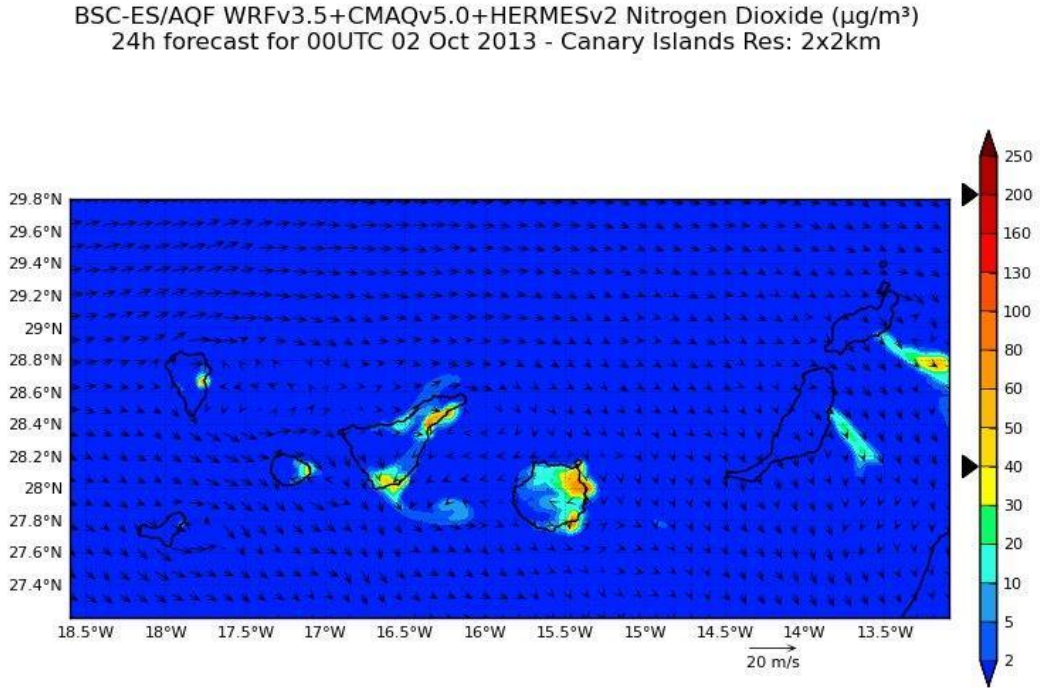

Figura 10 [33]

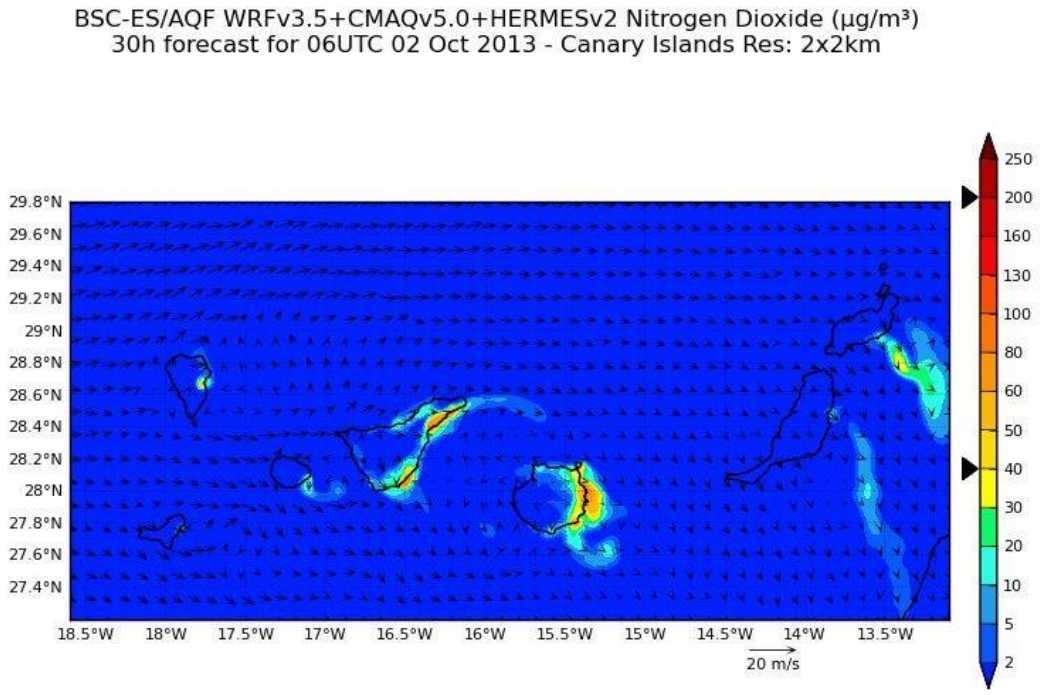

Figura 11 [33]

En las imágenes anteriormente expuestas simuladas por el proyecto Caliope-CAN, proyecto desarrollado por el Departamento de Ciencias de la Tierra del Centro Nacional de Supercomputación-Barcelona Supercomputing Center (BSC-CNS), se observa como en las horas del día con alta insolación, los niveles de NO_2 se reducen debido a la acción de la luz solar. También se observa, a pesar de que el día 1 de Octubre los niveles de viento en Canarias eran bastante bajos, cómo es posible el transporte de estos gases a través del aire incluso a zonas lejanas de las fuentes de emisión.

1.3.4.- Principales fenómenos de la contaminación atmosférica producida por los NOx.

Los principales fenómenos consecuencia de la contaminación atmosférica producida por los NOx, y sus efectos en la salud humana, se resumen a continuación:

1.3.4.1.- Smog fotoquímico.

El Smog fotoquímico, neblina de color amarillo-marrón debida a la presencia en el aire de elevados niveles de ozono y otros componentes producto de las reacciones fotoquímicas que vimos anteriormente y que tienen lugar con la participación de los NOx, los VOC y la luz solar, fue reconocido por primera vez en la ciudad de Los Ángeles en los años 40.

Puede causar los siguientes problemas sobre la salud [20]:

- Irritación del aparato respiratorio, produciendo irritación nasal, faríngea con tos seca y molestias inspiratorias en el tórax. Después de una o dos horas de exposición las molestias son dolorosas y finalmente aparecen mucosidades con tos productiva y expectoración.

  Estos síntomas pueden perdurar algunas horas después de la exposición [21].

- Reducción de la función pulmonar que puede convertirse en un grave problema para las personas que trabajan o realizan ejercicios físicos al aire libre.

- Agravamiento de las alergias respiratorias, especialmente de las bronquitis asmáticas, al producir una mayor sensibilidad a los alérgenos ambientales entre la población alérgica. Los enfermos necesitan más medicamentos y una mayor atención ambulatoria y hospitalaria.

Por otro lado, los asmáticos son afectados más severamente debido a su capacidad pulmonar ya reducida [21].

Figura 12. Smog sobre Pekín. Agosto 2005. La fotografía de la izquierda fue tomada después de haber estado lloviendo 2 días. En la de la derecha, el smog cubre Pekín en lo que debería ser un día soleado [72]

- Lesiones de mucosa respiratoria, siendo más vulnerable la broncopulmonar de una forma similar al efecto biológico de las radiaciones ultravioleta en las células cutáneas. El ozono daña las células que recubren los espacios de aire en el pulmón. Al cabo de unos cuantos días, las células dañadas son repuestas y las células muertas se descartan, de una manera parecida a la piel que se escama después de una quemadura de sol. Si este tipo de daño ocurre repetidamente, el pulmón puede cambiar permanentemente de manera que puede causar efectos a largo plazo en la salud y una peor calidad de vida. Esta acción ocasionada conjuntamente por el

ozono y las partículas menores de 2,5 μ, favorece el desarrollo de bronquitis y bronconeumonías bacterianas y víricas.

- Empeoramiento de las enfermedades respiratorias crónicas como el enfisema pulmonar y la enfermedad pulmonar obstructiva crónica. Además, es posible que el ozono a nivel del suelo reduzca la capacidad del sistema inmunológico del aparato respiratorio.

- Incremento del riesgo de accidentes de locomoción, como consecuencia de la reducción de la visibilidad .

Los efectos comentados, que aparecen a corto, medio y largo plazo, afectan a toda la población pero hay grupos de personas que presentan un mayor riesgo como [20]:

- Los niños, por su inmadurez anatómica, funcional y por permanecer mucho tiempo al aire libre con gran actividad física. Normalmente, los niños son los que sufren más asma y otras enfermedades agudas respiratorias. El asma está considerada como la enfermedad crónica más frecuente en los niños.

- Enfermos crónicos respiratorios y cardiovasculares.

- Adultos que viven al aire libre y que al desarrollar su actividad laboral o lúdica necesitan una mayor ventilación pulmonar con la subsiguiente exposición a los contaminantes del smog.

1.3.4.2.- Lluvia ácida

El concepto de “lluvia ácida”, es un concepto muy amplio que engloba una serie de fenómenos que tienen lugar en la atmósfera, a través de los cuales

precipitan, en forma húmeda (lluvia, granizo, niebla, rocía, aguanieve y nieve), o en forma seca (polvo, cenizas, etc.), compuestos procedentes de la combustión que acidifican el PH del agua o el suelo donde se depositan, como los que provienen de la química atmosférica del SO_2, NO_x y O_3, principalmente.

Fenómenos como los que hoy denominamos lluvia ácida, se han venido produciendo desde el comienzo de la revolución industrial. Como ejemplo de episodios graves de lluvia ácida, podemos citar el ocurrido en Suecia en el año 1965, en el cual el agua de lluvia alcanzó niveles de PH de 4 o menos, y que fue reportado en la décimotercera conferencia sobre el medioambiente de las Naciones Unidas que tuvo lugar en Estocolmo en 1972, suponiendo el inicio de las investigaciones en relación con este fenómeno [25]. En el pasado, los fenómenos de lluvia ácida, aunque más graves, estaban más localizados. Cuando se elevó la altura de chimeneas enviando las emisiones a capas más altas de la atmósfera, el fenómeno de lluvia ácida llegó a convertirse en un problema de afectación global interfronterizo [24].

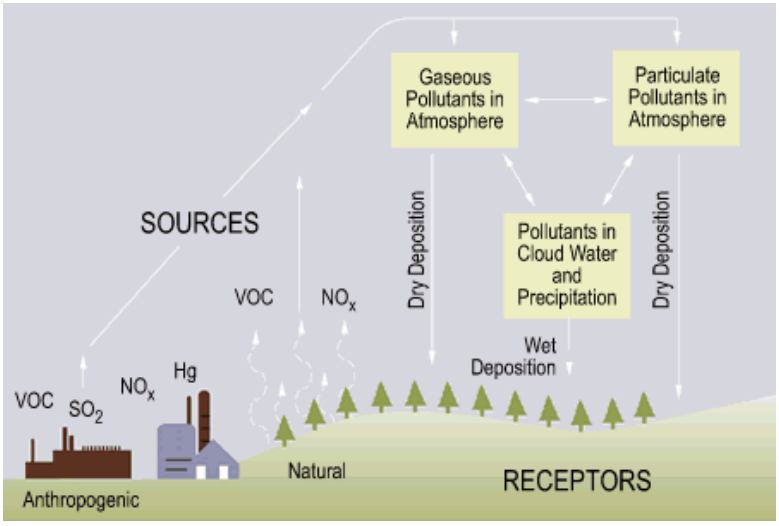

Figura 13. El fenómeno de la lluvia ácida [67].

Las reacciones atmosféricas principales que se producen durante la formación de la lluvia ácida, y que tienen lugar con la presencia de SO_2, NO_x y O_3, son las siguientes:

a) Reacciones que tienen lugar con la presencia de nitrógeno [25]:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$$

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2\ O_5$$

$$N_2\ O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

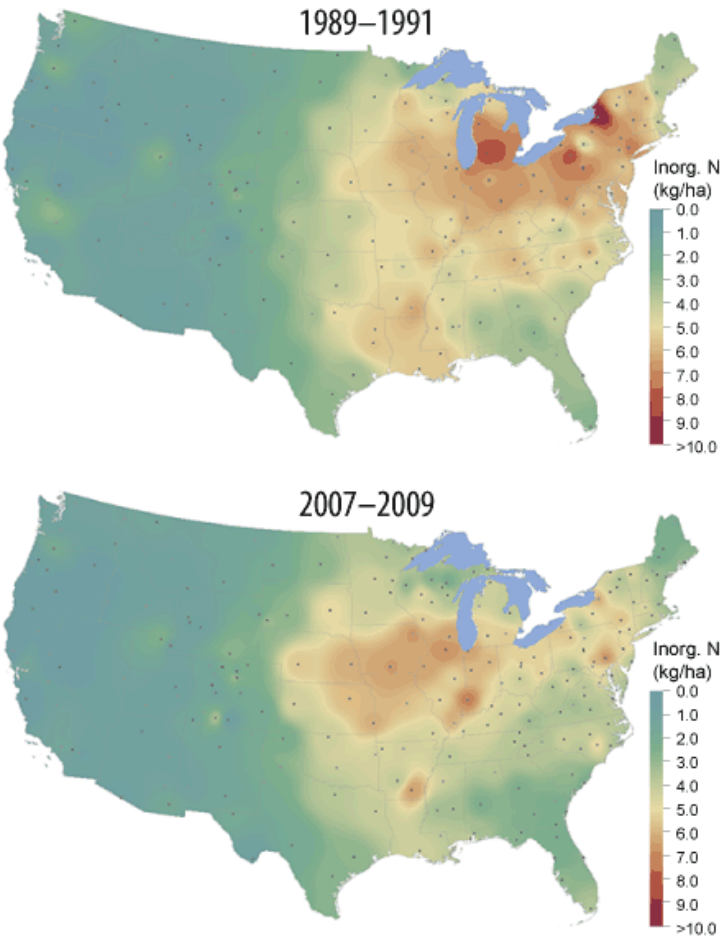

Figura 14. Reducción de las deposiciones húmedas de nitrógeno en USA después de la puesta en funcionamiento del Acid Rain Program (ARP) en 1990 [30].

b) Reacciones que tienen lugar con la presencia de O_3 [25]:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$
$$O + H_2O \rightarrow OH^{\cdot} \text{ (radical hidroxil)}$$
$$OH^{\cdot} + SO_2 \rightarrow HSO_3$$
$$HSO_3^{-} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2SO_4$$
$$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3^{2-} + HO^{\cdot}_2 \text{ (radical peroxil)}$$

El radical peroxil reacciona con formaldehido y acetaldehído formando diversos ácidos orgánicos (acético, fórmico,…), contribuyendo entre un 5 y un 20% a la acidificación que tiene lugar debido al fenómeno de la lluvia ácida.

c) Reacciones que tienen lugar con la presencia de SO_2 [25]:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3^{2-}$$
$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-$$
$$HSO_3^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + O_2$$
$$H_2O_2 + HSO_3^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$$

La transformación del dióxido de azufre en ácido sulfúrico se ve acentuada cuando el gas se disuelve en las nubes, así como en atmósferas muy contaminadas, con ozono o NH_3 en abundancia.

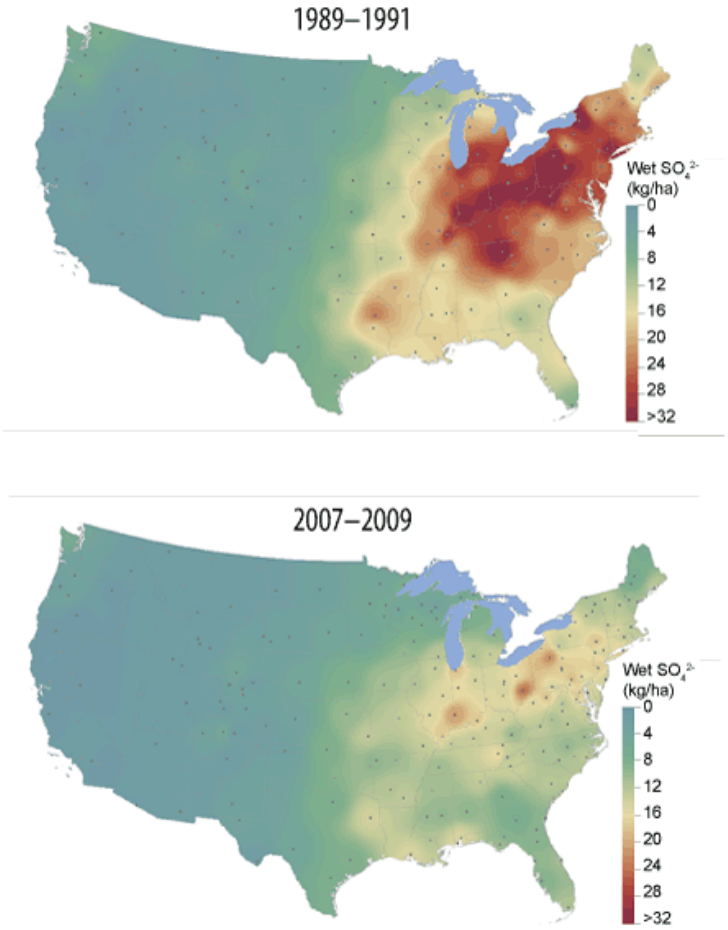

Figura 15. Reducción de las deposiciones húmedas de sulfatos en USA después de la puesta en funcionamiento del Acid Rain Program (ARP) en 1990 [30].

d) Efectos de la lluvia ácida sobre la salud de las personas:

La contaminación del aire, agua y alimentos que puede producir la lluvia ácida, puede ocasionar los siguientes efectos directos sobre la salud de las personas: Conjuntivitis, rinitis, faringitis, laringitis, traqueitis y bronquitis agudas y crónicas. También incrementan y empeoran las crisis asmáticas [20].

Por otro lado, puede ayudar a disolver diversos metales tóxicos que se encuentran en la tierra (mercurio, plomo, aluminio, cobre, etc.) pasándolos a los vegetales y a través de éstos y del agua, a los animales y que, posteriormente y, a través de la cadena alimenticia, pueden ser consumidos

por las personas produciéndoles diversas alteraciones gastrointestinales, renales, hepáticas y neurológicas que pueden llegar a ocasionar la muerte a las personas más débiles [20].

e) Otros elementos afectados por la lluvia ácida

Otros elementos del ecosistema que pueden ser afectados por la lluvia ácida, son los siguientes:

- El suelo.
- Ecosistemas acuáticos.
- Ecosistemas forestales.
- Agricultura.
- Algas, hongos y líquenes.
- Animales.
- Edificios e instalaciones.

Figura 16. Monumento afectado por la lluvia ácida [23].

1.3.4.3.- Contribución de las emisiones de NOx al efecto invernadero.

El forzamiento radiativo neto de las emisiones de NOx producido por las fuentes superficiales de NOx en general, así como el índice de calentamiento global (GWP) asociado a ellas, que muestra una fuerte dependencia de la magnitud así como de la localización geográfica y temporal de los focos de emisión, es negativo (conduciendo al enfriamiento climático), en contraste con lo que sucede con las emisiones de NOx por parte de la aviación cuando las aeronaves se encuentran en vuelo [36].

Sin embargo, si es importante mencionar la contribución que tiene lugar debido a la acumulación del óxido de dinitrógeno en la atmósfera, por ser este un gas que influye de forma importante en el calentamiento global.

Los gases causantes del efecto invernadero identificados por el Panel Intergubernamental sobre el cambio climático (IPCC), son los siguientes:

Fórmula	Nombre	Fuentes más comunes
CO_2	Dióxido de carbono	Combustión de combustibles fósiles, quema y talado de árboles, producción de cemento,…
CH_4	Metano	Producción, transporte y distribución de gas natural y petróleo, ganadería, plantas de depuración de aguas, vertederos de residuos sólidos urbanos, cultivos de arroz y otros, combustión de combustibles fósiles, …
N_2O	Óxido de dinitrógeno	Combustión de combustibles fósiles, fertilizantes, producción de nylon, estiércol,…

HFC´s	Hidrofluorocarbonos	Gases para procesos de refrigeración, fundición de aluminio, fabricación de semiconductores, …
PFC´s	Perfluorocarbonos	Gases para procesos de refrigeración, fundición de aluminio, fabricación de semiconductores, …
SF_6	Hexafluoruro de azufre	Sistemas de transporte y distribución eléctrica, interruptores de media y alta tensión, producción de magnesio, …

El óxido de dinitrógeno, tiene un índice de calentamiento global (GWP) a largo plazo (100 años), de 310, considerando como referencia del índice de calentamiento global el correspondiente al CO_2 de 1 [34], lo que da idea de la importante contribución potencial al efecto invernadero de su acumulación en la atmósfera. La importancia de la contribución del N_2O en el calentamiento global, la podemos valorar adecuadamente si consideramos que frente a un efecto neto promedio de todas las actividades humanas desde el año 1750 hasta el año 2005, y según las estimaciones realizadas por el IPCC, de un aumento de la temperatura mundial, con un forzamiento radiativo de +1,6 W/m^2, el correspondiente exclusivamente al N_2O, ha sido de +0,16 W/m^2 [35] (un 10%). Ver figura 17.

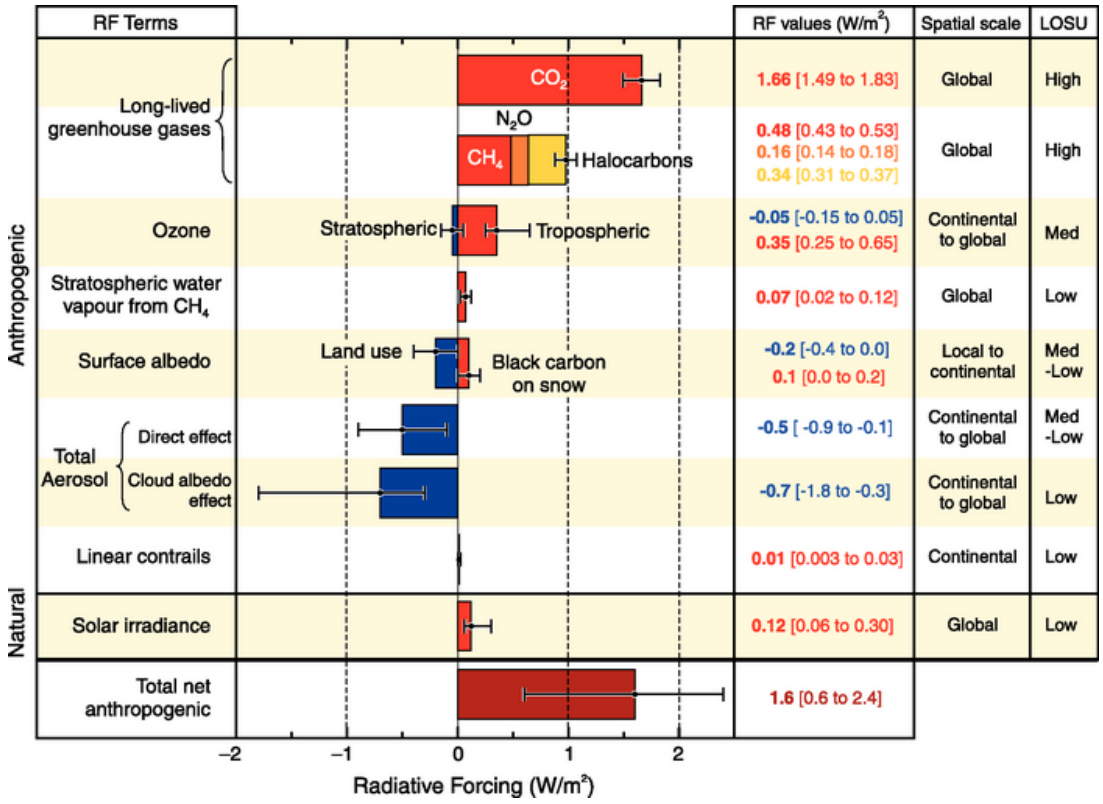

Figura 17. Forzamiento radiativo global (RF) en 2005 (mejor estimación y estimaciones con rango de incertidumbres comprendidos entre el 5 y el 95%) en 2005 con respecto a 1750 para el CO_2, CH_4 N_2O y otros agentes y mecanismos importantes [34].

Entre el 5 y el 5,5% de las emisiones de N_2O provocadas por fuentes antropogénicas, se debe a los automóviles equipados con convertidores catalíticos para la reducción de las emisiones de NO_x. Las emisiones de N_2O se ven fuertemente incrementadas (3 a 4 veces) en función de la temperatura del catalizador [26].

Asimismo, estrategias de reducción de las emisiones de NOx en motores diesel basadas en la reducción de la temperatura de combustión (como por ejemplo a través de mezclas muy pobres o con elevadas tasas de EGR), pueden conducir, además de a la reducción de las emisiones de NO y NO_2, al incremento en las emisiones de N_2O, con lo que los efectos sobre el calentamiento global de estas técnicas, serían perjudiciales (forzamiento radiativo positivo).

1.3.4.4.- Otros efectos de la contaminación atmosférica producida por las emisiones de NOx.

Otros efectos pueden ser los siguientes:

- Reacciones con otras sustancias orgánicas existentes en la atmósfera, formando radicales nitritos, nitratos, nitroarenas y otros componentes químicos muy tóxicos, alguno de los cuales pueden ser altamente cancerígenos

- Disminución de la visibilidad, lo que puede contribuir a un mayor riesgo de accidentes de tráfico. Las partículas de nitratos y el dióxido de nitrógeno pueden bloquear la transmisión de la luz, reduciendo la visibilidad.

1.4.- LEGISLACIÓN.

La normativa básica aplicable en el control de las emisiones de NOx a la atmósfera, así como a los niveles de inmisión de NOx aceptables en el aire, es la siguiente):

- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de Noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). Versión refundida, pendiente de transcripción por parte de los estados miembros.

- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

- Directiva 2001/81/CE, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

- Ley 34/2007 de 15 de Noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

- Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el cual se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.

- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

- Resolución de 30 de Abril de 2013, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, por la que se

publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 12 de Abril de 2013, por el que se aprueba el Plan Nacional de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera 2013-2016: Plan Aire.

- Real Decreto 430/2004, de 12 de marzo, por el que se establecen nuevas normas sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión, y se fijan ciertas condiciones para el control de las emisiones a la atmósfera de las refinerías de petróleo.

- Resolución de 11 de Septiembre de 2003, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de 25 de julio de 2003, del Consejo de Ministros, por el que se aprueba el Programa nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de dióxido de azufre ($S0_2$), óxidos de nitrógeno (NOx), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH_3).

- Ley 16/2002, de 1 de Julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

- Orden de 17 de diciembre de 2008, por la que se aprueba el Plan de Actuación de Calidad del Aire de la Comunidad Autónoma de Canarias.

1.4.1.- Normativa. Niveles de inmisión aceptables.

Los valores límite de inmisión de NO_2 para la protección de la Salud Humana establecidos por la normativa europea, son los siguientes:

Período medio	**Valor límite**	**Margen de tolerancia**	**Fecha en la que debe alcanzarse**
1 hora	200 $\mu g/m^3$, que no podrá superarse más de 18 veces por año civil	50% a 19 de Julio de 1999, valor que se reducirá el 1 de enero de 2001 y, en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes anuales idénticos, hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
Año civil	40 $\mu g/m^3$	50% a 19 de Julio de 1999, valor que se reducirá el 1 de enero de 2001 y, en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes anuales idénticos, hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010

Por otro lado, los umbrales de alerta de los valores de inmisión de NO_2 contemplados por la normativa europea, son los siguientes:

Contaminante	**Umbral de alerta**
Dióxido de nitrógeno	400 $\mu g/m^3$.

Para el ozono troposférico, que como todos sabemos es uno de los elementos en cuya formación intervienen los óxidos de nitrógeno, los umbrales de información y alerta de los valores de inmisión contemplados por la normativa europea, son los siguientes:

	Período Medio	Valor
Umbral de Información	1 hora	180 µg/m3
Umbral de alerta	1 hora	240 µg/m^3

Para terminar, indicar que los niveles críticos para la protección de la vegetación establecidos por la normativa europea en relación con los valores de inmisión de los óxidos de nitrógeno, son los siguientes:

Contaminante	**Período Medio**	**Nivel crítico**	**Margen de tolerancia**
NOx	Año civil	30 µg/m3	Ninguno

1.4.2.- Normativa. Niveles de emisión.

1.4.2.1.- Techos máximos de emisión. España.

De acuerdo con lo establecido en la Directiva 2001/81/CE, los techos máximos de emisión de contaminantes establecidos para España y sus zonas económicas exclusivas, resultado de las actividades humanas (se excluyen de estos techos las emisiones derivadas del tráfico marítimo internacional, las emisiones de las aeronaves fuera del ciclo de aterrizaje y despegue, y las emisiones que tienen

lugar en las Islas Canarias como región ultraperiférica de la Unión Europea), a partir del año 2010, son los siguientes:

SO_2: 746 kTon/año.
NOx: 847 kTon/año.
COV: 662 kTon/año.
NH_3: 353 kTon/año.

Si comparamos esta cifra con la que antes presentamos correspondiente a las emisiones de NOx recogidas para el año 2011 en el "*INVENTARIO ANUAL DE EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA"* publicado por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente [18], de 1060 kTon, en dicho ejercicio, el límite recogido en la Directiva 2001/81/CE, fue superado en un 25,16%, por lo que será necesario continuar realizando esfuerzos para cumplir con lo contemplado en la normativa europea.

1.4.2.2.- Límites máximos de emisión. Grupos diesel estacionarios.

En lo referente a los niveles máximos de emisión contemplados para grupos diesel estacionarios, comentar que, ni en Europa ni en España, existe una normativa específica que marque unos niveles máximos de emisión de NOx , definidos con claridad, en motores diesel estacionarios para la generación de energía eléctrica. Tanto en la *"Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de Noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)"*, como en el "*Real Decreto 430/2004, de 12 de marzo, por el que se establecen nuevas normas sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión, y se fijan ciertas condiciones para el control de las emisiones a la atmósfera de las refinerías de petróleo"*, se excluye específicamente a los motores diesel

estacionarios de la fijación de unos límites determinados de emisión de óxidos de nitrógeno.

En el documento de referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles (BAT) para el control de las emisiones de NOx para grandes plantas de combustión definido por la Comisión Europea en el año 2006 [44], se indica que la búsqueda de soluciones adecuadas, tanto desde el punto de vista técnico como desde el punto de vista económico, para la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel estacionarios, es uno de los principales objetivos de las acciones de desarrollo de producto (motores diesel estacionarios) en la actualidad. Se citan como medidas que han sido o están siendo investigadas, y que pudieran ser consideradas como Mejores Técnicas Disponibles, tanto medidas primarias para reducir las emisiones de NOx en el proceso de combustión, como secundarias para reducir las emisiones de NOx a través del postratamiento de los gases de escape, como las siguientes:

- Concepto de combustión de bajo NOx:
    - Retraso de la inyección.
    - Incremento de la relación de compresión.
    - Concepto Miller (modificación del ciclo diesel original en la que el 'timing' de la válvula de admisión de aire se cambia de forma que la entrada de aire se interrumpe antes de que el pistón alcance el Punto Muerto Inferior antes del comienzo de la carrera de compresión).
- Recirculación de gases de escape.
- Adición de agua al combustible.
- Inyección Directa de agua.
- Utilización de aire de admisión humidificado.
- Reducción Catalítica Selectiva (SCR).

En dicho documento, se hace referencia a que, en la última década, se han podido reducir considerablemente las emisiones de NOx en grupos diesel a través de la combinación de medidas primarias con medidas secundarias como la Reducción Catalítica Selectiva (SCR), pero que hay que tener en cuenta que la aplicación del SCR está limitada en el caso de grupos que necesiten ser operados con cargas variables o con arranques y paradas frecuentes (como en el caso de los grupos operados en Sistemas Eléctricos Aislados, donde las curvas de demanda de energía eléctrica son muy pronunciadas). Para estas aplicaciones, el documento de referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles (BAT) para el control de las emisiones de NOx para grandes plantas de combustión antes mencionado, indica que la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) no puede considerarse como una de las Mejores Técnicas Disponibles, debido a sus limitaciones desde el punto de vista técnico. Como conclusión, el documento indica que no se pueden establecer niveles de emisión específicos máximos de NOx asociados a una Mejor Tecnología Disponible para la reducción de emisiones de NOx en motores diesel estacionarios, en un sentido general.

En las sucesivas resoluciones emitidas por la Viceconsejería de Medio Ambiente del Gobierno de Canarias otorgando Autorización Ambiental Integrada para la instalación de grupos de generación de energía eléctrica en las Centrales Térmicas de Canarias, se recogen los siguientes Valores Límite de emisión de NOx para los grupos diesel de las Centrales Térmicas más importantes:

Central Térmica de Jinámar (Gran Canaria)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1, 2 y 3	2000
Grupos Diesel 4 y 5	2300

Central Térmica de Candelaria (Tenerife)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1, 2 y 3	2000

Central Térmica de Granadilla (Tenerife)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1 y 2	3500

Central Térmica de Punta Grande (Lanzarote)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1 a 10	2.300
Grupo Diesel 11	2.000
Grupos Diesel 12 y 13	200 (pendientes de instalación)

Central Térmica de Las Salinas (Fuerteventura)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1 a 9	2.300
Grupo Diesel 11	2.000
Grupos Diesel 12 y 13	200 (pendientes de instalación)

Central Térmica de Los Guinchos (La Palma)

	Valores límite de emisión de NOx expresados como NO_2 (en mg/Nm3 sobre gas seco con contenido del 15% de O2)
Grupos Diesel 1 a 10	2.300

1.4.2.3.- Normativa de emisiones máximas de NOx recogida por la Organización Marítima Internacional

No existiendo normativa específica para los límites de emisión de NOx en motores diesel estacionarios ni en Europa ni en España, y sin ser de aplicación a los mismos, estimamos que conviene hacer mención a la normativa de emisiones de NOx propuesta para su aplicación en los motores diesel marinos por la Organización Marítima Internacional (que entró en vigor en nuestro país el 1 de Julio de 2010, a través de la aprobación de las ENMIENDAS DE 2008 AL ANEXO DEL PROTOCOLO DE 1997 QUE ENMIENDA EL CONVENIO INTERNACIONAL PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN POR LOS BUQUES, 1973, MODIFICADO POR EL PROTOCOLO DE 1978 (ANEXO VI REVISADO DEL CONVENIO MARPOL), el denominado Código Técnico sobre los NOx revisado en 2008.

Durante décadas, la industria del transporte marítimo se ha beneficiado de una regulación muy laxa que permitía contaminar sin pagar. Sin embargo, esta tendencia ha cambiado en los últimos años, y la normativa internacional se ha hecho eco de la necesidad de controlar las emisiones procedentes del transporte marítimo [54].

Los niveles máximos de emisión de NOx para los motores marinos propuestos por la Organización Marítima Internacional en el antes mencionado Anexo VI

revisado del convenio MARPOL (Convención Internacional para la Prevención de la Contaminación Procedente de los Barcos), son los siguientes:

Nivel I (Tier I). Aplicable a los motores construidos después del 1/1/2000 y antes del 1/1/2011.

Niveles máximos de emisión de NOx (g/kWh)	Velocidad máxima motor (rpm)
17	<130
$45.0 \cdot n^{(-0,2)}$, siendo n la velocidad máxima del motor en rpm	130<n<2000
9,8	>2000

Nivel II (Tier II). Aplicable a los motores diesel construidos entre el 1 de enero de 2011 y el 1 de enero de 2016 o construidos a partir del 1 de enero de 2016 si el buque no opera en una zona de control de las emisiones.

Niveles máximos de emisión de NOx (g/kWh)	Velocidad máxima motor (rpm)
14,4	<130
$44.0 \cdot n^{(-0,23)}$, siendo n la velocidad máxima del motor en rpm	130<n<2000
7,7	>2000

Nivel III (Tier III). Aplicable a los motores diesel construidos a partir del 1 de enero de 2016 cuando operan en una zona de control de las emisiones.

Niveles máximos de emisión de NOx (g/kWh)	Velocidad máxima motor (rpm)
3,4	<130
$9.0 \cdot n^{(-0,2)}$, siendo n la velocidad máxima del motor en rpm	130<n<2000
2,0	>2000

En la figura 18 podemos contemplar una gráfica con los niveles máximos de emisión de NOx en motores diesel marinos propuestos por la Organización Marítima Internacional señalados en los cuadros anteriores.

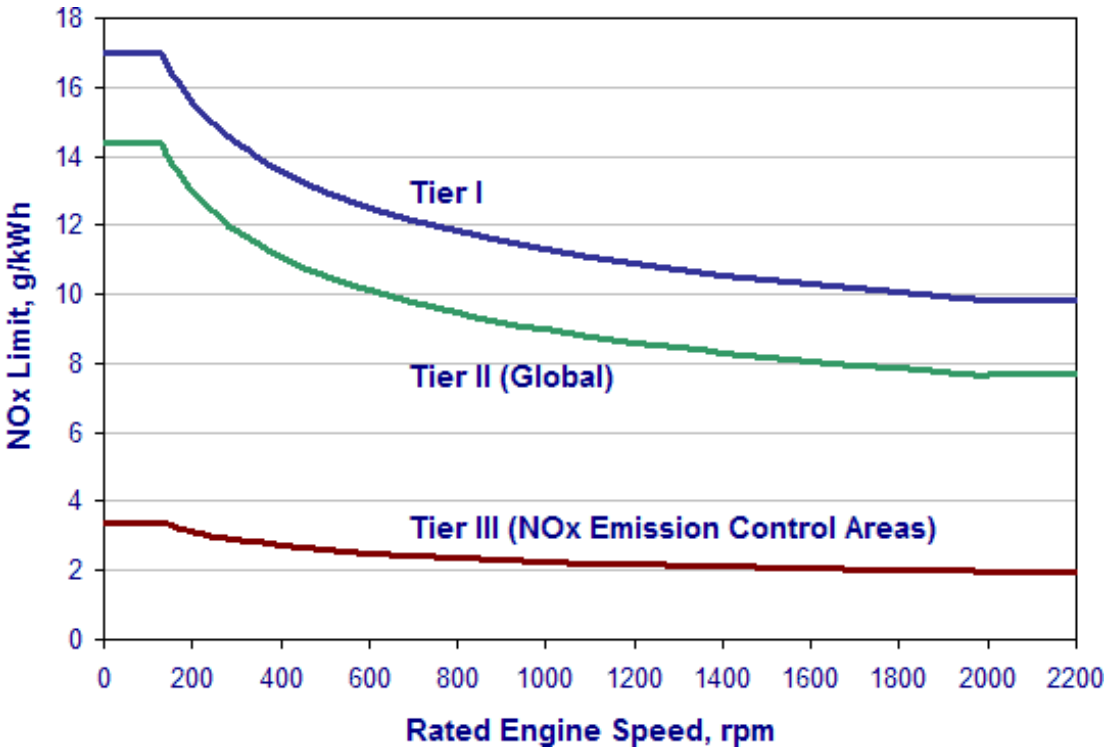

Figura 18. Límites de emisión de NOx establecidos por la Organización Marítima Internacional [54].

En estos momentos, los distintos países que componen la Organización Marítima Internacional, han propuesto o están estudiando la declaración de determinadas zonas geográficas marinas pegadas a las costas continentales como ECAS. Las ECAS actualmente declaradas son las siguientes:

- Norteamérica (incluyendo la mayor parte de la costa de EEUU y Canadá).
- Isla de Hawái.

Hay propuestas presentadas a la Organización Marítima Internacional para declarar zonas ECA las islas Vírgenes (EEUU) y la zona marítima de Puerto Rico. Por otro lado, se está estudiando hacer evolucionar las zonas SECA (Área de control de emisiones de SO_2) del Mar Báltico y del Mar del Norte hacia zonas ECA.

Otras propuestas en estudio para su declaración como zonas ECA por parte de la Organización Marítima Internacional son el Mediterráneo, las aguas de México, las aguas de Japón,….

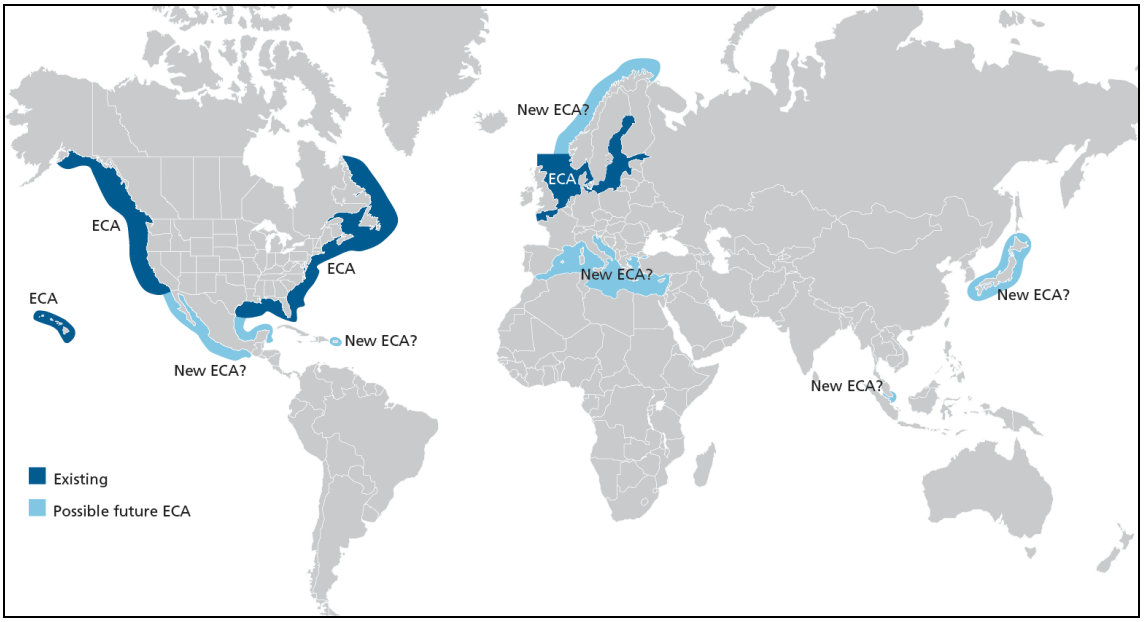

Figura 19. Zonas ECA [68]

El Comité para la Protección del Medio Ambiente Marino de la Organización Marítima Internacional, ha publicado un documento de referencia [45], donde concluye que las Tecnologías Disponibles para alcanzar el cumplimiento de las emisiones de NOx establecidas por el Anexo VI del MARPOL a partir del 1 de enero de 2016 (también denominado Nivel III o Tier III), que como hemos visto son muy exigentes, bien actuando en solitario o en combinación con otras, son las siguientes:

- Reducción Catalítica Selectiva (SCR).
- Recirculación de gases de escape (EGR).
- La utilización de Gas Natural Licuado (LNG) en modo dual (inyección piloto de diesel con LNG como combustible principal) o como combustible alternativo.
- Otras tecnologías: Inyección Directa de Agua, humidificación del aire de admisión, scrubbers, modificación del timing de apertura y cierre de válvulas, y el uso de dimetil-eter como combustible alternativo.

En el citado documento de referencia, se indica que la mayoría de las discusiones del comité se centraron en las primeras tres tecnologías: SCR, EGR y el uso de LNG como combustible en modo dual o como combustible alternativo. Asimismo, se manifiesta el amplio consenso por parte del grupo de trabajo para considerar que con la instalación de sistemas SCR, se pueden cumplir los límites establecidos en el Nivel III en la mayoría de los motores y aplicaciones marinos. Por otro lado, también se manifiesta por el grupo de trabajo que el uso de EGR permite el cumplimiento de los niveles establecidos en el Tier III (en solitario o en combinación con otras tecnologías) en determinadas aplicaciones, siendo necesario continuar desarrollando la tecnología para permitir su uso en un rango mayor de aplicaciones (a modo de ejemplo, MAN ha instalado y probado un sistema EGR en un motor diesel de 2 tiempos a bordo del barco de contenedores de Maersk Line MV Alexander

Maersk [50]). Finalmente, para la aplicación del uso de LNG como tecnología para el cumplimiento de los niveles de emisión de NOx establecidos en el Tier III, todos convinieron que es necesaria la expansión de forma importante de infraestructuras de distribución de LNG en los puertos marítimos.

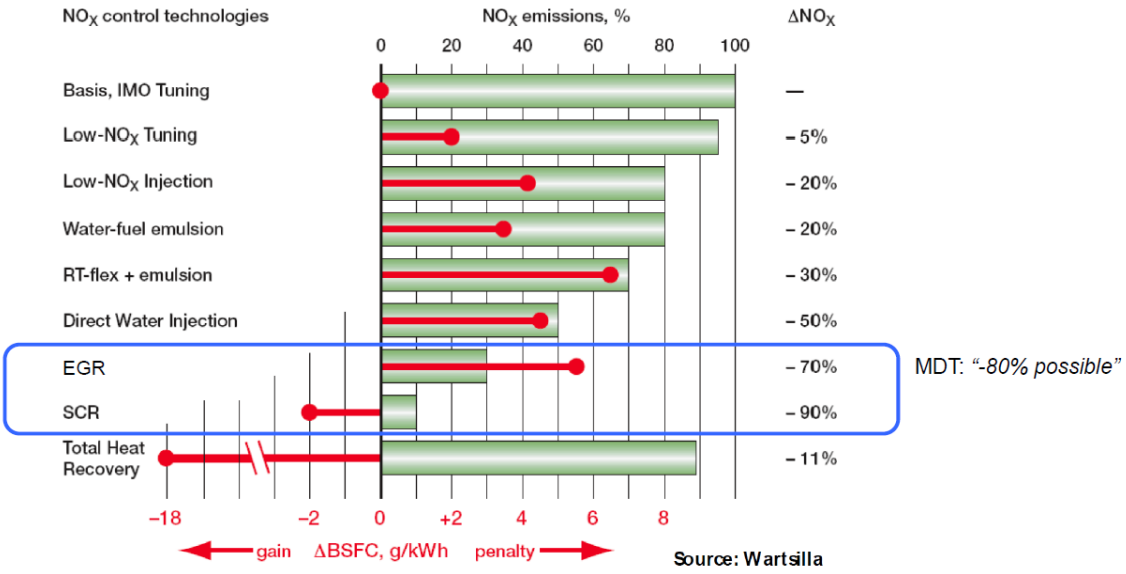

Figura 20. Principales Tecnologías para el control de las emisiones de NOx. Fuente: "Global : Understanding MARPOL Anex VI-the international requirements for the control of NOx and SOx emissions from chips operating globally and in Emision Control Areas" Por IMO en SAE 2012 [32].

1.5.- ESTRUCTURA DE LA TESIS.

La tesis se divide en 6 Capítulos.

En el Capítulo 1, "Introducción", además de exponer la necesidad de investigar en la reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel estacionarios por su importancia en la generación de energía eléctrica en sistemas eléctricos aislados, se ha descrito brevemente el prototipo con el que hemos realizado experiencias para la reducción de emisiones de NOx en motores diesel simulando la mezcla de gases procedentes de una caldera de vapor con el aire de admisión del propio grupo diesel.

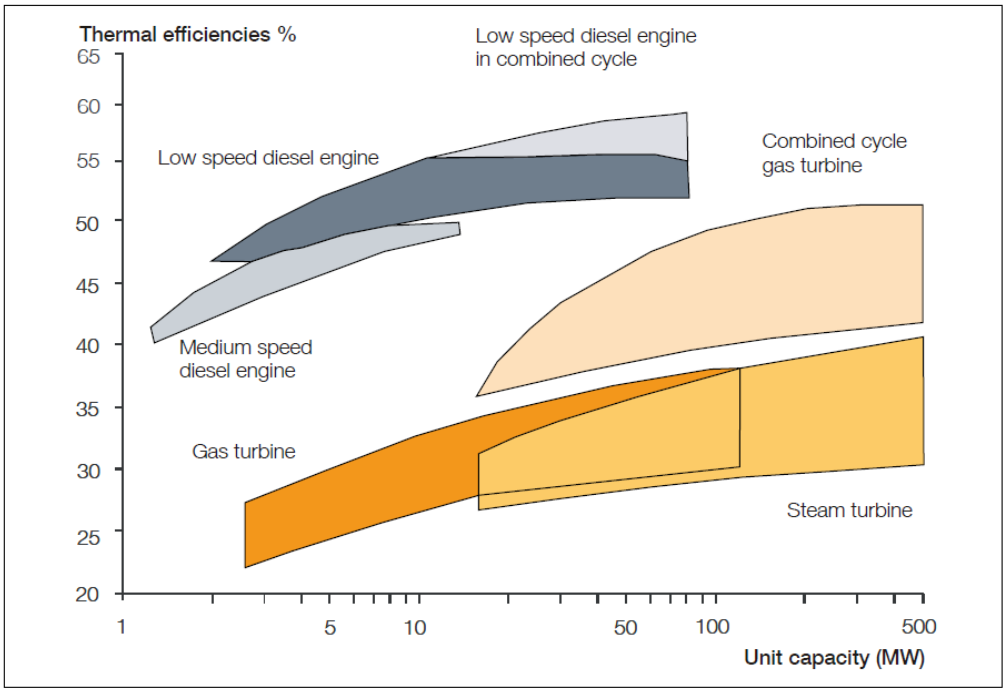

Figura 21. Grafica comparativa de la eficiencia térmica de los distintos tipos de tecnologías de generación de energía eléctrica convencionales. [49] .

Asimismo se han analizado las implicaciones que tienen las emisiones de NOx en el medio ambiente atmosférico, así como las reacciones más importantes de la química atmosférica de los NOx. También se han expuesto en forma breve los límites contemplados en la legislación europea, nacional y

autonómica existentes en relación con los niveles de emisión e inmisión de NOx admisibles, así como los límites de emisión de NOx contemplados en el Convenio MARPOL por parte de la Organización Marítima Internacional.

En el capítulo 2, "Formación de NOx en los motores Diesel", se expondrán las características básicas de los motores diesel, se formulará brevemente el fenómeno de la combustión, y se desarrollarán los principales mecanismos de formación de los óxidos de nitrógeno en los motores de combustión interna alternativos, centrándonos principalmente en la formación de los óxidos de nitrógeno que tienen lugar en los motores diesel.

En el capítulo 3, "Sistemas de Reducción de Emisiones de NO_x. Estado del Arte", se detallarán los diferentes sistemas de reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno existentes o en desarrollo en la actualidad, centrándonos sobre todo en aquellos sistemas de reducción con mayores posibilidades de aplicación en los motores diesel, y más en concreto en los motores diesel estacionarios.

En el capítulo 4, "Descripción del prototipo", se describen los elementos que componen la instalación experimental (o prototipo) desarrollada en el Laboratorio de motores térmicos del departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria para la puesta en práctica de las experiencias llevadas a cabo para la realización de la Tesis.

En el capítulo 5, "Resultados obtenidos con la puesta en funcionamiento del prototipo", se presentan los resultados obtenidos en las diferentes experiencias llevadas a cabo en la instalación piloto (prototipo) para la reducción de emisiones de NOx en motores diesel destinados a la generación de energía eléctrica (estacionarios).

En el capítulo 6 se darán las conclusiones finales a las que se ha llegado en esta tesis y se expondrán varias líneas de investigación futuras a desarrollar y que podrían ser de interés para la reducción de emisiones de NOx en los motores diesel estacionarios.

CAPÍTULO 2.- FORMACIÓN DE NOx EN LOS MOTORES DIESEL.

2.1.- EL MOTOR DIESEL.

2.1.1.- Generalidades.

El motor diesel es un motor de combustión interna alternativo en el cual la ignición de la mezcla aire-combustible se logra por la temperatura elevada producto de la compresión del aire en el interior del cilindro. Fue inventado y patentado por Rudolf Diesel en 1892.

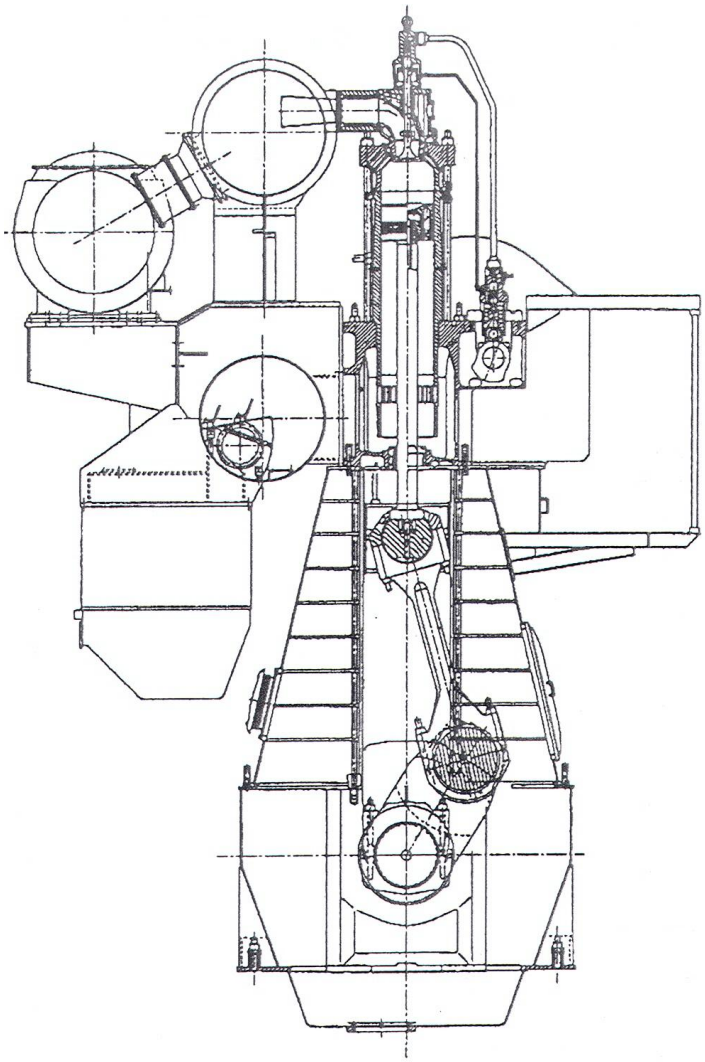

Figura 22.- Sección de un motor diesel de 2 Tiempos S46MC-C [12].

Como en otros motores de combustión interna alternativos, el ciclo del motor diesel consta de las siguientes fases: Admisión, compresión, combustión, expansión y escape.

En los motores diesel de cuatro tiempos, el ciclo completo se realiza en el interior del cilindro de la siguiente forma:

- Admisión: En este primer tiempo, el pistón está en el PMS (punto muerto superior) del cilindro, empieza a bajar y grandes cantidades de aire atmosférico aspiradas o forzadas por un turbocompresor ingresan en el mismo.

- Compresión: El pistón está en el punto muerto inferior (PMI) y empieza su carrera de compresión, comprimiendo el aire contenido en el cilindro y, por lo tanto, elevando su temperatura.

- Combustión: Antes de que el pistón llegue al punto muerto superior (PMS), se inicia la inyección de combustible a alta presión. El encendido de la mezcla aire-combustible (no uniforme), se produce por autoignición (debido a las altas temperaturas que se consiguen durante la carrera de compresión), con un corto retraso desde el momento en que comienza la inyección.

- Expansión: Después de que el pistón pase por el punto muerto superior (PMS), y favorecida por la combustión de la mezcla aire-combustible, se produce la expansión de los gases de combustión, moviendo el pistón desde el PMS hacia el PMI y generando trabajo.

- Escape: el pistón empieza su carrera desde el PMI hacia el PMS y elimina los gases producidos por la combustión en el cilindro.

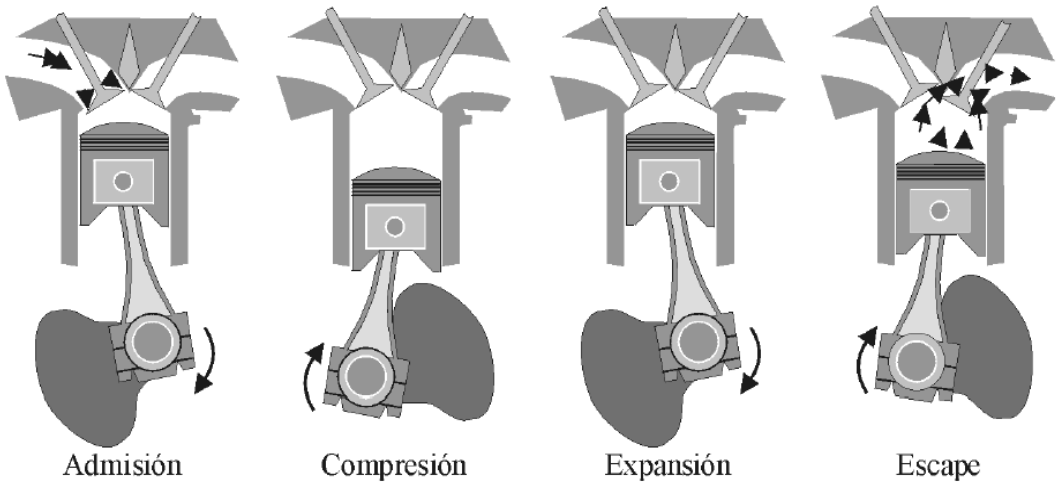

Figura 23. Ciclo motor de 4 tiempos [26].

El cierre de la válvula de admisión que permite la entrada de aire al cilindro normalmente se produce algo después del comienzo de la carrera de compresión, y la apertura de la válvula de escape que permite la salida de los gases procedentes de la combustión, se produce generalmente algo antes del final de la carrera de expansión. El retraso en el cierre de la válvula de admisión y el adelanto en la apertura de la válvula de escape que tienen lugar en los motores de cuatro tiempos, se realiza para favorecer la renovación de carga del cilindro.

Para completar el ciclo, son necesarias dos revoluciones del cigüeñal.

En los motores diesel de dos tiempos, se realizan los mismos procesos de admisión, compresión, combustión, expansión y escape, pero es necesario solamente una revolución del cigüeñal para completar un ciclo completo de trabajo.

2.1.2.- El ciclo diesel teórico.

Realizando las siguientes simplificaciones:

a.- No existen pérdidas de calor a través de las paredes a lo largo del ciclo del motor, con lo que la compresión y la expansión se producen de forma adiabática y reversible.

b.-La combustión se produce de forma controlada en el comienzo de la carrera de expansión, a presión constante.

c.-Considerar que el fluido de trabajo está constituido por una masa constante de una gas ideal de calor específico constante.

d.-Asimilar los procesos de renovación de carga a un enfriamiento del gas a volumen constante.

, podemos calcular el rendimiento térmico (η) del ciclo de gas equivalente (ciclo diesel teórico), que será el siguiente [7]:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \cdot \frac{\beta^{\gamma} - 1}{\gamma(\beta - 1)}$$

donde r, es la relación de compresión.

$$r = \frac{V_1}{V_2}$$

γ, es la relación entre calores específicos.

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

y el parámetro ß, corresponde a la expresión.

$$\beta = 1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \left(\frac{Q_1}{P_1 \cdot V_1} \right) \cdot \frac{1}{r^{\gamma - 1}}$$

, donde Q_1 es el calor añadido al cilindro en el proceso de combustión.

En la figura 24 siguiente podemos observar el diagrama P-V correspondiente al ciclo diesel teórico:

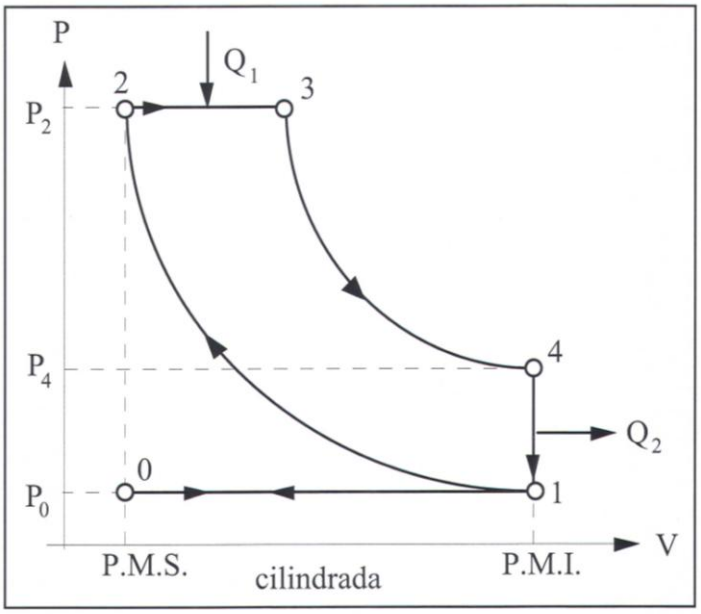

Figura 24. Diagrama P-V. Ciclo diesel teórico

Cuanto mayor es la relación de compresión, mayor es el rendimiento térmico del ciclo diesel.

2.1.3.- Ciclo real

En la figura 25 siguiente, podemos ver las diferencias entre el ciclo real de un motor diesel y el ciclo teórico, que tienen lugar debido principalmente a los siguientes factores:

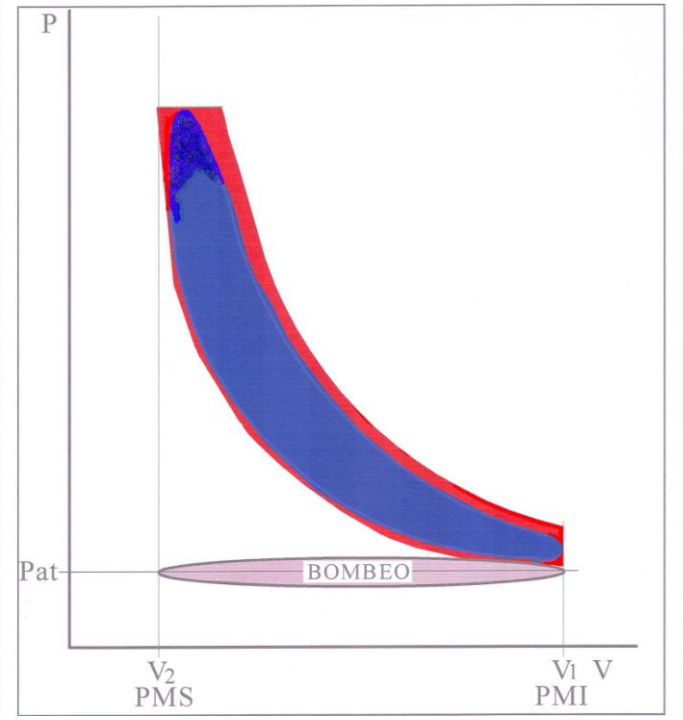

Figura 25. Ciclo diesel real. Comparación con el ciclo diesel teórico

- Pérdidas de calor a través de las paredes del cilindro y cámara de combustión (lo que provoca, entre otros efectos, que los ciclos de compresión y expansión no se produzcan de forma totalmente adiabática).

- Tiempo y 'timing' de la apertura de válvulas de admisión y escape.

- Combustión a presión no constante (el ciclo real se asemejará más al ciclo diesel teórico en los motores más lentos).

- Pérdidas por bombeo en la renovación de carga.

Las elevadas relaciones de compresión que se emplean en los motores diesel (que no sufren el problema de la detonación debido a que en la carrera de compresión se comprime exclusivamente aire), provocan que las temperaturas que se alcanzan en el interior del cilindro sean asimismo muy elevadas.

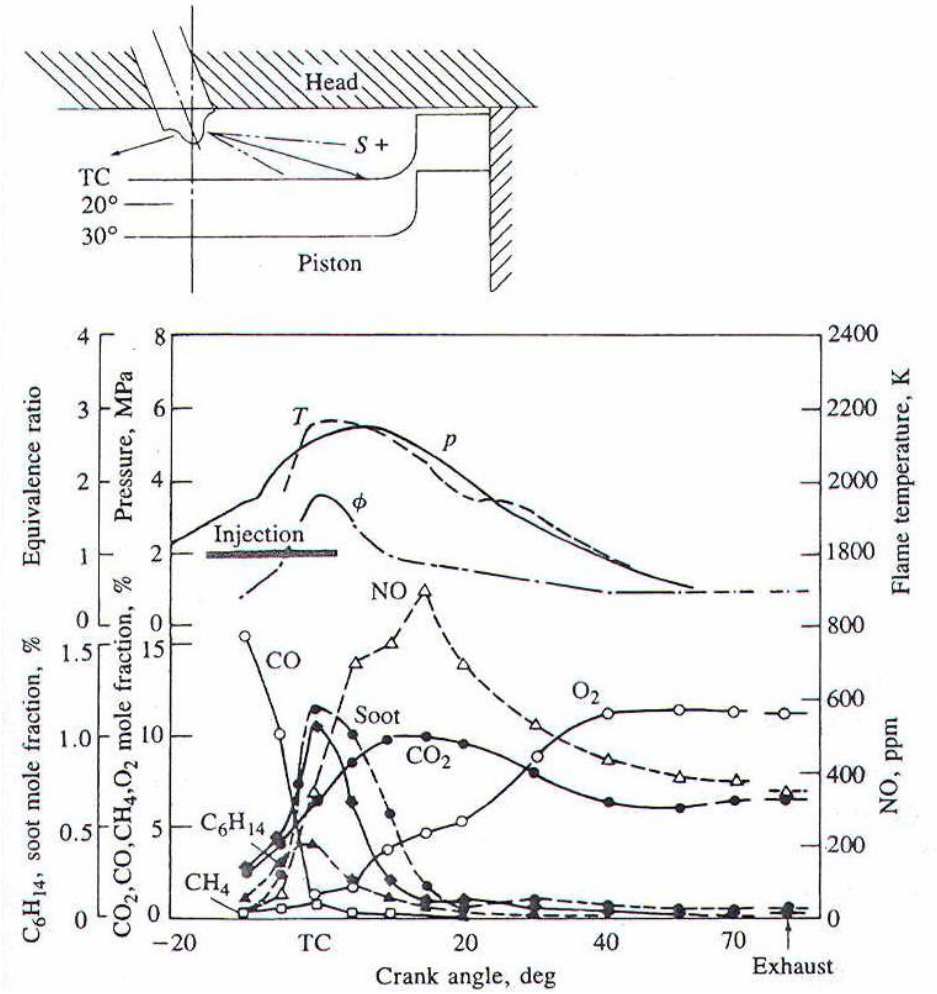

Figura 26. Concentraciones de partículas, NO y otros componentes procedentes de la combustión medidos en el punto S+ en función del ángulo recorrido por el cigüeñal. Motor diesel de inyección directa. Se muestran también la T, P y el dosado relativo local[10].

En la figura 26 se representan, entre otros parámetros, la evolución de la temperatura alcanzada en el interior del cilindro y la concentración de NO en el mismo con respecto al ángulo de giro del cigüeñal de un motor diesel de inyección directa [10]. Como podemos comprobar, se alcanzan temperaturas del orden de los 2200 ºK. Asimismo, podemos ver que la concentración de NO se incrementa rápidamente en el interior del cilindro desde el comienzo de la combustión. Posteriormente, en la carrera de expansión, debido a la reducción de la temperatura en el interior del cilindro, la curva correspondiente a la concentración de NOx se 'congela'. Más adelante explicaremos con detalle las razones de este proceso.

2.2.- FORMULACIÓN DEL FENÓMENO DE LA COMBUSTIÓN EN LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS.

En el fenómeno de la combustión en un motor de combustión interna alternativo intervienen dos elementos principales, que son el combustible y el aire. Las propiedades del aire son variables en el tiempo, pero podemos asumir a efectos de estudiar el fenómeno de la combustión una composición aproximada del 21% de O_2 y del 79% de N_2 en volumen. Las propiedades características de cada combustible dependerán de su composición media.

2.2.1.- Estequiometría de la reacción aire-combustible.

Si representamos la fórmula química de un combustible como $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$, la reacción estequiométrica de la combustión aire-combustible, estará representada por la ecuación [7].

$$\varepsilon \cdot \cdot \phi \cdot C_\alpha \cdot H_\beta \cdot O_\gamma \cdot N_\delta + (0{,}21 \cdot O_2 + 0{,}79 \cdot N_2) \rightarrow \nu_1 \cdot CO_2 + \nu_2 \cdot H_2O + \nu_3 \cdot N_2$$

, donde ϕ=1 y ε es la relación molar aire-combustible, cuya expresión es la siguiente:

$$\varepsilon = \frac{0.21}{\alpha + 0{,}25 \cdot \beta - 0{,}5 \cdot \gamma}$$

Así, el dosado estequiométrico (relación de masa combustible-aire que tiene lugar cuando la reacción es estequiométrica) será:

$$F_s = \frac{\varepsilon \cdot (12{,}01 \cdot \alpha + 1{,}008 \cdot \beta + 16{,}00 \cdot \gamma + 14{,}01 \cdot \delta)}{28{,}85}$$

Valores típicos del dosado estequiométrico y de ε se dan en la siguiente tabla para diversos tipos de combustible [7]:

COMBUSTIBLE	ε	F_S
C_2N_2	0,1050	0,1894
H_2	0,4200	0,0293
NH_3	0,2800	0,1653
CH_4	0,1050	0,0584
C_3H_8	0,0420	0,0642
C_8H_{18}	0,0168	0,0665
$C_{15}H_{32}$	0,0091	0,0672
$C_{20}H_{40}$	0,0070	0,0681
C_2H_2	0,0840	0,0758
$C_{10}H_8$	0,0175	0,0777
CH_4O	0,1400	0,1555
C_2H_6O	0,0700	0,1118
CH_3NO_2	0,2800	0,5924

Si la proporción de la mezcla no fuera la estequiométrica, entonces, se define el dosado relativo de una mezcla aire-combustible (ϕ) como la relación entre el dosado de la mezcla citada y el dosado estequiométrico, siendo su valor:

$$\phi_s = \frac{F}{F_s}$$

De esta forma, si ϕ<1, decimos que la mezcla es pobre, si ϕ=1 decimos que la mezcla es estequiométrica, y si ϕ>1, decimos que la mezcla es rica.

A bajas temperaturas (<1000 ºC) y relaciones carbón/oxígeno inferiores a la unidad, la reacción completa de la combustión aire-combustible, se puede expresar de la siguiente forma [7]:

$$\varepsilon \cdot \phi \cdot C_\alpha \cdot H_\beta \cdot O_\gamma \cdot N_\delta + (0{,}21 \cdot O_2 + 0{,}79 \cdot N_2) \rightarrow \nu_1 \cdot CO_2 + \nu_2 \cdot H_2O + \nu_3 \cdot N_2 + \nu_4 \cdot O_2 + \nu_5 \cdot CO + \nu_6 \cdot H_2$$

Cuando la temperatura en el interior del cilindro asciende por encima de los 1000 ° C, se produce disociación, y se obtienen otros productos que no hemos considerado hasta ahora, como entre otros, el monóxido y el dióxido de nitrógeno (NO y NO_2):

$$\varepsilon \cdot \phi \cdot C_\alpha \cdot H_\beta \cdot O_\gamma \cdot N_\delta + (0{,}21 \cdot O_2 + 0{,}79 \cdot N_2)$$

$$\downarrow$$

$$\nu_1 \cdot CO_2 + \nu_2 \cdot H_2O + \nu_3 \cdot N_2 + \nu_4 \cdot O_2 + \nu_5 \cdot CO + \nu_6 \cdot H_2 + \nu_7 \cdot H + \nu_8 \cdot O + \nu_9 \cdot OH + \nu_{10} \cdot NO + \nu_{11} \cdot N + \nu_{12} \cdot C(s) + \nu_{13} \cdot NO_2 + \nu_{14} \cdot CH_4 + \ldots$$

A cada condición de Presión y Temperatura existente en el interior del cilindro, corresponderá una situación de equilibrio químico entre todos estos componentes. La concentración de equilibrio del NO o del NO_2 en la reacción anterior, está muy fuertemente influenciada por la temperatura, siendo despreciable a temperaturas inferiores a 1000ºC.

En la figura 27, podemos observar la composición correspondiente al equilibrio químico de los principales productos derivados de la combustión de una mezcla de aire/octano en función de la temperatura, para valores del dosado relativo de 0.8, 1.0 y 1.2. [7].

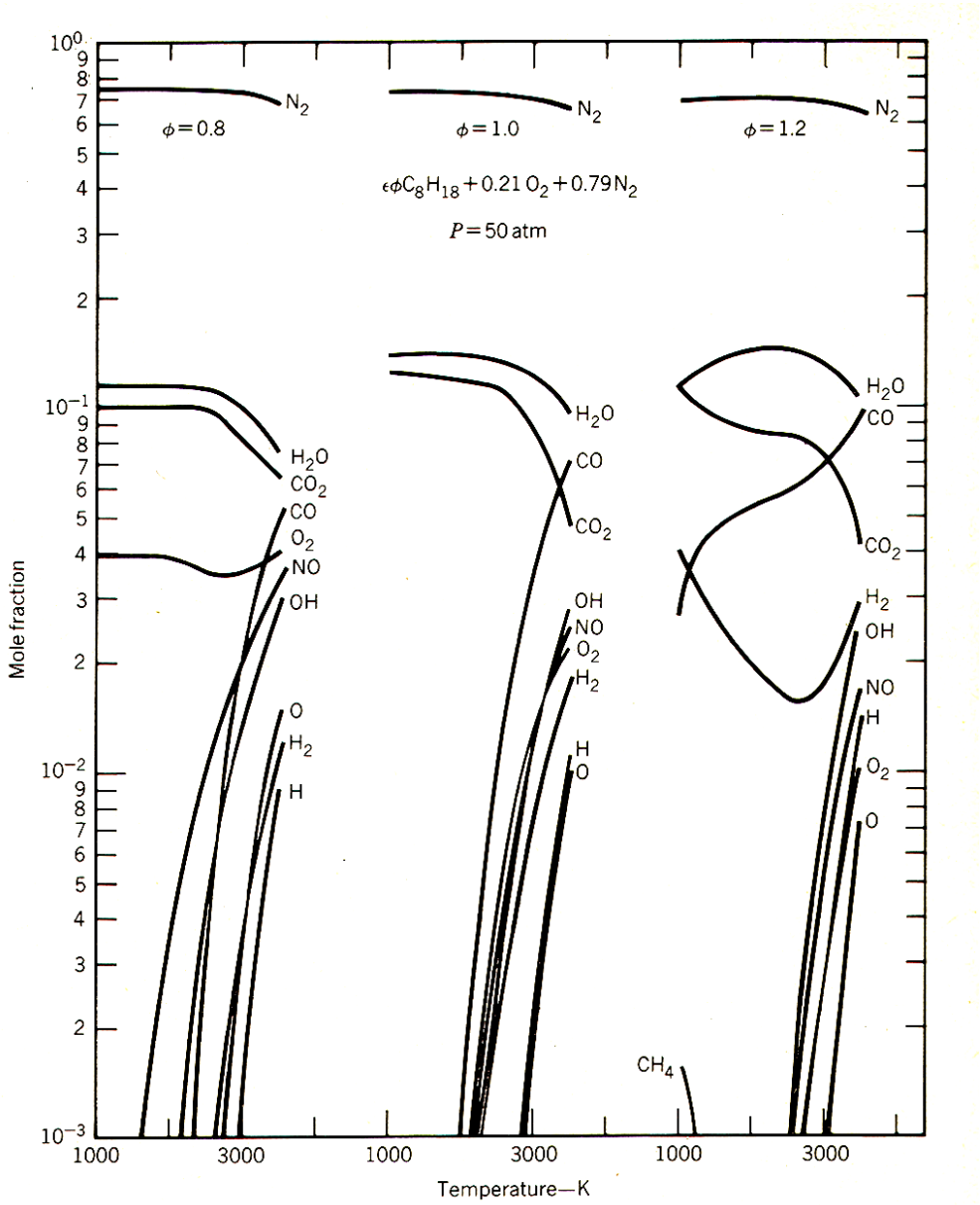

Figura 27. Composición de los principales productos procedentes de la combustión aire-octano en equilibrio para diferentes temperaturas y dosados relativos [7]

2.3.- FORMACIÓN DE LOS NOx.

2.3.1.- Formación de NO en los procesos de combustión.

La fuente principal de NO en los procesos de combustión como los que tienen lugar en los motores diesel, es la oxidación del nitrógeno molecular (N_2). Al monóxido de nitrógeno formado a través de este proceso, se le denomina comúnmente como NO térmico. Si el combustible utilizado en la combustión contiene nitrógeno, la oxidación del mismo significa una fuente adicional de NO, aunque en unos porcentajes generalmente inferiores al 5%. Otras fuentes de generación de NO son las denominadas como generación de NO súbito en las zonas de la cámara de combustión donde las mezclas son muy ricas en combustible, y la generación de NO procedente del N_2O intermedio que puede tener lugar a bajas temperaturas (principalmente cuando se utilizan dosados relativos muy bajos o grandes cantidades de EGR).

2.3.1.1.- NO térmico.

A pesar de que a bajas temperaturas, las concentraciones de equilibrio químico del NO derivado de la combustión, son despreciables, al enfriarse la mezcla de gases procedentes de la combustión en la carrera de expansión y escape, no se llega a alcanzar el equilibrio químico, y existe una importante diferencia entre las concentraciones de NO que corresponderían al equilibrio químico, y las concentraciones reales de NO que se obtienen en el escape de los motores de combustión interna alternativos. Los mecanismos que explican esta realidad, los intentaremos explicar a continuación.

El mecanismo de formación de NO térmico en los procesos de combustión, ha sido estudiado extensivamente. Generalmente se acepta que en la combustión

de las mezclas aire-combustible, las reacciones principales que gobiernan la formación de NO (y su destrucción) son las siguientes (s/ Zeldovic) [10]:

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N$$
$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$
$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$

Las constantes cinéticas de las reacciones anteriores, han sido medidas en numerosos estudios experimentales.

Los valores recomendados para dichas constantes [10] se muestran en la tabla siguiente:

Reacción	Constante cinética ($cm^3/(mol \cdot s)$)	Rango de Temperaturas (K)
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	$k_1^{+-} = 7{,}6 \cdot 10^{13} \cdot e^{(-38.000/T)}$	2.000-5.000
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$k_1^{-} = 1{,}6 \cdot 10^{13}$	300-5.000
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$k_2^{+} = 6{,}4 \cdot 10^{9} \cdot T \cdot e^{(-3.150/T)}$	300-3.000
$O + NO \rightarrow O_2 + N$	$k_2^{-} = 1{,}5 \cdot 10^{9} \cdot T \cdot e^{(-19.500/T)}$	1.000-3.000
$N + OH \rightarrow NO + H$	$k_3^{+} = 4{,}1 \cdot 10^{13}$	300-2.500
$H + NO \rightarrow OH + N$	$k_3^{-} = 2{,}0 \cdot 10^{14} \cdot e^{(-23.650/T)}$	2.200-4.500

La ecuación diferencial que gobernará la formación de NO será la siguiente [10]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1^{+}[O] \cdot [N_2] + k_2^{+}[N] \cdot [O_2] + k_3^{+}[N] \cdot [OH] - k_1^{-}[NO] \cdot [N] - k_2^{-}[NO] \cdot [O] - k_3^{-}[NO] \cdot [H]$$

donde los corchetes significan concentraciones molares en moles por centímetro cúbico, y donde los valores de k_i están reflejados en la tabla anterior. Debido a que las reacciones de la tabla anterior poseen grandes energías de activación, se puede prever una fuerte dependencia de la temperatura en la formación del NO térmico.

Después de realizar dos aproximaciones principales, que son:

a) Considerar que la variación de la concentración de N se lleva a cabo según un estado quasi-estacionario.

b) El sistema C-O-H está en equilibrio y no se ve perturbado por la disociación del N_2 (lo que equivale a considerar que las concentraciones de N_2, O_2, OH y H corresponden a las concentraciones de equilibrio de dichos compuestos a la Presión, Temperatura, dosado relativo y fracción residual correspondientes).

y de aplicar la formulación de la cinética química a las reacciones anteriormente expuestas, se llega a la conclusión de que la variación inicial de la concentración de NO en el interior del cilindro se rige por la siguiente ecuación [10]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{6 \cdot 10^{16}}{T^{1/2}} \cdot e^{\left(-\frac{69090}{T}\right)} \cdot [O_2]_e^{1/2} \cdot [N_2]_e$$

donde $[O_2]e$ y $[N_2]e$ son las concentraciones de equilibrio de O_2 y N_2 de la reacción (cuando el dosado relativo es inferior a 3 [7] el resto de componentes procedentes de la combustión son de menor entidad):

$$\varepsilon \cdot \varphi \cdot C_\alpha \cdot H_\beta \cdot O_\gamma \cdot N_\delta + (0{,}21 \cdot O_2 + 0{,}79 \cdot N_2)$$

$$\downarrow$$

$$\nu_1 \cdot CO_2 + \nu_2 \cdot H_2O + \nu_3 \cdot N_2 + \nu_4 \cdot O_2 + \nu_5 \cdot CO + \nu_6 \cdot H_2 + \nu_7 \cdot H + \nu_8 \cdot O + \nu_9 \cdot OH + \nu_{10} \cdot NO$$

en las condiciones de Temperatura (T) y Presión existentes en el instante t en el interior del cilindro.

Con la ecuación anterior, se puede comprobar la gran dependencia de la variación inicial de la concentración de NO en el tiempo con la temperatura, especialmente derivada de la presencia del término T en el término exponencial. Así, la formación de NO durante el proceso de combustión es más acelerada cuanto mayor temperatura pico se alcanza en el interior de la cámara de combustión. Posteriormente, una vez finalizado el proceso de combustión, cuando las temperaturas son más bajas, el proceso de destrucción del NO se ralentiza bastante de forma que decimos que la reacción se 'congela'.

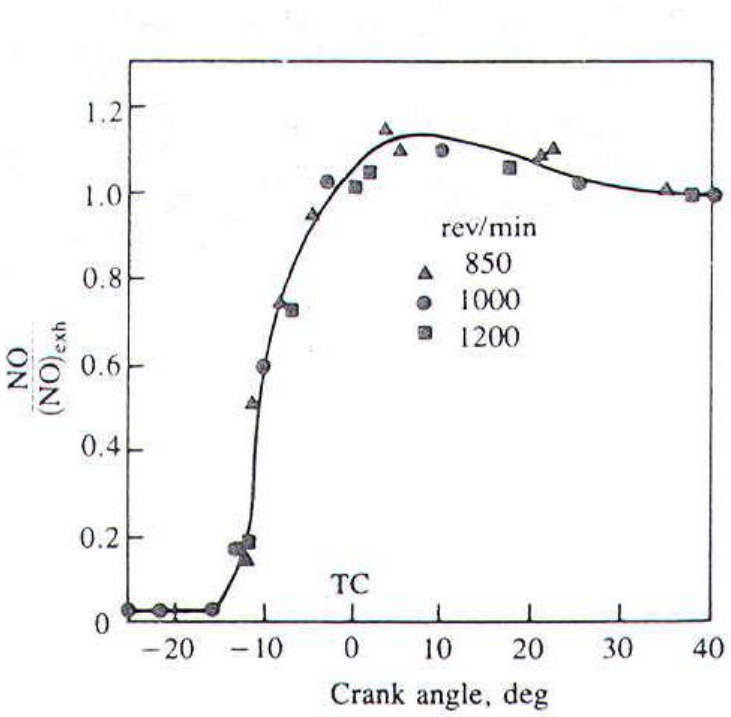

Figura 28. Relación de la concentración media en el cilindro de NO con respecto a la concentración en el escape, en función del ángulo de recorrido del cigüeñal [10].

2.3.1.2.- NO procedente del nitrógeno contenido en el combustible.

El nitrógeno que se encuentra en el combustible es también una fuente de NOx, aunque de importancia menor, a través de mecanismos diferentes todavía no comprendidos totalmente [10]. Por cada 0,1% de nitrógeno contenido en el combustible, se producen en el motor diesel aproximadamente 0,6 g/kWh de NOx [6].

La siguiente tabla muestra los valores típicos de contenido de nitrógeno en los combustibles derivados del petróleo [10].

FRACCIÓN	% PROMEDIO	RANGO
Crudo	0,65	-
Fracciones pesadas	1,4	0,60-2,15
Fracciones ligeras	0,07	0,00-0,60

En los combustibles, el nitrógeno puede existir en forma de aminas y en componentes aromáticos. Durante la combustión estos componentes tienden a experimentar descomposiciones térmicas antes de entrar en la zona de combustión. Antes de formarse el NO, se forman componentes tales como NH_3, HCN y CN. La información conocida de la cinética de la formación de NO a través de estos componentes es muy limitada. Lo que si se conoce es que la oxidación a NO es usualmente muy rápida, ocurriendo en una escala de tiempo comparable a la de las reacciones de combustión. Asimismo, podemos asegurar que es muy poco dependiente de la temperatura [10].

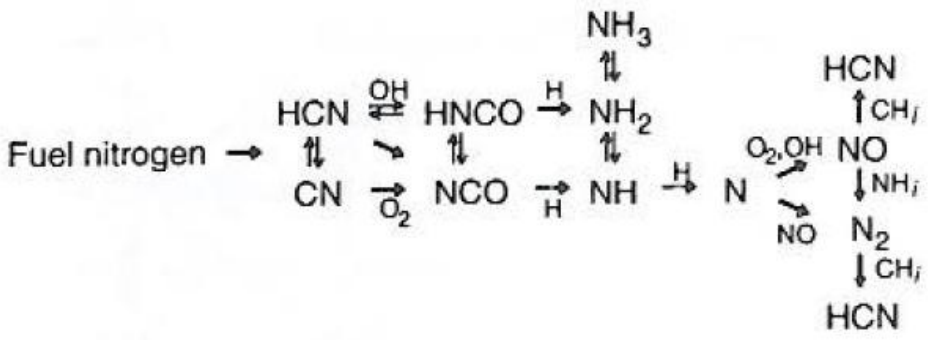

Figura 29. Esquema de las reacciones que se producen para la formación de NO procedente del nitrógeno contenido en el combustible [27]

2.3.1.3.- Formación súbita de NO.

Los procesos de formación del NO que hemos visto anteriormente, no son capaces de explicar las concentraciones de NO alcanzadas en la combustión en determinadas circunstancias, lo que da lugar a pensar en la existencia de otras vías de formación de NO distintas de las anteriormente indicadas (NO térmico y NO procedente del combustible). Por ejemplo, en las proximidades de la llama, las concentraciones de NO, son mayores que las estimadas en base a los mecanismos de formación de NO antes señalados.

Una de las vías adicionales de formación de NO en los procesos de combustión, que fue propuesta por Fenimore (1979), es el de la formación súbita de NO. En este proceso, el NO se forma súbitamente a partir de la combustión, junto con el combustible, de un conjunto de subcomponentes producto de una serie de reacciones en las que interviene el nitrógeno molecular existente en el aire, junto con radicales libres procedentes del combustible, y que se producen principalmente en las zonas de la cámara de combustión muy ricas en combustible y a altas temperaturas.

Existe mucha literatura, e incluso controversia entre los diferentes autores, sobre cuáles son las reacciones principales que gobiernan los procesos de formación súbita de NO y sobre cuáles son los valores de NO procedentes de la formación súbita de NO en relación con los NO totales producidos en los procesos de combustión [22].

Fenimore sugirió las reacciones siguientes como las responsables de las fuentes potenciales de formación de NO súbito [37]:

$$CH+N_2 \rightarrow HCN+N$$
$$C_2+N_2 \rightarrow CN+CN$$

Millar and Bowman concluyeron que la primera de las reacciones era la verdadera responsable del fenómeno [37].

Las reacciones que conducirían a la producción del NO a partir de los productos procedentes de la reacción principal indicada por Fenimore [38], serían las siguientes:

$$N+OH \rightarrow NO+H$$
$$N+O_2 \rightarrow NO+O$$
$$HCN+O_2 \rightarrow NO+CO+H$$

Sin embargo, Cui et al y Moskaleva and Lin propusieron otras vías de formación súbita de NO a través de la influencia de la termoquímica del NCN que según ellos explicarían mejor las observaciones realizadas en sus experimentos [37]:

$$CH+N_2 \leftrightarrow NCN+H$$

La aportación del proceso de formación súbita de NO al total de NO procedente de la combustión, es generalmente bastante inferior a la aportación que tiene lugar a través del proceso de formación de NO térmico, de acuerdo a lo recogido por la mayoría de autores.

Por otro lado, la formación súbita de NO en motores de combustión interna no es significativa, debido a los frentes de llama tan delgados, así como a los tiempos de residencia cortos y altas presiones en la cámara de combustión [39].

2.3.1.4.- NO procedente de la existencia de N_2O intermedio

El NO que se genera en los procesos de combustión, puede provenir también a través de una cuarta vía, procedente de la generación intermedia de N_2O. Este mecanismo de generación de NO, se produce principalmente cuando la combustión se produce a temperaturas bajas y dosados relativos < a 0,8 [9].

Las reacciones principales que determinan la generación de N_2O intermedio en los procesos de combustión, son las siguientes [40]:

$$NO+NO \leftrightarrow N_2O+O$$
$$N_2+O_2 \leftrightarrow N_2O+O$$
$$N_2+OH \leftrightarrow N_2O+H$$
$$O+N_2+M \leftrightarrow N_2O+M$$

El mecanismo de generación de N_2O aquí presentado, y que, como habíamos dicho tiene lugar a bajas temperaturas, y en condiciones de mezcla pobre, se

presenta como una fuente de generación de NO adicional, cuando el N_2O reacciona con los átomos de O para formar NO:

$$N_2O + O \rightarrow NO + NO$$

Esta reacción ha sido a menudo despreciada ya que generalmente no es una fuente significativa de NO en relación con el NO producido por las tres vías estudiadas anteriormente (térmico, procedente del N del combustible y súbito). Sin embargo, condiciones de mezcla pobre en combustible y bajas temperaturas, pueden hacer incrementar la cantidad de NO producido a través de la formación previa de N_2O.

En turbinas con cámaras de combustión con tecnología de premezcla pobre (de esta forma se garantiza una mezcla aire-combustible uniforme y se evita la formación de sustancias contaminantes), puede incluso llegar a ser ésta la vía de generación de NO más importante [27].

2.3.2.- Formación del NO_2 en motores diesel.

Considerando condiciones de equilibrio químico, obtendríamos que para una combustión en las condiciones de Presión y Temperatura como la que se produce en los motores de combustión interna alternativos, la relación NO_2/NO debería ser bastante pequeña [10].

Sin embargo, los datos experimentales muestran que esto no es así en los motores diesel (sí en los motores de encendido provocado), ya que la relación antes mencionada alcanza valores que, normalmente, oscilan entre el 10% y el 30% [26].

Un mecanismo cinético por el cual podemos explicar esta diferencia es el siguiente:

a) El monóxido de nitrógeno que se forma en el frente de llama a alta temperatura puede convertirse rápidamente en dióxido de nitrógeno al salir desprendido del frente de llama a zonas más frías de la cámara de combustión mediante la siguiente reacción [26]:

$$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$$

donde el HO_2 se forma en las regiones de más baja temperatura antes señaladas por la reacción de tres componentes [26]:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

b) Posteriormente, la conversión del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno de nuevo, ocurre a través de las siguientes reacciones (activas a altas temperaturas) [26]:

$$O + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$$

$$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$$

a menos que el dióxido de nitrógeno que se ha formado en la llama se enfríe al mezclarse con un fluido más frío.

Así, la formación de NO_2 es inversamente proporcional a la temperatura [26]. Esto es coherente con las más altas relaciones NO_2/NO encontradas en los motores de encendido por compresión (diesel), donde las regiones más frías que pueden detener la conversión del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno de nuevo, son mayores. También influirá la mayor concentración de O_2 en los gases de mezcla en el interior del cilindro, así como en los conductos

de escape a temperaturas menores, lo que favorecerá la formación de HO_2 y, al cabo, de NO_2.

Las constantes cinéticas de las reacciones que explican la formación de NO_2 antes expuestas son las siguientes [8]:

Reacción	Constante cinética ($cm^3/(mol \cdot s)$)
$NO+HO_2 \rightarrow NO_2+OH$	$k_1^{+-}=6{,}0 \cdot 10^{11}$
$O+NO_2 \rightarrow O_2+NO$	$k_2^{+}=1 \cdot 10^{13} \cdot e^{(-600/RT)}$
$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	$k_3^{+}=1{,}5 \cdot 10^{15} \cdot e^{(1000/RT)}$
$H+NO_2 \rightarrow OH_+NO$	$K_4^{+}=1 \cdot 10^{13} \cdot e^{(-600/RT)}$

La figura 30, muestra datos experimentales de emisiones de NO y NO_2 encontradas en motores de encendido provocado y en motores de encendido por compresión, donde se observa lo indicado en los párrafos anteriores.

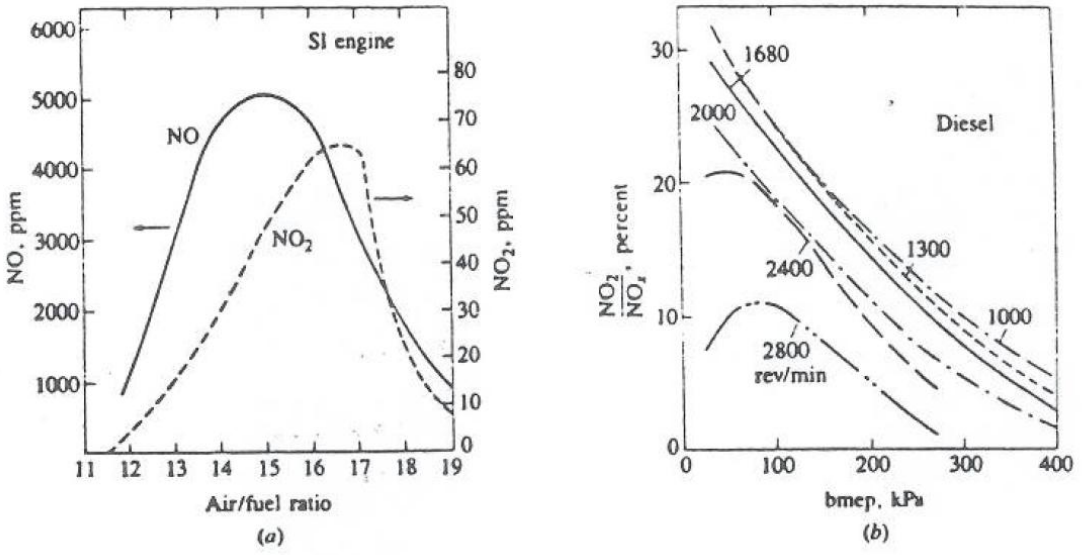

Figura 30. (a) [NO] y [NO_2] en m.e.p. en función del dosado, a 1.500 rev/min; (b) [NO_2] como porcentaje de [NOx] en el escape de un motor diesel en función de la carga y la velocidad [10]

2.3.3.- Emisiones de óxido de dinitrógeno. N_2O

Como hemos visto anteriormente, a pesar de que las emisiones de N_2O de los motores diesel en términos porcentuales son en general reducidas en comparación con las correspondientes al NO o al NO_2, su efecto en la atmósfera no es despreciable en absoluto. Las razones principales de su importancia estriban por un lado en su elevado poder como gas causante del efecto invernadero (antes habíamos expuesto que su índice de calentamiento global GWP era 310 veces más elevado que el del CO_2), y por otro lado, en su participación en la química de la destrucción de la capa de ozono, debido a su elevada estabilidad en la troposfera [26].

Los mecanismos que explican la formación de N_2O en los motores diesel no se conocen todavía con precisión. Las reacciones más importantes que explicarían la formación de N_2O en los procesos de combustión, a través de reacciones en presencia de HCN y NH_3 (compuestos que pueden encontrarse entre los volátiles de cualquier combustible que contenga N), son las siguientes [26] :

$$HCN + OH \rightarrow HNCO + H$$

$$HNCO + OH \rightarrow NCO + H_2O$$

$$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$$

$$NH_2 + OH \rightarrow NH + H_2O$$

$$HCN + O \rightarrow NCO + H$$

$$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$$

$$NH + NO \rightarrow N_2O + H$$

La reducción de la temperatura de combustión, repercute en una mayor emisión de N_2O. A temperaturas bajas, la molécula de N_2O es relativamente estable, mientras que a temperaturas altas el N_2O que se forma se reduce a N_2 [29].

Diversos estudios han demostrado, que el contenido en azufre del combustible utilizado en los motores diesel, repercute también en la formación de N_2O, de forma que, cuanto mayor es el contenido de azufre, mayores son las emisiones de N_2O de los motores diesel [12].

Las estrategias basadas en la reducción de la temperatura de combustión en los motores diesel (como la utilización de mezclas pobres homogéneas o elevadas tasas de EGR), pueden conducir a incrementos en las emisiones de N_2O [26]. Por otro lado, en ensayos de laboratorio, se ha demostrado que en los procesos de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) parte del NOx reducido se transforma en N_2O , siendo este fenómeno más intenso cerca de la "ventana" de temperatura óptima del proceso [29]. Con la inyección de amoniaco, entre el 3 y el 5% del NOx reducido por los sistemas SCR sería transformado a N_2O. Si inyectamos urea o HCN, esta relación se incrementaría a ratios comprendidos entre el 10 y el 15% [40].

2.4.- CONCLUSIONES.

Hemos podido describir a lo largo de este capítulo, los principales procesos que intervienen en la formación de los NOx durante el proceso de combustión en los motores diesel. Como hemos analizado, existe una gran dependencia de las emisiones totales de NOx (principalmente debido al NOx térmico) con las temperaturas alcanzadas en la mezcla de gases procedentes de la combustión a lo largo del proceso.

La instalación de sistemas de reducción de emisiones de NOx en los motores diesel (el próximo capítulo lo dedicaremos al análisis del estado del arte de los diferentes sistemas de reducción de emisiones de NOx en dichos motores diesel) puede presentar algunos problemas como: mayores costes de operación, mayores costes de inversión, mayores requerimientos de espacio, mayores necesidades de mantenimiento, incremento en las emisiones de partículas, etc. La combinación adecuada para establecer unos niveles determinados de emisiones de NOx-emisiones de partículas-emisiones de CO_2 (consumo específico de combustible) en base a la eficiencia del ciclo en un motor diesel, se suele conocer comúnmente como “el dilema diesel”. Los pasos que conducen a una reducción de los niveles de temperaturas de combustión alcanzados en el motor y por tanto a reducir las emisiones de NOx, conducen generalmente a un incremento en las emisiones de partículas y del consumo específico de combustible o de las emisiones de CO_2 [48].

Es común medir los óxidos de nitrógeno conjuntamente y denominarlos como NOx, a pesar de que presentan características fisicoquímicas diferentes, niveles de reactividad también distintos y que su incidencia sobre el medio ambiente y la salud de las personas es también diferente. Siempre es importante tener cuidado cuando hablamos de datos de emisión de NOx en conocer si estamos hablando en términos de masa porcentual de NO, NO_2 o N_2O, ya que tienen pesos moleculares diferentes.

CAPÍTULO 3.- SISTEMAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES DE NO_X. ESTADO DEL ARTE.

3.1.- INTRODUCCIÓN.

Para conseguir reducir las emisiones de NOx en un motor diesel existen varias vías principales, que podemos dividir de la forma siguiente:

3.1.1.- Medidas primarias.

Estas medidas son capaces de evitar que se produzca la formación de NOx durante el proceso de combustión mediante técnicas de control de dicho proceso [la principal causa de producción de NOx es la oxidación del nitrógeno molecular atmosférico a altas temperaturas (superiores a 1000 ºC) durante el proceso de combustión]. Actúan preferentemente sobre los mecanismos de formación del NOx térmico (fuente de más del 90% del NOx emitido por los motores de combustión), no sobre la formación del NOx procedente de la oxidación del nitrógeno contenido en el combustible.

Podemos dividir asimismo estas técnicas en dos categorías. Aquellas que actúan sobre la temperatura pico de la combustión (antes veíamos la fuerte dependencia de la velocidad de formación del NO con la temperatura pico de la combustión), y aquellas técnicas basadas en la relación aire/combustible, debido a que la velocidad de formación de NOx, como habíamos visto anteriormente, también se ve influenciada por ella.

A modo de resumen, podemos mencionar las siguientes medidas primarias para la reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel, que desarrollaremos más adelante:

- Modificaciones en el timing de la inyección de combustible.
- Alta relación de compresión
- Sobrecarga de aire Miller (para motores de cuatro tiempos).
- Ajuste en la Relación aire/combustible.
- Temperatura del aire de admisión.
- Distribución del combustible en la cámara de combustión.
- Adición de agua o vapor.
- Recirculación de gases de escape (EGR).

Algunas de estas técnicas, se pueden combinar entre sí o con medidas secundarias, para conseguir unos niveles de emisión de NOx menores a los conseguidos individualmente por cada una de ellas.

En la figura 31, podemos ver los resultados de una demostración realizada por Man B&W en un motor diesel 7S50ME-C (motor de 2 tiempos) al modificar, al 75% de su carga, determinadas condiciones relativas al timing de la inyección de combustible y así como al timing de la apertura y cierre de la válvula de escape, mediante un sistema de control a través de aceite hidráulico que permite pasar de un funcionamiento que podemos denominar “económico” (con el menor consumo específico de combustible), a un modo de funcionamiento donde prima la reducción de las emisiones de NOx [13]. Se puede observar que con estas simples modificaciones en el timing de la apertura/cierre de la válvula de escape y de la inyección de combustible, se consiguen reducciones en las emisiones de NOx que son bastante apreciables (en este caso superiores al 50%).

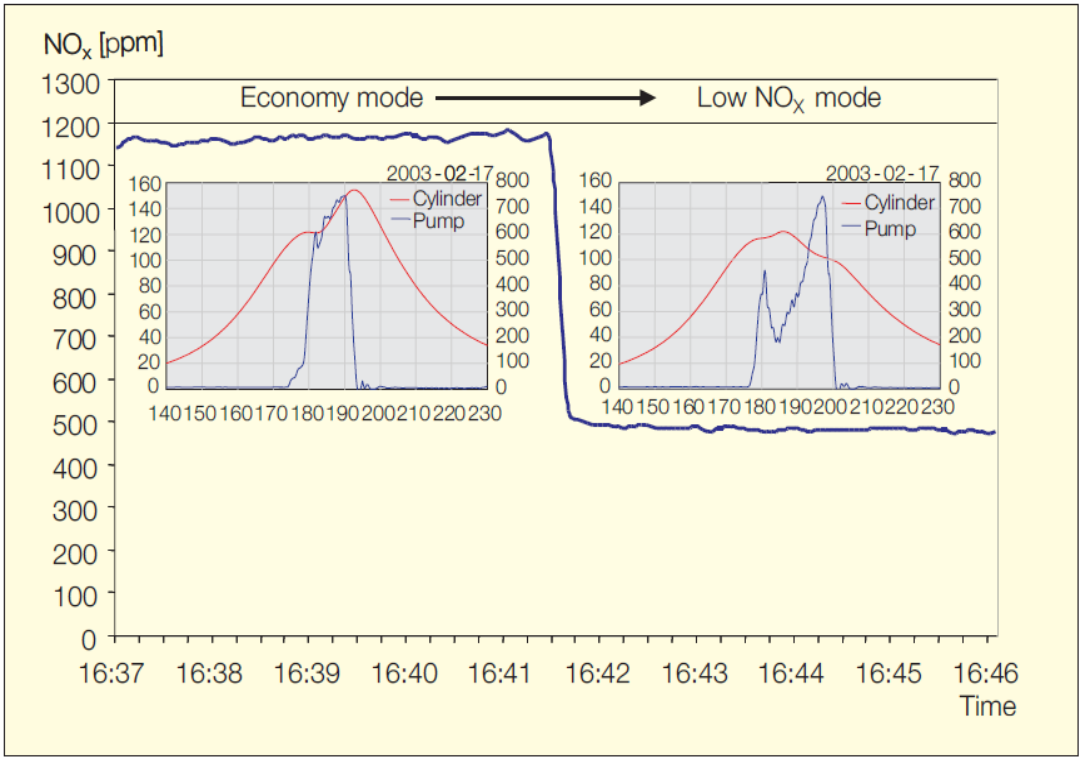

Figura 31. Demostración realizada en un motor MAN B&W 7S50ME-C al 75% de su carga. Cambio del modo económico al modo de baja emisión de NOx [13] .

Otro ejemplo de las posibilidades de las medidas primarias como mecanismos para la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel, lo podemos encontrar en las pruebas realizadas también por MAN B&W en un motor diesel MAN 4T50ME-X de investigación, donde han conseguido reducciones en las emisiones de NOx durante las pruebas del orden del 70% con la utilización exclusiva de medidas primarias como sus sistemas SAM (para la saturación y refrigeración del aire de admisión-alta presión) y de recirculación de gases de escape EGR [42].

3.1.2.- Medidas secundarias.

Mediante la eliminación de los NOx una vez expulsados del motor a través de sistemas de postratamiento de gases de escape.

Al tratarse de técnicas que actúan tratando los gases de escape de los motores diesel, permiten actuar sobre la totalidad de los NOx emitidos por los motores diesel, no solo sobre el NOx térmico o el NOx súbito.

A modo de resumen, podemos mencionar las siguientes técnicas de postratamiento de gases de escape para la reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel que también explicaremos de forma más detallada posteriormente:

- Reducción catalítica selectiva.
- Absorción de NOx.
- Reducción térmica de NOx.
- Inyección de ozono.

Al igual que comentamos anteriormente, estas técnicas se pueden combinar bien entre sí o bien con las técnicas desarrolladas en base al control de la combustión para conseguir unos niveles de emisión de NOx menores a los conseguidos individualmente por cada una de ellas, o también para abaratar los costes derivados de la aplicación individual de alguna de ellas por separado.

3.1.3.- Otras medidas.

Se pueden emplear otras medidas encaminadas a la reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel y que no necesariamente estarían encuadradas en las medidas anteriormente expuestas, primarias o secundarias. Estas serían por ejemplo las siguientes:

- Utilización de combustibles con menor contenido en nitrógeno.
    - A través de procesos de reducción del N contenido en el combustible.
    - A través de la utilización de combustibles alternativos: Metanol, gases licuados procedentes del petróleo o gas natural.
- Uso de O_2 en lugar de aire para la combustión.
- Empleo de membranas para el enriquecido en nitrógeno del aire de admisión.
- Uso de aditivos para el combustible.
- Utilización del sistema Common rail.

3.2.- MEDIDAS PRIMARIAS. TÉCNICAS DE CONTROL DE LA COMBUSTIÓN.

3.2.1.- Modificaciones en el timing de la Inyección de combustible.

La reducción de la presión máxima en el cilindro retardando la inyección de combustible es la técnica más común para reducir la temperatura en el interior del cilindro. Sin embargo, debido a que esta medida reduce no solamente la temperatura pico, sino también la temperatura media, esta medida reduce también la eficiencia térmica del motor, así como incrementa el consumo de combustible y los inquemados [41]. Cuando reducimos la presión máxima 10 bar retardando 2 grados aproximadamente la inyección de combustible, las emisiones de NOx se reducen en un 10%. En paralelo, el consumo de combustible aumenta en torno a 3 gr/kWh [1].

Adelantar o retrasar la inyección de combustible, implica modificar la densidad de la mezcla aire/combustible donde se inyecta. De esta forma, se modifica la penetración del chorro, la distribución del aire y el combustible y la evaporación, la cantidad de combustible inyectada durante el tiempo de retraso, la velocidad de la combustión y así la Presión y la Temperatura máximas en el interior del cilindro [26]. La reducción máxima en las emisiones de NOx que se puede conseguir a través de este sistema es de alrededor del 25% [2]. Sin embargo, a veces, la reducción de NOx viene limitada por la máxima velocidad del turbocompresor debido a que una eficiencia térmica del motor menor implica la expulsión de energía al escape y una mayor energía disponible en los gases que entran en el turbocompresor, lo que provocaría el incremento de su velocidad hasta límites no admisibles [1].

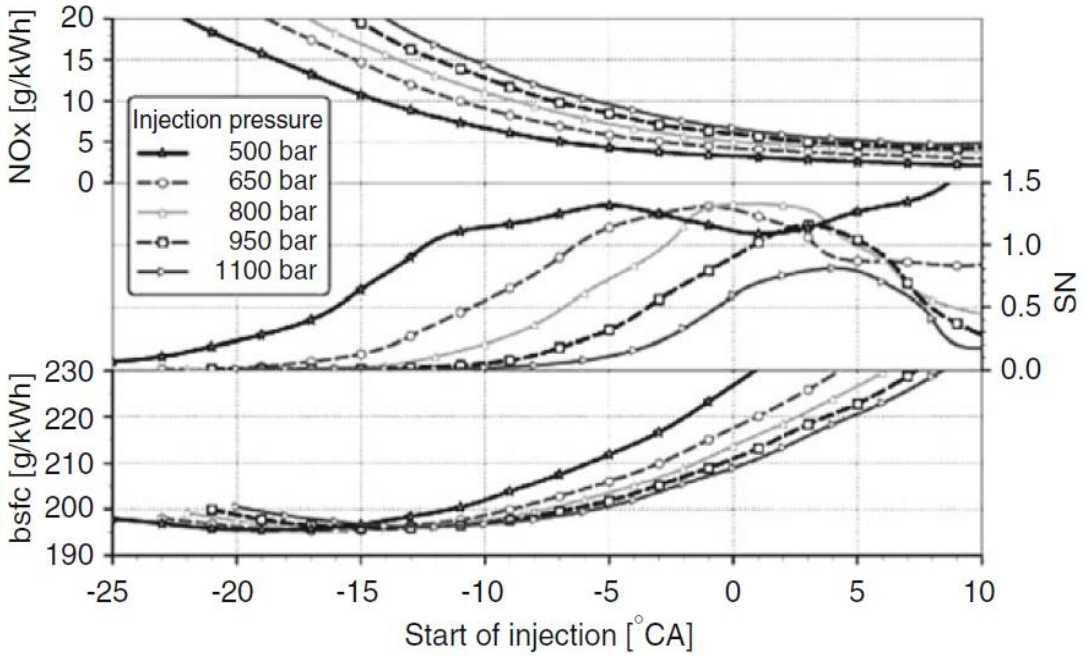

Figura 32. Variación de las emisiones de NOx, el consumo de combustible y las emisiones de partículas en función del ángulo de comienzo de la inyección y la presión de inyección [66].

En la figura 32 se aprecia la variación de las emisiones de NOx en un motor diesel con el ángulo de comienzo de la inyección de combustible y la presión de inyección, así como la influencia de la variación de dichos parámetros en el consumo específico del motor y en la emisión de partículas (Smoke Number) [66].

Mediante la modificación de las curvas de inyección de combustible en el interior del cilindro con respecto al tiempo a través de mecanismos de inyección múltiple u otros similares, se podrían llegar a conseguir reducciones en las emisiones de NOx de similar magnitud, con menores pérdidas de rendimiento que las obtenidas mediante el simple retardo de la inyección de combustible.

Otro de los sistemas utilizados por algunos fabricantes para conseguir la reducción de las emisiones de NOx es la utilización de la pre-inyección. Si inyectamos una cantidad pequeña de combustible antes de la inyección

principal, esto ayudará a la ignición de la carga principal y así podemos reducir la cantidad de combustible premezclado necesario. Esta reducción del combustible premezclado lleva a un incremento reducido de la presión y de la temperatura en el principio de la combustión, pero con menores temperaturas máximas y por tanto, menores emisiones de NOx. Wartsila usa inyectores separados para conseguir este efecto en sus motores VASA 46 y de esta forma consigue reducciones de las emisiones de NOx del orden del 15%. Algunos investigadores, muestran reducciones de emisiones de NOx superiores (hasta el 25%) con el uso de la pre-inyección. El uso de la preinyección en motores usados, no es usual debido a los costes de su implantación. Sin embargo, los nuevos motores diesel pueden incorporar sistemas de inyección electrónica que hagan posible este proceso [41].

3.2.2.- Alta relación de compresión.

Este sistema, podría considerarse como un desarrollo del sistema de retraso de la inyección de combustible presentado en el punto anterior. Para restablecer los incrementos en el consumo de combustible, incrementamos la relación de compresión del motor, lo que resulta en emisiones de NOx menores sin tanta penalización en el consumo de combustible [41].

El incremento de la presión que tiene lugar durante el proceso de combustión causa una sobrepresión de los gases contenidos en la cámara de combustión que fueron comprimidos inicialmente por el pistón y son comprimidos después durante el proceso de combustión. Esta post-compresión conduce a la elevación de la temperatura pico en la cámara de combustión. Si conseguimos no incrementar la presión durante la combustión, se pueden reducir de forma significativa las emisiones de NOx. Desafortunadamente, esto no se puede conseguir de forma simple.

Podemos conseguir una combustión a presión cuasi-constante sin tener una pérdida de eficiencia térmica incrementando la presión de la compresión por un lado y retardando la inyección de combustible por otro. La presión de compresión puede ser incrementada mediante el incremento de la relación de compresión geométrica, variando el timing de apertura/cierre de las válvulas de admisión y escape, o incrementando la presión de entrada del aire de admisión al cilindro. Con este sistema, podríamos llegar a conseguir reducciones en la emisión de NOx del orden del 25% sin incrementos significativos en el consumo de combustible [1].

3.2.3.- Utilización del Ciclo Miller (para motores de cuatro tiempos).

Se trata de una modificación del ciclo diesel original. El 'timing' de la válvula de admisión de aire se cambia de forma que la entrada de aire se interrumpe antes de que el pistón alcance el Punto Muerto Inferior antes del comienzo de la carrera de compresión. El sistema se usa en combinación con un turbocompresor de alta presión y un enfriador del aire de admisión. [3]. Debido a la expansión que tiene lugar en el aire de admisión que se encuentra en el interior del cilindro antes del comienzo de la carrera de compresión, la temperatura del aire en el punto muerto inferior es menor que en el ciclo diesel standard, lo cual reduce la temperatura media del ciclo completo y reduce la formación de NOx. Con este sistema, se incrementaría además la eficiencia del motor. Se trata de uno de los pocos métodos de reducción de emisiones de NOx que también reduce el consumo específico (de 1 a 2 g/kWh) [1].

Wartsila usa una estrategia de utilización del ciclo Miller en su modelo Sulzer ZA40S para reducir la temperatura de la carga en el cilindro. Pruebas realizadas por Wartsila muestran reducciones de NOx en torno a un 15-20% sin incremento en el consumo de combustible [41].

3.2.4.- Ajuste de la Relación aire/combustible.

La relación aire-combustible, es un factor muy importante en las emisiones de NOx en los motores diesel. Variando la relación aire-combustible, producimos variaciones importantes en la temperatura media (y pico) de la combustión, así como en la concentración de O_2 y N_2 en los gases de la mezcla en cada momento del ciclo térmico en el interior del cilindro, lo que influye fuertemente en la cinética química de la formación de los NOx en el interior del cilindro del motor diesel.

En la figura 33 siguiente, podemos observar cálculos realizados numéricamente para las emisiones específicas de NOx (gNO/kWh), la potencia (kW) y el rendimiento térmico (%) en función del dosado relativo en un motor diesel [5].

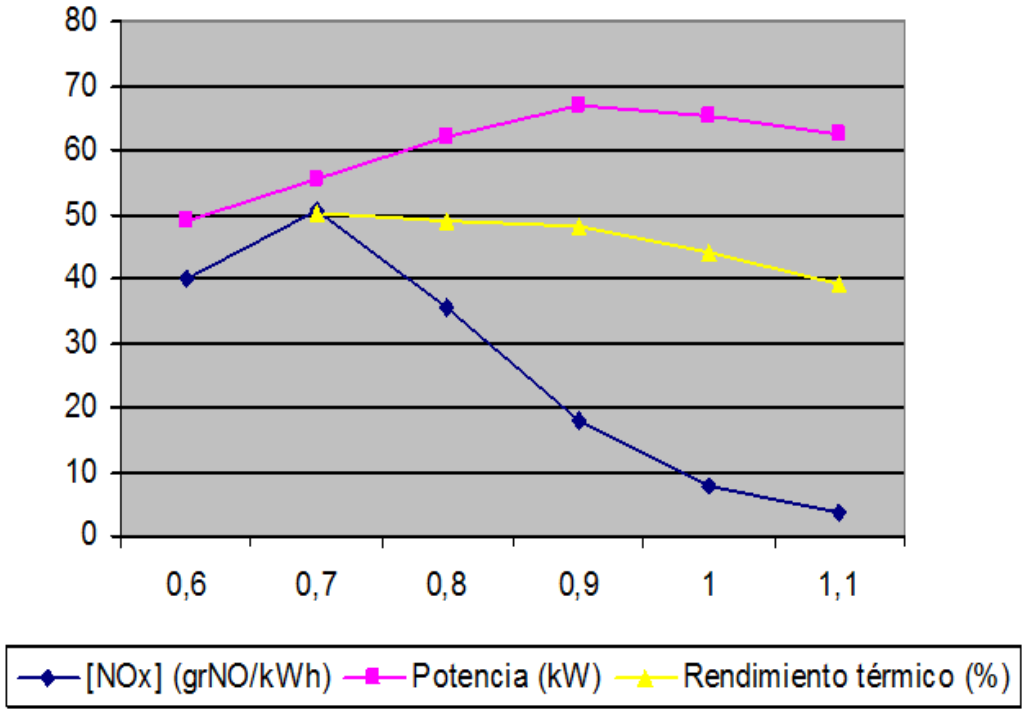

Figura 33. Cálculo de la variación de la emisión específica de NOx, la Potencia y el Rendimiento térmico en un motor diesel de 4T de aspiración natural de 2500 cc. Régimen 3500 r.p.m. Combustión centrada. Angulo comienzo inyección=-20º. Relación de compresión=21 [5].

El problema principal consiste en la correcta elección de la relación aire-combustible de forma que se combinen adecuadamente las emisiones de NOx, la potencia del motor y el consumo específico, así como también las emisiones de partículas y otros contaminantes.

Se han realizado pruebas con un motor diesel 4RTX54 ajustando el exceso de aire desde 2,2 hasta 1,9 (enriqueciendo la mezcla), ajustando el timing de la apertura y cierre de válvulas y la relación de compresión manteniendo constante otros parámetros. En dichas pruebas se han conseguido reducciones de las emisiones de NOx de aproximadamente un 15%. Desafortunadamente, reducir el exceso de aire incrementa de forma significativa la carga térmica de la cámara de combustión a niveles que pudieran no ser admisibles para el motor debido a que el motor diesel es un motor de aire constante, lo que limita el potencial reductor de esta medida [1].

3.2.5.- Temperatura del aire de admisión.

La temperatura del aire de admisión influye directamente en la temperatura de combustión, de forma que si bajamos la temperatura del aire de admisión bajaremos también las emisiones específicas de NOx [1] y [6], debido por un lado al incremento de la masa de aire-combustible contenida en el cilindro derivado del mejor rendimiento volumétrico de la admisión de aire y por otro, a la menor temperatura de partida en la combustión (además conseguiremos mejorar los consumos específicos, reduciremos gastos de mantenimiento y conseguiremos otras mejoras de funcionamiento).

La temperatura del aire de admisión puede reducirse mejorando la eficacia de los sistemas de refrigeración del aire de admisión, aunque la capacidad máxima de reducción vendrá muy influenciada por la temperatura mínima del agua de refrigeración que pueda conseguirse en el lugar de implantación del

motor diesel. Si podemos refrigerar el aire de admisión con agua refrigerada a través de intercambiadores de agua de mar, las emisiones de NOx serán por lo general más bajas y más estables que refrigerando a través de aerorrefrigeradores aire-agua.

Sin embargo, hay que tomar determinadas precauciones, ya que no es posible reducir la temperatura del aire de admisión por debajo de determinados valores debido a que el sobreenfriamiento del aire de admisión puede dar lugar a retrasos no admisibles en el inicio de la combustión que conduzcan a problemas de emisión de partículas y otros [41].

3.2.6.- Distribución del combustible en la cámara de combustión.

La distribución del combustible en el interior del cilindro influye directamente en la transferencia de calor, así como en la distribución de temperaturas en el cilindro a lo largo del ciclo térmico del motor, de forma que es obvia la influencia de la misma en las emisiones de NOx (así como en la potencia, el consumo específico y otros aspectos).

En la distribución del combustible en el interior del cilindro influye el diseño del sistema de inyección de combustible (nº de inyectores, diámetro de los mismos, presión de inyección, orientación para mejorar la distribución del combustible,…), el diseño de la cámara de combustión, la duración y el ángulo de comienzo de la inyección, así como otros factores como el tipo de combustible, su temperatura, etc., que deben ser investigados de forma conjunta, debido a su fuerte interdependencia [1]. Incrementar la atomización del combustible, lleva a una mejor combustión, una mayor eficiencia térmica indicada, y a reducciones en las emisiones de NOx y partículas, en general [41].

Dependiendo de todos estos factores, se pueden conseguir variaciones en las emisiones específicas de NOx muy importantes.

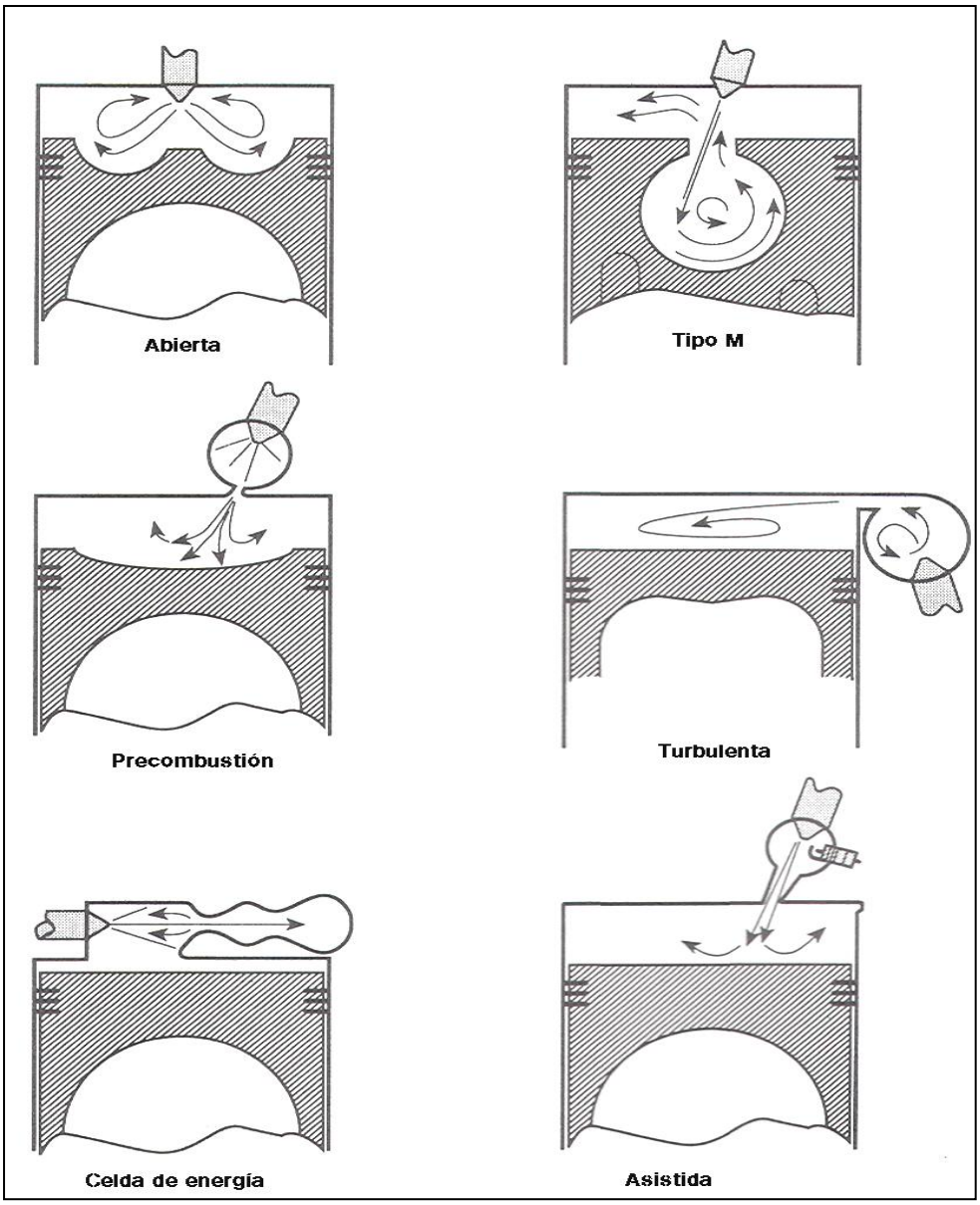

Figura 34.- Varios tipos de cámara de combustión en motores diesel [8].

Con la optimización del diseño del sistema de inyección se pueden conseguir reducciones considerables en las emisiones de NOx, incluso del 30% dependiendo del ajuste [1]. No obstante, hay que tener un cuidado especial con mantener la temperatura de las paredes de la cámara de combustión en niveles bajos [6], para evitar efectos contraproducentes como el 'scaffing' (desgaste en camisas de cilindros y aros de pistón).

3.2.7.- Adición de agua o vapor.

La adición de agua al proceso de combustión en un motor diesel reduce las emisiones de NOx en los motores diesel debido a la reducción de la temperatura de la combustión que ocasiona la utilización de dicho sistema.

Existen varias formas de añadir agua o vapor en el proceso de combustión en un motor diesel , que son las siguientes:

- Emulsión de agua en el combustible.
- Inyección directa del agua en la cámara de combustión.
- Adición de agua en el aire de admisión.
- Adición de vapor directamente en la cámara de combustión o en el sistema de admisión.

3.2.7.1.- Emulsión de agua en el combustible.

Podemos emulsionar agua con combustible e inyectarlo posteriormente en el interior del cilindro para conseguir una reducción de las emisiones de NOx, debido a la disminución de la temperatura pico de la mezcla que conseguiremos durante la combustión (lógicamente, a mayor masa de gases de mezcla, e igual aporte calórico, menor temperatura de combustión). Así, podríamos conseguir reducciones en las emisiones de NOx superiores al 50%

cuando usamos cantidades iguales de agua y combustible a inyectar [1]. Tests realizados por Man B&W ha conseguido reducciones del 10% de las emisiones de NOx por cada 10% de agua añadida al combustible [13]. Este proceso puede presentar algunos inconvenientes, como son los siguientes:

- Por un lado, la utilización de agua en forma de emulsión junto con el combustible reduce la duración temporal de los intervalos necesarios para el mantenimiento programado de los motores debido al carácter corrosivo del agua, acentuado por la existencia de azufre en los combustibles (incrementando de esta forma los costes de mantenimiento), más cuando usamos combustibles pesados con alto porcentaje de azufre.

- Por otro lado, su aplicación en motores existentes sin realizar modificaciones de importancia en los sistemas de inyección de combustible es limitada, debido a que con su utilización se reduce de forma apreciable la potencia máxima que pueden entregar dichos motores debido a que los sistemas de bombeo e inyección de combustible están diseñados para unos caudales máximos limitados.

  En la práctica, a plena carga, se pueden conseguir con este sistema valores de reducción de las emisiones de NOx del 10 o 20% sin cambios significativos en los sistemas de bombeo e inyección de combustible A cargas parciales, se podrían llegar a conseguir reducciones en las emisiones de NOx superiores. Si quisiéramos conseguir inyectar mayores cantidades de mezcla agua/combustible, y por consiguiente mayores reducciones de las emisiones de NOx, sería necesario modificar el diseño de los atomizadores de los inyectores (diámetro, materiales, etc.). En este caso, si por alguna razón no fuera posible operar el motor con agua, penalizaríamos el

consumo de combustible así como determinados parámetros de funcionamiento como la temperatura máxima alcanzada en determinados componentes, con el consiguiente deterioro [1].

- Cuando utilizamos diesel oil, es necesario añadir aditivos para conseguir estabilizar la emulsión [13]. Cuando el combustible utilizado es Fuel Oil, la adición de agua incrementa la viscosidad de la mezcla, por lo que puede ser necesario incrementar la temperatura (hasta 170 ºC con un 50% de adición de agua) y la presión del combustible [13].

- También, el grado de fiabilidad de los motores se ve reducido con la utilización de este sistema. [11].

En la figura 35, podemos ver una gráfica donde se puede observar la reducción de las emisiones de NOx obtenida en un motor diesel, así como el incremento en el consumo específico que tiene lugar mediante la utilización de diversos porcentajes de mezcla de agua/combustible conjuntamente con la modificación del timing del comienzo de la inyección de la mezcla agua/combustible.

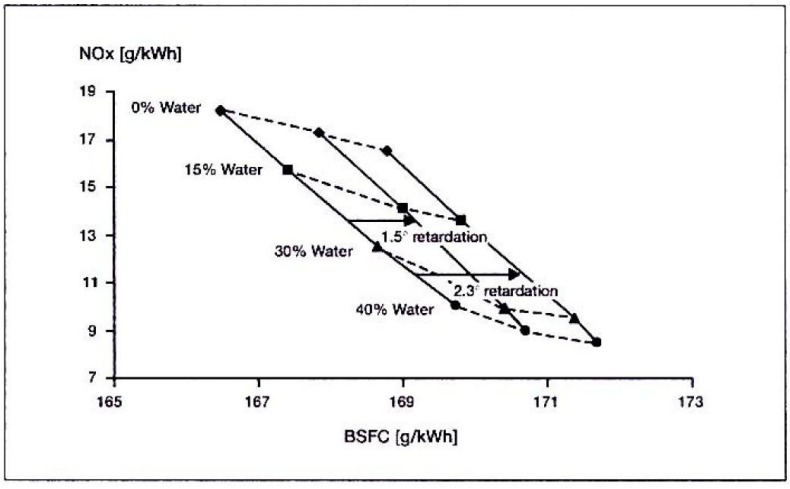

Figura 35. Efecto de la emulsión de agua y el timing del comienzo de la inyección en las emisiones y el consumo de combustible de un motor diesel [41].

El agua que se utiliza para la mezcla de agua/combustible, debe ser destilada [13].

3.2.7.2.- Inyección directa del agua en la cámara de combustión.

Como indicamos anteriormente, otra forma de realizar la adición de agua al proceso de combustión en un motor diesel es la de inyectarla directamente en la cámara de combustión a través de un sistema de inyección que funcionaría en paralelo con el sistema de inyección de combustible.

Este sistema presenta ciertas ventajas frente al que presentamos en el punto anterior (emulsión de agua y combustible), como son las siguientes:

- Posibilidad de añadir agua con un 'timing' distinto al de la adición de combustible. De esta forma, podremos inyectar el agua en el momento más adecuado para el proceso de combustión.

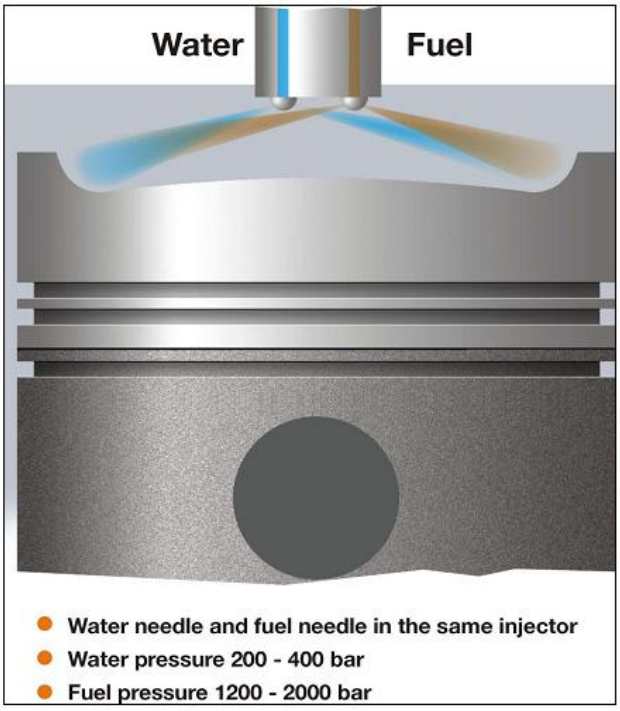

Figura 36. Esquema inyección de agua y combustible en el mismo inyector [69].

- Posibilidad de mantener las prestaciones del motor sin necesidad de realización de cambios importantes en el sistema de inyección de combustible (a excepción de los inyectores), así como de inyectar el agua en la zona de la cámara de combustión más adecuada para la reducción de emisiones de NOx.

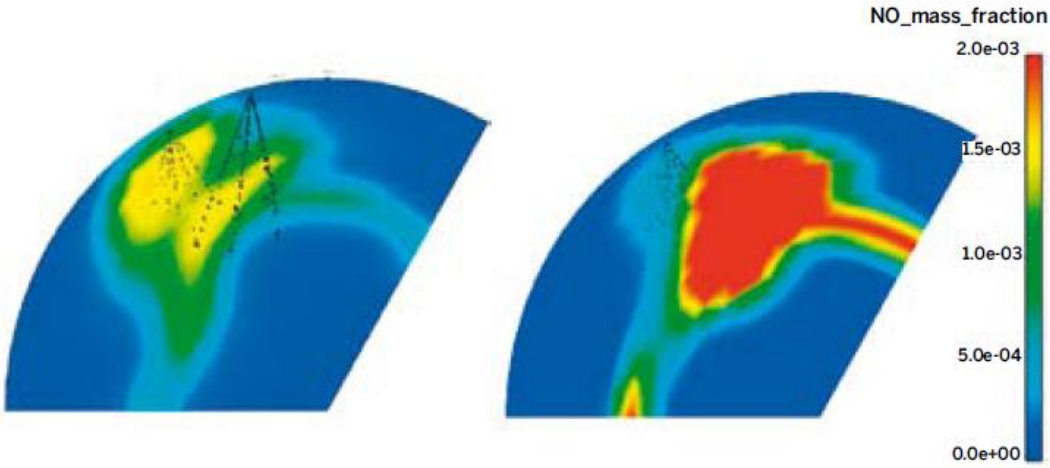

Figura 37. Simulación del proceso de combustión con inyección de agua (izquierda), y sin inyección de agua (derecha), donde se indican los niveles alcanzados de NOx en el interior del cilindro. Se puede observar en la figura, que la inyección de agua tiene lugar directamente en la zona de mayor concentración de NOx. Las concentraciones de NOx están calculadas 12 grados de giro del cigüeñal después del comienzo de la inyección [47].

Algunas de las características importantes que presenta este sistema son las siguientes [41]:

- Los ratios de consumo de agua/combustible empleados son del orden de 0,4 a 0,7 en peso.
- Se puede instalar en motores existentes.
- Se puede pasar del modo de funcionamiento agua/combustible al modo combustible de forma automática.
- Se pueden conseguir reducciones de las emisiones de NOx comprendidas entre el 50 y el 60%, hasta conseguir emisiones del

orden de 4-6 g/kWh en motores funcionando con Diesel Oil y del orden de 5-7 g/kWh en motores funcionando con Fuel Oil.

Es importante impedir que las gotas de agua en fase líquida puedan alcanzar la superficie interna del cilindro, debido a que en este caso, el agua podría destruir la capa de aceite de lubricación y dañar el funcionamiento del motor, por lo que el diseño debe realizarse de forma que se evite en todo momento este problema [41].

La inyección directa de agua presenta también algunos inconvenientes similares a los que presentan los sistemas de emulsión de agua-combustible, como son:

- Incremento de los costes de mantenimiento.
- Problemas potenciales de corrosión [6].
- Reducción del grado de fiabilidad de los motores.
- Alto coste del sistema de inyección de agua.

No es necesario enfriar con el agua la totalidad de la mezcla de gases existente en el cilindro, sino solamente la zona de la llama. La mejor forma de conseguir esto, es juntar el inyector de agua y el de combustible tanto como sea posible. New Sulzer Diesel desarrolló un inyector dual para sus motores de dos y cuatro tiempos, donde el inyector de agua y el de combustible están integrados en el mismo hueco, aunque los sistemas de inyección (control del timing, lubricación, etc.), funcionan de forma totalmente separada. Este sistema permite que el motor funcione tanto con inyección de agua como sin ella, sin influencias en la inyección de combustible, y ajustando el timing de la inyección de agua para optimizar el consumo de combustible, las emisiones de NOx, de inquemados, y de CO. Se han conseguido reducciones en las emisiones de NOx de un motor diesel Sulzer 4RTX54 superiores al 60%

inyectando aproximadamente 140 g/kWh de agua, aunque a expensas de un incremento del consumo de combustible [1], como se puede ver en la figura 38 siguiente:

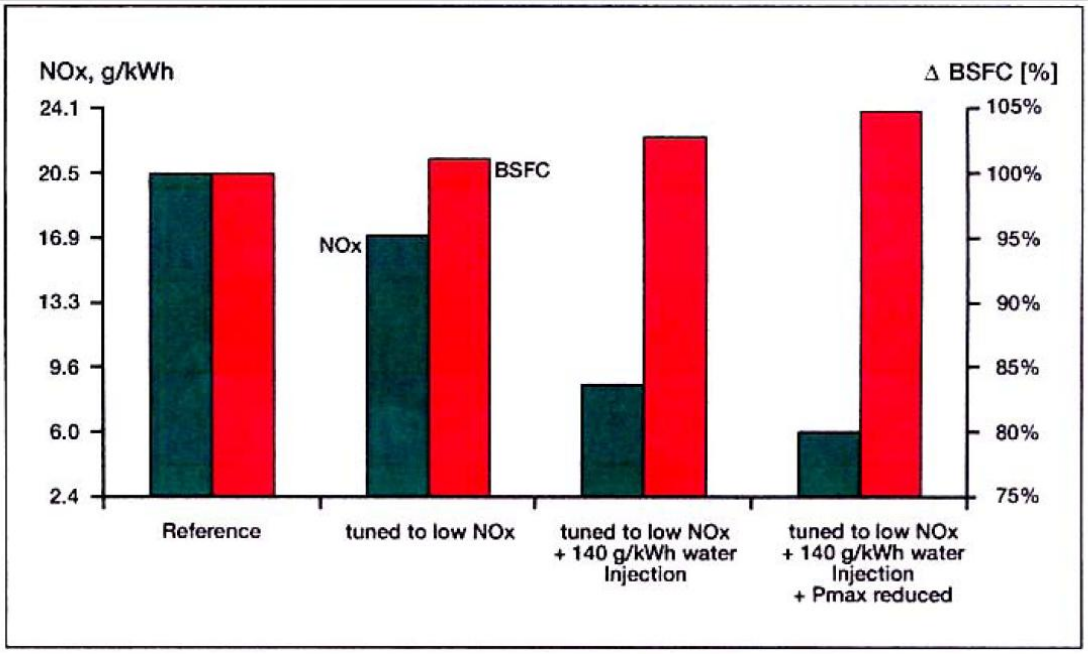

Figura 38. Reducciones de las emisiones de NOx en un motor diesel Sulzer 4RTX54 a través de la inyección directa de agua. [41].

3.2.7.3.- Adición de agua en el aire de admisión.

Otra forma de añadir agua en la mezcla de aire-combustible consistiría en añadir agua evaporada al aire de admisión que fluye por el colector de admisión antes de introducirlo en el cilindro. Este sistema está siendo investigado en la actualidad por algunos fabricantes de motores. Las expectativas de reducción de emisiones de NOx que se pueden conseguir con este proceso son similares a las conseguidas con los procesos de inyección de agua y de emulsión de agua/combustible antes señalados, pudiéndose conseguir reducciones del orden del 10% en las emisiones de NOx por cada 20% de porcentaje de agua añadido [1]. La temperatura del aire tiene que ser

elevada en ocasiones para evitar la condensación de agua en el conducto de admisión de aire [14] .

Las principales ventajas de este sistema son las siguientes [14]:

- Costes de inversión bajos.
- Se consiguen reducciones de las emisiones de NOx del orden del 50% al 60% sin penalización en el consumo específico.
- Los motores pueden operar con el sistema de humidificación desconectado si fuera necesario.

Los principales inconvenientes son [14]:

- Consumo de agua limpia relativamente elevado.
- Costes de producción del agua limpia.

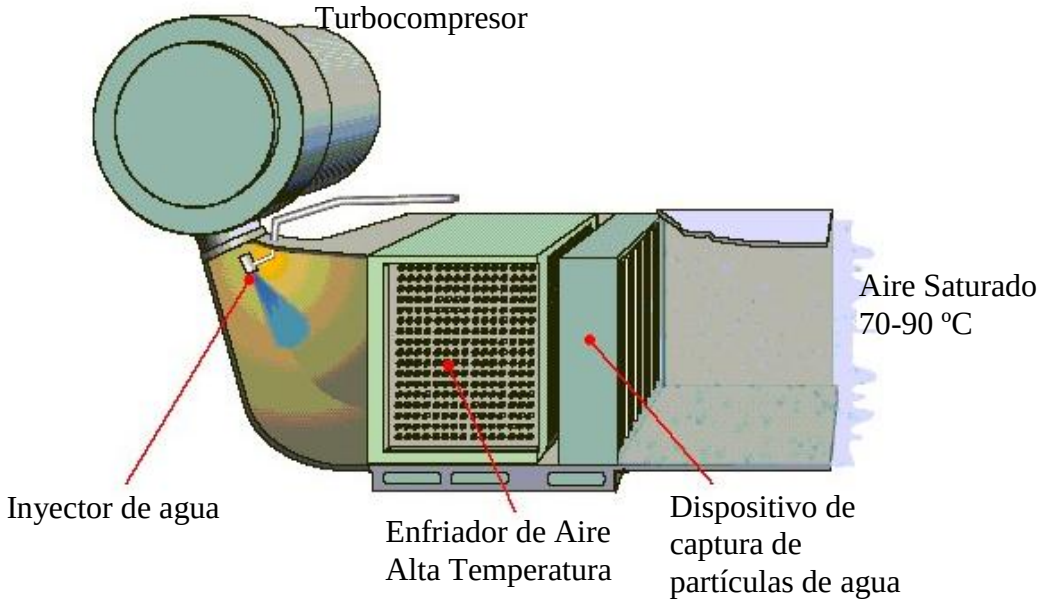

Figura 39 Esquema adición de agua en el aire de admisión [14].

3.2.7.4.- Inyección de vapor.

Se pueden conseguir reducciones de las emisiones de NOx de hasta el 25% sin penalización en el consumo [14].

La inyección de vapor, se puede realizar:

- Directamente en la cámara de combustión utilizando vapor de alta presión, con lo que podríamos obtener un beneficio adicional en la eficiencia térmica del proceso [14]. La idea principal sería la obtención del calor necesario para conseguir vapor, procedente de los calores residuales del propio motor diesel, a altas presiones y alta temperatura [3].

- Mezclando vapor a baja presión con el aire de admisión, antes o después del turbocompresor.

Como contrapartida, la inyección de vapor puede presentar algunos de los inconvenientes que tienen lugar con la utilización de los sistemas de inyección de agua.

3.2.8.- Recirculación de gases de escape (EGR).

La recirculación de los gases de escape del motor diesel para su mezcla con el aire de admisión (EGR), se presenta también como una tecnología aplicable en la reducción de las emisiones de NOx de los motores diesel [13], debido principalmente a las siguientes razones:

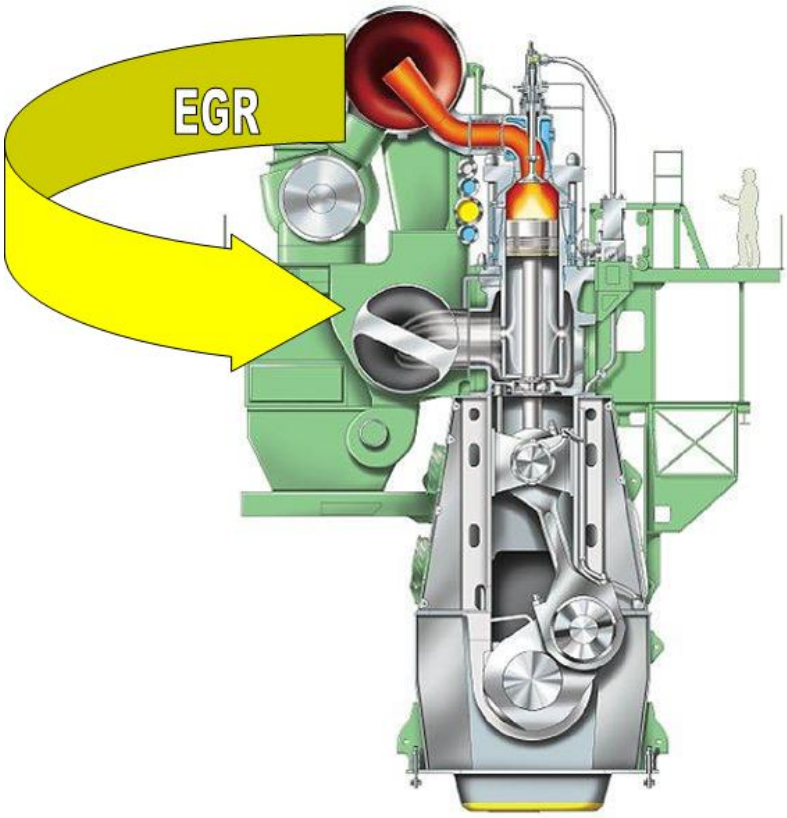

Figura 40. Esquema de recirculación de gases de escape en un motor diesel. EGR [32]

- Incremento de la capacidad térmica de la mezcla contenida en el interior del cilindro (debido a que el calor específico de los gases procedentes de la recirculación de gases de escape es mayor que el calor específico del aire).

  La consecuencia directa de este incremento de la capacidad térmica de la mezcla contenida en el interior del cilindro es la reducción de la temperatura pico alcanzada durante la combustión a igual aportación de calor procedente de la combustión.

- La reducción de la concentración de oxígeno contenida en el aire de combustión [13].

La velocidad de formación de NOx se verá reducida como consecuencia de la menor concentración de oxígeno, lo que provocará la reducción de las emisiones de NOx. Asimismo, la sustitución del oxígeno por gases inertes frente a la combustión provocará también una reducción de la temperatura pico de la combustión.

Con la recirculación de los gases de escape del motor diesel, se pueden conseguir reducciones en las emisiones de NOx de los grupos diesel importantes. Sin embargo, este sistema puede presentar los siguientes inconvenientes:

- Incremento en los niveles de emisión de partículas [6].

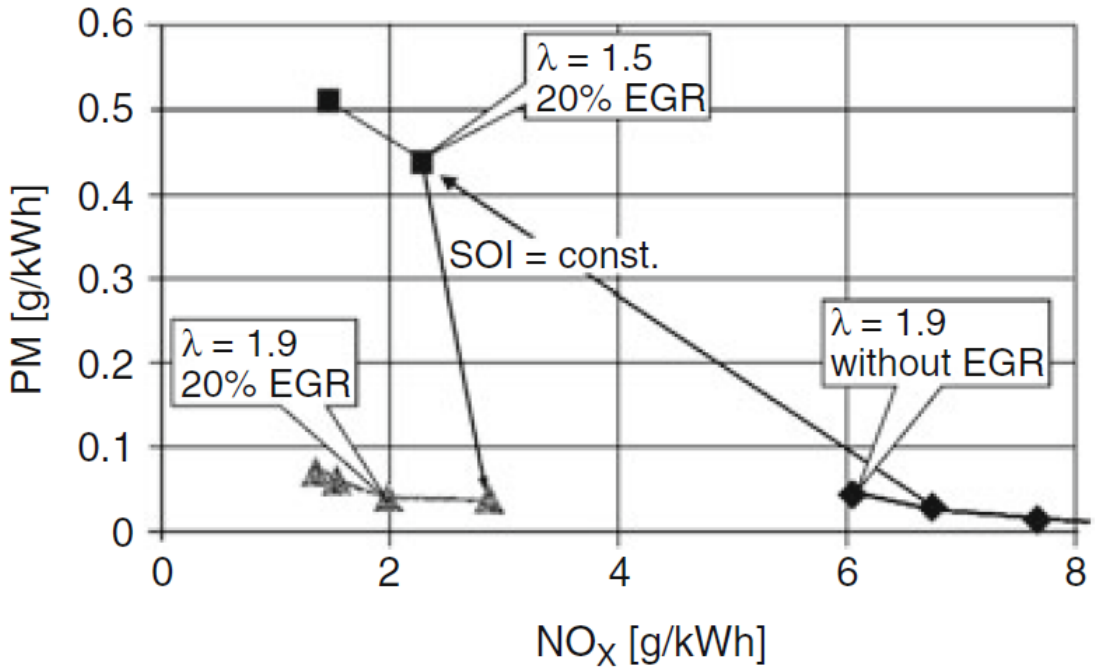

Figura 41. Influencia del % de EGR y de la relación aire/combustible en un motor diesel de inyección directa sobre las emisiones de NOx y la emisión de partículas [66].

- Problemas de corrosión con la utilización de combustibles pesados, con alto contenido en azufre.
- Incremento del consumo específico de combustible.

La recirculación de gases de escape del grupo diesel se puede realizar de varias formas, como se indica a continuación:

- Directamente en el interior del cilindro a través de la modificación de las condiciones de renovación de carga del mismo (de forma que la pureza del gas dentro del cilindro decrece).

  Con este sistema se pueden evitar los problemas de corrosión derivados de la utilización de combustibles con altos índices de azufre.

  Tests realizados en un motor Sulzer 4RTX54, muestran que este sistema tiene un potencial considerable a la hora de reducir las emisiones de NOx. Reduciendo la pureza del aire de combustión un 6% se consiguieron unas reducciones en las emisiones de NOx del 22% [1].

- Con sistemas externos al cilindro, bien recirculando gas de escape del motor hasta el lado de baja presión del turbocompresor o hasta el lado de alta presión.

    - Recirculando gas de escape del motor hasta el lado de baja presión del compresor.

La ventaja principal de este método es la posibilidad de realizar su utilización en un amplio rango de estados de carga del motor, debido a que no es difícil conseguir una presión de salida del gas de la turbina superior a la presión de entrada de aire al compresor. Sin embargo, con la aplicación de este sistema, el gas de recirculación pasa a través del compresor y del sistema de enfriamiento del aire de admisión, por lo que es necesario resolver los posibles problemas que puedan afectar a la durabilidad del compresor y al ensuciamiento del sistema de enfriamiento del aire de admisión [15], máxime con la utilización de combustibles pesados con alto contenido en azufre.

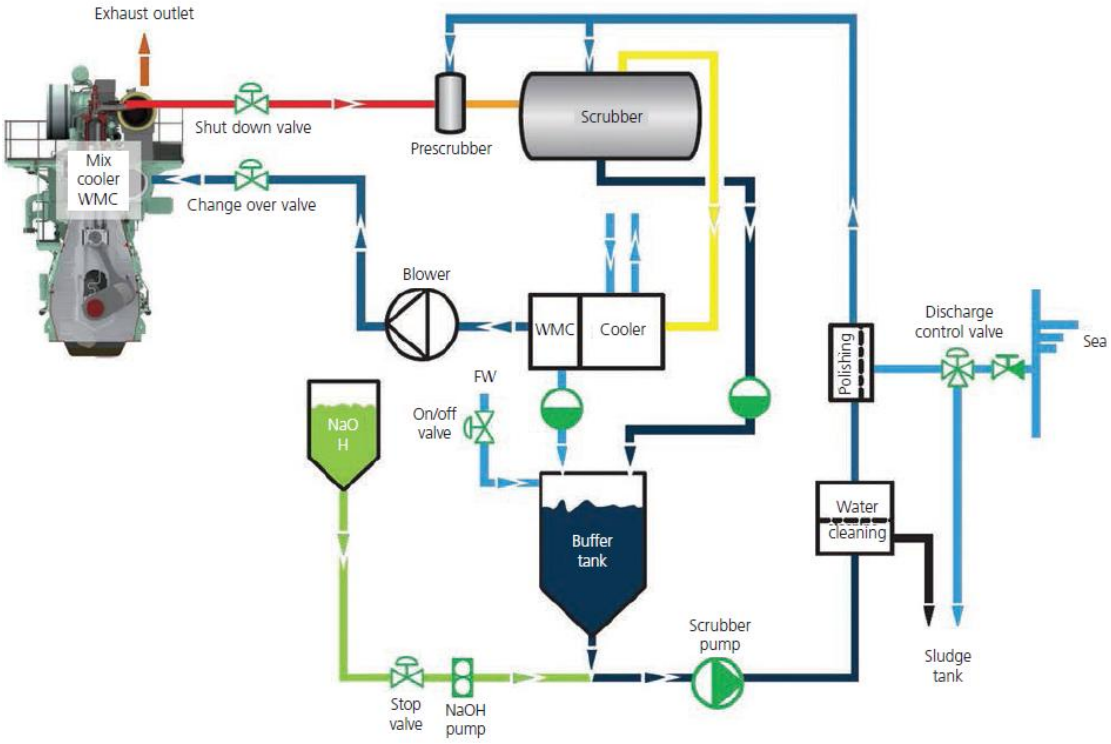

Figura 42. Sistema de recirculación de gases de escape EGR hasta el lado de alta presión del compresor [46].

- Recirculando gas de escape del motor hasta el lado de alta presión del compresor.

  En este caso, el gas de escape de recirculación no pasa a través del compresor ni del enfriador de aire de admisión, lo que evita los problemas antes indicados.

- Este método, ha sido adoptado en motores diesel turbosobrealimentados y con 'intercooler' para automóviles. Sin embargo, cuando se aplica este sistema a motores de mayor tamaño, es difícil mantener el diferencial de presión necesario entre la presión del gas en el escape (antes de entrar en la turbina), y el aire de admisión a la salida del compresor que lo hagan viable. Para conseguir el diferencial de presión necesario sin elevar la emisión de partículas así como el consumo específico a valores inaceptables, será necesario introducir sistemas de geometría variable en la turbina del turbocompresor [15].

  Con esta disposición, si utilizamos un Scrubber (torre de lavado), se reduce el tamaño del Scrubber necesario para la desulfuración en el caso de que además queramos controlar los niveles de emisión de SO_2 del motor diesel [32]. Por otro lado, y teniendo en cuenta que el gas al pasar por el scrubber del sistema EGR es más denso, éste es también más compacto [46]. Los niveles de emisión de partículas se reducen frente a los niveles de emisión sin sistema EGR [13].

3.3.- MEDIDAS SECUNDARIAS. TÉCNICAS DE POSTRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE.

3.3.1.- Reducción catalítica selectiva.

Entre los distintos métodos de postratamiento de los gases de combustión, el más utilizado para la reducción de los óxidos de nitrógeno es la catálisis. El proceso de Reducción Catalítica Selectiva (SCR), es, dentro de dichos sistemas de catálisis, el más empleado industrialmente tanto en centrales térmicas convencionales como en fábricas de ácido nítrico u otras fuentes fijas, y en estos últimos años ha venido imponiéndose como método para la reducción de las emisiones de NOx de los motores diesel estacionarios. Por otro lado, y también en los últimos años, los sistemas SCR están siendo aplicados a motores diesel instalados en fuentes móviles como automóviles, camiones, buques y locomotoras diesel [53].

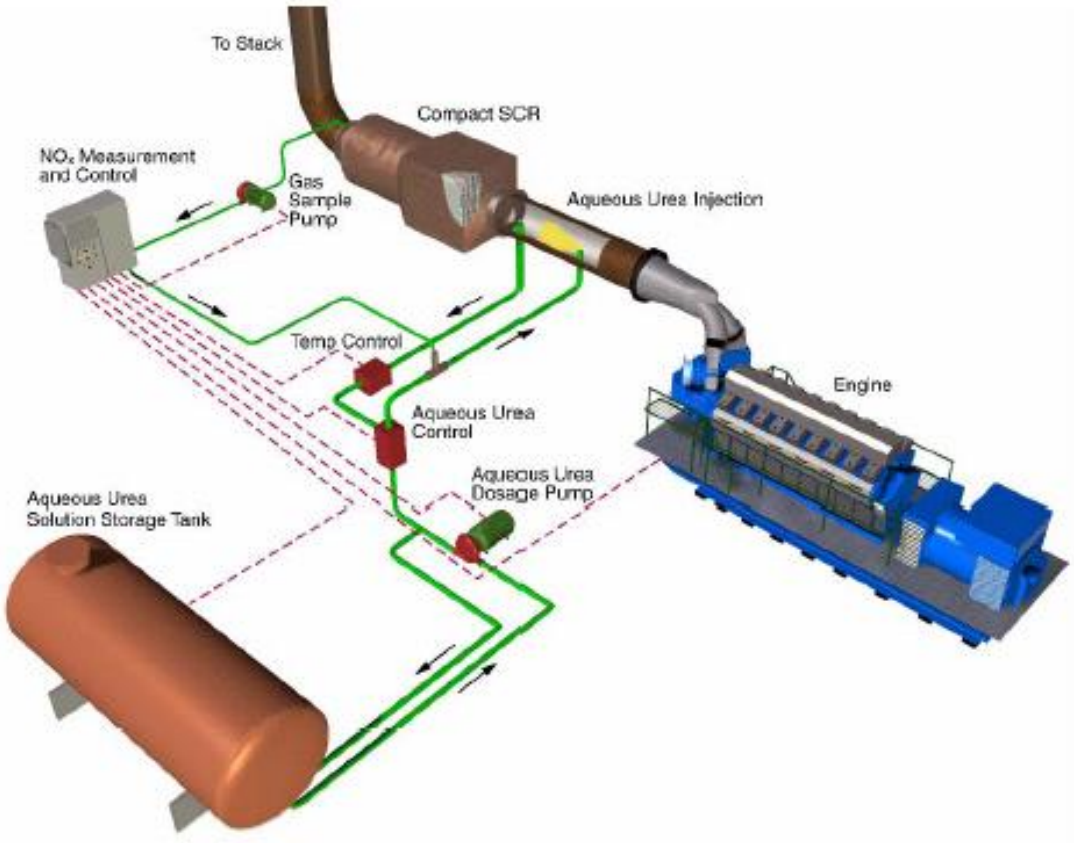

Figura 43. Esquema de principio instalación SCR [69]

3.3.1.1.- Fundamentos teóricos de la Reducción Catalítica Selectiva.

Si añadimos NH_3 a los gases de escape de un motor diesel (como agente reductor del NO y el NO_2 existentes en los mismos), en presencia de exceso de O_2 y utilizando un catalizador apropiado, y en unas condiciones de temperatura adecuadas, se producen las siguientes reacciones químicas predominantes, que gobiernan la transformación del NO, el NO_2 , el NH_3 y el O_2 ,en agua y nitrógeno molecular [58]:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (reacción\ \ principal)$$

$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

El rango de temperaturas en el que se puede llevar a cabo el proceso SCR se encuentra comprendido entre los 148 y los 593 ºC, aunque las aplicaciones típicas se encuentran entre los 260 y los 426 ºC [52].

El amoníaco es vaporizado e inyectado directamente en la corriente de gases a tratar procedentes del escape del motor diesel a través de un distribuidor. Una vez inyectado el amoniaco y diluido en la corriente de gases, se introducen en el catalizador.

El NO_2 juega un rol importante en todo el proceso, debido a que su presencia impulsa la actividad del proceso a bajas temperaturas a través de la tercera de las reacciones antes mencionada y que se conoce como "SCR rápido", significativamente más activo que la primera de las reacciones conocida como "SCR Standard" [51].

La denominación como "selectiva" que otorgamos al proceso SCR, tiene lugar debido a que conseguimos que el amoniaco reaccione selectivamente con los NOx, y que, sin embargo, no reaccione con el oxígeno.

Desafortunadamente, también es posible la formación de N_2O (que como vimos anteriormente en el capítulo 1, se trata de uno de los principales gases causantes del efecto invernadero identificados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático-IPPC) mediante las reacciones secundarias no deseadas siguientes [16]:

$$4NO + 4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$$

$$4NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$$

Otra reacción indeseada que pueden darse en el proceso, es la siguiente, en la que consumimos innecesariamente NH_3 [56]:

$$4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

Para evitar los problemas que pueden existir en la manipulación del NH_3, (véase la figura 44 donde se representan las fichas de peligrosidad del amoniaco anhidro, el amoniaco en forma de hidróxido de amonio y la urea) se puede utilizar también Urea, $CO(NH_2)_2$, como vehículo para la obtención de NH3 a través de las siguientes reacciones [32]:

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HCNO$$

$$HCNO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2.$$

El amoniaco y la urea son los únicos agentes reductores utilizados en la actualidad de forma comercial en los procesos SCR [57]. Otros agentes reductores que también se están estudiando para ser utilizados en los procesos de reducción catalítica selectiva (SCR) de los óxidos de nitrógeno, son el metano (CH_4), y otros hidrocarburos.

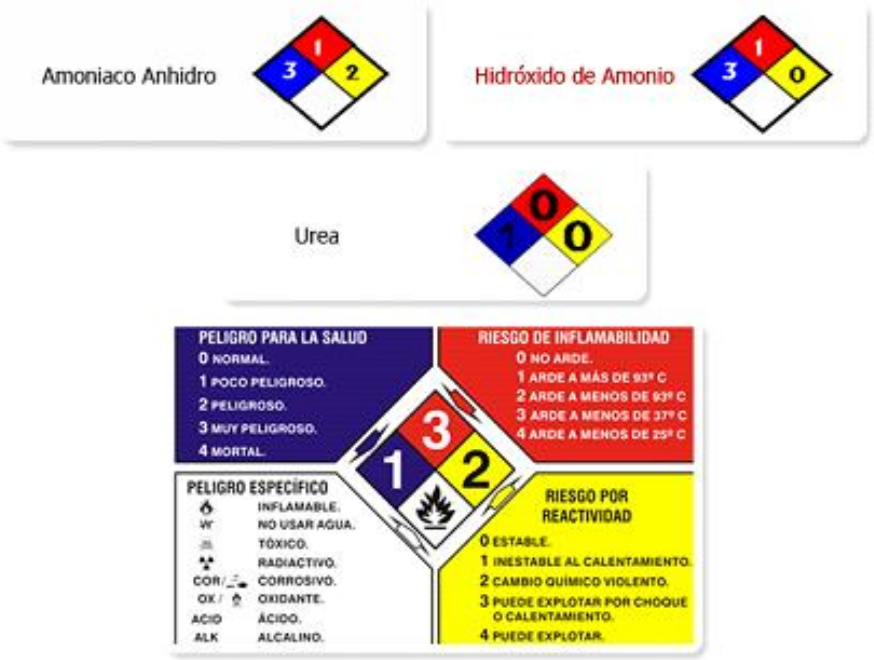

Figura 44. Fichas de peligrosidad del amoniaco y de la urea.

Es importante conseguir una dosificación adecuada del agente reductor en los gases de escape, en el proceso SCR, ya que un exceso de agente reductor (bien amoniaco o bien urea) conducirá a emisiones no deseadas de agente reductor a la atmósfera, y una dosificación inferior a la necesaria, conducirá a unos porcentajes de reducción de NOx inferiores a los deseados. En general, se utilizan relaciones NH_3/NOx próximas a la estequiométrica (entre 0,9 y 1) para la reacción dominante [58].

Cuando utilizamos los sistemas SCR como método de tratamiento de los gases de escape en motores diesel que utilizan combustibles que contienen altos porcentajes de azufre como el Fuel Oil, es necesario mantener determinadas precauciones con la oxidación del SO_2 producido durante la combustión a SO_3 en el catalizador del SCR a través de la siguiente reacción:

$$SO_2+1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$$

El SO_3 puede reaccionar con el agua, así como con el amoniaco todavía existente en los gases de escape, para formar ácido sulfúrico y sales de amonio, a través de las siguientes reacciones [52]:

$$SO_2+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$2NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)HSO_4$$

Cuando esto ocurre, se pueden depositar (y acumular sobre el catalizador) esas sales, y dar lugar a la desactivación del proceso SCR, con mayor intensidad cuanto menor sea la temperatura de los gases de escape en el catalizador y mayor sea el porcentaje de azufre contenido en el combustible. Por otro lado, el ácido sulfúrico puede provocar problemas de corrosión aguas abajo en la planta. Para evitar este problema, es necesario mantener siempre la temperatura a la entrada del reactor por encima de 300 ºC [55]. También es necesario que el catalizador sea altamente selectivo [16].

3.3.1.2.- Catalizadores.

Los tres tipos de catalizadores principales que se han venido utilizando en el proceso de Reducción Catalítica Selectiva de forma comercial en la industria, son los siguientes [16]:

- Realizados a base de metales preciosos, operativos a temperaturas entre 175-290ºC.
- Sistemas basados en metales de transición, que operan entre 260-450ºC.
- Zeolitas, operativas a más altas temperaturas (350-600).

Los catalizadores a base de metales preciosos (principalmente Pt) soportados sobre materiales con una elevada área superficial, y que fueron desarrollados por la industria automovilística en los años 70, son más efectivos o activos que los metales de transición, pero menos selectivos, debido a que presentan mayor tendencia a oxidar el amoníaco y el SO_2, con los problemas que ello puede acarrear. Por ello, hoy en día, los sistemas comúnmente utilizados en los procesos SCR son los sistemas basados en óxidos metálicos (óxidos de Cr, Cu, Fe y V, principalmente, no soportados o soportados sobre alúmina, sílice o dióxido de titanio) [16].

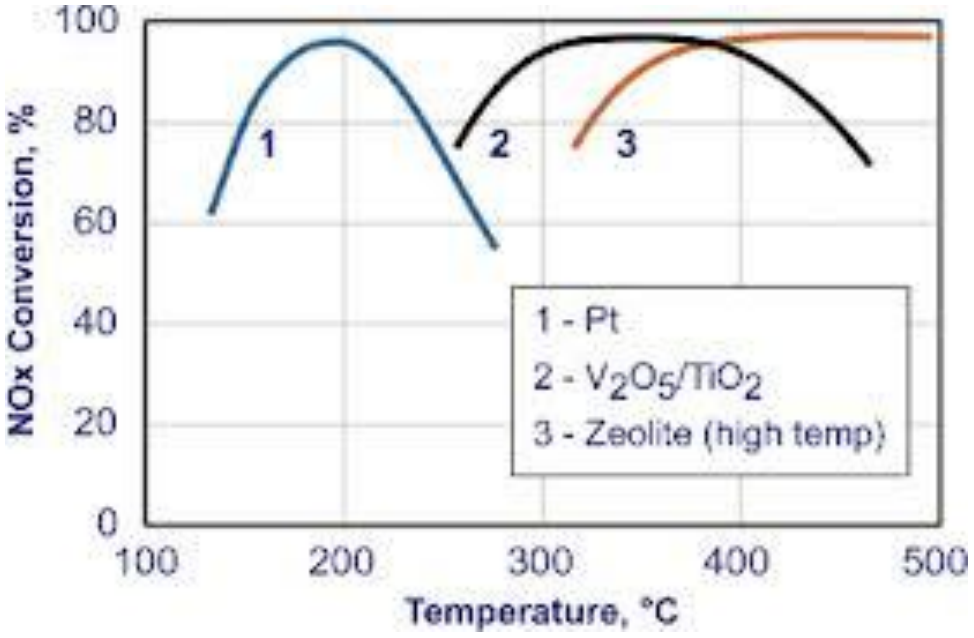

Figura 45. Ventanas de temperatura de los catalizadores SCR más utilizados [58].

Los catalizadores más utilizados para los sistemas SCR empleados en los motores diesel son los de óxido de vanadio (V_2O_5) incrustado en dióxido de titanio (TiO_2), a los que a menudo, se añaden otros componentes, como pueden ser trióxido de tungsteno (WO_3), o trióxido de molibdeno (MoO_3) [57].

- El V_2O_5 es el responsable de la actividad del catalizador en la reducción de los óxidos de nitrógeno.
- El TiO_2 se utiliza como soporte de alta área superficial para soportar los componentes activos [16].
- Debido a que el V_2O_5 cataliza la oxidación del SO_2 a SO_3 en presencia de oxígeno, debemos controlar adecuadamente su composición [55]. Así, el contenido del V_2O_5 se mantiene generalmente en valores bajos (alrededor de un 2 % en peso), reduciéndose a alrededor del 1% en peso en aplicaciones de alto contenido en azufre [16]. La adición de otros componentes a los catalizadores basados en V_2O_5/TiO_2, como los óxidos de germanio o de tungsteno, retarda también sensiblemente el proceso de oxidación de SO_2 a SO_3 [55].
- El trióxido de tungsteno confiere al catalizador elevadas propiedades mecánicas y superior estabilidad térmica [16].

No se utilizan catalizadores soportados en Al_2O_3, sobre todo cuando utilizamos combustibles con altos porcentajes de azufre (Fuel Oil), debido a que en este caso, los SOx pueden reaccionar fácilmente con el soporte a las temperaturas de operación, formando sulfato de aluminio, y destruyendo el catalizador [55].

Desde el punto de vista de su construcción, los catalizadores más utilizados actualmente en la industria, son los catalizadores monolíticos cerámicos con canales paralelos (también los metálicos con estructura laminar), debido a las grandes ventajas que presentan estos sistemas de flujo paralelo como son las siguientes [55]:

- Reducida pérdida de carga en el paso de los gases.
- Gran superficie geométrica por unidad de peso o de volumen.
- Flujo de gases uniforme con bajos valores de dispersión axial.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos por ser muy reducida la transmisión de calor radial.

- Evitan las limitaciones causadas por la difusión interna debido al pequeño espesor de las paredes de la estructura del catalizador.
- Reducen o evitan los problemas causados por taponamientos o por formación de canales preferentes.

3.3.1.3.- Ventajas e inconvenientes de la utilización de los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) en centrales con motores diesel.

Las ventajas principales de la utilización de los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) como mecanismo para la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel, son las siguientes:

- Altas eficiencia en la reducción de la concentración de los NOx en los gases de escape, que pueden ser superiores al 90%.
- El proceso de combustión en el motor diesel no se ve afectado (al menos no de forma significativa).
- La instalación del SCR no produce efectos perjudiciales apreciables que puedan afectar al mantenimiento del motor diesel.
- Si utilizamos urea en lugar de amoniaco, reducimos la peligrosidad del sistema SCR.

Los inconvenientes principales de la utilización de los sistemas SCR para la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel estacionarios son los siguientes (suponemos la utilización de urea como agente reductor en lugar de amoniaco, que descartamos por su elevada peligrosidad en la manipulación).

- Altos costes de inversión.
- Necesidad de construir infraestructuras para el suministro de urea en los alrededores del emplazamiento.
- Costes del suministro de urea elevados.

- Necesidades adicionales de espacio para la instalación del sistema (ver figura 46).
- Limitaciones importantes con las temperaturas mínimas de funcionamiento en el caso de utilización de combustibles con altos porcentajes de azufre (Fuel Oil) que pueden obligar, como en el caso de los sistemas SCR utilizados en motores diesel de 2 tiempos a su implantación antes de la entrada de gases de escape en el turbocompresor.
- Costes de mantenimiento elevados asociados al sistema (catalizadores, sistemas de control, etc.).
- En emplazamientos con temperaturas invernales extremas, necesidad de utilizar sistemas de calentamiento para evitar la congelación de la urea.
- Dificultades técnicas importantes para la utilización de sistemas SCR en motores diesel sometidos a cargas variables y/o frecuentes arranques y paradas [44].
- Peligro de contaminación de las aguas superficiales en caso de vertido de Urea.
- Incremento en las emisiones de N_2O.

En la tabla que añadimos a continuación, se establece una comparación entre los costes de inversión y explotación de los sistemas SCR y EGR en motores diesel de 2 y 4 tiempos. Los datos correspondientes al sistema EGR en motores de 4 tiempos son preliminares y sujetos a cambios [50].

	EGR (2T) <130 rpm	SCR (2T) <130 rpm	EGR (4T) 400-1600 rpm	SCR (4T) Rango medio de rpm
Costes inversión (€/kW)	37-45	28-56	46-55	25-62
Costes Operación (€/MWh)	2-3	4.3-10	5%-8% de costes combustible	2.7-7.2
Incremento SFOC	0,6	0	Véase punto anterior	1-2

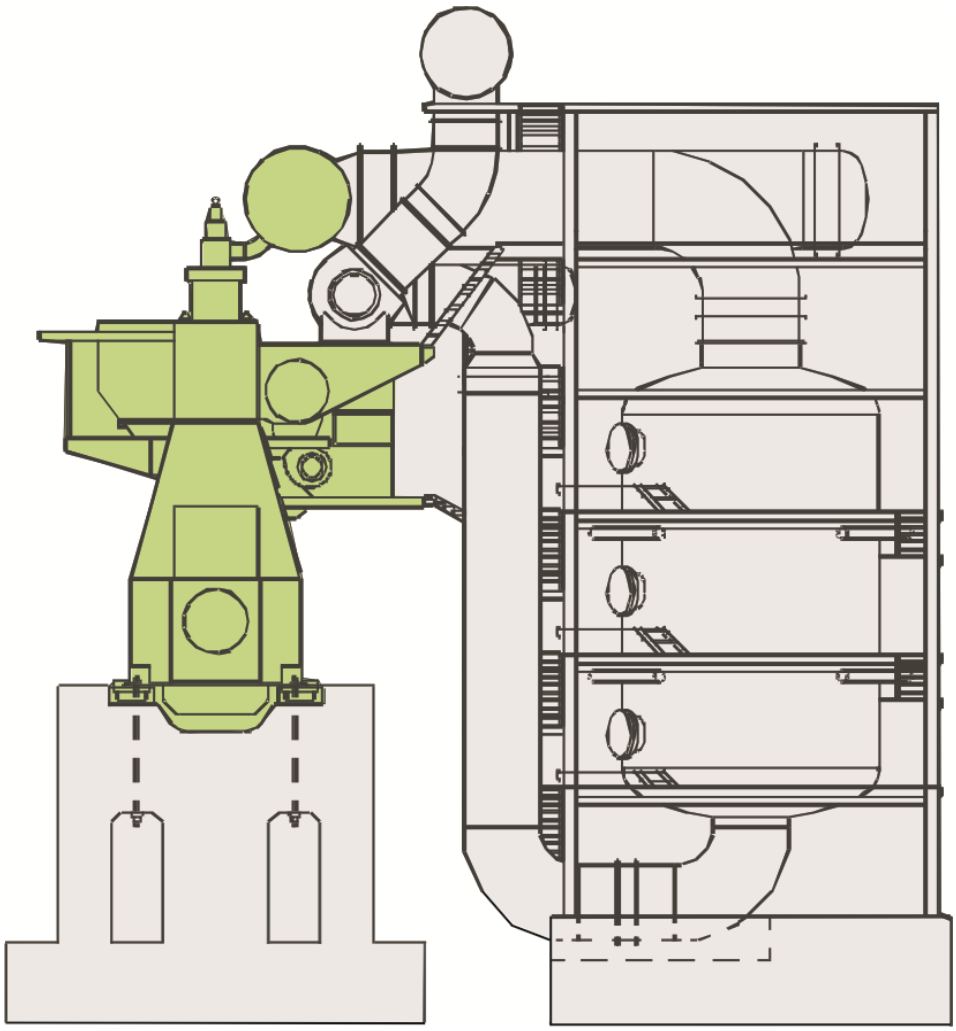

Figura 46. Alzado. Implantación del sistema SCR en la Central Diesel de Cheju. Corea. Motor diesel Man B&W 12 K80MC-S [70].

3.3.2.- Absorción de NOx.

Presentamos a continuación 2 procesos de absorción que pueden ser utilizados para la eliminación de las emisiones de NOx, aunque todos ellos exigen inversiones notables debido a las particularidades que son características en los óxidos de nitrógeno, como su baja solubilidad, lenta velocidad de reacción,….

3.3.2.1.- Lavado con ácido sulfúrico.

Las reacciones químicas principales producidas a lo largo del proceso, son las siguientes [40]:

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$$
$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$
$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2HSO_4NO + H_2O$$
$$2HNO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4NO + 2H_2O$$

Las dos primeras se establecen rápidamente en la fase gaseosa. La tercera y la cuarta se establecen en la interfase gas-líquido. La alta presión, las bajas temperaturas y la mayor concentración de ácido sulfúrico, desplazarían las reacciones 3 y 4 a la derecha.

3.3.2.2.- Proceso TYCO.

Este proceso permite eliminar óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre simultáneamente, empleando ácido sulfúrico como disolvente. Como subproductos se obtienen ácido nítrico y de nuevo ácido sulfúrico. El gas de

salida sale limpio de óxidos de nitrógeno (el proceso tiene una eficacia de aproximadamente un 90%) [40].

En la figura 47 se desarrolla el esquema básico de la instalación.

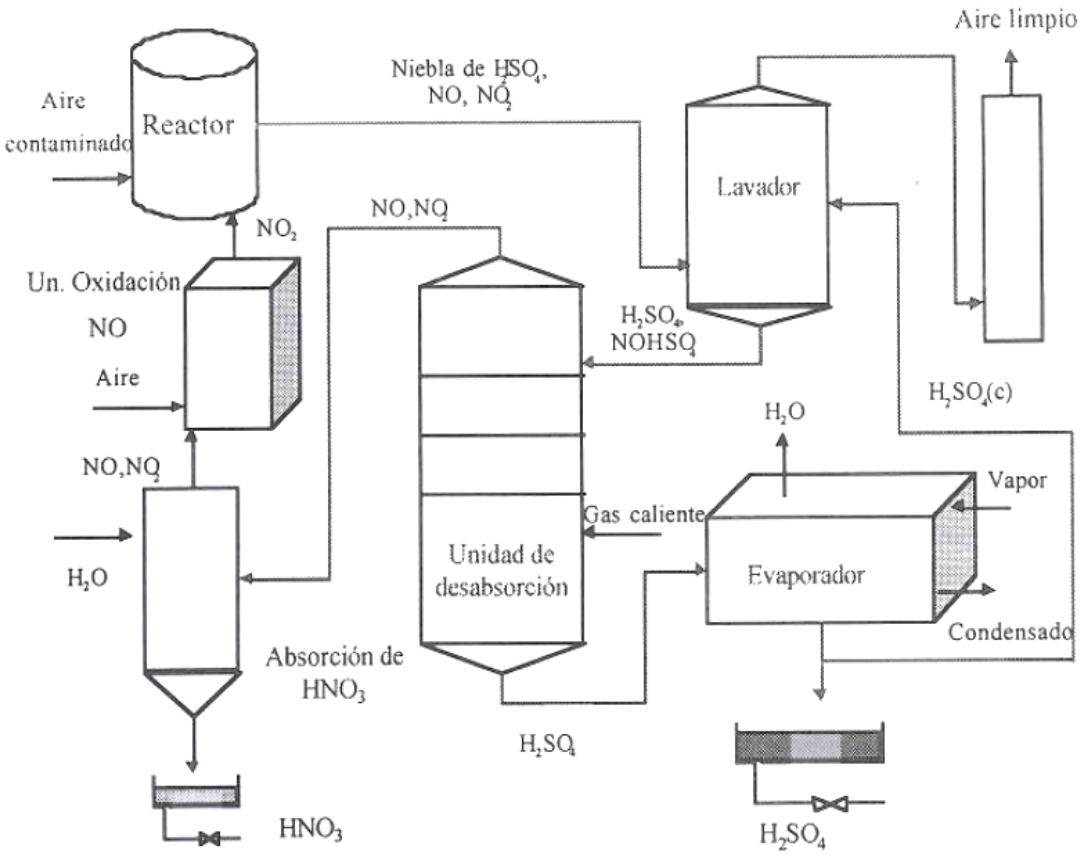

Figura 47. Proceso de absorción de NOx TYCO [40].

3.3.2.3.- Lavado con hidróxido de magnesio.

El proceso de lavado con hidróxido de magnesio, especialmente adaptado para su uso en centrales térmicas, fue desarrollado por Exxon Research & Engineering Co,. Los gases de escape procedentes de la Central Térmica, y que contienen partículas, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, así como otros

contaminantes, una vez eliminadas las partículas, son lavados con una disolución de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), y se emiten limpios a la atmósfera. Como resultado de este lavado se obtienen sulfito de magnesio ($MgSO_3$-insoluble) y nitrito de magnesio ($Mg(NO_2)_2$-soluble), que son tratados posteriormente para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato amónico NH_4NO_3, compuestos que pueden ser vendidos como subproductos del proceso. En la figura 48 se desarrolla también el esquema básico de la instalación [40]:

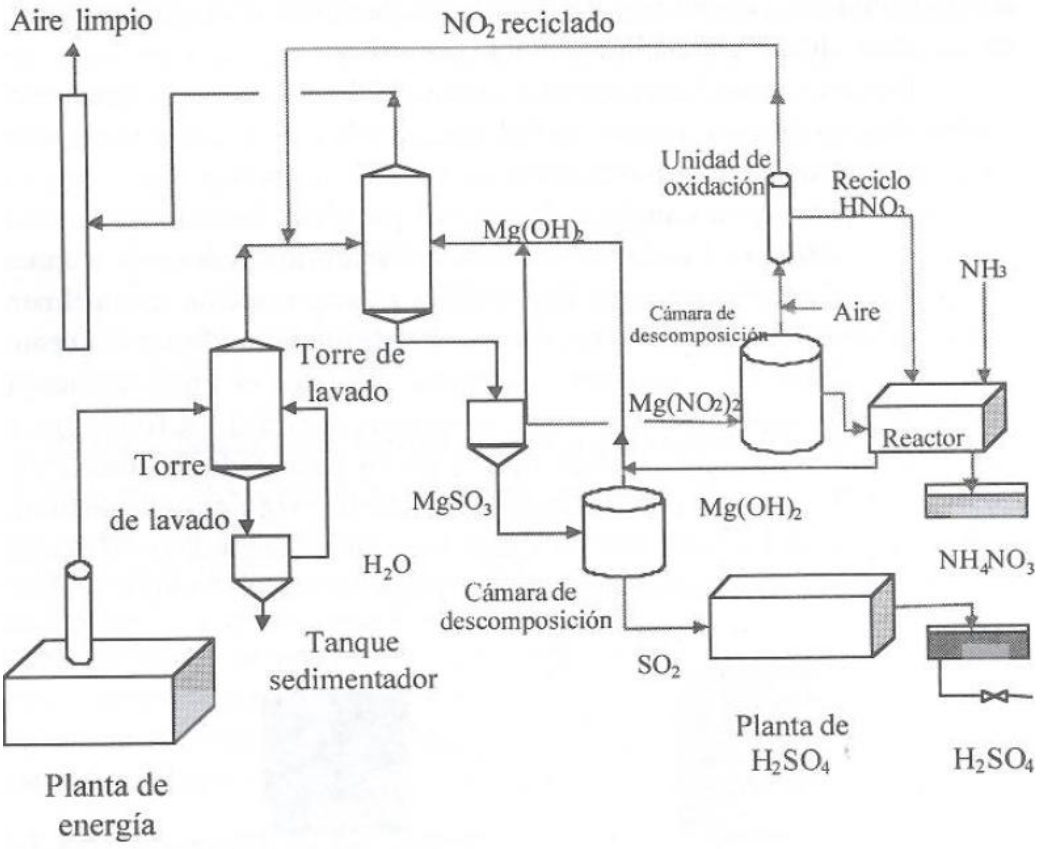

Figura 48. Eliminación por absorción de NOx mediante lavado con hidróxido de magnesio [40].

3.3.3.- Reducción térmica de NOx.

Este proceso, también se conoce como reducción selectiva no catalítica (SNCR).

En el mismo, los NOx presentes en la corriente de gas, son reducidos a N_2 a través de su reacción con amoniaco (NH_3) o urea ($CO(NH_2)_2$), a altas temperaturas (entre 900 y 1000 °C), donde no es necesaria la utilización de un catalizador. Es esencial conseguir una distribución uniforme del agente reductor en el flujo de gases en la zona de temperatura óptima [61]. El tiempo en el que los gases deben permanecer en el rango de temperaturas óptimo, está comprendido entre 0,2 y 0,5 segundos [44].

Se pueden conseguir eficiencias de reducción de NOx de hasta el 80% con la utilización de este sistema [61].

Para elevar la temperatura de los gases de escape de un motor diesel a las temperaturas en las que se pueden dar las reacciones de reducción del NOx antes indicadas, será necesario, por tanto, proceder a la postcombustión de los gases de escape (preferiblemente con un combustible de bajo coste), así como a su aprovechamiento térmico posterior con el fin de que la eficiencia térmica del proceso no se vea excesivamente afectada. La postcombustión de gases de escape puede permitir, además, un mayor control de las emisiones de partículas, VOC y monóxido de carbono del motor diesel [4].

Las reacciones que gobiernan el proceso, cuando utilizamos amoniaco como agente reductor, son las siguientes [44]:

Reacción principal:

$$4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$$

Cuando la temperatura es muy alta, se facilita la reacción no deseada siguiente, que además de consumir NH_3, produce mayores cantidades de NOx [44]:

$$4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+6H_2O$$

Algunos de los problemas que se presentan con la utilización de este sistema de postratamiento de gases de escape (reducción térmica de NOx), son de igual naturaleza que los que tienen lugar con los sistemas SCR, como la necesidad de disponer de infraestructuras de suministro de NH_3 o urea, las fugas de NH_3, la formación de NH_4HSO_4 cuando utilizamos combustibles con altos porcentajes de azufre, así como la emisión de altas concentraciones de N_2O. Al igual que con la utilización del SCR, las emisiones de N_2O son más altas utilizando urea que utilizando amoniaco, debido a la reacción de NCO con NO siguiente [61]:

$$NCO+NO \rightarrow N_2O+CO$$

Una alternativa a este sistema que podría ser de aplicación en motores diesel, sería la de añadir el agente reductor directamente en la cámara de combustión, en el momento adecuado, de forma que permita que se produzcan las reacciones que gobiernan el proceso SNCR, en el intervalo de temperaturas necesario, durante el tiempo necesario para que las mismas tengan lugar, sin que se produzca una degradación en las prestaciones del motor [3].

3.3.4.- Inyección de ozono.

Otra de las medidas secundarias de postratamiento de gases de escape que podrían ser aplicables a la reducción de las emisiones de NOx en motores diesel es la oxidación del NOx a través de la inyección de ozono [4].

A través de las siguientes reacciones y a través de la inyección de ozono en los gases de escape del motor diesel, conseguimos oxidar tanto el NO como el NO_2 para conseguir N_2O_5 [4]:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$$

El N_2O_5 es altamente soluble en agua, por lo que, en un scrubber, podremos conseguir disolver el N_2O_5 y convertirlo en HNO_3 a través de la siguiente reacción [4]:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2H\,NO_3 :$$

Para garantizar la viabilidad del proceso, es necesario proceder a enfriar los gases de escape del grupo diesel por debajo de los 176 ºC aproximadamente, debido a que aseguramos de esta forma la inhibición de la disociación del ozono y de esta forma aseguramos también la máxima eficiencia en el proceso [4].

El ozono lo podremos obtener “in situ” instalando un generador de ozono a través de oxígeno acumulado en tanques o producido también “in situ”.

Con la inyección de ozono se pueden conseguir reducciones de las emisiones de NOx en motores diesel del orden del 85%-95%.

3.4.- OTRAS MEDIDAS.

3.4.1.- Utilización de combustibles con menor contenido en nitrógeno.

3.4.1.1.- A través de procesos de reducción del N contenido en el combustible (Desnitrificación del combustible).

Como habíamos visto en el capítulo donde analizamos el proceso de formación de NO procedente del combustible, los contenidos típicos de N en las fracciones ligeras de los combustibles utilizados comúnmente en los motores diesel (diesel oil), están situados en un promedio del 0,07% en masa, y en las fracciones pesadas (Fuel Oil), éstos están situados en torno al 0,65%. La mayor parte del N que contiene el combustible se convierte en NOx, por lo que, como también habíamos visto anteriormente, por cada 0,1% de nitrógeno contenido en el combustible, se producen en el motor diesel en torno a 0,6 g/kWh de NOx. Desafortunadamente, no existen en la actualidad sistemas industriales de desnitrificación del combustible viables desde el punto de vista económico [6].

3.4.1.2.- A través de la utilización de combustibles alternativos: Metanol, gases licuados procedentes del petróleo o gas natural.

El metanol, es un combustible que no contiene nitrógeno y tampoco contiene azufre, por lo cual su utilización en motores diesel podría contribuir a reducir las emisiones no solo de NOx (combinado también con otros sistemas de reducción de emisiones de NOx en motores diesel), sino las emisiones de dióxido de azufre. Como contrapartidas, la combustión del metanol es de peor calidad que la de los combustibles líquidos procedentes del petróleo como el Diesel Oil o el Gas Oil (es más corrosivo, la ausencia de azufre empeora las cualidades lubricantes del combustible, etc.), existen problemas de logística

para su utilización masiva, su utilización en motores existentes requiere la modificación de los sistemas de transporte, almacenamiento, bombeo e inyección del combustible en los motores diesel y, finalmente, su coste es más elevado que el del diesel oil y, por supuesto, que el del fuel oil utilizados comúnmente [6].

El uso de gases licuados procedentes del petróleo (GLP) o de gas natural (distribuido en fase gaseosa o en forma de GNL) como combustibles a gran escala, está mucho más extendido que el metanol y existe mucha más infraestructura para su distribución a nivel mundial, por lo cual podrían presentarse como combustibles alternativos al gasoil o fuel oil. El uso dual de GNL/gasóleo en motores diesel (inyección piloto), consigue reducir las emisiones de NOx de los motores en un 60% [6].

3.4.2.- Uso de O_2 en lugar de aire para la combustión.

La utilización de O_2 en lugar de aire para la combustión, podría ser un método para la reducción de las emisiones de NOx de un motor diesel válido desde el punto de vista teórico, puesto que permitiría evitar la formación tanto del NOx térmico como del NOx súbito. Sin embargo, esta aplicación está condicionada por los teóricos altos costes necesarios para la generación de grandes cantidades de O_2, tanto de inversión, como de explotación (consumo de energía), así como por la pureza del O_2 necesaria, debido a que el N_2 residual, intervendría en la formación de NOx y podrían no conseguirse los efectos deseados.

3.4.3.- Empleo de membranas para el enriquecido en nitrógeno del aire de admisión.

El enriquecido en nitrógeno molecular del aire de admisión del motor diesel, es un sistema de reducción de emisiones de NOx en motores diesel que ha sido estudiado por varios autores, y que se basa en la reducción de la temperatura pico de la combustión, por efecto dilución, al igual que ocurre cuando utilizamos los gases de escape como en el EGR. El desarrollo de membranas compactas, de alta productividad, a un coste no muy elevado, que puedan ser instaladas en el sistema de admisión de aire de los motores diesel para su enriquecido en N_2, podría constituir un método muy interesante para la reducción de las emisiones de NOx.

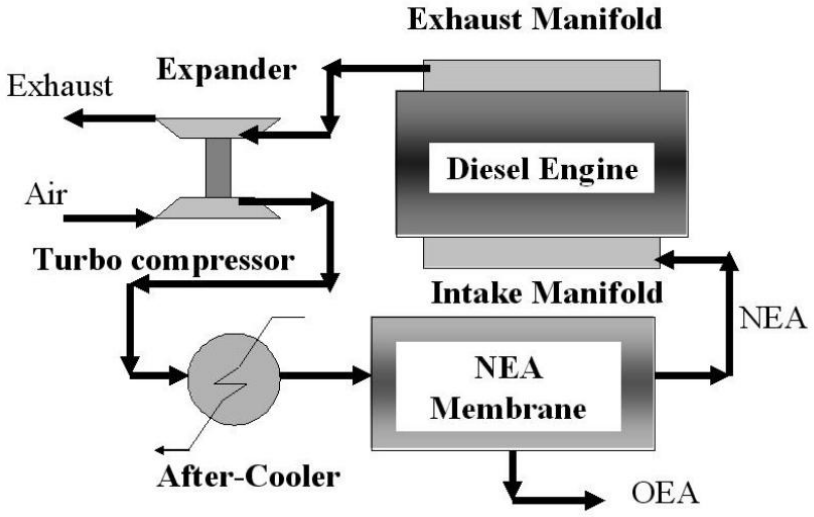

Figura 49. Esquema de la instalación de membranas para el enriquecido en N_2 del aire de admisión de un motor diesel [43]

Algunas ventajas/inconvenientes que pueden diferenciar este sistema frente al EGR serían las siguientes [43]:

- Poca influencia en la vida del motor al estar el aire de admisión enriquecido en nitrógeno libre de azufre, partículas y otros componentes no deseados.

- Mezcla más homogénea que mejora la predicción de las emisiones de NOx, partículas y consumo de combustible.
- Requiere la compensación de la pérdida de caudal y presión del aire de admisión en las membranas.

En la figura 50, podemos observar los resultados obtenidos en ensayos en un motor diesel turbosobrealimentado LPW4T de 20 kW a plena carga con la utilización de membranas de fibra hueca semipermeables al N_2 en el aire de admisión [43].

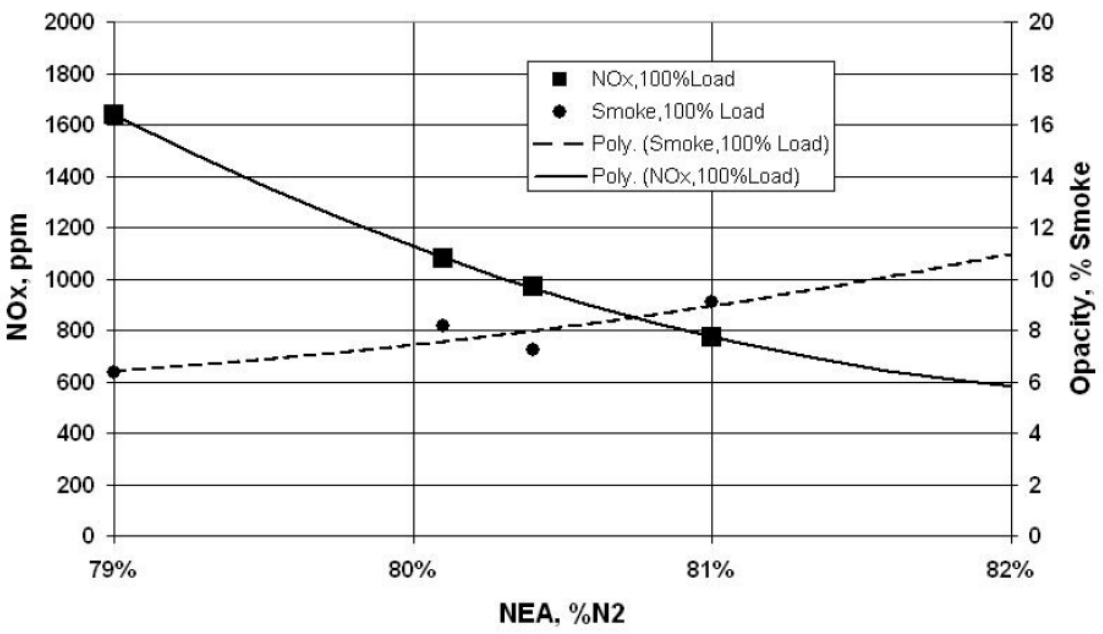

Figura 50. Efecto del enriquecido en N_2 del aire de admisión en las emisiones de NOx y partículas de un motor diesel LPW4T [43]

3.4.4.- Uso de aditivos para el combustible.

El uso de aditivos que mejoran el índice de cetano, puede favorecer el proceso de combustión en los motores diesel. De esta forma, podrían conseguirse reducciones de las emisiones de NOx en motores diesel, que en cualquier caso, no serían muy significativas.

En pruebas desarrolladas utilizando 3 aditivos que mejoran el índice de cetano (2-Etilhexil Nitrato-EHN, Di-terciario butil peróxido-DTBP y un aditivo derivado de combustibles orgánicos-ODA) sobre un motor diesel Detroit DDC S60 del año 1992 y sobre un motor Cummins ISM370 equipado con EGR del año 2004, el autor obtuvo los siguientes resultados en relación a las emisiones de NOx con el uso de aditivos en el diesel oil con respecto al caso base sin utilizar dichos aditivos [63]:

> Motor DDC: A baja carga, reducciones en las emisiones de NOx de hasta un 8%. A alta carga, reducciones en las emisiones de NOx de hasta un 1,8%.
>
> Motor Cummins: A baja carga, reducciones en las emisiones de NOx de hasta un 1%. A alta carga, incremento en las emisiones de NOx de hasta un 6,1%.

Ensayos realizados en vehículos colectivos de transporte urbano (guaguas-autobuses) equipados con motores diesel, para comparar las emisiones de NOx utilizando gasóleo convencional frente a las emisiones de NOx utilizando una mezcla de etanol al 7,7% en volumen y gasóleo (que denominaremos e-diesel) como combustible, se han observado ligeras reducciones en las emisiones de NOx utilizando el combustible e-diesel en algunos vehículos (entre el 5% y el 12%) e incrementos también poco significativos en otros (del orden del 4%) [64].

Otros ensayos realizados por Clean Diesel Technologies sobre un motor Detroit DDC de 400 C.V. del año 1998 con keroseno de aviación diesel aditivado con un aditivo bimetálico, un detergente y un lubricante, mostraron reducciones en las emisiones de NOx de este combustible con respecto a las que tienen lugar con un gasóleo convencional, del orden del 10% [65].

3.4.5.- Common Rail

El Common Rail es un sistema de inyección de combustible en motores diesel en el que el combustible, antes de su entrada al motor, es bombeado a alta presión a un conducto común a varios cilindros (pueden ser 2, 3, …, o todos los del motor), desde el cual se alimenta cada uno de los inyectores. La inyección se controla de forma electrónica a través de la actuación de las válvulas de inyección.

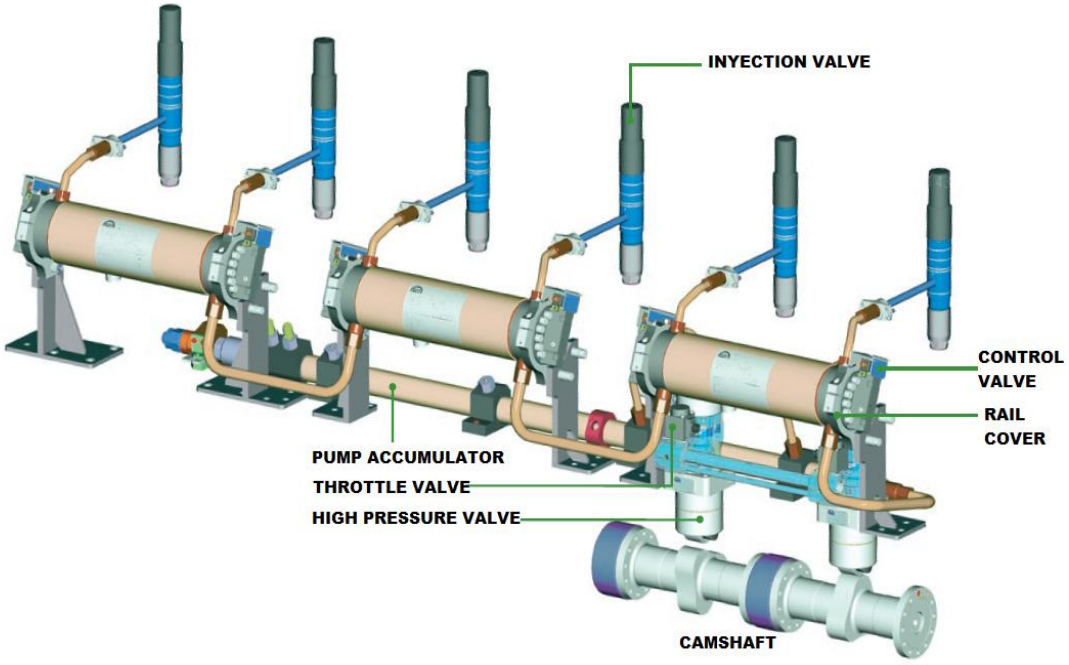

Figura 51. Sistema Common Rail de MAN [62].

Sin constituir el Common Rail un sistema de reducción de emisiones de NOx en motores diesel en sí mismo, su utilización en motores estacionarios para la generación de energía eléctrica, permite conseguir a la vez, porcentajes de reducción de consumo, emisiones de partículas y NOx (en este último caso, los porcentajes de reducción pueden ser significativos, sobre todo a bajas cargas y en regímenes transitorios, donde los sistemas de inyección de combustible convencionales dejan poco espacio a su optimización).

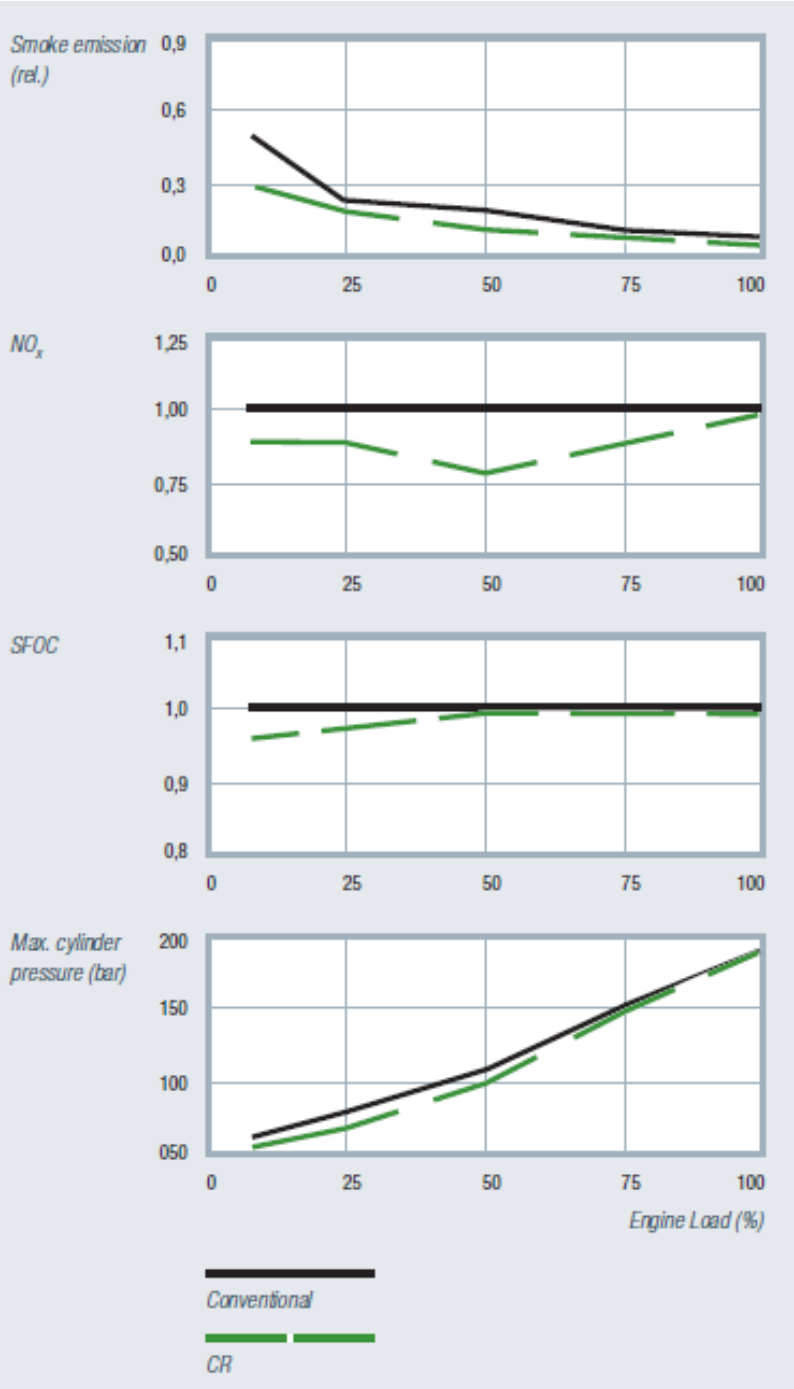

Figura 52. Grafica comparativa del performance de un motor equipado con Common Rail con respecto al obtenido con un sistema de inyección convencional [62].

El control electrónico, permite la utilización de mapas de inyección de combustible optimizados para cada régimen de funcionamiento. Además, permite modificar el timing de la inyección de combustible, que como

habíamos visto en el punto 3.2.1 es una de las principales medidas primarias para la reducción de las emisiones de NOx.

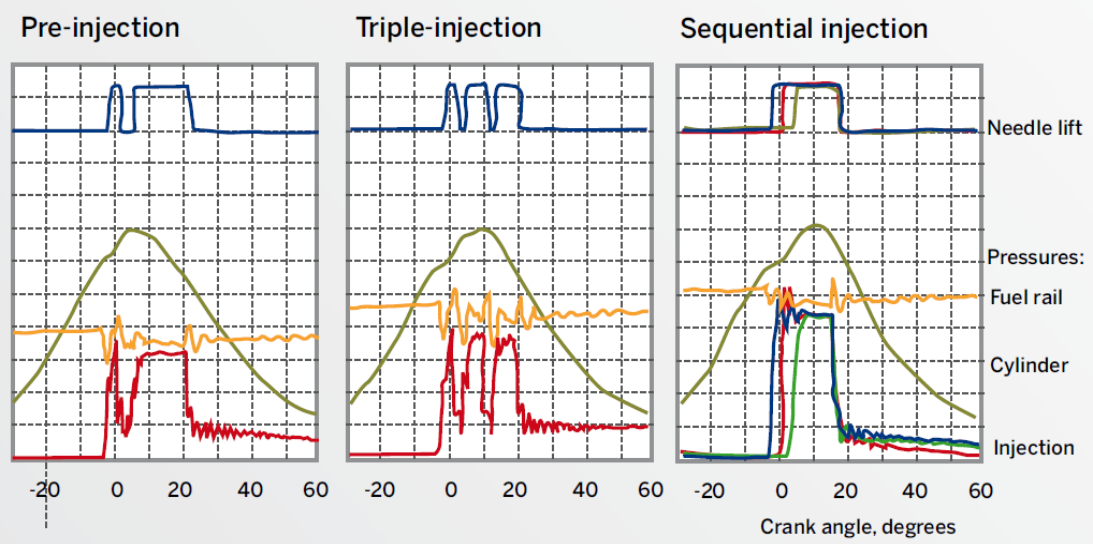

Figura 53. Características de la inyección para tres patrones diferentes que pueden obtenerse a través del sistema de inyección de combustible Wartsila RT Flex Common Rail [47].

3.4.6.- Incorporación de la información relativa a las emisiones de NOx del motor diesel al sistema de control.

Si incorporamos la información relativa a las emisiones de NOx al sistema de control del motor diesel como una variable más de entrada al mismo en un bucle de control, podemos mejorar la respuesta del motor en relación con la variabilidad de las emisiones de NOx debidas a diversas causas, como pueden ser la existencia de periodos transitorios de funcionamiento, modificación de las condiciones ambientales, estado de conservación de las piezas del motor, etc. [59]:

En las figuras 54 y 55, se presentan dos conceptos distintos de bucle de control. El parámetro y_{emis} es la concentración de las emisiones de NOx en el escape, pudiéndose añadir otras variables como la concentración de partículas, O_2, etc.

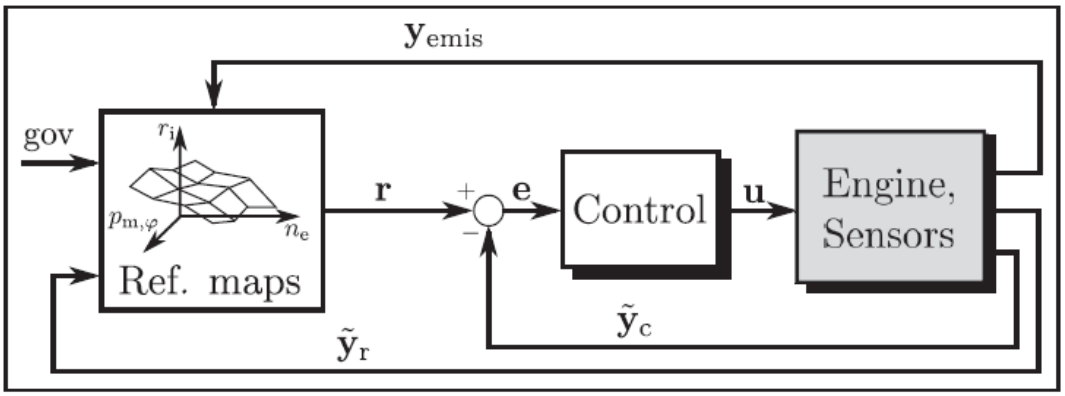

Figura 54. Bucle de control. Concepto: Ajuste de la deriva [59].

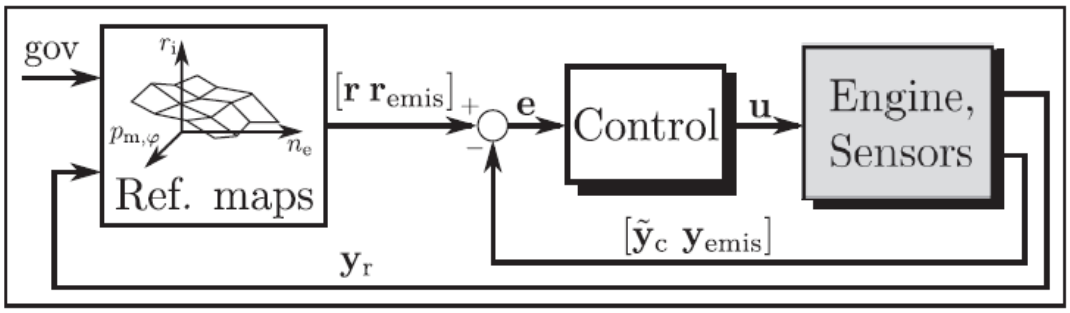

Figura 55. Bucle de control. Concepto: Control de emisiones [59].

3.4.7.- Adición de Hidrógeno al aire de admisión en motores diesel funcionando con elevados porcentajes de EGR.

Se han realizado ensayos para la adición de Hidrógeno en el aire de admisión de un motor diesel con elevados porcentajes de recirculación de gases de escape. Los ensayos demuestran que el aporte de Hidrógeno reduce las emisiones de NOx a la vez que incrementa la eficiencia térmica, para un porcentaje de recirculación de gases de escape determinado [60].

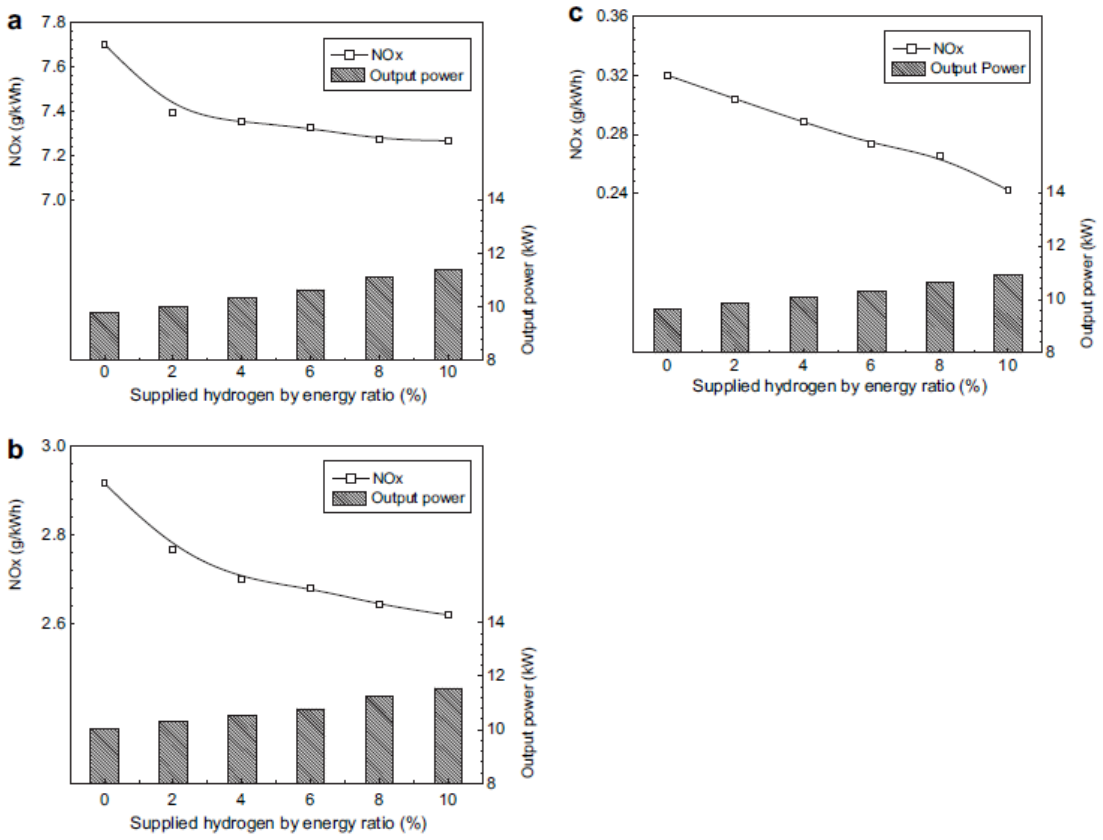

Figura 56. Emisiones específicas de NOx y potencia al freno para diversos porcentajes de EGR: a- 2% EGR; b- 16% EGR; c- 31% EGR [60].

CAPÍTULO 4.- DESCRIPCION DEL PROTOTIPO.

4.1.- CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA INSTALACIÓN. MOTOR DIESEL.

Las investigaciones se han realizado con un motor diesel modelo DITER D 325/4 de 55,5 CV de potencia nominal a 2400 rpm, que fue donado por Unelco Generación, S.A. (antes Unión Eléctrica de Canarias II, S.A.) para la realización de estas experiencias. Las características principales del citado motor diesel son las siguientes:

Número de cilindros	4
Ciclos	4 tiempos
Sistema de inyección	Inyección directa
Diámetro del pistón	95 mm
Carrera	120 mm
Cilindrada	3.400 cm^3
Relación de compresión	1:18
Sentido de giro	Visto por el volante: izquierda
Orden de encendido	1-3-4-2
rpm max	3.000
rpm min	650
Potencia nominal (2.400 rpm)	55,5 CV
Presión de encendido	85 bar
Presión de inyección	180 bar
Presión de compresión (motor frío)	30 bar (nuevo)
Juego válvulas (motor frío)	0,2 mm
Consumo de combustible	13,5 dm^3/h aprox
Refrigeración	Por aire

Caudal de aire de refrigeración	3600 m3/h
Apertura válvula admisión	0º antes P.M.S
Cierre válvula admisión	30º después P.M.S
Apertura válvula escape	30º antes P.M.I.
Cierre válvula de escape	0º después P.M.S.
Temperatura máxima colector escape	600º C

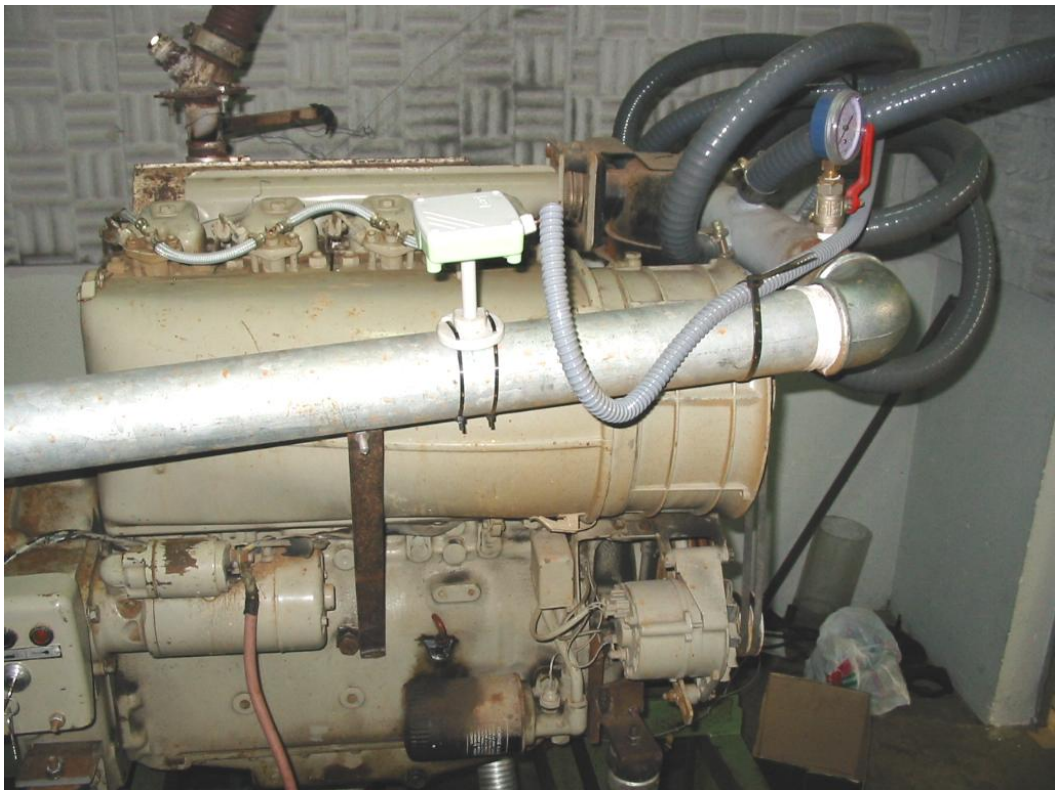

Figura 57.- Motor diesel DITER D325/4.

Los ensayos se han llevado a cabo en un banco de pruebas dotado de un freno dinamométrico de corrientes parásitas modelo TECNER INGENIERIA E-100 instalado en el laboratorio de motores térmicos del departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

La implantación y puesta en marcha del prototipo, se ha realizado (básicamente) conforme al diagrama que se adjunta en la figura 58:

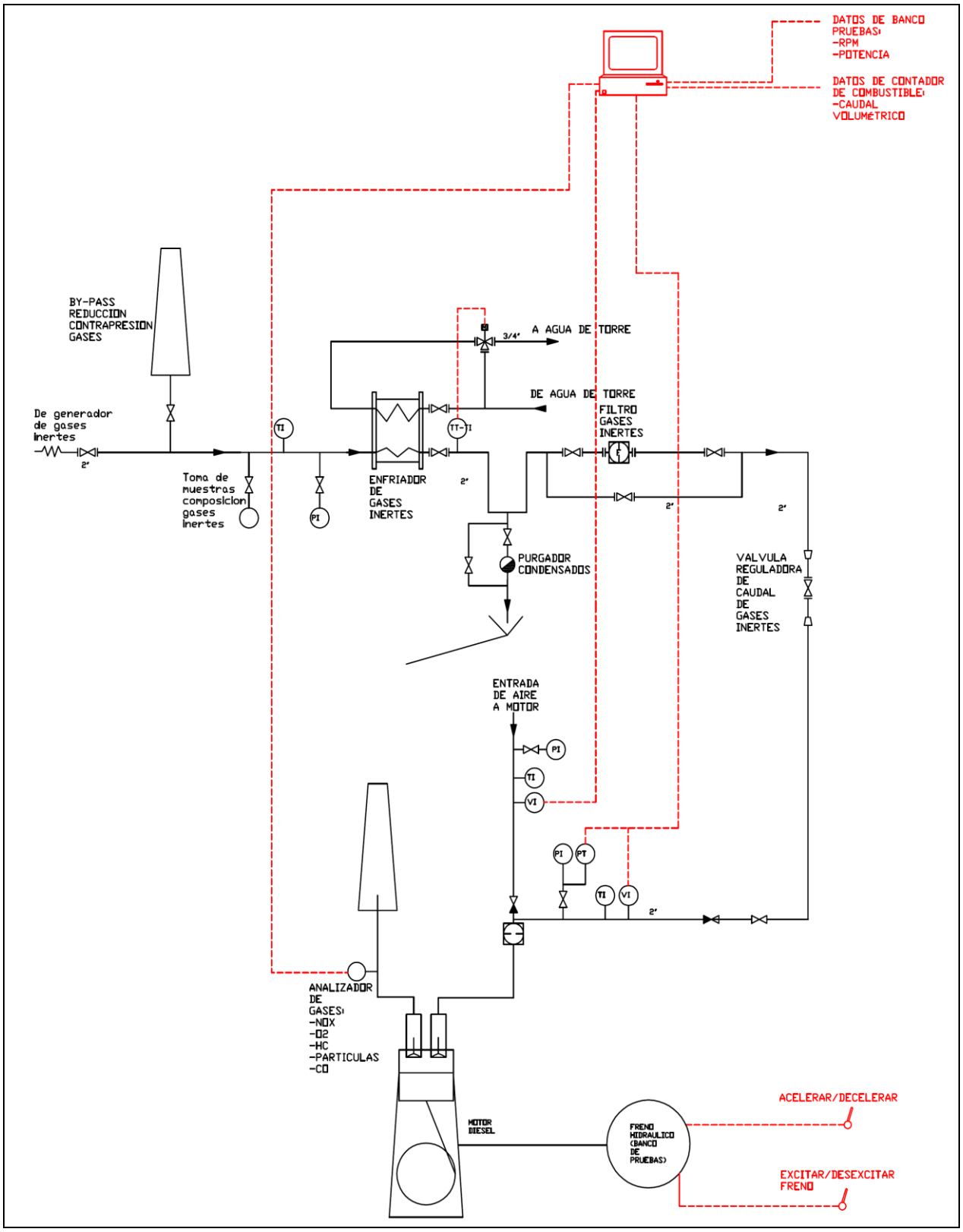

Figura 58.- Diagrama básico de la instalación.

4.2.- GENERADOR DE GASES DE MEZCLA.

Figura 59.- Generador de gases de mezcla inertes. Motor de gasolina.

Se ha utilizado para generar los gases de mezcla en este caso, un motor de encendido provocado. Las características principales de los gases de mezcla utilizados, antes de pasar por el refrigerador de gases de escape, donde condensamos los vapores de agua y de inquemados, son las siguientes:

CO: 0,63% en volumen.

CO_2: 13,4% en volumen.

O_2: 2,3% en volumen.

Hidrocarburos inquemados:128,3 ppm.

NOx: 1027 ppm.

La composición química de los gases de mezcla una vez refrigerados y eliminados por condensación el vapor de agua y los hidrocarburos inquemados, es muy similar a la que se obtiene en el escape de un grupo térmico convencional, en cuanto a % de O_2. La concentración de NOx, es superior, aunque no consideramos que este hecho sea relevante a efectos del estudio de reducciones de NOx. La concentración de CO en los gases de mezcla es inferior también, aunque no lo consideramos tampoco relevante a dichos efectos.

4.3.- SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE LOS GASES DE MEZCLA.

Se ha usado un intercambiador tubular agua-gases de mezcla de capacidad suficiente para mantener la temperatura de los gases de escape por debajo de los límites necesarios. A través de un sistema de control de la temperatura de los gases de escape, equipado con válvula automática de tres vías y termostato, la temperatura de los gases de escape después de la salida del intercambiador se mantuvo en todas las condiciones de los ensayos realizados por debajo de los 25 ºC.

4.4.- SISTEMA DE FILTRADO DE GASES DE MEZCLA.

De esta forma, nos aseguramos la ausencia de partículas en la admisión de aire del motor diesel. Se utilizó en el prototipo un filtro en baño de aceite marca MANN FILTERS, modelo 4 31 010 89 043. Caudal nominal: 1,0 m^3/min.

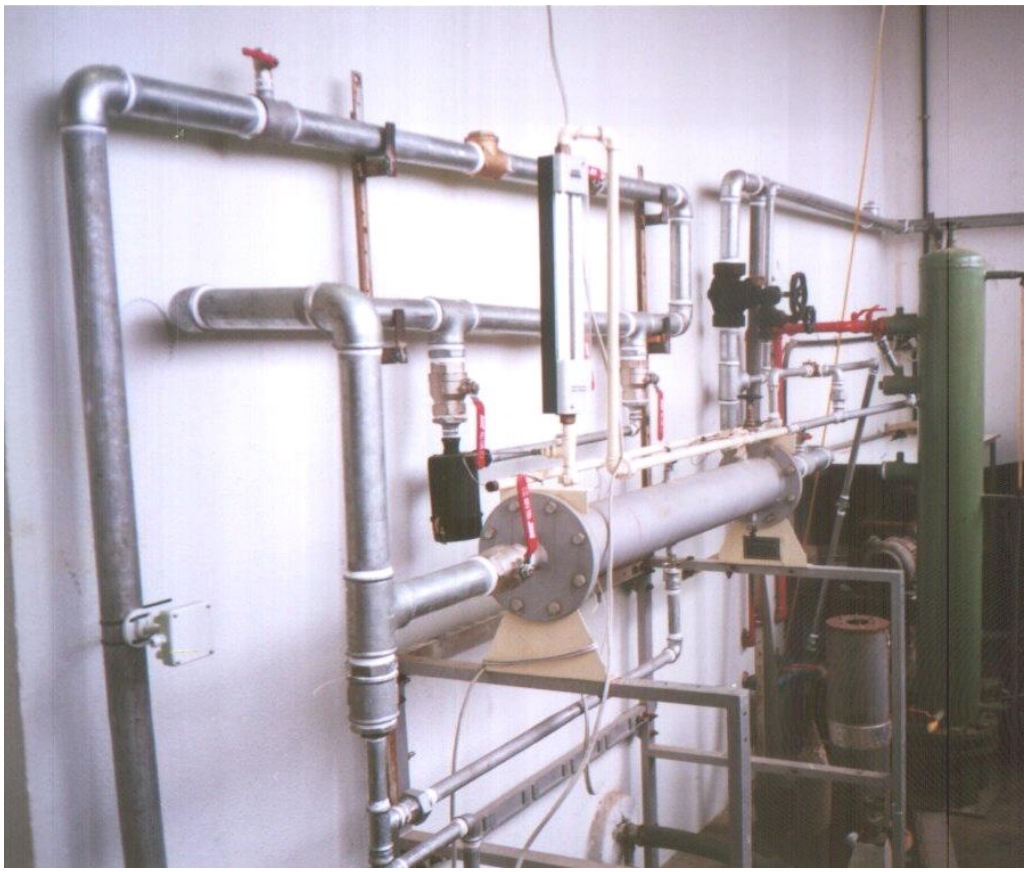

Figura 60.- Tuberías. Enfriador. Filtro. Caudalímetro gases de mezcla. Control Manual.

4.5.- SISTEMA DE CONTROL Y REGULACIÓN MANUAL DEL CAUDAL DE GASES INERTES.

El sistema de control y regulación del caudal de gases inertes, está formado por un sistema de válvulas de control manuales, que permiten modificar el caudal de gases inertes a demanda, desde el 0% hasta valores superiores al 20%. La precisión necesaria se consigue con la combinación del funcionamiento de la válvula de regulación de caudal con la válvula de contrapresión indicada en el esquema básico de la instalación.

4.6.- SISTEMA DE PURGA DE CONDENSADOS PROCEDENTES DEL ENFRIAMIENTO DE LOS GASES DE MEZCLA.

Es necesario purgar los condensados que se generan al enfriar los gases de mezcla, principalmente agua e hidrocarburos inquemados. El purgador utilizado en el prototipo fue un SPIRAX SARCO modelo CA 14 DE ½", roscado, equipado con filtro de ½".

Figura 61.- Instalación purgador condensados gases inertes.

4.7.- SISTEMA DE MEZCLADO DE GASES DE MEZCLA CON EL AIRE DE ADMISIÓN DEL MOTOR DIESEL.

Se utilizó un distribuidor con cuatro ramales para el correcto mezclado de los gases de mezcla con el aire de admisión del motor diesel, tal y como se observa en la figura 62 siguiente:

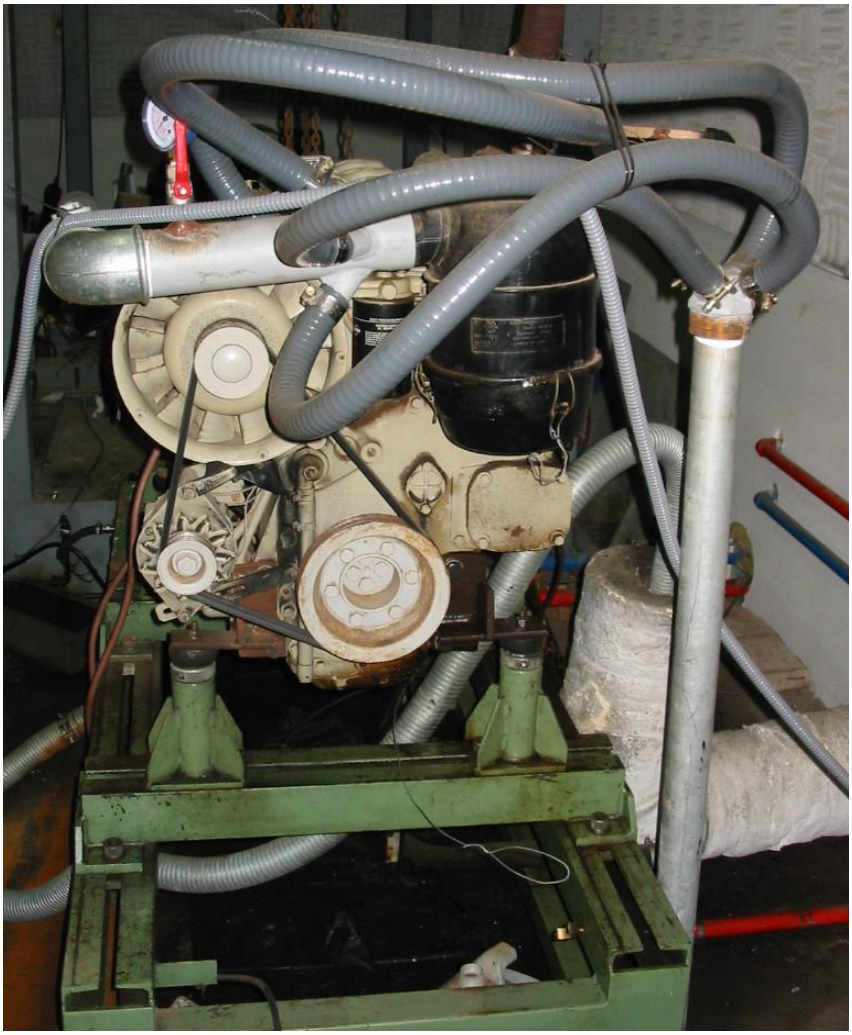

Figura 62.- Sistema de mezclado de gases inertes con aire de admisión

4.8.- SISTEMA DE MEDICIÓN DE CAUDAL DE GASES DE MEZCLA Y AIRE DE ADMISIÓN.

Realizado a través de dos sensores de flujo modelo E+E-Control Llevant de características siguientes:

- Rango de velocidades: 0-10/15/20 m/s.
- Precisión: +/- 3%.
- Salidas 4-20 mA/0-10 V.
- Dependencia angular: < 3% de medida con diferencia angular de 10º.
- Rango de temperatura de trabajo: -10ºC hasta 50º C.

4.9.- SISTEMA DE MEDICIÓN VOLUMÉTRICA DE CAUDAL DE COMBUSTIBLE. DETECCIÓN POR REFLEXIÓN.

Modelo Tecner Ingeniería-Flowmaster. Precisión +/- 0,1%.

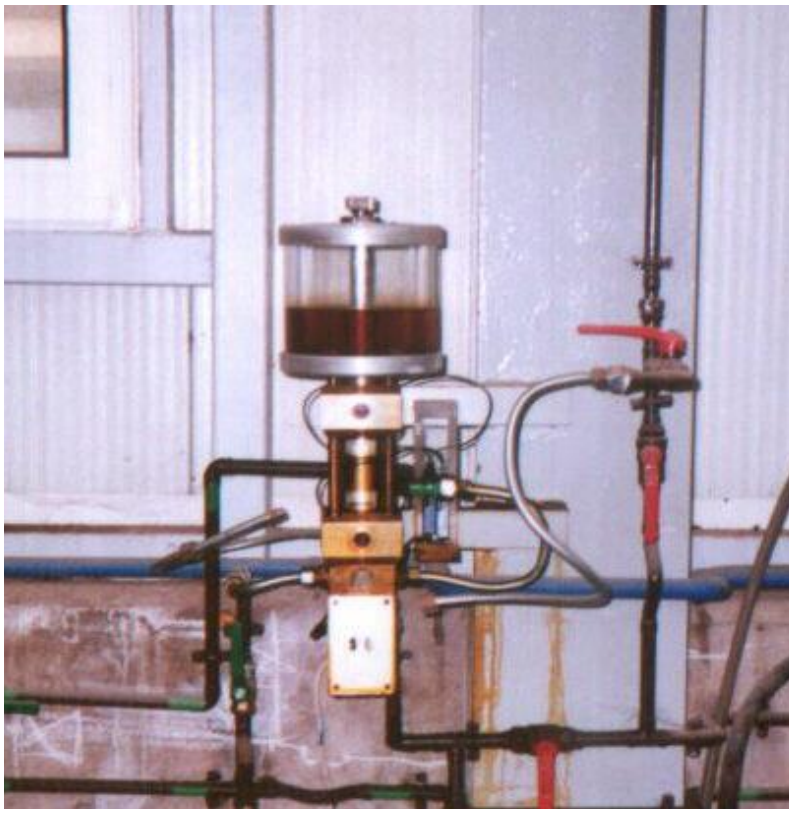

Figura 63.- Medidor de caudal de combustible motor diesel

4.10.- EQUIPO ANALIZADOR DE GASES DE ESCAPE DEL GRUPO DIESEL PORTÁTIL.

Modelo TESTO 350 XL, previamente calibrado antes de comenzar con los ensayos. El rango de funcionamiento de diseño de los sensores de medición del analizador de gases utilizados era el siguiente:

O_2: 0%-25% en volumen.
CO: 0-10.000 ppm.
NO: 0-3.000 ppm.
NO_2: 0-500 ppm

4.11.- FRENO DINAMOMÉTRICO DE CORRIENTES PARÁSITAS.

Modelo Tecner Ingeniería E- 100, dotado de:

- Célula de Carga (señal de par).
- Tacómetro (RPM).
- Unidad de regulación.
- Etapa de potencia.

4.12.- SISTEMA DE SUPERVISIÓN, CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS SCADA.

Realizado para la toma de datos en 'tiempo real', con el que podíamos generar los históricos en fichero de texto que nos permiten su posterior tratamiento informático y análisis.

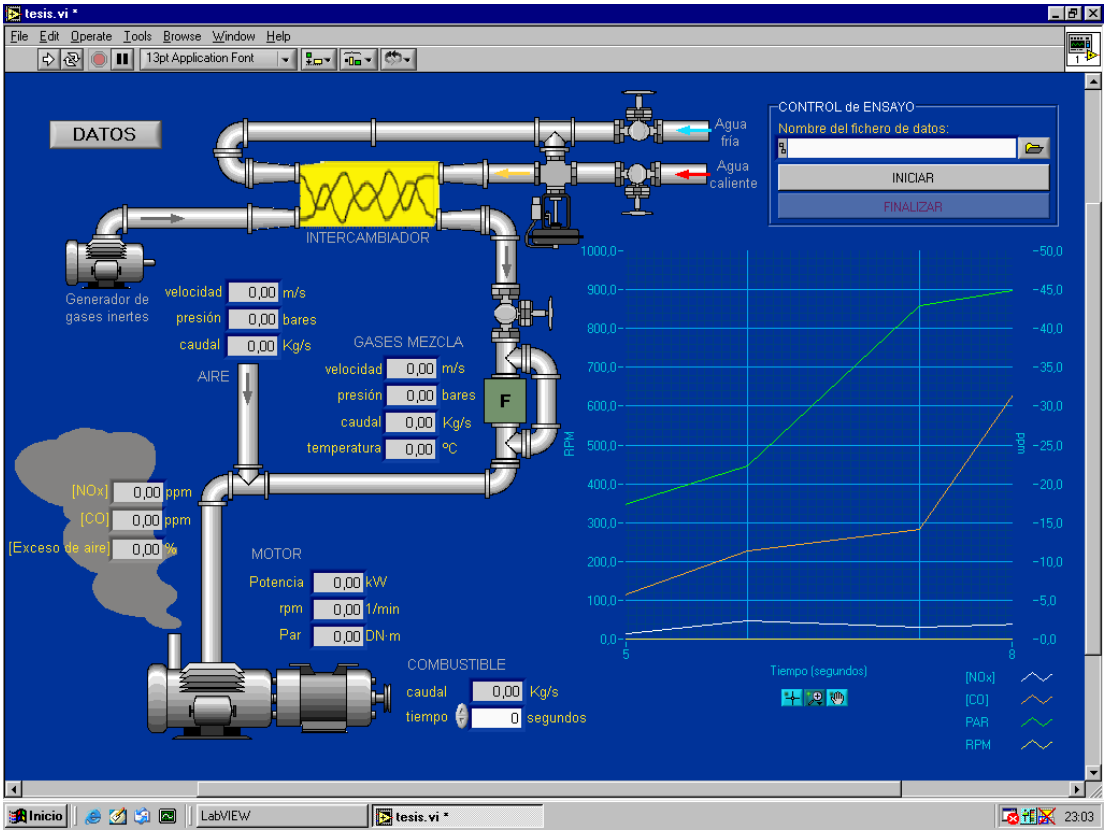

Figura 64.- Representación gráfica SCADA

CAPÍTULO 5.- RESULTADOS OBTENIDOS CON LA PUESTA EN FUNCIONAMIENTO DEL PROTOTIPO.

5.1.- INTRODUCCIÓN.

A continuación presentamos un resumen de los resultados obtenidos con las emisiones de NOx del motor diesel en el prototipo anteriormente descrito al variar la fracción de gases de mezcla inertes añadidos al aire de admisión, a la velocidad de 2.050 rpm.

La elección de un único régimen de velocidad para la realización de todas las pruebas realizadas en el prototipo, viene justificada por lo siguiente:

- Similitud con las condiciones de velocidad constante que tienen lugar en los motores diesel para generación de energía eléctrica. La velocidad del motor diesel una vez acoplado, viene determinada por la velocidad del generador eléctrico, que no varía debido a que la frecuencia de red permanece constante.
- Las pruebas de variación de la potencia entregada por el motor y del consumo específico en relación con la fracción de gases inertes añadida al aire de admisión, no se verán influenciadas por las curvas potencia/régimen y consumo específico/régimen del motor, dando una idea precisa de las consecuencias de la adición de gases inertes al aire de admisión sobre estos dos parámetros (potencia y consumo específico), sin alteraciones por motivo de la velocidad del motor.

Profundizaremos más en los datos obtenidos en el estudio a potencia máxima que en el estudio a cargas parciales, debido a que a potencia máxima corresponden las mayores emisiones de NOx en un motor diesel (en estas condiciones de potencia máxima tienen lugar las mayores temperaturas en el proceso de combustión en la cámara de combustión del motor diesel). La

fracción de gases de mezcla la calculamos como el porcentaje en masa de los gases de mezcla con respecto a la masa total de gases de admisión del motor. Las experiencias se han realizado con una variación de la fracción de gases de mezcla variable en cada prueba, comprendida entre el 0% y el 17% de los gases totales de admisión, no observándose en ninguna de las pruebas realizadas situaciones de inestabilidad en el funcionamiento del motor.

5.2.- ENSAYOS REALIZADOS A POTENCIA MÁXIMA.

5.2.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En los gráficos siguientes, se muestran las variaciones obtenidas en las emisiones de NO, NO_2 y NOx (ppm), al variar la fracción de gases de mezcla, a potencia máxima. La relación entre las emisiones de NO_2 y las emisiones de NO en el motor diesel objeto de estudio es muy reducida. De esta forma, los ratios de reducción de NOx y los de NO observados con la puesta en funcionamiento del prototipo son muy similares.

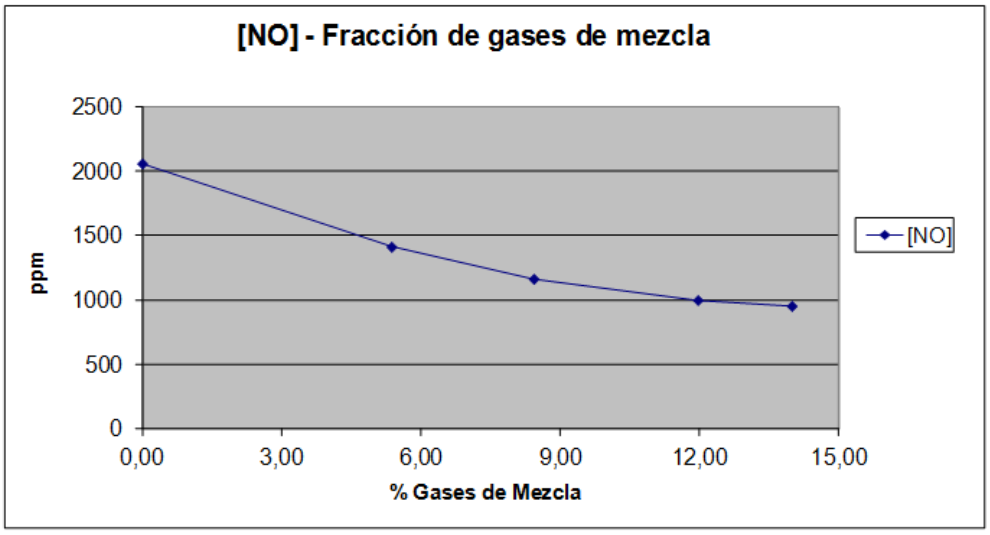

Figura 65. Variación de las emisiones de NO con el % de gases de mezcla en el prototipo a potencia máxima.

Como podemos observar, la reducción porcentual en las emisiones de NO conseguidas son apreciables (del orden de hasta el 44% con solamente un 8,43% de fracción de gases de mezcla y de un 52% con un 11,96 %, alcanzando niveles de reducción de NOx del orden del 54% con un 13,98% de fracción de gases de mezcla).

Tabla 1

% gases de mezcla	NO	Reducción emisiones NO
	Ppm	%
0,00	2064	0%
5,37	1415	31%
8,43	1165	44%
11,96	1000	52%
13,98	954	54%

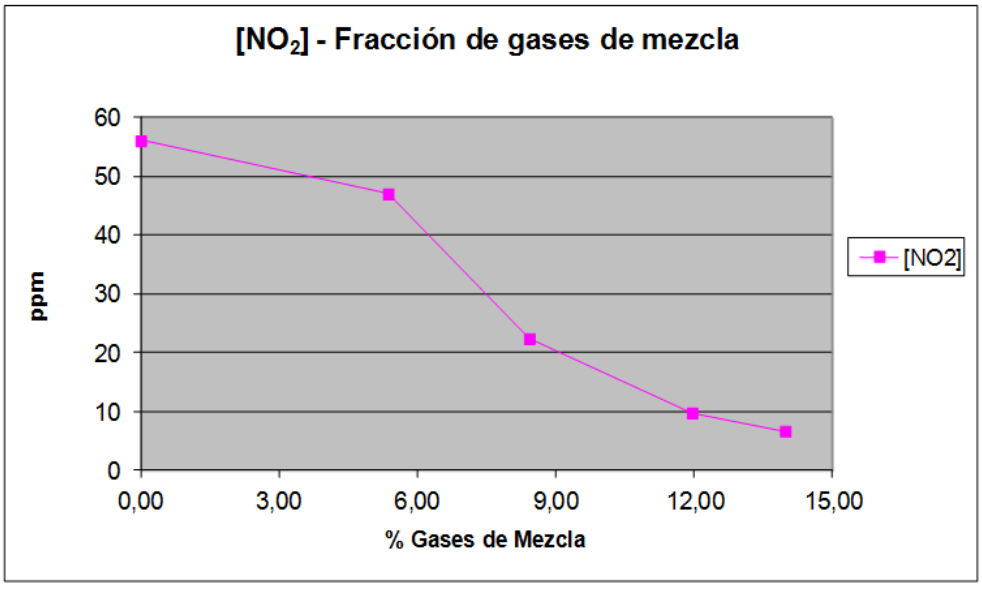

Figura 66. Emisiones de NO_2 frente al % de gases de mezcla. Prototipo. Potencia máxima.

En el caso de las emisiones de NO_2, las reducciones porcentuales observadas son superiores a las conseguidas para el NO, alcanzando niveles del orden del

61% con solo un 8,43% de fracción de gases de mezcla, y del 82% utilizando un 11,96% de fracción de gases de mezcla, llegando a niveles del 88% cuando utilizamos porcentajes de fracción de gases de mezcla del 13,98%.

Tabla 2

% gases de mezcla	NO_2	Reducción emisiones NO_2
	ppm	%
0,00	56	0%
5,37	47	16%
8,43	22	61%
11,96	10	82%
13,98	7	88%

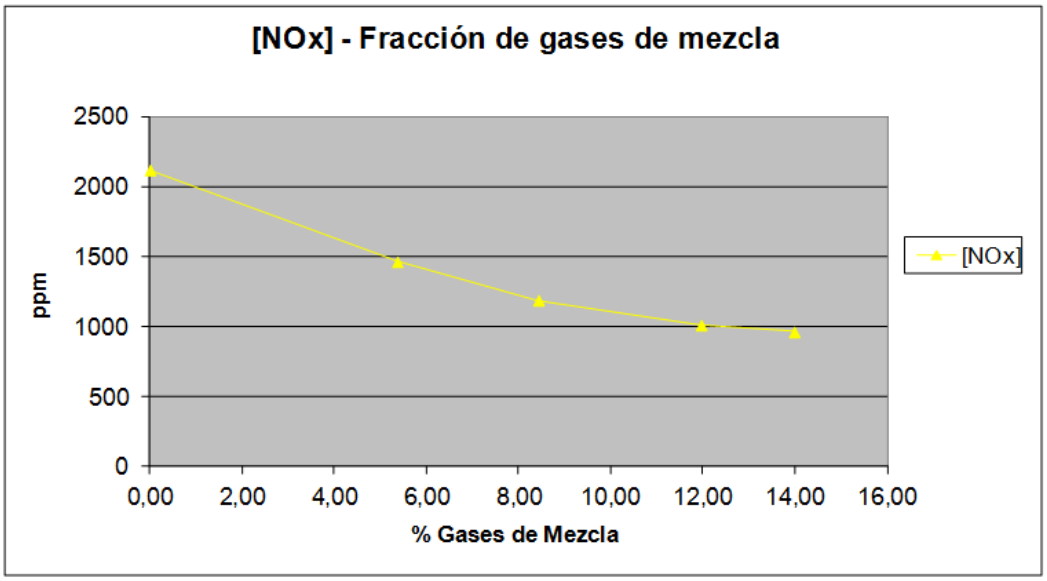

Figura 67. Emisiones de NOx frente al % de gases de mezcla. Prototipo. Potencia máxima.

Como ya habíamos anticipado, las reducciones porcentuales en las emisiones de NOx son muy similares a las que han tenido lugar en las emisiones de NO, debido a la mucho menor contribución del NO_2 frente al NO en las emisiones totales de NOx que tienen lugar en el motor. En este caso, los porcentajes de reducción de las emisiones de NOx fueron del orden de hasta el 44% con solamente un 8,43% de fracción de gases de mezcla y de un 52% con un 11,96 %, alcanzando niveles de reducción de NOx del orden del 55% con un 13,98% de gases de mezcla).

Tabla 3

% gases de mezcla	NOx	Reducción emisiones NOx
	ppm	%
0,00	2120	0%
5,37	1462	31%
8,43	1188	44%
11,96	1010	52%
13,98	961	55%

En definitiva, las reducciones obtenidas en las emisiones de NOx en el prototipo, a potencia máxima, fueron bastante apreciables.

5.2.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

La potencia máxima entregada por el motor diesel en los ensayos realizados sobre el prototipo, se ve reducida de forma poco significativa con la aplicación de este método, tal como se aprecia en la figura 68, donde se presenta la potencia obtenida al freno del motor diesel con una variación de la fracción de gases de mezcla comprendida entre el 0% y el 17%. En dicha gráfica se puede observar cómo, con una fracción de gases de mezcla del 16,96% (la reducción en las emisiones de NOx es superior al 55%), la reducción de potencia medida es solo del 1,4%.

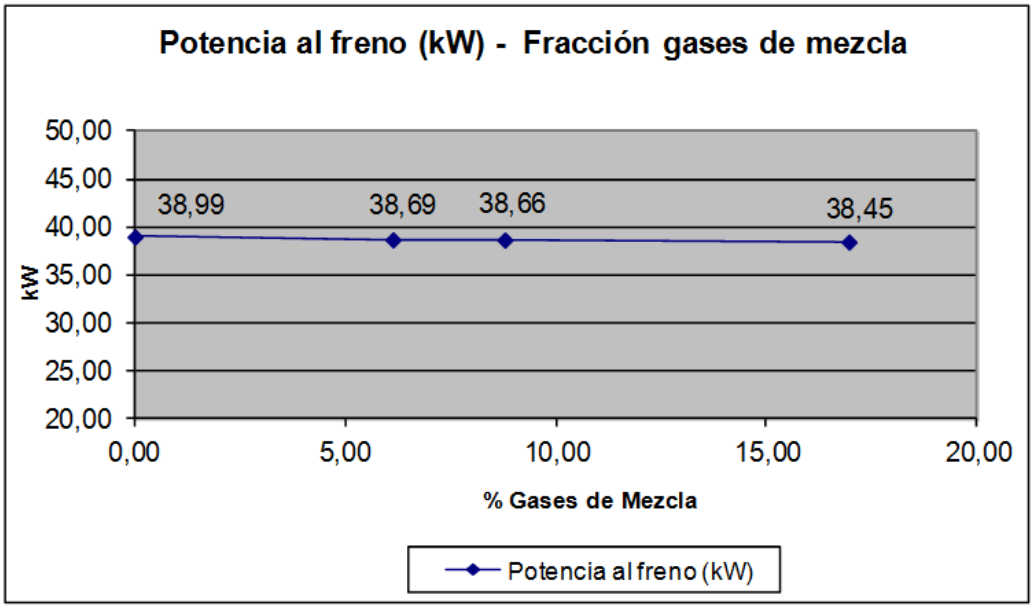

Figura 68. Potencia máxima con respecto a la fracción de gases de mezcla.

5.2.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos.

Debido a que la reducción de las emisiones de NOx a través de este sistema está basada en la reducción de la temperatura pico de combustión en el ciclo térmico del motor, así como debido al empeoramiento de las condiciones de combustión del motor diesel al realizar la combustión con menor presencia de oxígeno, todo llevaría a pensar en una disminución del rendimiento térmico del ciclo, y por tanto, una elevación del consumo específico del motor diesel con su aplicación.

Durante las experiencias llevadas a cabo con el prototipo, hemos observado variaciones en el consumo específico de combustible del motor diesel a potencia máxima, no significativas, e incluso reducciones del consumo específico de combustible, cuya explicación no es evidente. Consideramos que las mediciones de consumo específico de combustible llevadas a cabo, están distorsionadas de alguna forma, debido al contenido en CO de los gases de mezcla (0,44% en volumen). Hay que tener en cuenta, que el CO tiene un poder calorífico inferior (PCI) de 2416 kcal/kg. Los hidrocarburos inquemados existentes en los gases de mezcla brutos empleados en el sistema, entendemos que no aportan poder calorífico a los gases de mezcla debido a que han sido eliminados antes de su entrada en el motor diesel, en las etapas de enfriamiento, filtrado y purga de condensados. Cuando consideramos el efecto de esta distorsión, nos acercamos algo más a la situación esperada, pero continúan registrándose reducciones del consumo específico de combustible cuya evidencia no se explica fácilmente. Al repetir los ensayos en otras condiciones, encontramos resultados similares.

En las figuras 69 y 70, se representa la variación del consumo específico del motor diesel con la fracción de gases de mezcla añadidos observada, tanto de

forma bruta, como corregida en base a considerar el poder calorífico del CO añadido al motor en forma de gases de mezcla.

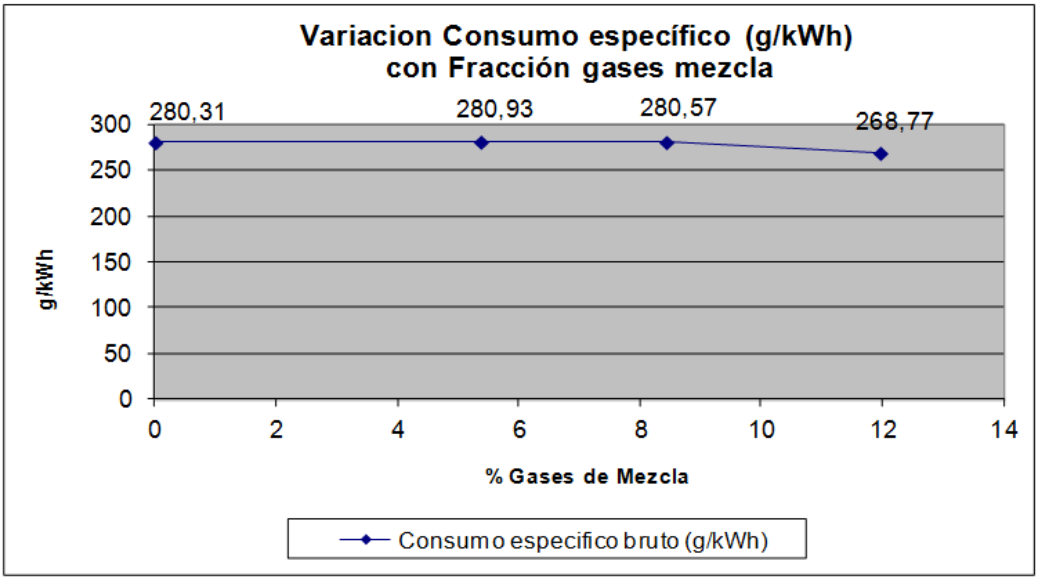

Figura 69. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla a potencia máxima. Datos brutos.

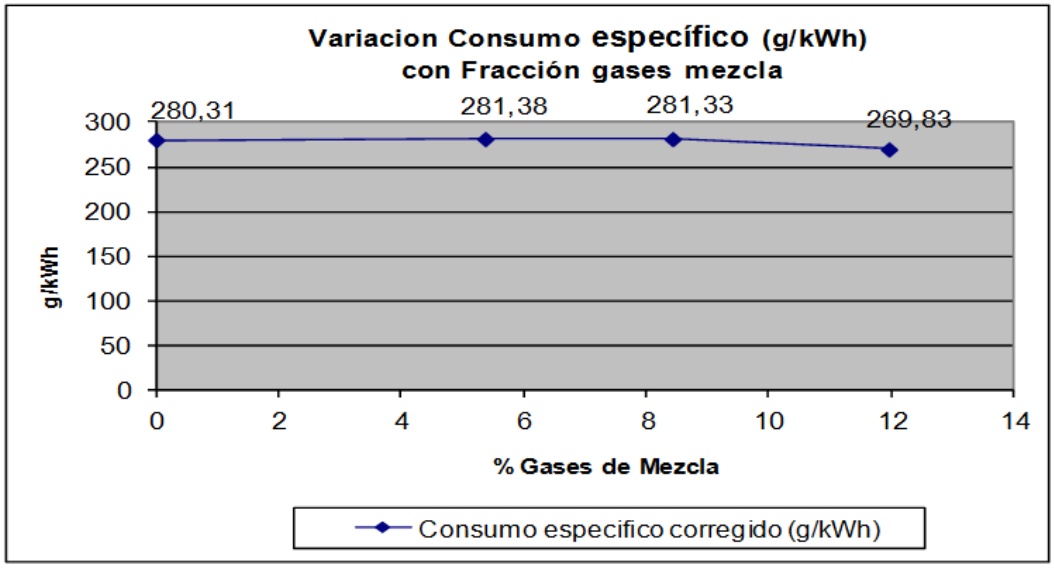

Figura 70. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla a potencia máxima. Datos corregidos considerando el CO añadido al motor.

5.2.4.- Variación de las emisiones de CO y del exceso de O_2 con la fracción de gases de mezcla añadidos.

En la figura 71, representamos la evolución de las emisiones de CO con la fracción de gases de mezcla añadido, a potencia máxima. Como se esperaba, y teniendo en cuenta que el exceso de oxígeno con el que trabaja el motor se reduce (véase también la figura 72 donde se muestra la variación del % de O_2 en los gases de escape del motor diesel con la fracción de gases de mezcla), las emisiones de CO se elevan de forma apreciable. Este efecto no será tan acusado en motores fuertemente turbosobrealimentados como los existentes en las Centrales Diesel de generación de energía eléctrica, que trabajan con excesos de oxígeno bastante superiores.

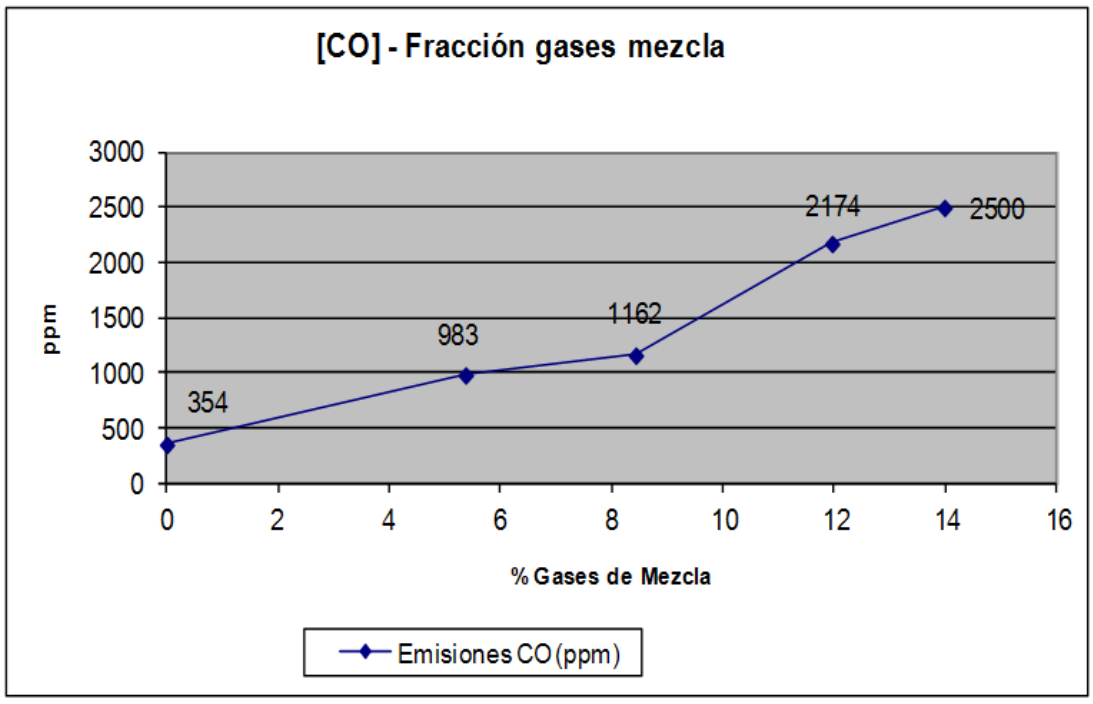

Figura 71. Variación de las emisiones de CO con la fracción de gases de mezcla a potencia máxima.

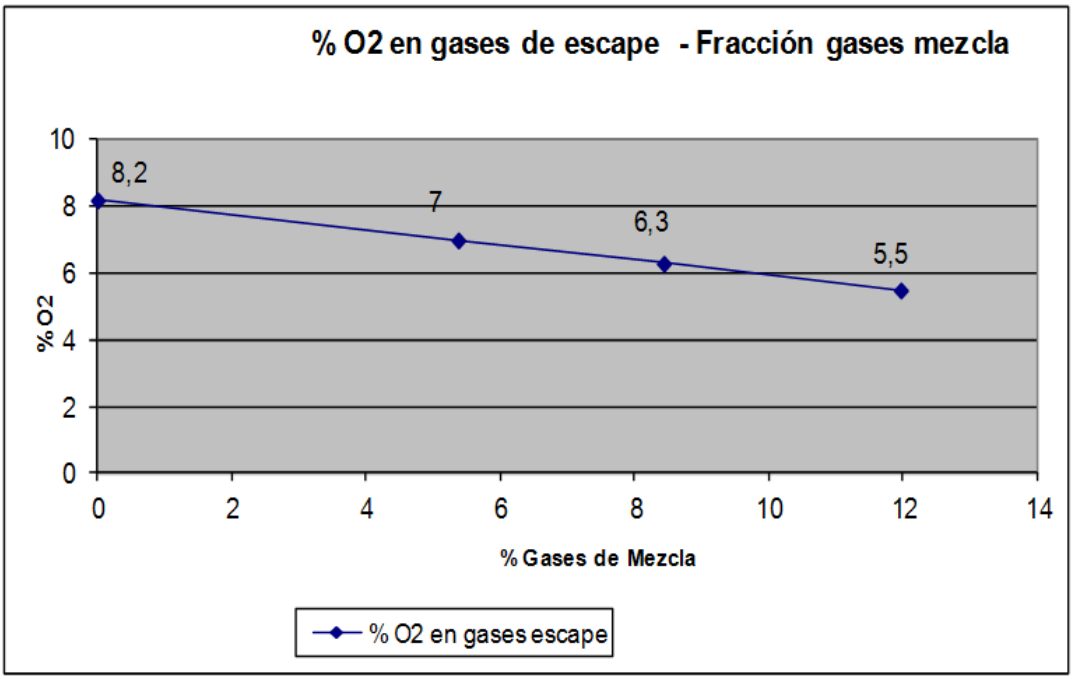

Figura 72. Variación del % O_2 con la fracción de gases de mezcla a potencia máxima

5.3.- ENSAYOS REALIZADOS A CARGAS PARCIALES.

A continuación, presentamos los resultados obtenidos en el prototipo al variar la fracción de gases de mezcla inertes añadidos al aire de admisión, a cargas distintas de la potencia máxima, en lo relativo a las emisiones de NOx (agrupando las emisiones de NO y NO_2), la potencia al freno y el consumo específico del motor diesel.

5.3.1.- Ensayos al 80% de la potencia máxima

5.3.1.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En la gráfica siguiente, se muestran las variaciones obtenidas en las emisiones de NOx (ppm), al variar la fracción de gases de mezcla, al 80% de la potencia máxima.

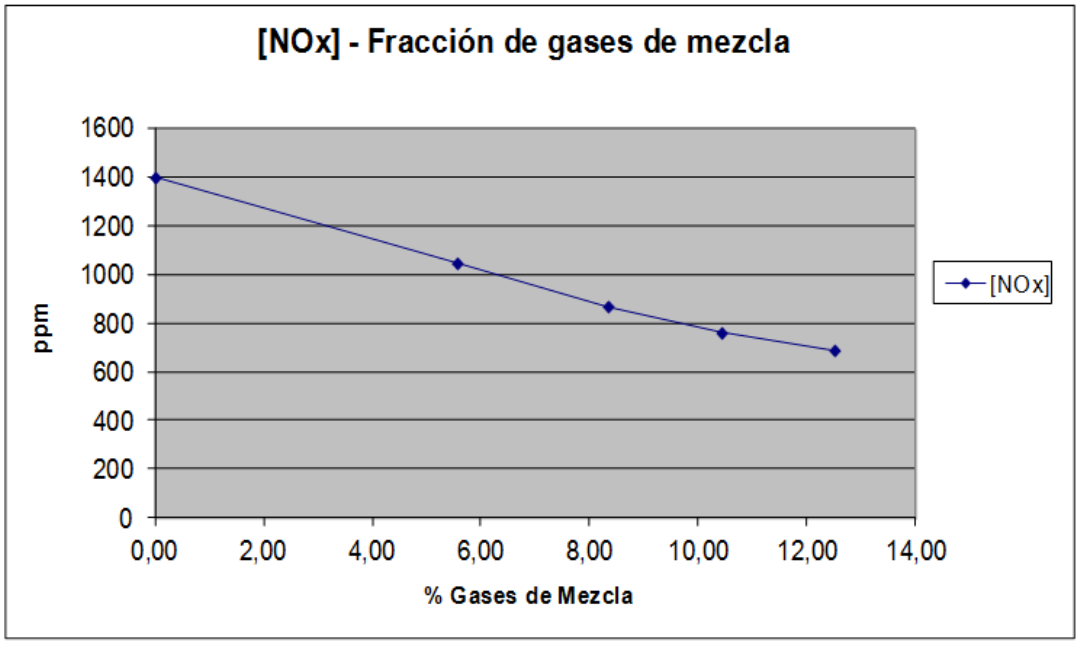

Figura 73. Variación de las emisiones de NO con el % de gases de mezcla en el prototipo al 80% de la potencia máxima

Al igual que ocurrió con los ensayos realizados a potencia máxima, las reducciones porcentuales que tuvieron lugar en las emisiones de NOx del motor en el prototipo fueron bastante apreciables. Así, se observaron reducciones del orden del 38% con solamente un 8,34% de fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión. Cuando la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión se incrementó hasta el 12,51%, los niveles de reducción de las emisiones de NOx conseguidos, fueron del 51% (ver tabla siguiente):

Tabla 4

% gases de mezcla	NO	Reducción emisiones NOx
	ppm	%
0,00	1399	0%
5,56	1047	25%
8,34	869	38%
10,43	761	46%
12,51	689	51%

5.3.1.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

La potencia entregada por el motor diesel en los ensayos realizados sobre el prototipo al 80% de la potencia máxima, se vio reducida con la adición de gases de mezcla, aunque de forma poco significativa, al igual que ocurrió durante la realización de los ensayos a potencia máxima. Con una fracción de gases de mezcla del 5,56%, se llegó a la reducción máxima de la potencia del motor, del 0,77%. Cuando incrementamos aún más la fracción de gases de mezcla añadidos al motor, se invirtió la tendencia de reducción de la potencia máxima, probablemente influenciada, en parte, por el poder calorífico del CO contenido en los gases de mezcla, aunque manteniéndose en cualquier caso la reducción de la potencia entregada por el motor por encima de este 0,77% antes mencionado, como se puede observar en la figura 74 siguiente:

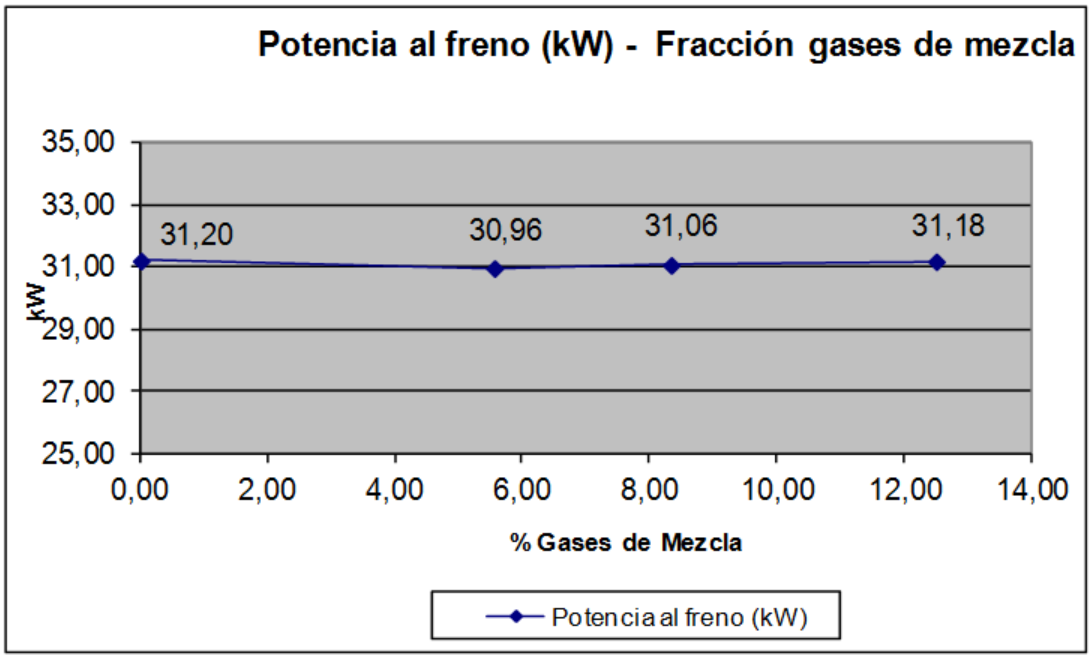

Figura 74. Potencia al freno frente a la fracción de gases de mezcla al 80% de la potencia máxima.

5.3.1.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos.

Durante las experiencias llevadas a cabo con el prototipo al 80% de la potencia máxima, observamos incrementos en el consumo específico de combustible del motor diesel, considerando la distorsión debida al contenido en CO de los gases de mezcla que ya explicamos anteriormente, no significativos. Los resultados se muestran en la figura 75. El máximo incremento en el consumo específico (del 0,78%), corresponde a una fracción de gases de mezcla del 5,56%. Al incrementar la fracción de gases de mezcla por encima del 5,56%, se invirtió la tendencia y comenzó a descender el consumo específico, aunque sin llegar a estar por debajo del consumo específico de combustible sin adición de gases.

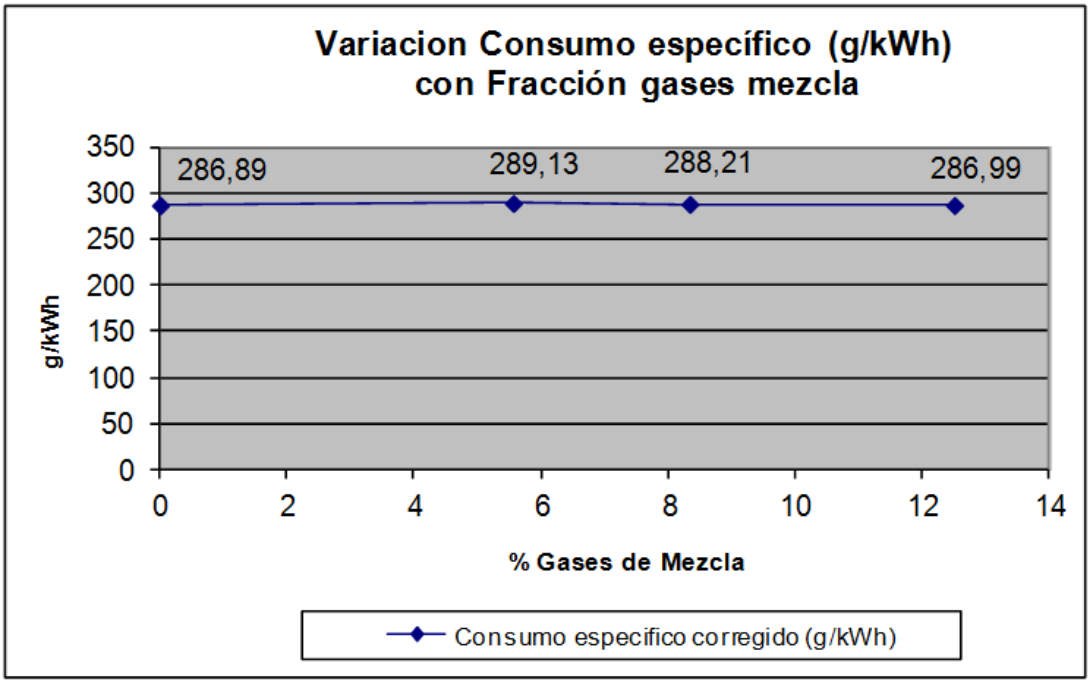

Figura 75. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla al 80% de la potencia máxima. Datos corregidos considerando el CO añadido al motor con los gases de mezcla.

5.3.2.- Ensayos al 60% de la potencia máxima.

5.3.2.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En la figura 76, se muestran las variaciones obtenidas en las emisiones de NOx (ppm) del motor diesel, al variar la fracción de gases de mezcla, al 60% de la potencia máxima.

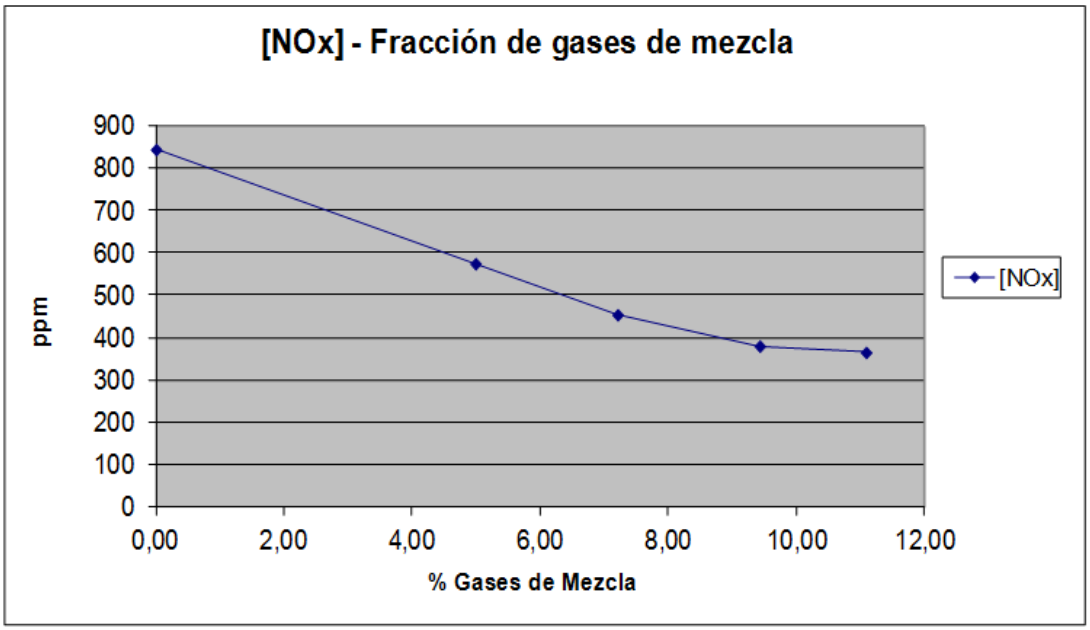

Figura 76. Variación de las emisiones de NO con el % de gases de mezcla en el prototipo al 60% de la potencia máxima.

Al igual que ocurrió a potencia máxima, las reducciones porcentuales conseguidas en las emisiones de NOx fueron apreciables (del orden de hasta el 46% con solamente un 7,21% de fracción de gases de mezcla y de un 57% con un 11,09 % de fracción de gases de mezcla).

Tabla 5

% gases de mezcla	NO	Reducción emisiones NOx
	ppm	%
0,00	845	0%
4,99	575	32%
7,21	454	46%
9,43	380	55%
11,09	365	57%

5.3.2.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En los ensayos realizados sobre el prototipo al 60% de la potencia máxima del motor, observamos que, conforme iba incrementándose la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión, iba aumentando la potencia entregada por el motor, aunque de forma poco significativa, lo que puede observarse en la figura 77.

El incremento máximo de la potencia entregada por el motor diesel que tuvo lugar en los ensayos, y que corresponde a la fracción de gases de mezcla más elevada con la que realizamos los ensayos, fue del 2,99%, correspondiente a un porcentaje de fracción de gases de mezcla del 11,09%. La explicación de dicho incremento de potencia está relacionada en parte con el efecto del poder calorífico contenido en los gases de mezcla debido a la presencia de CO, aunque dicha explicación, como antes expusimos, consideramos que no es evidente. Para entender que no es evidente, basta con tener en cuenta que el incremento del poder calorífico de la mezcla aire-combustible-gases de mezcla con un porcentaje de fracción de gases de mezcla del 11,09%, con respecto a

la mezcla aire-combustible cuando no se añaden gases de mezcla, no es superior al 0,56%.

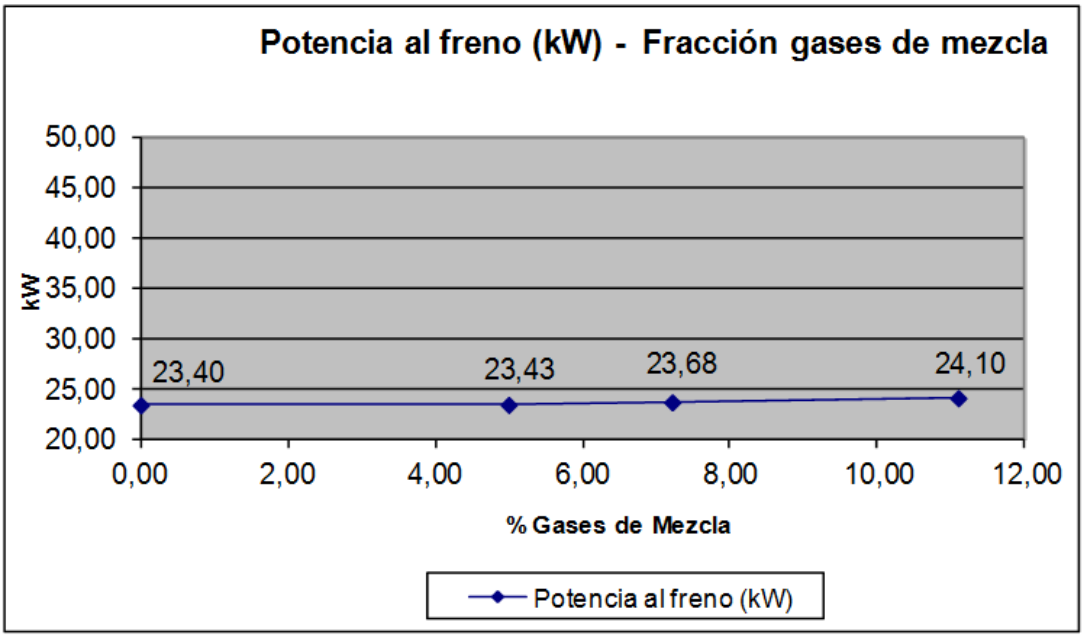

Figura 77. Potencia al freno frente a la fracción de gases de mezcla al 60% de la potencia máxima.

5.3.2.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos.

Durante las experiencias llevadas a cabo con el prototipo funcionando al 60% de la potencia máxima, se observó que, al utilizar una fracción de gases de mezcla del 4,99% (una vez considerada la corrección necesaria debida al poder calorífico del CO contenido en los gases de mezcla), aumentó el consumo específico de combustible del motor, aunque de forma poco significativa, hasta un 0,86%. Al continuar aumentando la fracción de gases de mezcla por encima del 4,99%, el consumo específico comenzó a reducirse incluso por debajo del consumo específico del motor diesel sin añadir gases de mezcla, de forma que, con una fracción de gases de mezcla del 7,21%, la reducción del consumo de combustible del motor fue del 0,18% y con una fracción de gases

de mezcla del 11,09%, la reducción en el consumo específico de combustible fue del 1,92%.

En la figura 78 se muestra la evolución del consumo específico de combustible del motor diesel con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión, al 60% de la potencia máxima, y considerando la corrección debida al contenido en CO de los gases de mezcla que ya explicamos anteriormente.

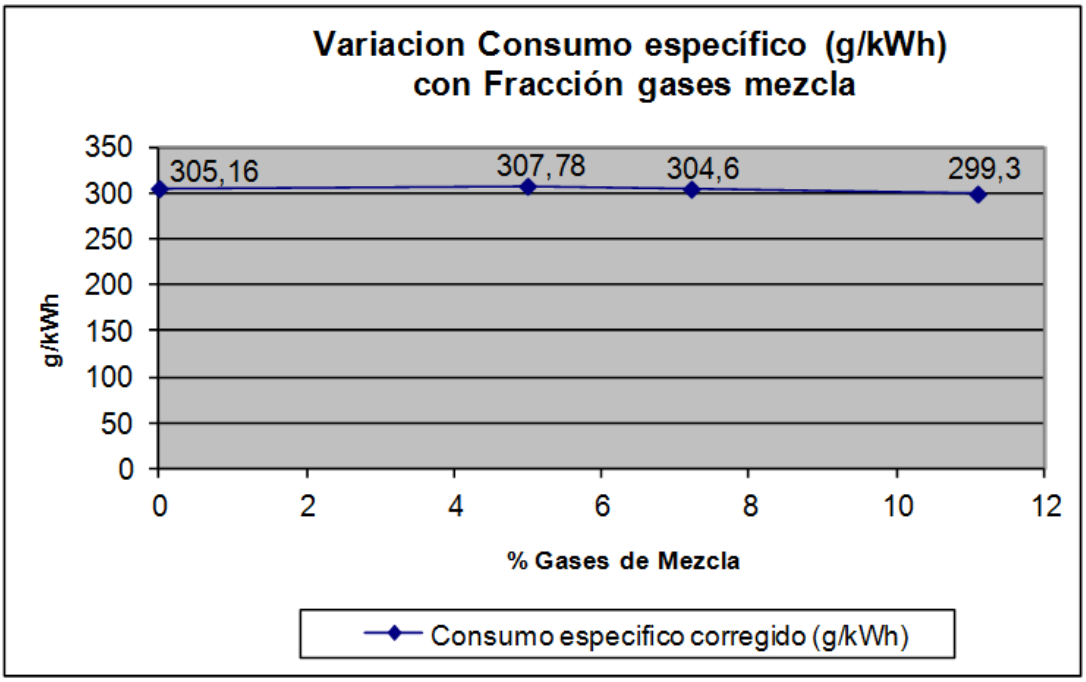

Figura 78. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla al 60% de la potencia máxima. Datos corregidos considerando el CO añadido al motor con los gases de mezcla.

5.3.3.- Ensayos al 40% de la potencia máxima.

5.3.3.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En la figura 79, se muestran las variaciones observadas en las emisiones de NOx (ppm) que tuvieron lugar en el prototipo, cuando variamos la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión, al 40% de la potencia máxima del motor.

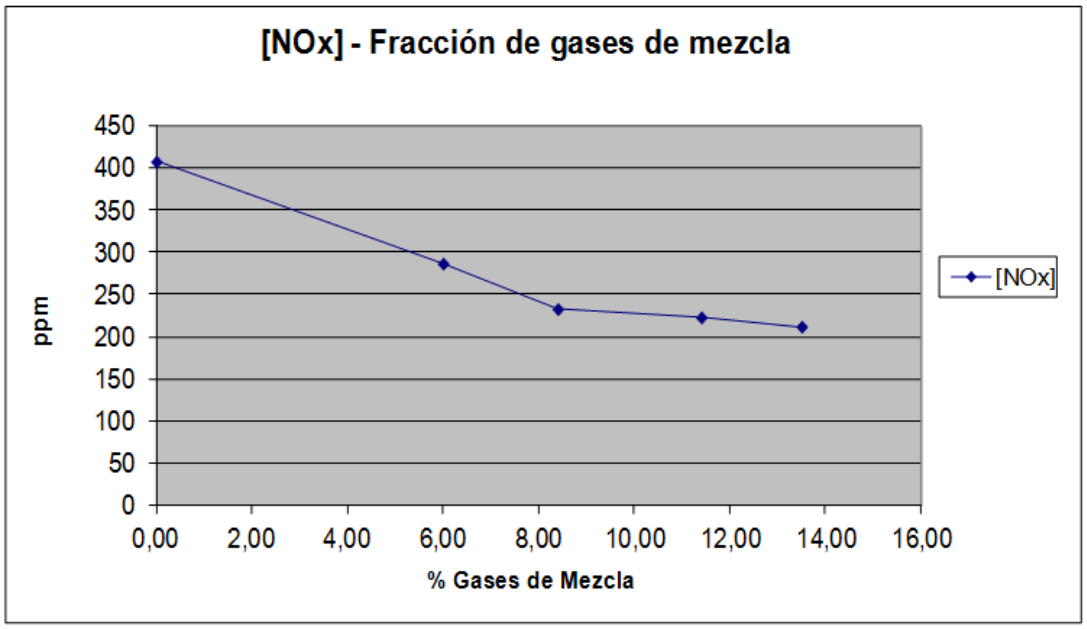

Figura 79. Variac. de las emisiones de NO con el % de gases de mezcla en el prototipo al 40% de la potencia máxima

Al igual que ocurrió al 60%, al 80% y al 100% de la potencia máxima, las reducciones porcentuales observadas en las emisiones de NOx fueron elevadas (de hasta un 48% utilizando un porcentaje de gases de mezcla del 13,5%).

Tabla 6

% gases de mezcla	NO	Reducción emisiones NOx
	Ppm	%
0,00	408	0%
6,00	287	30%
8,40	233	43%
11,40	223	45%
13,50	212	48%

5.3.3.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

La potencia entregada por el motor diesel en los ensayos realizados sobre el prototipo al 40% de la potencia máxima, se vio reducida un 0,45% con la adición de un 6,00% de gases de mezcla. Con fracciones de gases de mezcla superiores, la potencia entregada por el motor se vio incrementada, un 2,88% con una fracción de gases de mezcla del 8,40%, y un 4,35% con una fracción de gases de mezcla del 13,50%. En la figura 80, podemos observar incrementos en la potencia entregada por el motor del orden del 4,35% con un porcentaje de fracción de gases de mezcla del 13,50%. En este caso, la corrección al alza de la potencia a entregar por el motor por el efecto de la presencia de CO en los gases de mezcla no sería superior al 0,75%, por lo que este efecto no explica el incremento de potencia que tiene lugar debido a la adición de gases de mezcla al aire de admisión.

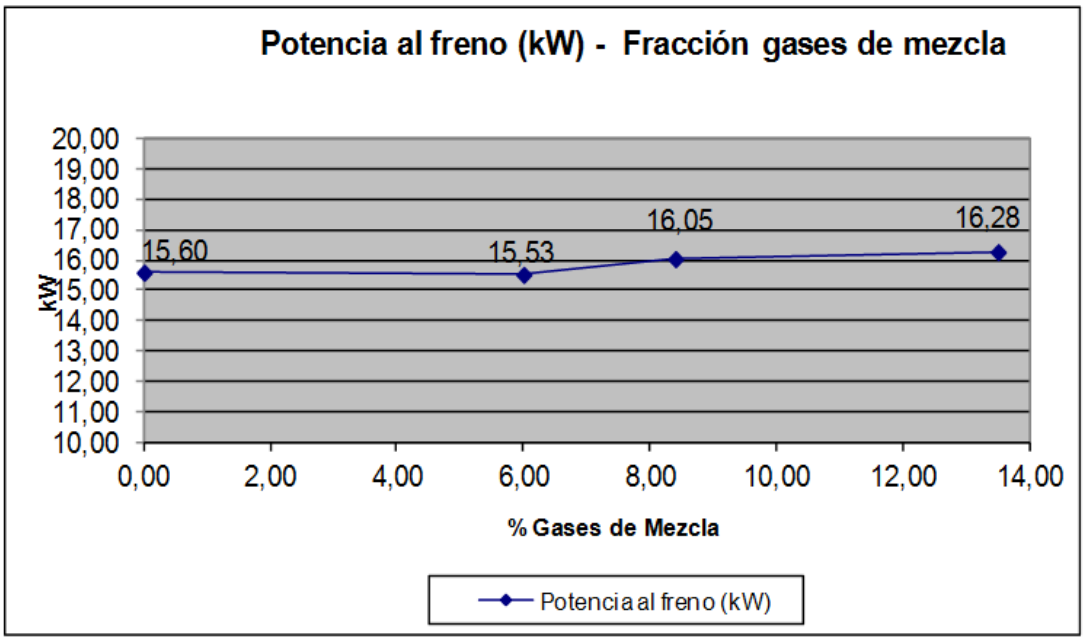

Figura 80. Potencia al freno frente a la fracción de gases de mezcla al 40% de la potencia máxima.

5.3.3.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos.

Durante las experiencias llevadas a cabo con el prototipo al 40% de la potencia máxima, hemos vuelto a observar reducciones en el consumo específico de combustible del motor diesel, de un máximo del 3,29%, una vez considerada la distorsión debida al contenido en CO de los gases de mezcla que ya explicamos anteriormente, con un porcentaje de gases de mezcla añadidos al aire de admisión del 13,50%. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 81.

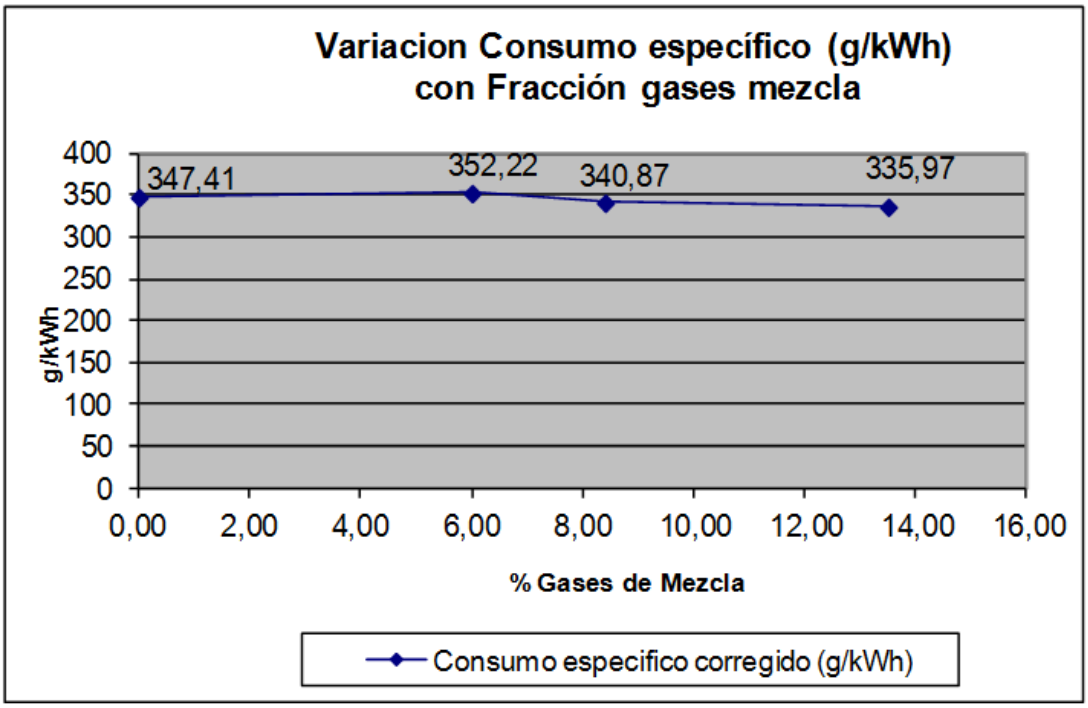

Figura 81. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla al 40% de la potencia máxima. Datos corregidos considerando el CO añadido al motor con los gases de mezcla.

5.4.- MAPAS RESUMEN DE ENSAYOS REALIZADOS.

5.4.1.- Variación de las emisiones de NOx con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

En la figura 82 siguiente, se muestran las variaciones obtenidas en las emisiones de NOx (ppm), al variar la fracción de gases de mezcla, al 40%, 60%, 80% Y 100% de la potencia máxima. Los resultados de emisiones de NOx obtenidos en función de la fracción de gases de mezcla empleados en el prototipo, fueron inferiores cuanto más reducida era la potencia entregada por el motor, reduciéndose asimismo conforme mayor era el porcentaje de gases de mezcla utilizados. En todas las mediciones efectuadas se produjo esta situación.

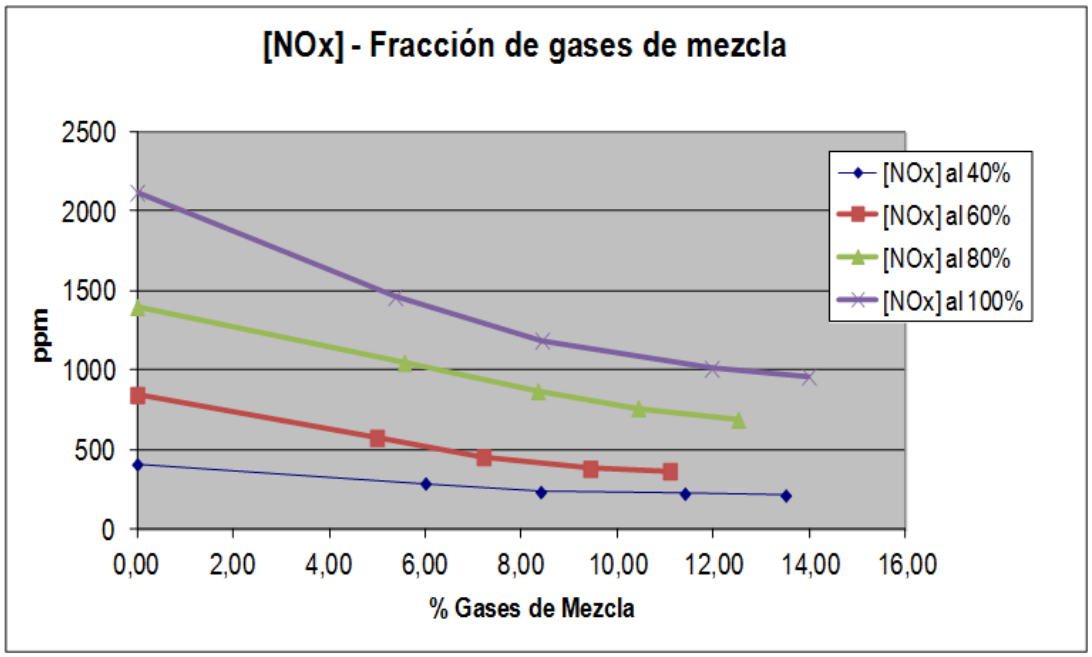

Figura 82. Variación de las emisiones de NO con el % de gases de mezcla en el prototipo.

5.4.2.- Variación de la potencia con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión.

La potencia entregada por el motor diesel en los ensayos realizados sobre el prototipo modificando la fracción de gases de mezcla a distintos porcentajes de potencia máxima, muestran modificaciones no significativas de la misma cuando se incrementa la fracción de gases de mezcla, en algunos casos al alza y en otros a la baja, tal y como se puede observar en la figura 83. Como hemos comentado anteriormente, la explicación de los incrementos de potencia observados no es evidente, aunque está relacionada, en parte, con el efecto del CO contenido en la fracción de gases de mezcla, con un cierto poder calorífico.

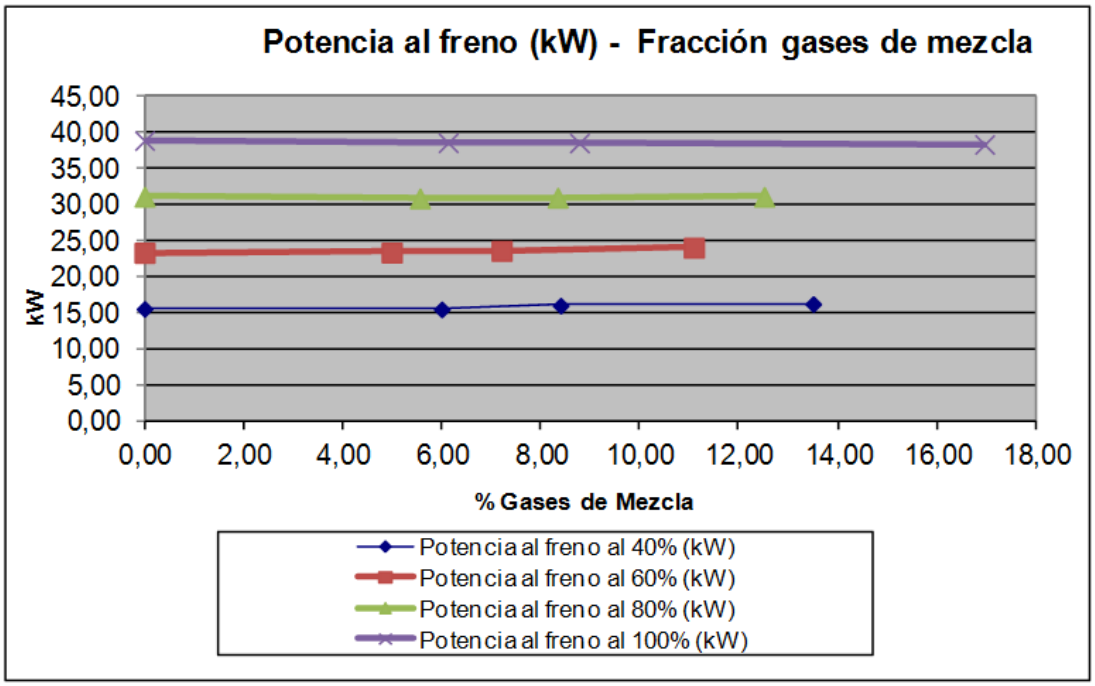

Figura 83. Potencia al freno frente a la fracción de gases de mezcla.

5.4.3.- Variación del consumo específico del motor con la fracción de gases de mezcla añadidos.

En la figura 84, se representan las mediciones llevadas a cabo sobre el consumo específico de combustible en relación con la fracción de gases de mezcla añadidos al aire de admisión, para distintos regímenes de potencia. Se observan reducciones en el consumo específico (corregidas teniendo en cuenta el poder calorífico del CO que contienen los gases de mezcla) no significativas con elevados ratios de fracción de gases de mezcla en todos los regímenes de carga estudiados cuya explicación, como antes, no es sencilla de realizar.

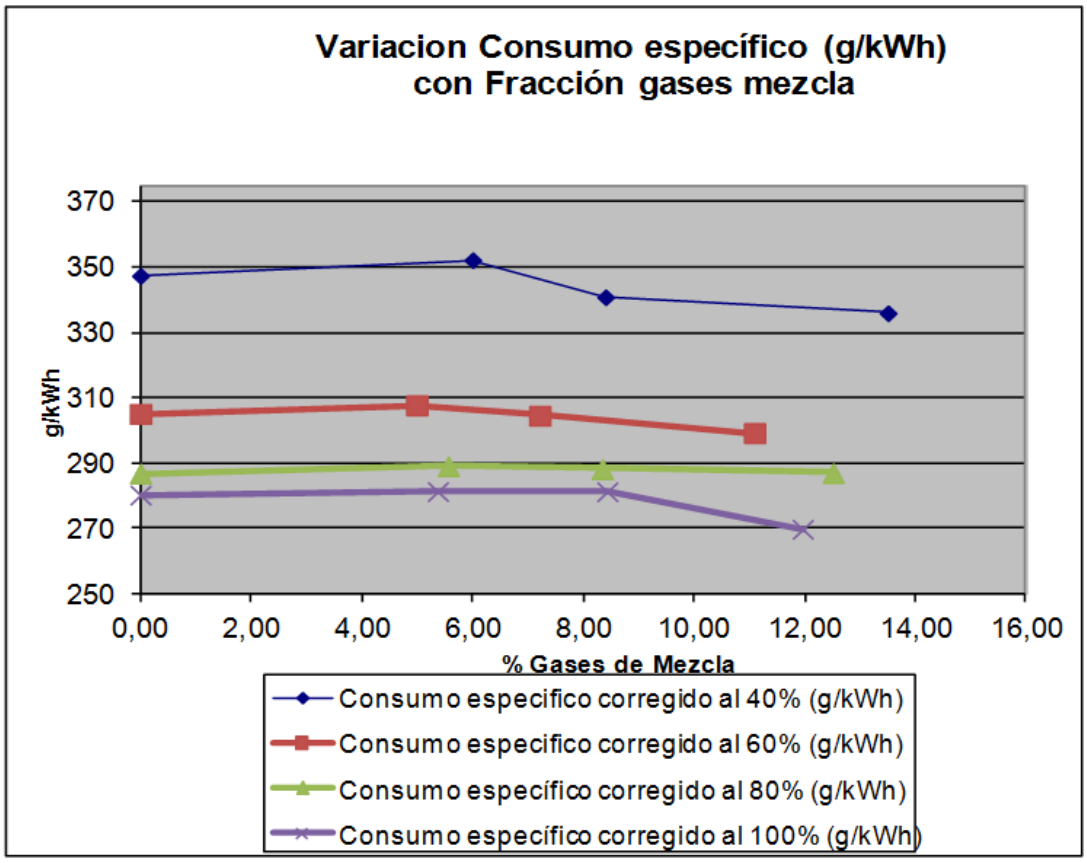

Figura 84. Variación del consumo específico con la fracción de gases de mezcla. Datos corregidos considerando el CO añadido al motor incorporado a los gases de mezcla.

CAPITULO 6.- CONCLUSIONES.

El disponer de un gas inerte "limpio" en cantidades suficientes y a un precio reducido para ser añadido al aire de admisión del motor, puede constituir una técnica interesante para conseguir unas reducciones muy importantes de las emisiones de NOx en los motores diesel que se emplean en la actualidad en las Centrales Eléctricas en sistemas aislados como los de las Islas Canarias.

El gas inerte "limpio" que consideramos cumple a la perfección con los requisitos necesarios, es el que corresponde a los gases de escape (residuales) de las Centrales Térmicas convencionales (más aún si cabe si se cuenta en estas centrales con sistemas de limpieza de partículas o desulfuración), en aquellas centrales donde coexisten grupos de vapor y grupos diesel para generación de energía eléctrica (como antes indicamos, en Canarias existen 3 Centrales Eléctricas donde conviven estas dos tecnologías, que son las Centrales Térmicas de Jinámar, Candelaria y Granadilla), ya que permite su obtención, tratamiento y posterior utilización de forma muy económica.

Se pueden conseguir efectos similares con la utilización de otros gases inertes "limpios", como los propios gases de escape del motor diesel (el ya conocido EGR, que en los últimos años se ha venido implantando como técnica de reducción de las emisiones de NOx contrastada en los pequeños motores diesel para automoción, pero cuya utilización en motores diesel de mayor tamaño todavía no ha sido desarrollada suficientemente y que, a pesar de ello ha sido declarado como BAT por la Organización Marítima Internacional para grupos diesel marinos), o los gases de escape de grupos con turbina de gas que también convivan con grupos diesel que, si bien presentan un % de O_2 en el escape del mismo orden que el correspondiente a los grupos diesel, con la utilización de combustibles más limpios presentan generalmente mejores características en cuanto a limpieza (partículas y % de azufre), pero el

volumen de gases a tratar frente a la aplicación del sistema propuesto en esta tesis, es muy superior debido a su mayor porcentaje de O_2.

En las experiencias llevadas a cabo con el prototipo que hemos presentado en la presente Tesis a potencia máxima, hemos llegado a conseguir unos niveles de reducción de NOx superiores al 55% con la utilización de porcentajes de gases de mezcla añadidos al aire de admisión de tan solo un 13,98%. Por otro lado, con la utilización de un porcentaje de gases de mezcla de hasta un 16,96%, las reducciones de la potencia máxima entregada por el motor observadas han sido de sólo el 1,4%. No se han observado incrementos en el consumo específico de combustible significativos con la aplicación del sistema en estudio, y, por el contrario, se han observado reducciones del consumo específico de combustible cuya explicación, como dijimos anteriormente no es evidente. En relación a las emisiones de CO, se ha observado un incremento apreciable en los niveles de emisión, al pasar de niveles de emisión del orden de los 354 ppm a los 2.500 ppm de CO, con la utilización de porcentajes de gases de mezcla del 11,96%. Como comentamos anteriormente, en motores turbosobrealimentados con mucho mayor exceso de O_2, este efecto no debe ser tan acusado.

Las combinaciones de este método de reducción de las emisiones de NOx en los motores diesel con otras técnicas de reducción de emisiones de NOx, bien primarias, como una correcta elección del dosado relativo o del avance de la inyección, o la humidificación del aire de admisión; bien secundarias; y/o bien con otras medidas como pudiera ser la utilización del common rail para permitir el mejor timing para la inyección de combustible o la incorporación de la información relativa a las emisiones de NOx del motor diesel al sistema de control, son perfectamente viables, y podrán incrementar sin duda los niveles de reducción de emisiones de NOx que se pueden alcanzar con la sola utilización del mismo. Además, podremos utilizar el sistema aquí propuesto,

como sistema principal para la reducción de emisiones de NOx, o como sistema complementario a otro, en aras de optimizar la instalación de reducción de emisiones de NOx desde el punto de vista técnico o económico.

No podemos olvidar las ventajas que presentan los grupos diesel en la generación de energía eléctrica en los sistemas aislados, tanto en términos de rendimiento y costes de explotación, como en términos de flexibilidad, por ejemplo, para facilitar la implantación de unos niveles de penetración de energías renovables elevados. La aplicabilidad del sistema en estudio en las Centrales Térmicas instaladas en las Islas Canarias, se ha puesto ya de manifiesto. Otros sistemas eléctricos aislados existentes en diferentes zonas del planeta se podrían ver beneficiadas sin duda con esta aplicación.

6.1.- TRABAJOS FUTUROS.

Una vez desarrollados los trabajos con el prototipo de sistema de reducción de emisiones de NOx en motores diesel que se han expuesto en la presente Tesis Doctoral, se nos abren nuevas vías de investigación necesarias para poder llegar a la fase pre-comercial del sistema, que son las siguientes:

- Implantación del prototipo en un motor diesel turbosobrealimentado de media potencia.

  Algunos ejemplos de aplicación en instalaciones existentes que serían de sencilla implantación son los siguientes:

  - En un motor diesel auxiliar instalado en una central eléctrica convencional.
  - En un motor diesel de media potencia instalado en una central eléctrica convencional.

- En un motor diesel de emergencia instalado en un establecimiento industrial o sanitario equipado con calderas para generación de vapor o calentamiento de agua, acoplado a una carga aislada.

- Estudio de los efectos del sistema de reducción de emisiones de NOx sobre el sistema de turbosobrealimentación del aire de admisión del motor diesel de media potencia, en términos de eficiencia y fiabilidad del sistema de turbosobrealimentación.

- Estudio de los efectos del sistema de reducción de emisiones de NOx sobre el funcionamiento del motor diesel de media potencia a largo plazo, en términos de fiabilidad, costes de funcionamiento, tiempo entre mantenimientos, etc.

- Estudio de los efectos del sistema de reducción de emisiones de NOx sobre los niveles de emisión de partículas del motor diesel de media potencia. Sistemas complementarios necesarios para el control de los niveles de emisión de partículas.

- Estudio paramétrico de la aplicación de diferentes combinaciones realizadas con la aplicación conjunta del sistema aquí propuesto y otros sistemas de reducción de emisiones de NOx (primarios, secundarios u otros) en el motor diesel de media potencia.

Otra línea de investigación futura que planteamos, sería la elección de un sistema de reducción de emisiones de NOx “inverso” al estudiado en la presente Tesis Doctoral, que podría ser también de aplicación en las Centrales Térmicas donde convivan grupos térmicos convencionales y grupos diesel. Si en esta Tesis, el prototipo que hemos estudiado se basa en la mezcla de los gases

procedentes de una central térmica para ser utilizados junto al aire de admisión del grupo diesel, el proceso que planteamos, inverso al aquí desarrollado (como el negativo de una foto), se basa en la mezcla de los gases de escape del grupo diesel con el aire de admisión de los grupos térmicos convencionales, utilizando éstos últimos a modo de sistemas de postcombustión o reducción no catalítica selectiva (SNCR), con la adición de o no de urea. El problema principal que se presentaría para la aplicación de este sistema, estaría relacionado con la necesidad de incrementar la eficiencia/potencia de los ventiladores de tiro forzado/inducido, necesaria para no trabajar con niveles de exceso de O_2 en caldera excesivamente bajos que conduzcan a unos niveles de emisión de CO inaceptables en los grupos térmicos convencionales.

BIBLIOGRAFÍA.

[1] "MARINE DIESEL NOx REDUCTION TECHNIQUE- A NEW SULZER DIESEL LTD. APPROACH".
Markus A. Geist , Rudolph Holtbecker and San Y. Chung.
Publicado por SAE INTERNATIONAL.

[2] "REDUCED EXHAUST EMISSIONS MEET THE CHALENGE".
Geist, M.K.
New Sulzer Diesel Ltd..

[3] "CONCEPTS OF ADVANCED MARINE MACHINERY SYSTEMS WITH LOW POLLUTION AND HIGH EFFICIENCY".
Otto M.Martens.
Norwegian Marine Technology Research Institute.

[4] "STATE OF THE ART (SOTA). MANUAL FOR RECIPROCATING INTERNAL COMBUSTION ENGINES".
Division of Air Quality. Department of Environmental Protection. State of New Jersey.

[5] "ESTUDIO PARAMÉTRICO DE LA EMISIÓN DE GASES CONTAMINANTES EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS ".
Proyecto de fin de Carrera realizado por Manuel Ortega Monserrat en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

[6] "BAE SYSTEMS. GUIDE TO EXHAUST EMISSION CONTROL OPTIONS".
Don Demers, Gelnn Walters.
CIMAC committee papers.

[7] "INTERNAL COMBUSTION ENGINES. APPLIED TERMOSCIENCES".
Colin R. Ferguson.

[8] "APPLIED COMBUSTION".
Eugene L. Keating- Marcel Dekker, inc.

[9] "AN INTRODUCTION TO COMBUSTION, CONCEPT AND APPLICATIONS".
Stephen R. Turns.
Mc. Graw Hill International Editions

[10]. "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS".
John B. Heywood.
Editado por Mc. Graw Hill.

[11] "A METHOD FOR THE REDUCTION OF NOx EMISSIONS IN DIESEL ENGINES USED FOR THE GENERATION OF ELECTRICITY".
Manuel Ortega Monserrat, Miguel Martínez Melgarejo, Luis Conde Cid.
'Emchie 2003' Papers.

[12] "MARINE ENGINEERING PROGRESS IN 1998".
Takaaki MIZOKOSHI.

[13] "EMISSION CONTROL. MAN B&W TWO-STROKE DIESEL ENGINES".
Man B&W papers.

[14] "A BRIEF GUIDE TO CONTROLLING MARINE DIESEL EXHAUST EMISSIONS".
Göran Hellen. Engine Technology Wärtsila Corporation.

[15] "EGR TECHNOLOGIES FOR A TURBOCHARGER AND INTERCOOLED HEAVY-DUTY DIESEL ENGINE".
Susumu Kohketsu, Kazutoshi Mori, Kenji Sakai and Takazoh Hakozaki.
Mitsubishi Motors Corp.

[16] "EFLUENTES GASEOSOS–TRATAMIENTO. ELIMINACIÓN DE NOX EN GASES DE COMBUSTIÓN. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.
Suplementos de Estrucplan Consultora, S.A. Salud, seguridad y medio ambiente en la industria.

[17] " INFORME DEL SISTEMA ELÉCTRICO ESPAÑOL 2011".
Red Eléctrica de España (REE).

[18] "INVENTARIO ANUAL DE EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA".
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Gobierno de España.

[19] "IMPLICACIÓN DE LOS NOX EN LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA"
David Galán Madruga. Rosalía Fernández Patier.
Instituto de Salud Carlos III. Centro Nacional de Sanidad Ambiental. Área de contaminación Atmosférica.

[20] "ENFERMEDADES ASOCIADAS A LA POLUCIÓN ATMOSFÉRICA POR COMBUSTIBLES FÓSILES. ASPECTOS PEDIÁTRICOS".
J. Ferrís i Tortajada, J. García i Castell, J. A. López Andreu, F. García i Domínguez, J. A. Ortega García, O. Berbel Tornero, E. Guillén Fontalbá, V. Ferrís i García y A. Cánovas Conesa.

[21] EL SMOG ¿A QUIÉN PERJUDICA?.
United States Environmental Protection Agency.

[22] "NITROGEN OXIDES (NOx) WHY AND HOW THEY ARE CONTROLLED".
Prepared by:
Clean Air Technology Center (MD-12)-Information Transfer and Program Integration Division-Office of Air Quality Planning and Standards, U.S.-Environmental Protection Agency- Research Triangle Park, North Carolina.

[23] "EFECTOS AL AMBIENTE DE LA LLUVIA ÁCIDA".
Rocío Ramírez Ramírez, Héctor I Olmos Castillo.

[24] "LA LLUVIA ÁCIDA Y LOS ECOSISTEMAS FORESTALES"
D. Granados Sánchez; G. F. López Ríos; M. Á. Hernández García.
División de Ciencias Forestales, Universidad Autónoma Chapingo. México.

[25] "ACID RAIN AND ITS ECOLOGICAL CONSEQUENCES".
Anita Singh and Madhoolika Agrawal.
Ecology Research Laboratory, Department of Botany, Banaras Hindu University, Varanasi, India.

[26] "MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS".
F. Payri, J.M. Desantes .

[27] "COMBUSTION. PHYSICAL AND CHEMICAL FUNDAMENTALS, MODELING AND SIMULATION, EXPERIMENTS, POLLUTANT FORMATION".
J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble.

[28] "INTERNAL COMBUSTION ENGINEERING. SCIENCE & TECHNOLOGY".
John H. Weaving.

[29] "INVENTARIOS NACIONALES DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA 1990-2011. VOLUMEN 2: ANÁLISIS POR ACTIVIDADES SNAP".
Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Gobierno de España.

[30] "ACID RAIN AND RELATED PROGRAMS: 2009 HIGHLIGHTS".
United States Environmental Protection Agency Environment.

[31] "ATMOSPHERIC CHEMISTRY OF VOCs AND NOx".
Roger Atkinson.
Air Pollution Research Center, Department of Environmental Science, and Department of Chemistry, University of California.

[32] "NOx REDUCTION TECHNOLOGIES FOR 2-STROKE DIESEL ENGINES TO MEET IMO TIER III".
Takahiro Fujibayashi.
Hitachi Zosen Corporation, Japan.
6th Asian Shipbuilding Expert's Forum, Guangzhou.

[33] "CONCENTRACION DE NO_2 EN LA ATMÓSFERA CANARIA. SIMULACIONES PROYECTO CALÍOPE-CAN 1-10-2013".
Departamento de Ciencias de la Tierra del Centro Nacional de Supercomputación-Barcelona Supercomputing Center (BSC-CNS).

[34] "THE SCIENCE OF CLIMATE CHANGE".
Editado por J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N.Harris, A. Kattenberg y K. Maskell.

[35] "SYNTHESIS REPORT. CLIMATE CHANGE 2007".
Grupos de trabajo I, II y III del IPCC, dirigidos por Pachauri y R.K., Reisinger, A.

[36] "RADIATIVE FORCING FROM SURFACE NOX EMISSIONS: SPATIAL AND SEASONAL VARIATIONS".
R. G. Derwent, D. S. Stevenson, R. M. Doherty, W. J. Collins, M. G. Sanderson y C. E. Johnson.

[37] "PROMPT NO FORMATION IN FLAMES: THE INFLUENCE OF NCN THERMOCHEMISTRY".
Elke Goos, Christina Sickfeld, Fabian Mauß, Lars Seidel, Branko Ruscic, Alexander Burcat, Thomas Zeuch.

[38] "NOx FUNDAMENTALS".
Advanced Combustion Technologies. CANMET Energy Technology Centre. Ottawa.

[39] "EFFECTS OF DIESEL-WATER EMULSION COMBUSTION ON DIESEL ENGINE NOx EMISSIONS".
C. Alan Canfield.

[40] "TECNOLOGÍAS DE LA COMBUSTIÓN".
Magín Lapuerta Amigo, Juan José Hernández Adrover.

[41] "NON-ROAD DIESEL EMISSION REDUCTION STUDY".
Genesis Enginnering Inc. Levelton Engineering Ltd.
Preparado para: Puget Sound Clean Air Agency. Oregon Department of Environmental Quality y U.S. Environmental Protection Agency.

[42] "EXHAUST GAS EMISSION CONTROL TODAY AND TOMORROW".
Application on MAN B&W Two Stroke Marine Diesel Engines.

[43] "DIESEL ENGINE NOx REDUCTION VIA NITROGEN-ENRICHED AIR".
Stuart Nemser. Donald Stookey, Joyce Nelson.

[44] "REFERENCE DOCUMENT ON BEST AVAILABLE TECHNIQUES FOR LARGE COMBUSTION PLANTS". JULY 2006.
Integrated Pollution Prevencion and Control. European Commission.

[45] "AIR POLLUTION AND EFFICIENCY. FINAL REPORT OF THE CORRESPONDENCE GROUP ON ASSESMENT OF TECHNOLOGICAL DEVELOPMENTS TO IMPLEMENT THE TIER III NOx EMISSION STANDARDS UNDER MARPOL ANNEX VI".
Marine Environment Protection Committee. 65th session. 8 February 2013.

[46] "UNDERSTANDING EXHAUST GAS TREATMENT SYSTEMS. GUIDANCE FOR SHIPOWNERS AND OPERATORS.
Lloyd´s Register.

[47] "NEXT STEPS IN EXHAUST EMISSIONS CONTROL FOR WÄRTSILÄ LOW-SPEED ENGINES".
David Brown, Rudolf Holtbecker. Wartsila.

[48] "FIELD EXPERIENCE WITH CONSIDERABLY REDUCED NOx AND SMOKE EMISSIONS".
Horst W. Koehler. Man B&W Diesel.

[49] "TWO STROKE LOW SPEED DIESEL ENGINES FOR INDEPENDENT POWER PRODUCERS AND CAPTIVE POWER PLANTS".
Man Diesel.

[50] "ECONOMIC IMPACT ASSESMENT OF A NOx EMISSION CONTROL AREA IN THE NORTH SEA".
Environmental Protection Agency. Danish Ministry of the Environment.

[51] "NH_3 SCR OF NOx FOR DIESEL EXHAUST AFTERTREATMENT: ROLE OF NOx IN CATALITIC MECHANISM, UNSTEADY KINETICS AND MONOLITH CONVERTER MODELLING".
Cristian Ciardelli, Isabella Nova, Enrico Tronconi, Daniel Chatterjee, Thomas Burkhardt, Michel Weibel.

[52] "SCR CATALYST PERFORMANCE UNDER SEVERE OPERATION CONDITIONS"
Scot G. Pritchard, Chris E. DiFrancesco, T. Robert von Alen.

[53] "EMISSION CONTROL TECHNOLOGIES FOR DIESEL-POWERED VEHICLES".
Manufacturers of Emission Controls Association.

[54] "TRANSPORTE MARÍTIMO Y MEDIO AMBIENTE: LAS IMPLICACIONES DE LAS SECAS Y LAS ECAS".
Nicoletta González Cancelas, Francisco Soler Flores, Alfonso Orive, Alberto Camarero Orive.

[55] "DESARROLLO DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITROGENO".
Ana María Bahamonde Santos.

[56] "TRATAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO DE GASES".
Lázaro V. Cremades, Xavier Elías Castells.

[57] "MARINE DIESEL NOx EMISSION REDUCTION STUDY".
Jingbo Yu, Shulin Duan, Wenxiao Zhang, Gongzhi Yu.

[58] "SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION".
W. Addy Majewski.

[59] "CONTROL OF DIESEL ENGINES USING NOx EMISSION FEEDBACK".
Frédéric Tschanz, Alois Amstutz, Christopher H. Onder, Lino Guzzella.

[60] "HYDROGEN EFFECTS ON NOx EMISSIONS AND BRAKE THERMAL EFFICIENCY IN A DIESEL ENGINE UNDER LOW-TEMPERATURE AND HEAVY-EGR CONDITIONS".
Buomsik Shin, Youngsoo Cho, Daeha Han, Soonho Song, Kwang Min Chun.

[61] "REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN FLUE GASES".
Miroslav Radojevic.

[62] "COMMON RAIL. LESS CONSUMPTION. LESS SOOT. LESS NOx".
MAN Diesel papers.

[63] "THE EFFECTS OF FUEL ADDITIVES ON DIESEL ENGINE EMISSIONS DURING STEADY STATE AND TRANSIENT OPERATION".
John P. Nuszkowski.

[64] "ESTUDIO DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES Y DE LA DURABILIDAD DEL SISTEMA DE INYECCIÓN EMPLEANDO ETANOL-DIESEL EN VEHÍCULOS".
María del Carmen Mata Montes.

[65] "JET/KERO WITH BIMETALLIC ADDITIVE CUTS PM 33%, NOX 10%".
Diesel Fuel News.

[66] "HANDBOOK OF DIESEL ENGINES".
Klaus Mollenhauer, Helmut Tschöke.

[67] "ACID RAIN. CAUSES, HISTORY AND EFFECTS".

[68] "NORTH AMERICAN ECA WILL CHANGE SHIPPING FOREVER".
Tim Gossett.

[69] "EMISSION CONTROL".
Göran Hellén. Wärtsilä Finland Oy. Technology Engine Division.

[70] "CLEAN TWO STROKE POWER".
Man B&W Diesel.

[71] "USOS Y ABUSOS DE LAS GASOLINAS".
Isaac Schifter, Esteban López Salinas. Fondo de cultura económica.

[72] "GALERÍA DE FOTOS".
Bobak Ha'Eri.

RELACIÓN DE TRABAJOS Y PROYECTOS RELACIONADOS CON EL OBJETO DE LA TESIS DOCTORAL EN LOS QUE HA PARTICIPADO EL AUTOR.

La relación de trabajos y proyectos que de alguna forma guardan relación con el objeto de la presente tesis doctoral, y en los que he participado directamente, son los siguientes:

"ESTUDIO PARAMÉTRICO DE LA EMISIÓN DE GASES CONTAMINANTES EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS ".
Proyecto de fin de Carrera realizado por Manuel Ortega Monserrat en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, dirigido por D. Luis Conde Cid y por D. Vicente Henríquez.

"A METHOD FOR THE REDUCTION OF NOx EMISSIONS IN DIESEL ENGINES USED FOR THE GENERATION OF ELECTRICITY".
Autores: Manuel Ortega Monserrat, Luis Conde Cid y Miguel Martínez Melgarejo.
Presentado en el IV congreso internacional CHEMICAL INDUSTRY AND ENVIRONMENT (EMCHIE 2003), organizado por el Grupo de Energía y Medio Ambiente (EMA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

"UN SISTEMA PARA LA REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NOx EN GRUPOS DIESEL UTILIZADOS PARA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA".
Autores: Manuel Ortega Monserrat, Luis Conde Cid, Miguel Martínez Melgarejo, Pedro Miguel González.
Publicado en la revista ENERGÍA (editorial Alcion, mayo-junio 2003).

Diseño, construcción, montaje y puesta en funcionamiento de las siguientes centrales de generación de energía eléctrica equipadas con motor Diesel, manteniendo una estrecha relación con los fabricantes de motores Sulzer (ahora Wartsila), Man B&W, Caterpillar y Deutz:

- C.D. Punta Grande VI. Lanzarote (1x24 MW SULZER 9RTA76). Responsable de ingeniería mecánica (parcial).
- C.D. Los Guinchos XI. La Palma (1x7'5 MW MAN 18V40/54A). Responsable de proyecto.
- Rockfort 60 MW. Diesel Project – Kingston. Jamaica (2x30 MW MAN B&W 10K80). Especialista ingeniería mecánica.
- C.D. El Palmar V. La Gomera (1x2'85 MW CATERPILLAR 3612TA). Responsable de proyecto.
- Cogeneración Hospital Dr. Negrín de Las Palmas de Gran Canaria (2x3 MW DEUTZ MWM BV16M628). Coordinador proyecto. Responsable de explotación.

Diseño, construcción, montaje y puesta en funcionamiento de los siguientes sistemas de reducción de NOx en turbinas de gas, manteniendo una estrecha relación con los fabricantes de turbinas de gas GEC Alsthom, ABB y Siemens:

- Instalación sistema de reducción de emisiones de NOx turbina de gas GECO VII Barranco de Tirajana (1x37,5 MW GEC ALSTOM PG 6541 B). Responsable de proyecto.
- GECO VIII Barranco de Tirajana (1x37,5 MW GEC ALSTOM PG 6541 B), equipada con un sistema de reducción de emisiones de NOx por inyección de agua. Responsable de proyecto.
- Ampliación Central Térmica Ventanilla. Lima. Perú (2x160 MW SIEMENS V84,3A), equipadas con un sistema de reducción de inyección de agua

para la reducción de las emisiones de NOx. Responsable de ingeniería mecánica.

- Ampliación Central Térmica Malacas. Talara. Perú (1x96 MW ABB GT11N-MC), equipada con un sistema de reducción de inyección de agua para la reducción de las emisiones de NOx. Responsable de proyecto.