



MASTER EN INGENIERÍA DE AUTOMOCIÓN

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Estudio de envejecimiento de un LNT (Lean NOx Trap)

Autor: D. Gerardo Delás Medina

Tutor: D. Francisco Tinaut Fluixá

Valladolid, Julio de 2015

Escuela Ingenierías Industriales

Depto. Ing^a Energética y Fluidomecánica

Paseo del Cauce s/n

47011 Valladolid
(España)



Fundación Cidaut

Parque Tecnológico de Boecillo, 209

47151 Boecillo (Valladolid)

España



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a D. Francisco Tinaut Fluixá, tutor del presente trabajo, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua del mismo.

También me gustaría agradecer la ayuda recibida por parte de mis compañeros del departamento de "Aftertreatment calibration" en "Ford Dunton", especialmente a Javier Castellano, Nick Shuter y Bastiaan Bruil, por sus valiosas enseñanzas y consejos en la materia objeto del estudio.

Por último, merece un agradecimiento muy especial la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos. A todos ellos, muchas gracias.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Justificación del tema.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Planteamiento del trabajo.....	3
2. Emisiones de NOx en un motor diésel.....	4
2.1. Consecuencias medioambientales y sobre la salud de las emisiones de NOx.....	4
2.2. Mecanismo de formación del NOx.....	5
2.3. Efectos de las variables operativas del motor sobre las emisiones de NOx.....	7
3. Tecnologías de control de emisiones de NOx.....	9
3.1. Control de NOx en el proceso de combustión.....	9
3.2. Control de NOx mediante sistemas de post tratamiento.....	11
3.3. Criterios de selección de los sistemas de post tratamiento.....	13
4. LNT (Lean NOx Trap).....	16
4.1. Principio de funcionamiento.....	16
4.2. Estructura y formulación.....	18
4.3. Implementación en motores diésel.....	20
5. Desafíos en la aplicación del LNT en vehículos automóviles.....	22
5.1. Ventana operativa.....	22
5.2. Modo de combustión rico.....	24
5.3. Estrategias de purga y de desulfatación.....	27
6. Mecanismos de envejecimiento del LNT.....	30
6.1. Causas del envejecimiento.....	30
6.2. Desactivación térmica.....	32
6.3. Envenenamiento por azufre.....	34
6.4. Envenenamiento por fósforo.....	38
7. Estudio del proceso de envejecimiento del LNT.....	40
7.1. Adquisición y post-procesamiento de los datos.....	40
7.2. Presentación y análisis de los resultados.....	45
7.3. Creación de nueva regla en la lógica de desulfatación.....	51
8. Conclusiones.....	53
8.1. Conclusiones generales.....	53
8.2. Conclusiones específicas.....	53
8.3. Sugerencias para desarrollos futuros.....	54
Referencias.....	55
1. Referencias generales.....	55
2. Referencias específicas.....	56

RESUMEN

Estudio de envejecimiento de un LNT (Lean NOx Trap)

El principal objetivo de este estudio es analizar el comportamiento frente al envejecimiento de un LNT ("Lean NOx Trap") instalado en un Ford Mondeo 2.0 Tdci. Para ello el estudio se basa en la disminución del rendimiento de conversión de NOx a lo largo de varios ciclos NEDC de control, llevando a cabo un posterior análisis de las posibles causas de este deterioro en el rendimiento.

El trabajo comienza con una introducción acerca de los efectos medioambientales y sobre la salud de las emisiones de NOx, seguido de una base teórica en formación de emisiones de NOx en motores diésel, y un resumen de cómo las variables operativas del motor afectan a la generación de este contaminante.

Después se continúa con una revisión del "estado del arte" en el área de tecnologías y dispositivos de reducción de NOx, poniendo especial énfasis en los sistemas adsorbedores de NOx. Este capítulo también incluye una interesante sección acerca de los criterios de selección a seguir a la hora de elegir sistemas de post tratamiento de escape.

Posteriormente, se lleva a cabo una revisión del dispositivo LNT, que cubre no solamente sus principios de funcionamiento, las reacciones químicas involucradas y las condiciones operativas, sino también la implementación de este sistema de post tratamiento en un motor diésel. Después de este punto se sigue con un resumen de las dificultades encontradas en la aplicación de un LNT en un vehículo, incluyendo la ventana operativa, el modo de combustión rico, y las estrategias de purga y desulfatación.

La siguiente sección del estudio comienza analizando los tres mecanismos principales de envejecimiento que afectan a un LNT, la desactivación térmica, el envenenamiento por azufre y el envenenamiento por fósforo. De esta forma se sienta una base teórica que permitirá comprender los resultados presentados en el siguiente capítulo.

La penúltima sección presenta un resumen de los resultados obtenidos después de procesar los datos recogidos durante el estudio de envejecimiento del LNT, así como el análisis de los mismos, remarcando las posibles causas de los problemas identificados. Este capítulo comienza con una descripción de los métodos de adquisición y post procesamiento de datos utilizados, incluyendo software específico de calibración y herramientas de software genéricas en ingeniería. Después continúa con una exposición de los resultados del estudio por medio de gráficas que representan métricas relacionadas con el envejecimiento del LNT. Por último, hay una exposición del nuevo modelo de adsorción y desorción de azufre implementado en la lógica de control del sistema supervisor del LNT, que introduce una mejora en la determinación de la activación y desactivación de los procesos de desulfatación.

Finalmente, en la última sección se exponen las conclusiones extraídas de la realización del estudio, tanto en términos de cumplimiento de objetivos como de revisión general al trabajo.

ABSTRACT

LNT (Lean NOx Trap) Ageing Study

The aim of this study is to analyse the ageing behaviour of an LNT (Lean NOx trap) installed on a Ford Mondeo 2.0 Tdci. That relies on the performance detriment in terms of NOx conversion over several NEDC control cycles, as well as the analysis of the plausible root causes of this decline in performance.

To do so, the work starts with an introduction regarding the environmental and health effects of NOx, followed by a theoretical base in NOx emissions formation in diesel engines and how the engine operating conditions affect the production of this pollutant.

Then it continues covering a review of the “state of the art” in the area of NOx reduction technologies and devices, putting special attention to NOx adsorber systems. This chapter includes an interesting section regarding exhaust after treatment systems selection criteria.

After that, there is a review of the LNT device itself, covering not only the functioning principles, chemical reactions involved and operative conditions, but also the implementation of this after treatment system in a diesel engine. This is followed by the summary of the difficulties encountered in the application of the LNT in a vehicle, including the operative window, the rich combustion mode, and the purge and desulfation strategies.

The next section of the study starts then reviewing the three main ageing mechanisms affecting the LNT, being the “Thermal deactivation”, the “Sulphur poisoning” and the “Phosphorous poisoning”. This is providing a comprehensive background that allows us to understand the results presented on the next chapter.

The penultimate section presents a brief summary of the results obtained after processing the data collected during the LNT Ageing study, as well as an analysis of these results, underlining the possible root causes of the issues found. This chapter is starting with a description of the data acquisition and post processing methods used, involving specific calibration software and generic engineering software tools. Then it continues with the exposition of the results of the study using graphs that represents metrics related with LNT ageing. The last part is an exposition of the new sulphur adsorption-desorption model implemented in the LNT supervisor control logic, that introduces an improvement in the schedule of the activation and deactivation of the desulfation processes.

Finally, the last chapter is an exposition of the conclusions extracted from the realization of the study, both in terms of objectives accomplishment and general review of the work.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes y justificación del trabajo

En primer lugar, me gustaría remarcar que la principal motivación que me ha conducido al desarrollo de este trabajo es mi pasión por la ingeniería de automoción en general, y más específicamente por el área de desarrollo de motores. Esta es una de mis grandes pasiones y por suerte actualmente estoy trabajando en la industria automovilística, que para mí es a la vez interesante, compleja, y motivadora.

El tema y contenido de mi trabajo está claramente condicionado por mi periodo de prácticas en la empresa AVL Powertrain UK Ltd. He desarrollado este trabajo durante mi internship, trabajando en las instalaciones de Ford "Dunton Technical Centre" ("Ford Motor Company"). Decidí realizar estas prácticas con AVL debido a que siempre he querido trabajar en el área de desarrollo de motores de una empresa de automoción de alto nivel. Y específicamente decidí formar parte del departamento de calibración de motores, porque en mi opinión esta es una de las actividades más dinámicas y desafiantes que un ingeniero de automoción puede realizar. En consecuencia, AVL siempre fue una de las principales opciones para mí, como primera compañía privada en desarrollo de motores del mundo, contando con un sinfín de recursos, conocimientos técnicos y profesionales de alto nivel.

Por otra parte, escogí desarrollar mi período de prácticas del máster en una empresa extranjera como una forma de mejorar mi inglés y lograr experiencia internacional. Y la razón principal para ello es que, en mi opinión, el idioma es básico hoy en día en cualquier actividad relacionada con ingeniería y más aún en el área de calibración de motores, dominada principalmente en Europa por la industria automovilística alemana, francesa e inglesa.

Me gustaría pasar ahora a describir brevemente "Ford Dunton Technical Centre", con el fin de relacionarlo con el estudio desarrollado durante mi trabajo de fin de máster. Para dar una idea de la dimensión del centro, aquí trabajan alrededor de unos 5.000 empleados, principalmente en el desarrollo del sistema de propulsión (motor y transmisión), y la mayoría de ellos son ingenieros. En cuanto a las instalaciones, cuenta con más de 100 bancos de ensayo motor, dinamómetros de chasis para hasta 25 vehículos, bancos de pruebas de durabilidad, y varios bancos de ensayo climáticos con condiciones de temperatura y presión (altitud) controladas. Así mismo existe un laboratorio de análisis tribológico, dos pistas de pruebas y una enorme flota de vehículos prototipo para ensayos y desarrollo.

Este trabajo ha sido llevado a cabo principalmente durante mi periodo de prácticas en este centro junto al departamento de calibración de motores diésel, a partir de datos de ensayos e información recopilada por el equipo de post-tratamiento de gases de escape de Ford Dunton.

En cuanto al desarrollo general de mi periodo de prácticas, las dos primeras semanas recibí un curso en calibración de agrado de conducción. Aprendí cómo instalar el hardware en el vehículo (equipos de medición, interfaces de adquisición de datos, sensores, cableado, etc.) y nociones básicas acerca de cómo utilizar el software (AVL Drive y ATI Vision™).

A partir de la tercera semana en adelante empecé a apoyar al equipo de post-tratamiento de gases de escape, en una tarea que finalmente se convertiría en el tema de mi trabajo de fin de máster. Mi función sería colaborar con tareas de análisis de datos relacionadas con un estudio acerca del envejecimiento de un LNT (Lean NOx trap), aplicado a un motor diésel de nueva generación. Se trata de un motor diésel turbo-sobrealimentado de 2,0 litros de cilindrada y 4 cilindros, diseñado para el mercado europeo, y destinado a cumplir la normativa de emisiones Euro6. Dado que este estudio me pareció muy interesante y conveniente en términos de innovación, me decidí a realizar mi trabajo sobre él. Actualmente ésta es una de las tecnologías con más futuro de desarrollo en el área de post-tratamiento, y en consecuencia, existen un sinfín de estudios, patentes y proyectos de investigación relacionados con este tema.

1.2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo es analizar y estudiar el comportamiento ante el envejecimiento del LNT (Lean NOx Trap) instalado en el motor antes mencionado. Uno de los principales indicadores a contemplar para este análisis, es el progresivo deterioro en los resultados de reducción de NOx a través del dispositivo, así como el análisis de las posibles causas de esta reducción en el rendimiento. Esta es todavía una tecnología relativamente novedosa en el mundo de la automoción, así que obviamente hay una gran cantidad de problemas y desafíos a resolver para poder aplicar correctamente este sistema. Uno de los retos más difíciles a lograr es obtener un resultado exitoso en las pruebas de durabilidad, cuando el vehículo se ensaya después de 100.000 kilómetros, y los resultados de emisiones de NOx deben estar aún por debajo del límite legal. Por ello no puede existir una alta variabilidad respecto a los resultados obtenidos cuando el vehículo se ensayó nuevo.

Otro de los objetivos del trabajo es revisar el estado del arte en el área de tecnologías y dispositivos de reducción de NOx, tanto mediante métodos de reducción de NOx en cámara (que se centran en la modificación del proceso de combustión), como por medio de dispositivos de post-tratamiento, consistentes en reducir al mínimo las emisiones contaminantes de escape utilizando reacciones químicas (en este caso incluyendo el almacenamiento, liberación y conversión de NOx). Este segundo tipo de dispositivos normalmente sólo funcionan con aceptable rendimiento en una determinada región de operación del motor, ya que su comportamiento es fuertemente dependiente de la temperatura, el factor lambda, y el flujo másico de gases de escape; por lo que el preciso control de todas estas variables es muy importante cuando se quieren implementar.

Todos los temas anteriormente mencionados se describen brevemente en algunos de los capítulos de la memoria, poniendo especial atención en el capítulo referente al LNT, con una clara explicación de los procesos que intervienen en el funcionamiento del sistema.

Uno de los capítulos más interesantes del trabajo es el que explica los principales retos que se han de afrontar a la hora de aplicar el LNT a un motor de combustión diésel. En primer lugar se ha de contar con diferentes modos de combustión a los convencionales de cara a realizar las funciones requeridas por éste dispositivo. Estos modos de combustión incluyen el modo de purga (DeNOx combustion mode) y el modo desulfatación (DeSOx combustion mode). Ambos modos requieren un control muy preciso del proceso de combustión, con una rápida adaptación de las demandas de flujo de aire de admisión, flujo de EGR (Exhaust Gas Recirculation), timing y cantidades de inyección. Para la correcta ejecución del modo de combustión DeNOx, se ha de contar asimismo con un control lambda de respuesta muy precisa y rápida, ya que la efectividad del proceso químico de conversión del NOx está fuertemente condicionada por la rapidez de variación del factor lambda en el flujo de gases de escape.

En segundo lugar se va a explicar algunos de los problemas derivados del dispositivo LNT en sí mismo, ya que debido a la composición química y las condiciones de funcionamiento de este sistema (altas temperaturas, choques térmicos, flujo y composición de gases de escape variable) el rendimiento durante la vida útil del componente se verá afectado.

Por ello se revisan las dos principales causas de este envejecimiento (deterioro del rendimiento, tanto en capacidad de almacenamiento como de conversión del NOx): la "*desactivación térmica*" y el "*envenenamiento por azufre*"; así como otra posible causa de este problema, el "*envenenamiento por fósforo*". Esta última se toma en cuenta normalmente en los estudios, pero podría ser muy importante con un elevado kilometraje en el vehículo, como se ve más adelante.

El último objetivo es analizar los datos obtenidos en los pruebas de envejecimiento de los LNT, para tratar de crear una solución que ayude a mejorar el funcionamiento del sistema. De manera que a partir de este estudio se creará una nueva regla en la estrategia de desulfatación que incrementará la efectividad con la que este proceso se inicia, independientemente de las condiciones externas y de operación del vehículo.

1.3 Planteamiento del trabajo

La primera etapa de éste estudio consistió en recopilar y analizar una gran cantidad de información relativa a las regulaciones de emisiones, los procedimientos de pruebas y especialmente acerca del funcionamiento del LNT y los mecanismos de envejecimiento que afectan el rendimiento de este dispositivo, con el fin de averiguar cómo hacer frente a los problemas subyacentes.

Después de recopilar y estudiar toda la información más arriba mencionada, comencé a desarrollar lo que vendría a ser el objetivo real del proyecto. El punto de partida fueron datos (grabaciones de múltiples parámetros del motor realizadas con el software de calibración "ATI Vision™") de tres vehículos diferentes equipados con el mismo motor objeto del estudio, y que habían seguido diferentes ciclos de conducción. Los vehículos analizados eran unidades prototipo equipadas con una gran cantidad de sensores adicionales aparte de los sensores estándar con los que cuenta la ECU (Engine Control Unit). Para analizar estos datos, adapté y mejoré un modelo Simulink existente que transforma y exporta la información deseada de los canales grabados a un archivo Excel. Posteriormente, este archivo de Excel permitió crear gráficas y representaciones claras y simples con el objetivo de hacer que la información fuera más comprensible, comentando los parámetros deseados de interés en el proyecto.

En concreto y como se expone más adelante, el principal objetivo del trabajo se basó por una parte en analizar la efectividad del proceso de desulfatación del LNT, con el fin de corregir posibles errores existentes en la calibración y aplicar nuevas reglas en la lógica de control, que condujesen a una mayor efectividad de este proceso independientemente del ciclo de conducción y condiciones climatológicas. Y por otra parte analizar el efecto del sometimiento prolongado a altas temperaturas del sistema ("thermal ageing") en el rendimiento del mismo, que como veremos afecta tanto al almacenamiento como a la conversión del NOx.

Por último, elaboré una presentación de PowerPoint sobre este estudio de envejecimiento del LNT para exponer la información al equipo de post-tratamiento diésel de Ford, que posteriormente conllevó a la creación de una nueva regla de activación del proceso de desulfatación que mejora la efectividad del mismo principalmente en los ciclos de conducción más desfavorables.

En cuanto a la estructura del Trabajo Fin de Máster, comienza con una introducción acerca de la formación de las emisiones de NOx en un motor diésel, con el fin de comprender mejor el proceso de generación de este contaminante y las variables que afectan su concentración. Seguido de un resumen de los umbrales límite exigidos en la nueva normativa de emisiones Euro6 en términos de NOx, de cara a entender el reto al que nos enfrentamos. Posteriormente se analizan las principales tecnologías de control de NOx disponibles hoy en día en el mercado, tanto sistemas de control de NOx en cámara de combustión como sistemas de post tratamiento de gases de escape. Incluyendo unos conceptos básicos acerca de criterios de selección de sistemas de post tratamiento en motores de automoción.

La siguiente sección del trabajo se centra en el análisis de los retos y dificultades a las que nos enfrentamos al implementar un LNT en un motor de combustión diésel. Este capítulo cubre los principales problemas o adaptaciones necesarias para permitir el funcionamiento de este sistema: el modo de combustión rico, las estrategias de purga, y las estrategias de desulfatación.

En el siguiente capítulo se estudia el proceso de envejecimiento del LNT, con las tres principales causas del mismo (la desactivación térmica, el envenenamiento por azufre y el envenenamiento por fósforo). Esto sienta una base teórica que ayuda a comprender los resultados que se presentan en el siguiente capítulo.

En la última sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos tras el procesamiento de los datos recogidos durante el estudio del envejecimiento LNT, así como una interpretación de los fenómenos físico-químicos que tienen lugar, lo que subraya las posibles causas de los problemas detectados. También se expone la solución implementada de cara a mejorar la efectividad de la estrategia de desulfatación.

2. FORMACIÓN DE EMISIONES NO_x EN UN MOTOR DIESEL

2.1. Efectos medioambientales y sobre la salud de las emisiones de NO_x

Los óxidos de nitrógeno, tal y como se definen en las normativas de regulación de emisiones, incluyen dos gases: óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂).

Las concentraciones de NO_x en las emisiones de los motores diésel son típicamente de entre 50 y 1.000 ppm. Si se dan concentraciones en unidades de masa, el NO_x se expresa generalmente como NO₂ equivalente, ya que ha de aplicarse un peso molecular para el cálculo.

El óxido nítrico (NO) es un gas incoloro e inodoro. Mientras que el NO₂ es un gas de color marrón rojizo muy tóxico, irritante al ser respirado y de un olor desagradable. El NO₂ es extremadamente reactivo y exhibe fuertes propiedades de oxidación. El NO₂ también juega un papel importante en varios tipos de catalizadores de control de emisiones, donde se ve sometido o participa en reacciones que pueden incluir oxidación de hidrocarburos, monóxido de carbono, así como partículas de diésel (regeneración pasiva). Asimismo, generalmente se produce un aumento de la concentración de NO₂ en los catalizadores de oxidación, al ser oxidado el NO a NO₂.

Los óxidos de nitrógeno son precursores del deterioro de la capa de ozono altamente activos. Además de las partículas diésel, el NO_x es considerado uno de los contaminantes más críticos que forman las emisiones de los motores de combustión diésel.

Estos contaminantes son responsables de una amplia variedad de impactos ambientales y sanitarios a causa de los diversos compuestos y derivados de familia de los óxidos de nitrógeno, entre ellos el dióxido de nitrógeno, ácido nítrico, óxido nitroso, los nitratos, y el óxido nítrico. Algunos de los efectos principales son:

- El “smog” fotoquímico- Se forma cuando el NO_x y los compuestos orgánicos volátiles (COV) reaccionan en presencia del calor y la luz solar. Los niños, las personas con enfermedades pulmonares como el asma y las personas que trabajan o hacen ejercicio fuera, son susceptibles a los efectos adversos, tales como daños en el tejido pulmonar y reducción de la función pulmonar. El “smog” puede ser transportado por las corrientes de aire, y puede causar efectos sobre la salud lejos de las fuentes de origen. Otros impactos del “smog” fotoquímico incluyen los daños a la vegetación y la pérdida de rendimiento de los cultivos.
- Lluvia Ácida - El NO_x y el dióxido de azufre reaccionan con otras sustancias en el aire para formar ácidos, que caen a la tierra en forma de lluvia, niebla, nieve o partículas secas. Algunas pueden ser transportadas por el viento cientos de kilómetros. La lluvia ácida daña la vegetación y los cultivos; provoca el deterioro de coches, edificios y monumentos históricos; y hace que los lagos y arroyos puedan convertirse en un medio ácido e inadecuado para muchos peces.
- Partículas - El NO_x reacciona con el amoníaco, la humedad y otros compuestos para formar partículas. Los problemas de salud asociados incluyen efectos sobre el sistema respiratorio, daños en el tejido pulmonar y muerte prematura. Las partículas más pequeñas penetran profundamente en las partes más sensibles de los pulmones y pueden causar o empeorar enfermedades respiratorias como el enfisema y la bronquitis, y agravar enfermedades cardíacas ya existentes.
- El deterioro de la calidad del agua - Una mayor concentración de nitrógeno en los medios acuáticos, en particular los estuarios costeros, altera el equilibrio químico de los nutrientes utilizados por las plantas y los animales acuáticos. Este nitrógeno adicional conduce a la falta de oxígeno y reduce las poblaciones de peces y mariscos.

- **Calentamiento Global** - Un miembro que se suele tener en cuenta dentro de las emisiones de NO_x, el óxido nítrico, es un gas de efecto invernadero. Se acumula en la atmósfera con otros gases de efecto invernadero que causan un aumento gradual de la temperatura de la tierra. A medio o largo plazo esto podría conducir a un aumento de los riesgos para la salud humana, un incremento del nivel del mar, y otros cambios adversos en el hábitat de plantas y animales.
- **Sustancias químicas tóxicas** - En la atmósfera, el NO_x reacciona fácilmente con ciertos productos químicos orgánicos comunes, para formar una amplia variedad de productos tóxicos, algunos de los cuales pueden causar mutaciones biológicas. Ejemplos de estos productos químicos incluyen los radicales nitrato, los nitroarenos y las nitrosaminas.
- **Deterioro de la visibilidad** - Las partículas de nitrato y el dióxido de nitrógeno pueden bloquear la transmisión de la luz, lo que reduce la visibilidad en zonas urbanas, y aumenta el peligro de conducción en zonas altamente contaminadas.

2.2 *Mecanismo de formación del NO_x*

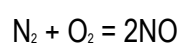
En las emisiones directas de un motor diésel, el óxido nítrico (NO) es generalmente el óxido de nitrógeno más abundante y constituye en torno el 70-90% del NO_x total a la salida del motor, ya que su cinética química es favorable frente a la del NO₂. Sin embargo, los niveles de NO₂ pueden aumentar significativamente a posteriori debido a la utilización de dispositivos de post tratamiento de gases de escape que promueven reacciones de oxidación. Por lo tanto, las emisiones de escape de un vehículo equipado con un catalizador de oxidación van a estar formadas predominantemente por NO₂.

Existen asimismo otros compuestos de nitrógeno además de los nombrados, cuya presencia viene dada por la siguiente relación: NO>NO₂>N₂O>NO₃>N₂O₃, aunque a efectos de modelado para la producción de óxidos de nitrógeno solo se suelen considerar los tres primeros [M. Lapuerta 2011].

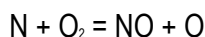
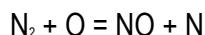
En cuanto a la formación del NO durante y después del proceso de combustión, se distinguen tres mecanismos principales:

- Mecanismo térmico
- Mecanismo súbito, prompt o de Fenimore
- Mecanismo debido al N₂O intermedio

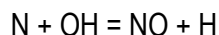
El mecanismo térmico es el mecanismo más importante a altas temperaturas. Se debe a la oxidación del nitrógeno presente en el aire atmosférico. La formación de óxido nítrico a partir del nitrógeno molecular requiere romper un fuerte enlace tripe entre los átomos de nitrógeno de esta molécula. Una molécula de oxígeno no es capaz de romper este enlace bajo condiciones de combustión porque, incluso a altas temperaturas, la reacción directa entre el oxígeno molecular y el nitrógeno molecular es demasiado lenta.



De manera que la formación de óxido nítrico a partir de N₂ ocurre a través de un mecanismo de reacción en cadena, propuesto inicialmente por Zeldovich en la década de los 40. En la combustión de mezclas pobres o cercanas a la estequiométrica, como ocurre en los motores diésel, las reacciones principales que gobiernan la formación de NO son:



Los átomos de nitrógeno liberados en esta reacción son oxidados a NO principalmente por el radical hidroxilo (OH) a través de la reacción:



Tal y como se describe en el capítulo 15, relativo a *Emisiones contaminantes* del libro *Motores de combustión interna alternativos* [F. Payri y J. M. Desantes 2011], esta última reacción fue propuesta por Lavoie, y junto con las dos reacciones anteriores da forma al mecanismo extendido de Zeldovich, ampliamente empleado para modelar las emisiones de NO en motores de combustión interna alternativos.

Esta reacción en cadena se inicia gracias a la presencia de átomos libres de oxígeno, que se disocian a partir de las moléculas de O₂ debido a las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de combustión. Estos átomos de oxígeno tienen una concentración en equilibrio mucho mayor a la de los átomos de nitrógeno. La reacción es muy dependiente de la temperatura, de manera que el mecanismo térmico deja de tener importancia a temperaturas menores de 1800-2000K.

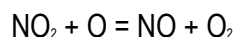
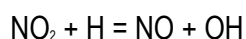
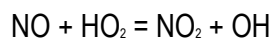
Al analizar las características de estas reacciones, Zeldovich comprobó que las velocidades de formación de NO térmico eran mucho menores que las del proceso de combustión en sí mismo, y por lo tanto llegó a la conclusión de que la mayoría del NO emitido se formaba una vez finalizado dicho proceso, en los gases de postcombustión.

Otro de los mecanismos que se suelen tener en cuenta a la hora de modelar las emisiones de NO en un motor de combustión interna es el mecanismo súbito, "prompt" o de Fenimore. Este mecanismo surge a partir de la observación de una elevada concentración de NO en las proximidades de la llama, que no podían ser explicadas por el mecanismo térmico. Fenimore sostiene que el NO formado en llamas que involucran mezclas ricas se debe a que las especies de hidrocarburos juegan un papel importante en la cinética de las reacciones. Determinados compuestos hidrocarbonados, procedentes de la descomposición del combustible, reaccionan con N₂ para formar aminas o compuestos ciano, que se convierten rápidamente en especies intermedias que acaban formando NO.

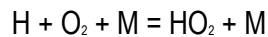
A diferencia del NO térmico, el NO súbito no tiene una importante dependencia con la temperatura. En motores diésel, la contribución de este mecanismo a las emisiones totales de NO se estima por debajo del 5%, debido a que solo aparece con relativa importancia en la combustión de mezclas ricas.

Por último, el mecanismo del N₂O intermedio es importante en los procesos de formación de NO a temperaturas menores de 1500K, típicas en la combustión de mezclas pobres, con dosados relativos menores de 0,8. Debido a ello, este mecanismo es relativamente importante en motores de encendido por compresión.

En cuanto al dióxido de nitrógeno, las cantidades emitidas por un motor diésel pueden alcanzar valores de entre un 10 y un 30% de las emisiones totales de NO_x, siendo las siguientes reacciones las principales que llevan a la formación y destrucción de NO₂:



Formándose el radical HO₂ en regiones de baja temperatura a través de la reacción:



La formación del NO₂ tiene lugar cuando las moléculas de NO procedentes de zonas de alta temperatura, se difunden o son transportadas por mezcla hacia regiones más ricas en HO₂. De manera que la producción de NO₂ es inversamente proporcional a la temperatura, siendo el balance entre formación y destrucción de NO₂ dependiente de la temperatura asimismo.

Por otra parte, se ha de tener en cuenta que los equipos de medida utilizados para detectar las concentraciones de NO₂ pueden alterar las medidas por sí mismos, de forma que complicado utilizar datos experimentales para generar modelos predictivos de emisiones de NO₂.

Finalmente, como se explicó anteriormente, todos los sistemas de post tratamiento de escape que contienen catalizadores de oxidación, como el LNT objeto de este estudio, elevan la concentración de dióxido de nitrógeno, al oxidar el NO a NO₂.

2.3 Efectos de las variables del motor sobre las emisiones de NOx

En este siguiente apartado, y siguiendo lo planteado en el artículo "*Emission formation in diesel engines*" [Khair, 2015] de www.dieselnet.com, se analiza la forma en la que afectan los cambios en las variables operativas del motor a los niveles de emisiones de NOx.

2.3.1 Régimen de giro del motor

Como se explicó anteriormente, debido a la fase de postcombustión, la formación de NO no se ve afectada solamente por la temperatura, sino también por el tiempo. Por esta razón, la velocidad de giro para la cual un motor está diseñado es un parámetro que puede afectar significativamente a las emisiones de NOx. De este modo, los motores diseñados para bajos regímenes de giro, proporcionan más tiempo para hacer posible la formación de NO que los diseñados para un funcionamiento a velocidad superior. Por ello, normalmente los motores diésel generan elevados niveles de NO, dado su reducida velocidad de giro. Esta es una de las razones por la cual el "downsizing" repercute positivamente en las emisiones de NOx, al proporcionar una mayor velocidad de giro para un punto dado que un motor equivalente de cilindrada superior. Esta también es la razón por la cual los límites de emisiones de NOx para algunas categorías de motores, como los motores marinos, dependen de la velocidad de giro del motor.

2.3.2 Relación aire-combustible

En los motores diésel de aspiración natural, el incremento de la carga se lleva a cabo mediante un aumento en la cantidad de combustible inyectado, mientras que la cantidad de aire de admisión permanece casi invariable, siempre y cuando la velocidad de giro del motor se mantenga constante. Como se quema más combustible, se genera más calor, lo que incrementa la temperatura de combustión. Este incremento en la temperatura de combustión proporciona la energía adecuada para favorecer las reacciones químicas descritas por el mecanismo de Zeldovich, favoreciendo la formación de NO, siempre y cuando se disponga de N₂ y O₂.

En un motor turbo sobrealimentado, por su parte, el aumento en la tasa de inyección de combustible también genera un aumento en la presión de admisión, de forma que se puede mantener un suministro de aire más elevado y un dosado más lineal e independiente de la carga. De esta forma, si comparamos los niveles de NOx emitidos por un motor sobrealimentado para un punto de

funcionamiento dado, son menores que los de uno atmosférico equivalente, debido al menor dosado relativo que posibilita la turbo sobrealimentación.

2.3.3 Ángulo de centrado de la combustión

La posición de ángulo de cigüeñal en la que se produce la combustión es un parámetro muy importante en la determinación de las emisiones de NO_x. Normalmente se toma como referencia de centro de la combustión el ángulo de cigüeñal en el cual se ha quemado un 50% del combustible inyectado. La ubicación del centro de la combustión determina el intervalo de tiempo transcurrido entre el punto de temperatura máxima y el punto en la carrera de expansión donde la temperatura se ha reducido a un valor lo suficientemente bajo como para congelar la cinética química del NO. También influye en la temperatura pico de la combustión. De forma que una combustión más retardada generaría menores emisiones de NO_x, sin embargo elevaría de forma importante las emisiones de partículas, y reduciría la eficiencia de la combustión, generando menos par y más calor para la misma cantidad de combustible inyectado.

2.3.4 Radiación del hollín ("Soot radiation")

El "Soot radiation" es un importante mecanismo de transferencia de calor que afecta las temperaturas pico de combustión. Una reducción en la radiación del hollín puede aumentar las temperaturas máximas de combustión y por lo tanto aumentar las emisiones de NO_x [Musculus 2004]. Cabe señalar que el método SINL (Spatially Integrated Natural Luminosity) es un mejor indicador de la transferencia de calor que la luminosidad del hollín [Mueller 2009].

2.3.5 Torbellino de aire de la combustión ("Combustion Swirl")

El movimiento del aire en el interior del cilindro afecta las tasas de mezcla de aire y combustible. Generalmente, es deseable un aumento del movimiento de rotación o de torbellino (swirl) del aire en la cámara de combustión, ya que facilita la mezcla y mejora la combustión. Sin embargo, en determinados diseños y condiciones se puede producir un exceso de torbellino, lo que se traduce en un deterioro en el consumo específico de combustible y un aumento de las emisiones de HC, CO y PM.

Niveles muy elevados de "swirl" también pueden conducir a un aumento en la formación de NO_x debido a la mayor tasa de liberación de calor en la fase inicial de la combustión y su consecuente impacto en el ángulo de centrado de la combustión [Challen 1999].

2.3.6 Dilución de la carga

La dilución del aire de admisión se lleva a cabo principalmente mediante la recirculación de los gases de escape o EGR (Exhaust Gas Recirculation). Este método generalmente reduce la formación de NO, algo que puede ser explicado mediante dos mecanismos. El primero de los mecanismos es el desplazamiento de oxígeno, debido a que el contenido de oxígeno admitido en el aire de carga fresco se reduce o es desplazado por un diluyente de gas inerte. Este desplazamiento de oxígeno modifica la forma y el tamaño de la llama de combustión diésel, reduciendo la temperatura máxima de combustión y las emisiones de NO_x.

El segundo efecto importante tiene que ver con que el diluyente actúa como un disipador de calor en el proceso de combustión. Por un lado se admite mayor masa de gas efectiva en la cámara de combustión, y por otro lado los componentes presentes en los gases de escape, tales como H₂O o CO₂, cuentan con un elevado calor específico, y por lo tanto son más eficaces en la reducción de la formación de NO.

3. TECNOLOGÍAS DE CONTROL DE EMISIONES DE NO_x

3.1 Control de NO_x en el proceso de combustión

3.1.1 Refrigeración del aire de admisión

Un método común en el diseño de motores para lograr un aumento en la potencia y par sin un aumento en la cilindrada y peso del motor es el uso de la compresión del aire de admisión, típicamente a través de la turbo-sobrealimentación. Este tipo de dispositivos aprovechan gran parte de la energía residual de los gases de escape, y la utilizan para comprimir el aire de admisión. De esta forma se aumenta la presión del aire de admisión, y con ello la densidad y la masa de aire admitido que entra en las cámaras de combustión del motor. Finalmente, este sobrellenado de los cilindros posibilita una mayor cantidad de combustible inyectado, generando más par para el mismo punto de funcionamiento.

Sin embargo, el proceso de compresión eleva la temperatura del aire de admisión, lo que promueve la formación de NO_x. Este efecto puede ser minimizado mediante el enfriamiento del aire de admisión después de la compresión a través de un intercambiador de calor ("intercooler"). Por otra parte, ésta refrigeración del aire de admisión también posibilita un aumento de la masa de aire disponible para la combustión, gracias al aumento de la densidad. Si bien es cierto que una temperatura de admisión demasiado baja también podría provocar un cierto aumento en las emisiones de partículas diésel, si la temperatura de carga se controla dentro de unos límites determinados, las emisiones de partículas pueden no verse afectadas o incluso pueden disminuir debido al oxígeno adicional disponible para la combustión.

En automoción se utilizan dos tipos básicos de intercambiadores de calor: intercambiadores aire-líquido e intercambiadores aire-aire. Los intercambiadores aire-aire utilizan el aire exterior que fluye a través del dispositivo para enfriar el aire de admisión. Dependiendo de las características y eficiencia del dispositivo, el aire de admisión en ocasiones puede refrigerarse a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. En los sistemas aire-líquido, se utiliza un circuito adicional de líquido refrigerante como medio de enfriamiento, por ello la cantidad de calor extraída por unidad de tiempo es mayor (mayor coeficiente de transmisión térmico), lo que conduce a una mayor potencia calorífica específica. Sin embargo, de igual forma a temperaturas ambiente excesivamente bajas, se puede dar un sobre enfriamiento del aire de admisión que puede conducir a un aumento de las emisiones de partículas diésel, por ello este tipo de sistema normalmente cuentan con un bypass que regula la temperatura del aire de admisión.

3.1.2 Diseño del sistema de inyección de combustible

Las emisiones de NO_x pueden reducirse gracias a la optimización del diseño del sistema de dosificación de combustible. O al menos este diseño puede posibilitar la utilización de estrategias de inyección que conduzcan a la disminución de las emisiones de NO_x.

El diseño de la boquilla del inyector de combustible y la presión de inyección determina el patrón de pulverización del combustible. El patrón de pulverización de la boquilla debe ser optimizado en relación con la configuración de la cámara de combustión para conseguir la turbulencia adecuada. Los principales objetivos de la optimización de la boquilla del inyector de combustible incluyen:

- Reducir o eliminar las liberaciones no intencionales de combustible de la boquilla
- Reducir el volumen de bolsa (el volumen de combustible retenido en la punta del inyector después de la inyección) para limitar el efecto de goteo
- Mantener una buena atomización del combustible de forma que se logre un correcto mezclado con el aire de admisión

3.1.3 Estrategia de inyección

Una de las estrategias más utilizadas es el aumento de la presión de inyección, que tiene como objetivo principal acortar la duración de la inyección de combustible. Un aumento de la tasa de combustible inyectado permite un retraso en el inicio de la inyección, con un efecto similar al retardo de la inyección, haciendo que las temperaturas pico de combustión sean menores y reduciendo la formación de NOx. El aumento de la presión de inyección también mejora el mezclado y vaporización del combustible con el aire de admisión, por ello también tiende a reducir las emisiones de partículas y mejorar el consumo específico de combustible.

Por otra parte, una elevada presión de inyección permite acortar el tiempo de apertura del inyector para una cantidad dada, posibilitando un mayor número de inyecciones, lo que permite utilizar estrategias multi-inyección avanzadas. De manera que se pueden utilizar estrategias en las que la velocidad y tasa de inyección se varía deliberadamente durante la duración del período de inyección para reducir la formación de emisiones, dando lugar a un patrón de inyección múltiple. Generalmente en primer lugar se inyecta una inyección piloto, y posteriormente se inyecta la inyección principal, que se retrasa ligeramente. Debido a esta inyección principal retardada, la mayor parte del combustible se quema a temperaturas máximas más bajas, reduciendo así la formación de NOx. Los últimos sistemas de inyección "Common Rail" de alto rendimiento posibilitan múltiples eventos de inyección en un corto espacio de tiempo, lo que proporciona un mayor potencial de cara a la reducción de NOx mediante el control de la presión máxima y la temperatura de combustión.

3.1.4 Diseño de la cámara de combustión

Es posible conseguir una optimización de la formación de la mezcla a través del diseño (forma) de la cámara de combustión y la ubicación del inyector de combustible, lo que conllevaría una reducción de NOx. Sin embargo, se han de tener en cuenta factores más importantes como son la resistencia estructural y durabilidad, por lo que no es posible implementar todos los diseños favorables en cuanto a emisiones y se ha de llegar a un compromiso.

La relación de compresión es otro parámetro de diseño del motor que tiene un impacto sustancial sobre las emisiones de NOx. Tradicionalmente, las relaciones de compresión de los motores diésel se establecieron lo suficientemente altas para garantizar la fiabilidad de arranque en frío. Esta relación de compresión tendía a ser mayor que la necesaria para lograr la eficiencia óptima, ya que la fricción del motor y las pérdidas de bombeo aumentan con la relación de compresión, pudiendo contrarrestar las ventajas termodinámicas de la alta relación de compresión. Los avances tecnológicos que permiten una mejor capacidad de arranque (inyecciones múltiples, diseños optimizados para turbulencia, bujías incandescentes...) han permitido la utilización de relaciones de compresión más bajas. Los beneficios de esta menor relación de compresión incluyen la reducción de las emisiones de NOx, una mayor eficiencia y una mayor potencia y par motor.

3.1.5 Retardo de la inyección

El retardo de la inyección ha sido siempre un método comúnmente utilizado para controlar las emisiones de NOx mediante la reducción de las presiones y temperaturas de combustión. Sus inconvenientes incluyen una reducción de la economía de combustible y un aumento en las emisiones de partículas. La utilización de post-inyecciones y la turbo sobrealimentación, junto con una estrategia de ciclo Miller son algunos de los enfoques que pueden utilizarse para compensar estas desventajas.

La razón principal por la cual existe una disminución de las emisiones de NOx al retardar la inyección se muestra en la Figura 1. En ella se puede observar un diagrama de presión de combustión respecto a ángulo de giro del cigüeñal, que deja claro como el retardo reduce la presión pico de combustión y con ello las temperaturas máximas locales en cámara [Khair 1993].

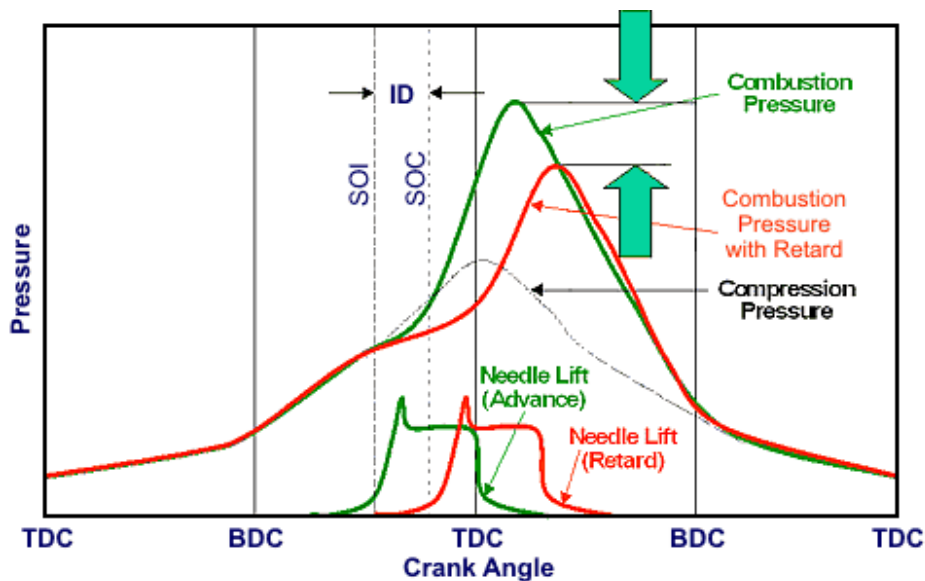


Figura 1. Relación entre retardo de inyección y presión pico del cilindro [Khair 1993]

Como se explica en uno de los puntos anteriores, el mismo efecto se puede lograr actualmente con el uso de múltiples inyecciones gracias a los últimos sistemas "Common Rail".

3.1.6 EGR (Exhaust Gas Recirculation)

La recirculación de gases de escape en la admisión es otra estrategia de reducción de NOx. Los gases inertes de los productos de combustión reducen la temperatura máxima de combustión mediante la dilución de la mezcla en el cilindro y la absorción de calor. Esta disminución de las temperaturas pico durante el proceso de combustión conduce a una reducción de los niveles de NOx.

La recirculación de los gases de escape es más complicada en los motores diésel que en los motores de gasolina, donde se introdujo primero la EGR. La abrasividad de las partículas de carbón que contienen los gases de escape diésel puede causar un desgaste acelerado en el motor y el turbocompresor. De igual forma, esas partículas pueden formar depósitos sobre los componentes del sistema de admisión del motor, disminuyendo la capacidad de transferencia de calor del intercooler y disminuyendo potencialmente la eficacia y durabilidad del turbocompresor si el gas se introduce aguas arriba de estas unidades (como es el caso de la EGR de baja presión).

Por otra parte, debido a la reducción de las temperaturas de combustión y la disminución de la cantidad de aire disponible para la combustión, la EGR puede causar una combustión parcialmente incompleta que resulta en un aumento de las emisiones de HC (Hidrocarburos inquemados), CO (Monóxido de carbono) y partículas, así como una disminución de la economía de combustible.

3.2 Control de NOx mediante sistemas de post tratamiento de escape

3.2.1 SCR (Selective Catalytic Reduction)

La reducción catalítica selectiva o SCR (Selective Catalytic Reduction) del NOx con compuestos que contienen nitrógeno, tales como amoníaco o urea, se ha utilizado durante muchos años en la industria, para aplicaciones de control de NOx estacionarias. La tecnología SCR es capaz de alcanzar eficiencias de reducción de NOx por encima del 90%. Desde hace aproximadamente 10 años, la tecnología SCR ha comenzado a ser implementada en vehículos automóviles. Los dispositivos SCR comenzaron a ser utilizados especialmente por vehículos diésel pesados como camiones, con el objetivo de cumplir con la normativa de emisiones Euro V (2008).

Los sistemas SCR suelen utilizar amoníaco o urea como agentes reductores, logrando elevadas eficiencias de reducción de NOx con ambos productos químicos. Por razones de seguridad, la urea (en soluciones de agua) es el agente reductor preferido a utilizar en todo tipo de vehículos. Esta urea posteriormente se descompone térmicamente en amoníaco, que reacciona con el NOx para formar nitrógeno y agua. Se requiere un sistema de control de inyección de urea muy precisa para inyectar las cantidades apropiadas del reductor, una tarea especialmente difícil en las condiciones transitorias que se dan en los motores de automoción.

Uno de los principales factores que complican la utilización del SCR son las cambiantes temperaturas de los gases de escape del vehículo, ya que el SCR tiene un rango de temperatura operativo dentro del cual la eficiencia de conversión es óptima. Por un lado, existe un límite mínimo de temperatura por debajo del cual la conversión del NOx no es efectiva, y por otro lado un límite máximo debido a la durabilidad del componente (desactivación térmica).

Por último, se ha de tener en cuenta que el sistema SCR requiere de un depósito de urea adicional, así como una bomba, conductos, inyector y normalmente un elemento calentador que evite la congelación de la urea a baja temperatura en el depósito. Además, ha de existir una red de distribución de urea lo suficientemente desarrollada e implantada para cubrir las necesidades de estos vehículos.

3.2.2 Dispositivos adsorbedores de NOx

La tecnología de catalizadores de adsorción de NOx encontró sus primeras aplicaciones comerciales en motores de gasolina de carga estratificada (combustión pobre), para posteriormente comenzar a implantarse en motores diésel, debido a las últimas y exigentes normativas anticontaminación. Los sistemas LNT contienen elementos químicos que promueven la adsorción de los óxidos de nitrógeno generalmente en forma de nitratos o nitritos.

Podemos diferenciar dos tipos principales de sistemas adsorbentes de NOx:

- LNT (Lean NOx trap)
- PNA (Passive NOx adsorber)

El LNT se puede definir como un sistema de adsorción-desorción-conversión de NOx, ya que almacena NOx mientras el factor lambda de los gases de escape es pobre (funcionamiento normal de un motor diésel), y posteriormente libera y convierte este NOx en nitrógeno y agua. Para ello requiere de cortos periodos de combustión rica, durante los cuales el factor lambda de los gases de escape es menor que uno, estos eventos se suelen denominar purgas, ya que liberan y convierten el NOx contenido en el LNT. La composición química del LNT suele contar con un catalizador de oxidación como el Platino (oxida NO a NO₂), un compuesto de Bario (almacenamiento de NOx) y un catalizador de reducción como el Rodio (convierte el NOx durante las purgas). Este tipo de sistemas pueden alcanzar niveles de reducción de NOx del 70-90%.

El PNA por su parte no cuenta con Rodio en su composición, por lo que solo actúa como un sistema de almacenamiento y liberación de NOx. Generalmente se utiliza en combinación con un sistema SCR aguas abajo del PNA, de esta forma se almacena NOx durante la fase en la que el SCR aún no ha alcanzado la temperatura óptima de conversión (arranque en frío o conducción en ciudad). Posteriormente, cuando el PNA alcanza una determinada temperatura, desorbe térmicamente el NOx, que posteriormente es convertido a N₂ en el SCR.

Uno de los principales problemas que presentan los dispositivos adsorbentes de NOx (tanto el LNT como el PNA) es su intolerancia a los compuestos de azufre, que se adsorben en preferencia al NOx y desactivan el dispositivo. Debido a ello se han de utilizar combustibles con muy bajo contenido en azufre, y por otra parte se han de desarrollar estrategias de desulfatación eficientes. Estas estrategias de desulfatación requieren elevadas temperaturas y una composición rica en los gases de escape, condiciones que a la larga pueden afectar la durabilidad del sistema debido al envejecimiento térmico.

3.3 Criterios de selección del sistema de post-tratamiento

La decisión a tomar acerca de la configuración, posicionamiento, y tipo de sistemas de post-tratamiento a instalar en un vehículo depende de muchos factores. Pero como resumen, los siguientes aspectos son los más destacados a la hora de tener en cuenta una configuración determinada:

3.3.1 Legislación de emisiones

La legislación de emisiones aplicable es uno de los principales requisitos que condiciona el tipo de sistema de post tratamiento a utilizar, ya que en ocasiones es imposible certificar el vehículo para un reglamento de emisiones determinado sin que sea necesario utilizar un dispositivo o combinación de dispositivos de post tratamiento específico.

Por otra parte sin embargo, generalmente es posible utilizar diferentes configuraciones para lograr resultados similares, y esta es la razón por la cual es necesario analizar el resto de los factores antes de tomar una decisión final.

Finalmente, debido a las crecientes exigencias de las nuevas normativas anticontaminación, el número de opciones disponibles para un determinado tipo de vehículo se están reduciendo, dado que sólo ciertos tipos de sistemas de post tratamiento son capaces de generar la reducción de emisiones necesaria. Normalmente el contaminante más crítico en este aspecto es el NO_x, para el que los actuales límites de la normativa Euro 6 prácticamente obligan a utilizar sistemas de SCR activo con inyección de urea en vehículos de elevado peso o cilindrada, en muchas ocasiones combinados con sistemas LNT que mejoran la reducción de NO_x en la parte de arranque en frío y calentamiento del NEDC (New European Driving Cycle).

3.3.2 Emisiones generadas por el motor

Las emisiones generadas por el motor (antes del sistema de post tratamiento) deben ser disminuidas al mínimo con el fin de permitir el uso de sistemas de post tratamiento más simples y de menor coste, y asimismo para reducir el esfuerzo de calibración y los costes de desarrollo relacionados con la implementación de estos sistemas. Por ello es muy importante revisar cuidadosamente los criterios de diseño del motor, transmisión y vehículo. En líneas generales el conjunto ha de estar diseñado de forma que mediante calibración sea posible adaptar las emisiones objetivo a cada una de las variantes (vehículos) que van a utilizar este motor, con sus diferencias en peso, relación de transmisión, aerodinámica, etc. Para ello, el equipo de emisiones realiza diversos Diseños de Experimentos (DoE, Design of Experiments), es decir, un conjunto de ensayos mediante los que se *mapea* todo el motor, variando diferentes parámetros con el fin de obtener los puntos óptimos de emisiones para cada contaminante que pueden rendir los componentes seleccionados. Esto se consigue principalmente con la calibración del control "AirPath" (camino que siguen los flujos de aire a través del motor) y la gestión de las propiedades de la combustión, y se ajusta por medio de modificaciones en los mapas o modelos referentes a la inyección de combustible (número y avance de las inyecciones), la demanda de EGR (Exhaust Gas Recirculation), la demanda de la presión de sobrealimentación del turbocompresor y la demanda de MAF (Mass Air Flow).

3.3.3 Tipo de vehículo objetivo

Uno de los puntos clave a la hora de seleccionar los sistemas de post tratamiento de escape es el tipo de vehículo objetivo, con todo lo que ello conlleva (categoría de vehículo, legislación de emisiones aplicable, masa, relación de transmisión, aerodinámica, espacio en el vano motor, etc...).

En primer lugar, los límites para las emisiones de NOx en la normativa Euro 6.1 dependen de la categoría del vehículo, siendo la clasificación de los niveles máximos la siguiente:

Vehículos de pasajeros

Categoría M1 = 80 mg / km

Vehículos comerciales ligeros

N1, clase I (<1305kg) = 80 mg / km

N1, clase II (1305-1760kg) = 105 mg / km

N1, clase III (> 1760kg) = 125 mg / km

Por lo tanto, los sistemas post tratamiento adoptados por uno u otro tipo de vehículo no solo variarán en base a la categoría del vehículo, sino que en el caso de los vehículos comerciales también pueden variar dentro de una misma categoría en función del peso.

Por otro lado, la masa, la relación de transmisión y la aerodinámica del vehículo condicionan enormemente las emisiones, así como el área operativa del motor en la que se trabaja dentro del NEDC. Este último punto es especialmente importante, ya que de ello depende por ejemplo el dimensionado de la EGR de cara a reducir las emisiones base de NOx, algo que conllevaría una menor necesidad de reducción NOx en el sistema de post tratamiento.

Finalmente, un punto no menos importante a considerar es el espacio libre en el vano motor del vehículo. En ocasiones los condicionamientos del diseño hacen que sea imposible situar un sistema de post tratamiento cerca de la salida de la turbina de escape (localización ideal para un LNT). Esto obliga a utilizar diseños que sitúan el sistema de post tratamiento debajo del vehículo, menos eficientes al alcanzar menores temperaturas, y que generalmente requieren de un mayor aporte de combustible (en el caso de la regeneración del DPF y la desulfatación) de cara a contrarrestar la pérdida de calor a lo largo de la línea de escape.

3.3.4 Mercados de venta

Otro de los factores a tener en cuenta a la hora de determinar el sistema de post tratamiento elegido para el vehículo, son los países objetivo en los que se planea certificar y comercializar. Esto se debe a que las regulaciones de emisiones, el clima (temperatura y altitud), y la calidad del combustible van a variar, y por lo tanto se han de adaptar las características del sistema de post tratamiento de forma conveniente. Por ejemplo, en países asiáticos como la India, la regulación de emisiones actualmente aplicable es equivalente a la Euro IV, por lo que los requisitos de emisiones son mucho menos restrictivos que los europeos o norteamericanos. Por otra parte, la calidad del combustible también es sumamente importante, sobre todo cuando se considera la utilización de sistemas LNT, debido a que la cantidad de azufre contenida en el combustible es crucial para el rendimiento y la durabilidad de este dispositivo. Una cantidad muy elevada de azufre en el combustible conllevaría una elevada tasa de envenenamiento por azufre, lo que obligaría a incrementar la frecuencia de los procesos de desulfatación, o en casos extremos imposibilitaría la utilización de un LNT.

3.3.5 Precio de los componentes

Como es habitual en cualquier negocio, el precio de los componentes es uno de los principales condicionantes a la hora de tomar una decisión acerca de los sistemas a utilizar en aplicaciones de ingeniería. Y especialmente en este caso, el sistema de post tratamiento es actualmente uno de los dispositivos más caros y que más afectan al precio final del vehículo. La variabilidad en el margen de beneficio del vehículo se puede ver enormemente afectada por la decisión de utilizar uno u otro diseño en concreto. De forma que tomar una decisión acertada sobre el sistema a utilizar podría posicionar el producto en el mercado de forma más o menos competitiva.

Por ejemplo, en el caso particular del control de las emisiones de NO_x, la estrategia más económica para lograr una reducción determinada es un sistema de EGR de alta presión con una calibración optimizada para bajo NO_x. Pero en algunos casos esta reducción no es suficiente, o los niveles de “soot” (partículas diésel) son inaceptables, por lo que se han de utilizar sistemas de post tratamiento, como por ejemplo un LNT o un SCR activo. Si comparamos estos dos sistemas, el LNT es más barato que la tecnología SCR activo, debido a que el último requiere la implementación de un sistema de dosificación de urea (bomba, inyector, tuberías, tanque de almacenamiento, etc.). Dependiendo del vehículo, adoptar un sistema de SCR activo puede suponer hasta 150€ más por vehículo que un sistema LNT equivalente.

3.3.6 Costes de desarrollo

El esfuerzo de diseño, integración, y calibración variará dependiendo del número de componentes del diseño escogido y de su complejidad. Por otra parte, la cantidad necesaria de motores y vehículos prototipo, los recursos humanos, el tiempo de uso de las instalaciones, etc, repercutirá en el coste del proyecto y finalmente en la viabilidad de éste.

En general, la tendencia en las grandes compañías de automoción es ahorrar costes en el precio de los componentes, e incrementar el esfuerzo de inversión en el desarrollo. La razón de ello es que al contar con unos volúmenes de producción tan elevados siempre es más rentable invertir más en desarrollo, tratando de disminuir el coste por unidad por medio de la simplificación o supresión de componentes. Uno de los ejemplos típicos es el aumento del número de sistemas modelados con el fin de suprimir sensores, de esta forma, a partir de un considerable esfuerzo de desarrollo, pruebas y calibración se elimina la necesidad y el coste de implementar sensores en los vehículos de producción.

4. LNT (LEAN NOX TRAP)

4.1 Principio de funcionamiento

El principio de adsorción de NOx fue observado por primera vez en los catalizadores de tres vías con los que están equipados los motores de encendido provocado, ya que al variar el factor lambda de los gases de escape de rico a pobre, la conversión de NOx no era la esperada. Este efecto fue explicado posteriormente como un almacenamiento de NOx, debido a cierto contenido de elementos alcalinotérreos en la composición de los catalizadores, que actuaban como fuentes de adsorción de NOx.

A partir de ese momento se comenzó a estudiar y desarrollar las posibilidades de este mecanismo, hasta que finalmente la tecnología fue comercializada por primera vez en motores de gasolina inyección directa (GDI), y más tarde en motores diésel de baja potencia. Actualmente los esfuerzos de desarrollo se centran en la adaptación de estos sistemas a motores diésel de media potencia, así como a la ampliación del rango de funcionamiento que permita utilizar el LNT en diferentes ciclos de conducción. Por otra parte también se han introducido sistemas de adsorción de NOx en aplicaciones de turbinas de gas natural estacionarias.

En este punto, debemos comenzar describiendo brevemente los fenómenos fisicoquímicos que se dan en el proceso de adsorción que tiene lugar en el LNT, siguiendo el planteamiento de https://www.dieselnets.com/tech/cat_nox-trap.php#sys.

- **Adsorción:** La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. Por contra, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución". A baja temperatura, la adsorción es causada generalmente por fuerzas intermoleculares; entonces se llama *adsorción física*. A temperaturas más altas, por encima de aproximadamente 200°C, la energía de activación está disponible para formar enlaces químicos; si tal mecanismo prevalece, el proceso se llama *quimisorción*.
- **Adsorbente:** Material que adsorbe, tal como carbón activado. Un término relacionado, *sorbente*, se refiere tanto a la adsorción como a la absorción. En la tecnología de adsorción de NOx, el óxido de bario es el adsorbente más común.
- **Adsorbato:** Sustancia que es adsorbida. En el caso de adsorbentes de NOx, el adsorbato son los óxidos de nitrógeno.

La adsorción y desorción de NOx en el LNT se controla mediante la temperatura y el factor lambda del flujo de gases de escape. La adsorción tiene lugar mientras la temperatura de los gases de escape es baja o media (entre 180 y 450 grados centígrados generalmente), y la mezcla es pobre. Por su parte la desorción se da cuando la temperatura del flujo de gases de escape es muy elevada (desorción térmica), o bien cuando se genera artificialmente un periodo transitorio de funcionamiento rico en el motor (purga o "DeNOx"), que disminuye la temperatura necesaria para la desorción del NOx, y a su vez proporciona el flujo de elementos reductores necesario para su conversión.

Es evidente que las operaciones de adsorción y conversión de NOx en un LNT son transitorias y complicadas de definir. El rendimiento general del sistema está determinado por las reacciones químicas que dan lugar a los procesos de almacenamiento, liberación y conversión, cuyos efectos son muy difíciles de separar. Por otra parte, éste funcionamiento cíclico también complica la comparación de datos en los análisis, ya que los resultados no sólo dependen de la formulación del catalizador y las condiciones del gas de escape, sino también de los detalles del ciclo, incluida la duración de las fases pobre y rica, y de las características de la purga.

Con el fin de llevar a cabo las funciones descritas anteriormente, el LNT consta de tres componentes activos básicos:

- Un catalizador de oxidación, generalmente Pt
- Un componente de adsorción, por ejemplo BaCO₃
- Un catalizador de reducción, generalmente Rh

De esta forma, y como se observa en la Figura 2, el conjunto de procesos que definen el ciclo de funcionamiento del LNT se puede resumir en las siguientes fases [Epling 2004]:

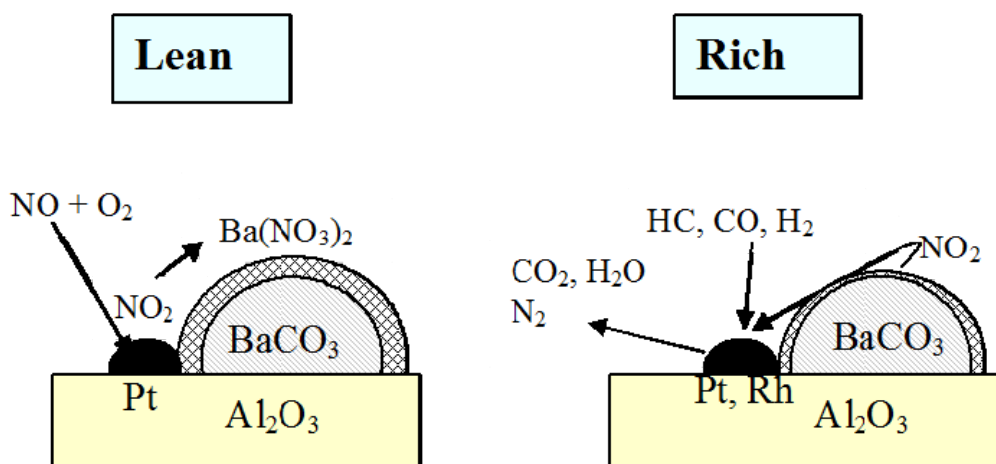
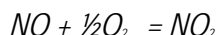
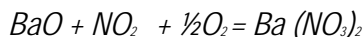


Figura 2. Mecanismo de adsorción y reducción de NO_x [Epling 2004]

1. Oxidación del NO a NO₂: Las emisiones de NO_x en los motores diésel están compuestas principalmente por óxido nítrico (NO), pero la mayoría de los materiales de adsorción de NO_x capturan con mayor eficacia NO₂ en comparación con NO. En el primer paso, el óxido nítrico reacciona con el oxígeno de los sitios activos del catalizador de oxidación (Platino) para formar NO₂.



2. Adsorción del NO₂: El NO_x se adsorbe en la superficie del catalizador en forma de nitratos o nitritos. La siguiente ecuación representa la adsorción de NO₂ por el material de almacenamiento en forma de nitrato de bario.

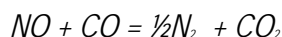


3. Modificación del factor lambda en los gases escape: Una vez que el flujo de gases de escape se cambia a modo rico, el oxígeno se sustituye por especies reductoras, principalmente hidrocarburos, monóxido de carbono e hidrógeno.

4. Liberación de NO_x desde los nitritos o nitratos: Cuando se suministra este flujo de especies reductoras en los gases de escape, o cuando se alcanzan temperaturas muy elevadas, los nitratos o nitritos se vuelven termodinámicamente inestables y se descomponen, produciendo NO o NO₂, de acuerdo a las siguientes ecuaciones [Brogan 1998] [Erkfeld 1999].



5. Reducción de NO_x a nitrógeno. Bajo condiciones ricas, los óxidos de nitrógeno son reducidos por el HC, CO y H₂ hacia N₂ sobre el catalizador de reducción (Rodio). Uno de los posibles caminos de reducción se describe mediante la ecuación:



Como se describe en el proceso anterior, para posibilitar la regeneración del LNT es necesario variar el factor lambda de los gases de escape. Gracias a los nuevos y avanzados sistemas de control de la combustión, es posible enriquecer periódicamente la mezcla de aire-combustible en los motores diésel haciendo posible los procesos de liberación y conversión de NO_x. A pesar de ello, como veremos en capítulos posteriores, el funcionamiento en modo rico requiere de una serie de requisitos y controles muy precisos, lo que limita la aplicación del LNT a motores modernos con los últimos sistemas de hardware y software disponibles en el mercado.

Por último y como ya hemos comentado anteriormente, la calidad del combustible es muy importante en este tipo de dispositivos, ya que se requiere un contenido en azufre mínimo de cara a limitar la tasa de envenenamiento por azufre.

4.2 Estructura y formulación

Como se ha explicado anteriormente, los LNT se desarrollaron a partir de la base de un catalizador convencional de tres vías, al que adicionalmente se le incorpora un elemento adsorbente de NO_x. Los componentes de almacenamiento en los LNT son típicamente compuestos de los siguientes elementos [Strehlau 1999]:

- Tierras alcalinas: bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), magnesio (Mg)
- Metales alcalinos de potasio: (K), sodio (Na), litio (Li), cesio (Cs)
- Metales de tierras raras: lantano (La), itrio (Y)

Mientras que la mayoría de los catalizadores incorporan sorbentes en forma de óxidos (generalmente óxido de Bario), también se han utilizado otros elementos como perovskitas o zeolitas de metal sustituido [Chaize 1998].

Diferentes elementos adsorbentes formados por mezclas de varios elementos químicos producen LNT de diferentes propiedades, tales como diferente capacidad de almacenamiento de NO_x, estabilidad térmica del nitrato (temperatura de desorción del NO_x), susceptibilidad al envenenamiento por azufre, o facilidad de desorción del azufre (temperatura de desulfatación). Estas propiedades son importantes en el diseño del sistema de catalizador y su estrategia de regeneración, como se discutirá más adelante.

Tal y como se apunta en el artículo "*NO_x adsorbers*" [Majewski, 2012] de www.dieselnet.com, la mayoría de sistemas LNT utilizados a día de hoy por las compañías de automoción en combinación con sus motores diésel se basan en uno de los siguientes sistemas:

- Adsorbentes de tipo alcalinotérreo, principalmente basados en Ba
- Adsorbentes combinados, basados en Ba + metal alcalino (K, Na, ...)

Este segundo tipo de adsorbentes de NO_x, basados en Ba + metales alcalinos, proporciona una conversión de NO_x más elevada a temperaturas superiores a 250-300 °C, tanto en estado *fresco* (nuevo) como envejecido, con sólo pequeña penalización de conversión de NO_x a temperaturas más bajas [Dou 2002]. A parte de ello, ofrecen mejor estabilidad de nitrato, por lo que la temperatura de desorción es más elevada. De esta forma se puede mantener el NO_x almacenado en el LNT hasta el

momento deseado en el que se decida realizar la purga, incluso cuando la temperatura del gas de escape es elevada. Por último, se ha demostrado que los adsorbentes basados en Ba + metales alcalinos tienen mayor resistencia al envenenamiento por azufre que los basados únicamente en Ba, mostrando una mayor conversión de NOx después de repetidos ciclos de intoxicación y desulfatación.

Su principal desventaja es la pobre conversión de hidrocarburos, que es inferior en comparación con los LNT basados en Ba a todas las temperaturas. Entre todos los metales alcalinos, el Cs es el más eficaz en la mejora de la conversión de NOx, seguido de K, Na, y Li, como se muestra en la Figura 3 [Dou 2002].

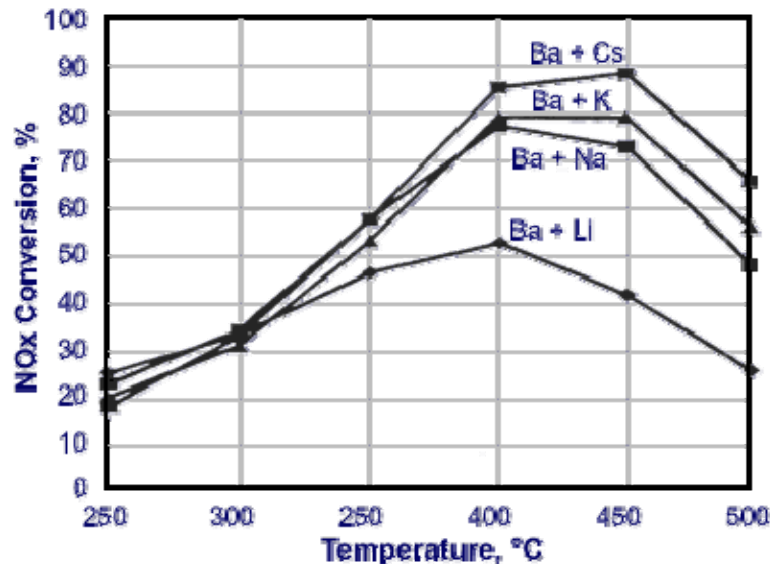


Figura 3. Conversión de NOx con diferentes metales alcalinos [Dou 2002]

Motor de gasolina V8 de 5.0 L; Modulación A/F=21.5 por 30 s, A/F=12.5 por 2 s;
 SV=50,000 1/h; NOx = 500 ppm; Después de 50 horas de envejecimiento a 800 ° C

Otro de los elementos clave en un LNT, de igual forma que en cualquier otro tipo de catalizador es el “washcoat”. El “washcoat” es una delgada capa de revestimiento que se aplica mediante un baño sobre la superficie del catalizador, cuyo objetivo es aumentar exponencialmente el área superficial exterior del mismo. Esto se consigue gracias a las micro-irregularidades presentes tras la aplicación de este revestimiento, que posibilitan una superficie activa de intercambio mucho mayor con los gases de escape, incrementando la capacidad de conversión.

Los “washcoats” utilizados en los LNT se basan típicamente en alúmina (Al_2O_3) que es también el material de revestimiento por baño principal en los catalizadores de tres vías utilizados en los motores de gasolina. Sin embargo, muchos “washcoats” aplicados a LNT en motores diésel también incluyen óxido de cerio, que incrementa la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), y que adicionalmente presenta las siguientes ventajas [Epling 2004]:

- Incremento de la reacción de desplazamiento del gas de agua (“water shift reaction”), con la formación de hidrógeno, que mejora la regeneración y desulfatación del LNT.
- Inhibición de la sinterización del Platino, lo que ralentiza la desactivación térmica.
- Competencia por especies S (con la formación de CeSO_4), desacelerando la tasa de envenenamiento por azufre.

Un efecto negativo del almacenamiento de oxígeno (OSC) en aplicaciones diésel es un ligero aumento del consumo de combustible durante la purga del LNT, debido a la cantidad extra de combustible necesario para reaccionar con el oxígeno almacenado.

Por último, el tercer elemento básico en la composición de los LNT son los metales nobles. En este caso se ha de remarcar que cumplen dos funciones principales en los LNT, la primera es la oxidación de NO a NO₂, y la segunda es la reducción del NOx liberado durante la purga a N₂. El catalizador más activo para la oxidación del NO es el Platino, y dado que este paso es crítico para el almacenamiento de NOx, juega un papel importante en la fase de adsorción del LNT. Por su parte, el elemento más comúnmente utilizado como catalizador de reducción en los LNT es el Rodio, ya que proporciona la capacidad de conversión de NOx requerida durante la purga. En los LNT disponibles en el mercado generalmente se suelen utilizar formulaciones Tri-metal (Pt / Pd / Rh), similares a las utilizadas en catalizadores de 3 vías, con un contenido en platino relativamente elevado.

4.3 Implementación en motores diésel

La aplicación de un LNT en un motor de encendido por compresión resulta muy interesante, ya que presenta diversas ventajas respecto a otros sistemas de post tratamiento de gases de escape. Si comparamos el LNT con el otro sistema de control de NOx más comúnmente utilizado, el SCR activo con inyección de urea, podemos pasar a detallar las siguientes ventajas del LNT:

- Mayor capacidad de absorción y conversión de NOx a baja temperatura; algo que posibilita su utilización en vehículos ligeros (menor carga y temperatura de escape), mejora los resultados del NEDC en la parte de calentamiento, y posibilita su adaptación a ciclos reales urbanos de cara a la normativa Euro 6.2 y RDE (Real Driving Emissions).
- Menor coste; tanto de fabricación para la empresa (no necesita componentes adicionales), como de mantenimiento para el cliente (no hay necesidad de repostar aditivo de Urea).
- Se elimina la necesidad de implementar y calibrar un sistema de diagnóstico que identifique fallos del SCR que conlleven altos niveles de NOx (bajos niveles de urea inyectada), o altos niveles de NH₃ (altos niveles de urea inyectada). De esta forma no se requiere un sensor de NOx aguas abajo del SCR para un control en lazo cerrado.
- Posibilidad de combinar el LNT con otros sistemas de post tratamiento de escape, como un SCR Pasivo que retenga el NH₃ generado durante las purgas para dar lugar a una reducción final de NOx aún más significativa.

Durante el ciclo de adsorción, el NOx se convierte progresivamente a su forma de nitrato, y la capacidad de adsorción del LNT se satura. En este momento, el NOx almacenado tiene que ser liberado y reducido catalíticamente mediante el proceso de regeneración o purga. En condiciones de dosado pobre, el NOx se liberaría a temperaturas superiores a 450-500°C, algo que sería inviable en un motor diésel. Sin embargo, si se genera este pulso corto de mezcla rica de combustible la regeneración puede producirse a temperaturas mucho más bajas. Los LNT actuales pueden regenerar completamente a 250°C, iniciándose la regeneración parcial a temperaturas tan bajas como 150°C, siempre que la relación aire-combustible se mantenga a $\lambda < 1$ [Pott 1999]. Por lo tanto, la operación del LNT implica un ciclo de alternancia entre fase pobre y rica.

Con el objetivo de obtener el mayor rendimiento posible a la hora de implementar el sistema LNT, se han de analizar muy cuidadosamente todas las temperaturas de funcionamiento pertinentes, incluyendo temperaturas de los gases de escape durante el ciclo de trabajo de la vida real y durante el ensayo de certificación de emisiones, la ventana térmica de absorción de NOx, la temperatura de regeneración en modo rico, y la temperatura de desorción. Es importante, que las temperaturas de adsorción durante la operación normal del motor (dosado pobre) estén por debajo de la temperatura de descomposición térmica del nitrato de almacenado. De lo contrario, el NOx retenido en el LNT será liberado inintencionadamente, produciendo una importante disminución en la eficiencia de conversión

media. Aunque la mayoría de los LNT instalados en motores diésel no suelen ver temperaturas en exceso de 450 a 500°C (especialmente si está instalado lejos del colector de escape), esto puede ser un problema en algunos motores turboalimentados con elevadas exigencias de par y con el LNT instalado justo a la salida de la turbina.

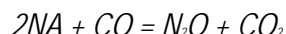
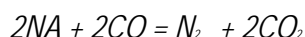
Para maximizar la eficiencia de conversión de NO_x, la capacidad de almacenamiento y la frecuencia de regeneración deben optimizarse durante el diseño del sistema de adsorción, de forma que éste sea acorde al motor y vehículo objetivo. En vehículos diésel de tamaño medio, la capacidad típica de los LNT basados en bario estado fresco es del orden de 2 g de NO_x por litro de volumen de catalizador [Brogan 1998].

Dependiendo de las emisiones del motor, del tamaño y condición del catalizador, y de la reducción de NO_x deseada, la regeneración se debe realizar aproximadamente cada 60 a 300 segundos. Esto dependerá obviamente del ciclo de conducción, ya que las emisiones de NO_x variarán de manera importante en función de la demanda de par del motor. Por su parte, la duración del proceso de regeneración del LNT es corta, generalmente entre 3s y 10s.

En cuanto al proceso de conversión, hay que tener en cuenta que diferentes especies reductoras tienen distinta efectividad en la reducción de NO_x y la regeneración del LNT. Las especies reductoras más importantes que se pueden encontrar en el flujo de gases de escape que proviene del motor incluyen CO, hidrocarburos inquemados, e hidrógeno. Diversos estudios y pruebas experimentales han demostrado que H₂ y CO son reductores de NO_x más eficaces que el HC. Por lo tanto, es siempre interesante aumentar al máximo los niveles de H₂ y CO durante la purga para facilitar una regeneración más rápida y completa.

Por otra parte, antes de incorporar un nuevo hardware en el sistema, se ha de tener en cuenta que la reducción de las especies introducidas en el gas de escape para crear un evento rico puede sufrir cambios sustanciales antes de participar en la liberación y conversión de NO_x. De esta forma, la formulación del LNT y el método utilizado para inducir la transición a modo rico pueden ser optimizados para aumentar las concentraciones de las especies deseadas.

Otro factor clave a tener en cuenta, es que no todo el NO_x es convertido a N₂ + CO₂ + H₂O durante la purga, sino que también se general otros subproductos no deseados. Las siguientes ecuaciones describen tres caminos diferentes de reducción del NO por monóxido de carbono, con la formación de N₂, N₂O y NH₃:



En condiciones de funcionamiento normal del LNT, el N₂ es siempre el producto deseado. La formación de N₂O y NH₃ (emisiones no deseadas) ha de ser limitada en lo posible. Debido a que cada uno de los caminos de reacción anteriores requiere una cantidad diferente de CO, la formación de N₂O y/o NH₃ también altera el equilibrio reductor en el catalizador. De forma que en función de la estrategia de control y la calibración del modo de combustión rico se podrá suministrar mayor o menor cantidad de CO según los requerimientos. Si durante la regeneración se forma NH₃ se estaría suministrando demasiado reductor, mientras que si se forma N₂O se estaría suministrando demasiado poco. En el primer caso se produciría un aumento de las emisiones de CO / HC, y el segundo caso daría lugar a una regeneración incompleta con reducida capacidad de almacenamiento de NO_x durante el siguiente ciclo. En determinadas configuraciones sin embargo, es interesante generar un extra adicional de NH₃ durante las purgas, con el objetivo de convertir aún más NO_x en un SCR pasivo aguas abajo del LNT.

5 Desafíos en la aplicación del LNT en vehículos automóviles

5.1 *Ventana operativa*

Uno de los puntos a analizar con mayor detalle a la hora de implementar un LNT en un vehículo es su ventana térmica operativa, que tendrá que estar adaptada al rango de temperaturas de escape que se dan en el vehículo en el que va a ser instalado.

En el caso del conjunto motor-vehículo, este mapa de temperaturas de escape (temperatura de entrada al LNT) vendrá dado por sus curvas de potencia y par motor, peso, relación de transmisión, resistencia de rodadura y aerodinámica, así como, por la calibración del motor, que dentro de unos límites puede ser optimizada para generar mayor o menor temperatura de escape dependiendo de las necesidades. Todos estos factores dan como resultado una temperatura y flujo másico de gases de escape para cada punto del motor, que han de estar contenidos dentro de la banda de funcionamiento del LNT.

Por otra parte, la ventana térmica operativa del LNT vendrá en primer lugar principalmente dictada por su formulación, es decir, la composición química del material adsorbente y el de base. En segundo lugar también se ha de tener en cuenta el diseño físico, como el tamaño de celda y la porosidad, y en su caso el tratamiento de washcoat realizado, que afectan a la distribución del flujo y superficie de intercambio. En este punto se han de diferenciar dos áreas o factores más o menos independientes, la ventana de temperatura de adsorción y la ventana de temperatura de conversión.

La actividad de los LNT actuales cubre un rango de temperaturas bastante amplio, que se extiende desde aproximadamente 180°C (temperatura mínima de adsorción) hasta los 450-500°C (límite de desorción térmico). En los sistemas de adsorción de NO_x basados en Bario implementados en motores diésel, el rendimiento máximo de adsorción se produce normalmente en el rango de 200 a 280°C. El límite inferior de la ventana de temperatura viene determinado por la actividad del catalizador en lo que respecta a la oxidación de NO a NO₂. Sin embargo la temperatura máxima está relacionada con la estabilidad térmica de los nitratos, que se descomponen a temperaturas de escape más elevadas (desorción térmica).

La ventana de temperatura de adsorción de NO_x se correlaciona bien con las temperaturas de escape de los motores diésel, y con el rango de cargas en las que se genera la mayor parte del NO_x en el motor. Esta posición favorable de la ventana térmica operativa es uno de los factores que hace de los LNT una tecnología muy atractiva para su implementación en motores diésel.

En cuanto a la conversión (reducción) de NO_x durante la fase rica de la purga, el rango óptimo de temperaturas comienza a partir de los 280°C, y en este caso realmente no está limitado por un bajo nivel de conversión del NO_x a alta temperatura, si no que existe un límite máximo de 450-500°C debido a que a partir de ese punto todo el NO_x contenido en el LNT se desorbe térmicamente sin necesidad de mantener un dosado rico. Esto hace que no sea posible retener el NO_x "almacenado" en el LNT e imposibilita realizar los ciclos de purga (liberación+conversión) en el momento y condiciones deseadas.

Otro factor muy determinante a la hora de elegir una formulación en concreto para un LNT es el análisis del perfil de temperatura de escape que se da en el vehículo durante el NEDC (New European Driving Cycle). Actualmente, éste es el ciclo de certificación oficial utilizado en la normativa de emisiones Euro 6, y por ello es sumamente importante llevar a cabo una revisión en profundidad que permita mapear las temperaturas a las que va a trabajar el LNT. De esta forma se puede adaptar la calibración con el objetivo de lograr la mayor tasa de adsorción de NO_x posible durante la primera fase, e identificar los puntos más favorables para realizar la purga o purgas durante la última fase.

En la siguiente figura se muestran las ventanas térmicas operativas típicas de un LNT, junto con el perfil de temperatura de escape que se da al realizar un ciclo NEDC con un vehículo de segmento C equipado con un motor turbodiésel de 1.6l de cilindrada.

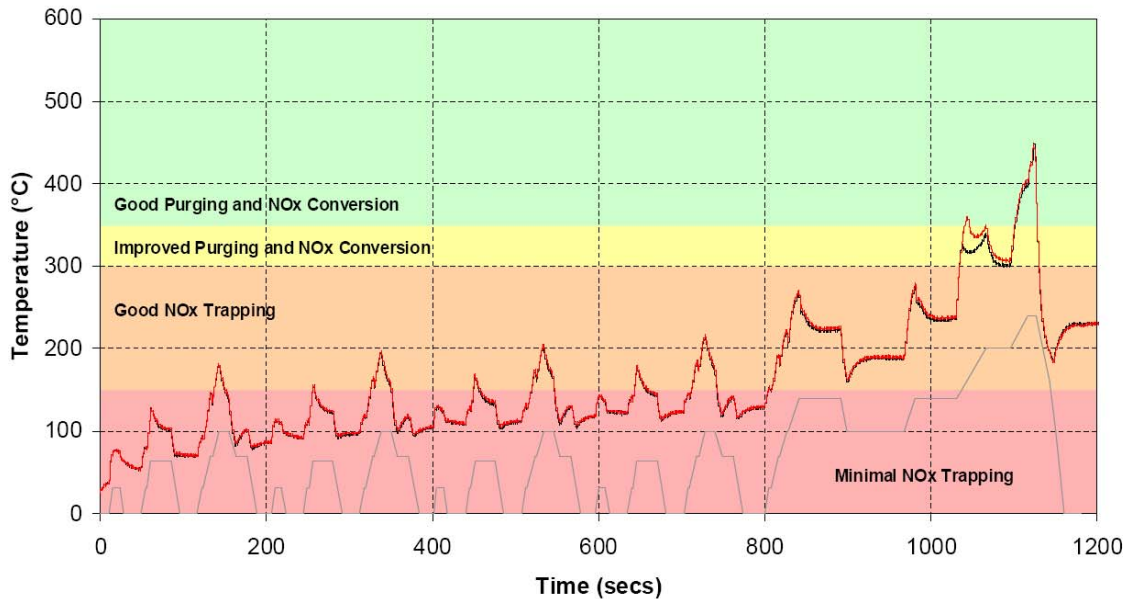


Figura 4. Ventanas térmicas operativas de un LNT y temperaturas alcanzadas en un ensayo NEDC [M. Ndiaye 2012]

Como se puede observar en la gráfica, durante la primera fase del ciclo se dan condiciones favorables para la absorción de NOx, por lo que buena parte del NOx generado por el motor puede ser retenido en el LNT. Esto se debe a que las temperaturas de escape son aún bajas, ya que la demanda de potencia requerida al motor es también baja (poca resistencia aerodinámica y de rodadura).

Por su parte, las aceleraciones en la última parte del NEDC, cuando la velocidad del vehículo es mayor (demanda de potencia más elevada), permiten que la temperatura de escape aumente hasta un punto en el que se accede a la ventana óptima de conversión del LNT, posibilitando realizar una o más purgas para convertir el NOx almacenado durante el resto del ciclo. Si bien se ha de tener en cuenta que la capacidad de conversión en el LNT depende no solamente de la temperatura, sino también del factor lambda del flujo de gases de escape durante la fase de modo rico. De esta forma, al disminuir el factor lambda (mezcla más rica), se pueden realizar regeneraciones satisfactorias del LNT en un rango más amplio de temperaturas. De manera que el factor lambda durante la purga podría adaptarse a las necesidades dependiendo de la temperatura de escape en cada instante. Esto se puede observar en la siguiente figura, donde se aprecia claramente la forma piramidal de la región de purga (DeNOx), que se amplía con los valores lambda más bajos.

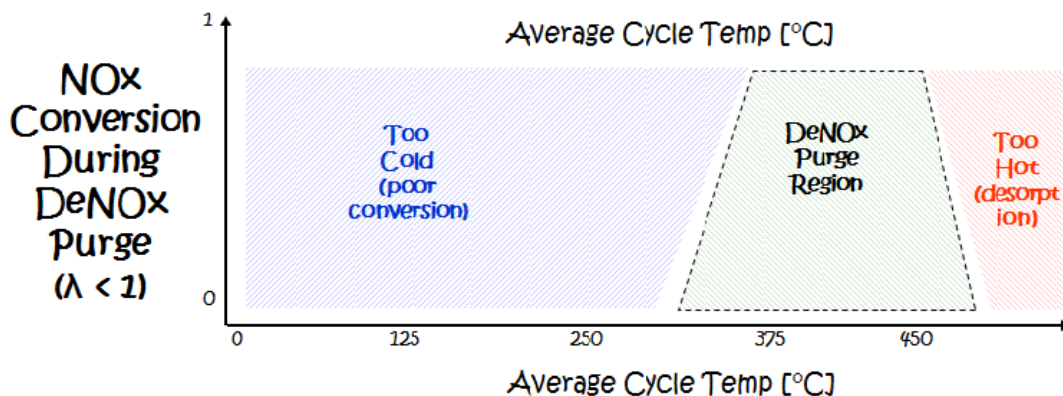


Figura 5. Región óptima de conversión en un LNT [Adaptado de J. Castellano 2013]

5.2 Modo de combustión rico

Tal y como se recoge en el artículo "*NOx adsorbers*" [Majewski, W.A] de www.dieselnet.com, la creación de un modo de combustión que posibilite mezclas ricas de aire-combustible en un motor diésel es una tarea realmente compleja, y en un principio éste fue uno de los factores limitantes de cara a la implantación de los LNT en los vehículos en serie. Esto se debe a que los motores de encendido por compresión operan por naturaleza con factores lambda superiores al estequiométrico, es decir, siempre existe un exceso de aire (y por lo tanto oxígeno) para la combustión. A medida que se aumenta la cantidad de inyección respecto al suministro de aire, y la mezcla se enriquece por encima del valor estequiométrico, surgen diversos problemas, entre los cuales se pueden enumerar:

- Temperaturas de combustión muy elevadas, con su subsecuente efecto en la carga térmica en la cámara de combustión, y sobre todo en la temperatura pre turbina de sobrealimentación, que uno de los principales parámetros a controlar en modo rico.
- Altas temperaturas en el LNT, algo que hay que controlar mediante calibración ya que puede contribuir a su deterioro prematuro debido al envejecimiento térmico.
- Importante incremento en las emisiones de partículas, debido a que la cantidad de oxígeno es mucho menor (prácticamente nula), y las partículas de carbón no pueden oxidarse durante la fase de postcombustión.
- Elevados valores de HC inquemados, debido también a la falta de oxígeno que tiene como consecuencia una combustión incompleta. Si bien este HC puede ser utilizado como reductor durante el proceso de conversión, es poco eficiente, por lo tanto no debe generarse demasiado ya que aumentaría de forma importante las emisiones de HC en el escape.
- Altos valores de CO, efecto una vez más de la combustión incompleta (baja conversión de CO a CO₂). En este caso el CO es el principal agente reductor durante la purga, por lo tanto es interesante generar la cantidad requerida, pero sin exceder demasiado la necesaria para la conversión, ya que incrementaría los niveles finales de CO en el escape durante las purgas.

Con el objetivo de enriquecer la mezcla hasta obtener el valor de lambda deseado, se pueden seguir diferentes estrategias, sin embargo se distinguen dos vías principales para lograrlo:

a) Enriquecimiento de la mezcla en los cilindros:

Cabe señalar que el funcionamiento en modo rico necesario para la regeneración del LNT requiere no sólo de la presencia de agentes reductores en el escape, sino también de la ausencia de oxígeno. Para lograr esta reducción en el porcentaje de oxígeno admitido manteniendo una estabilidad aceptable en la combustión se pueden utilizar los siguientes métodos:

- Estrategias de inyección de combustible (inyecciones múltiples),
- Estrangulación del aire de admisión,
- Recirculación de los gases de escape (EGR),
- Modos de combustión avanzada (por ejemplo, la combustión de baja temperatura).

En la siguiente figura se muestra la configuración típica de un motor diésel turboalimentado con funcionalidad de combustión en modo rico. Como se puede observar los componentes principales son los mismos que se pueden encontrar típicamente en cualquier motor diésel de última generación:

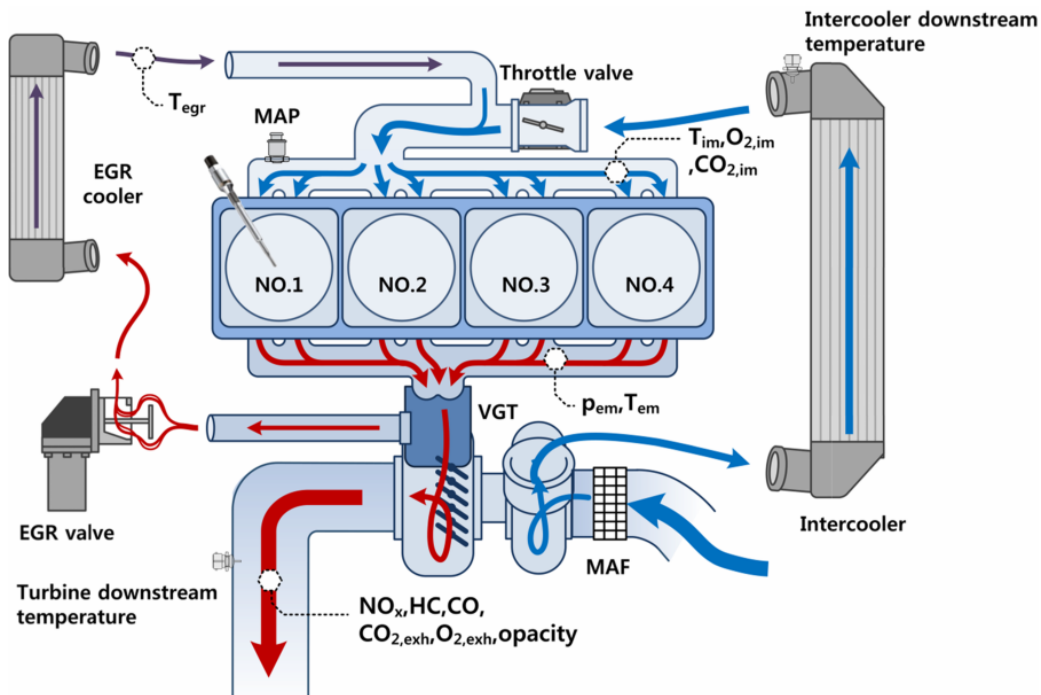


Figura 6. Arquitectura típica de un motor diésel con funcionalidad de modo rico [H. Lee 2014]

Entre los elementos clave necesarios para posibilitar el funcionamiento y control de la combustión en modo rico se pueden reconocer el “Throttle valve” (mariposa de admisión), la válvula EGR con su intercambiador de calor, la turbina de geometría variable, y los diferentes sensores de flujo másico, presión y temperatura utilizados por el sistema de control de la ECU.

Uno de los principales requisitos necesarios para posibilitar el funcionamiento en modo rico, es la existencia de un sistema avanzado de control electrónico de la inyección de combustible, como el “common-rail”, ya que ofrece gran flexibilidad para llevar a cabo estrategias de enriquecimiento, debido a que la cantidad y “timing” de inyección son independientes de la velocidad del motor y las condiciones de carga. En particular, con este tipo de sistemas es posible realizar post-inyecciones de combustible para generar un enriquecimiento de la mezcla y aumentar la temperatura del gas de escape. Esta estrategia de post inyecciones ha sido ampliamente utilizada para aumentar la temperatura de los gases de escape en motores diésel, como un medio para posibilitar la regeneración del filtro de partículas [Salvat 2000]. La aplicación del filtro de partículas, sin embargo, difiere de la del LNT en el hecho de que cierta cantidad de oxígeno permanece en el gas de escape. Por su parte, debido a que la regeneración del LNT requiere un nivel nulo o mínimo de oxígeno, los sistemas desarrollados específicamente para ello suelen emplear una combinación de métodos:

- **Inyección piloto y principal avanzadas:** Para lograr conseguir que la mayor parte del combustible se haya quemado antes de inyectar la post inyección (menor humo, mezclado del flujo y consumo de O_2)
- **Elevadas tasas de post inyección temprana:** En torno a 40 grados de cigüeñal después del punto muerto superior, hasta consumir el oxígeno restante y enriquecer la mezcla.
- **Throttle:** Su objetivo principal es reducir la masa de aire admitido (y por lo tanto el oxígeno) disponible en la cámara de combustión.
- **EGR:** Necesario para controlar la temperatura pre turbina, como consecuencia de las altas temperaturas en cámara derivadas de una combustión rica. Los gases recirculados reducen la temperatura de combustión mediante dilución de la mezcla.

En la siguiente imagen se muestra un ejemplo de una purga en vehículo grabada con el software de calibración ATI Vision™. En ella se puede identificar el “timing” y cantidades de las inyecciones, la apertura del “throttle” y la EGR, y el valor de la sonda lambda resultante:

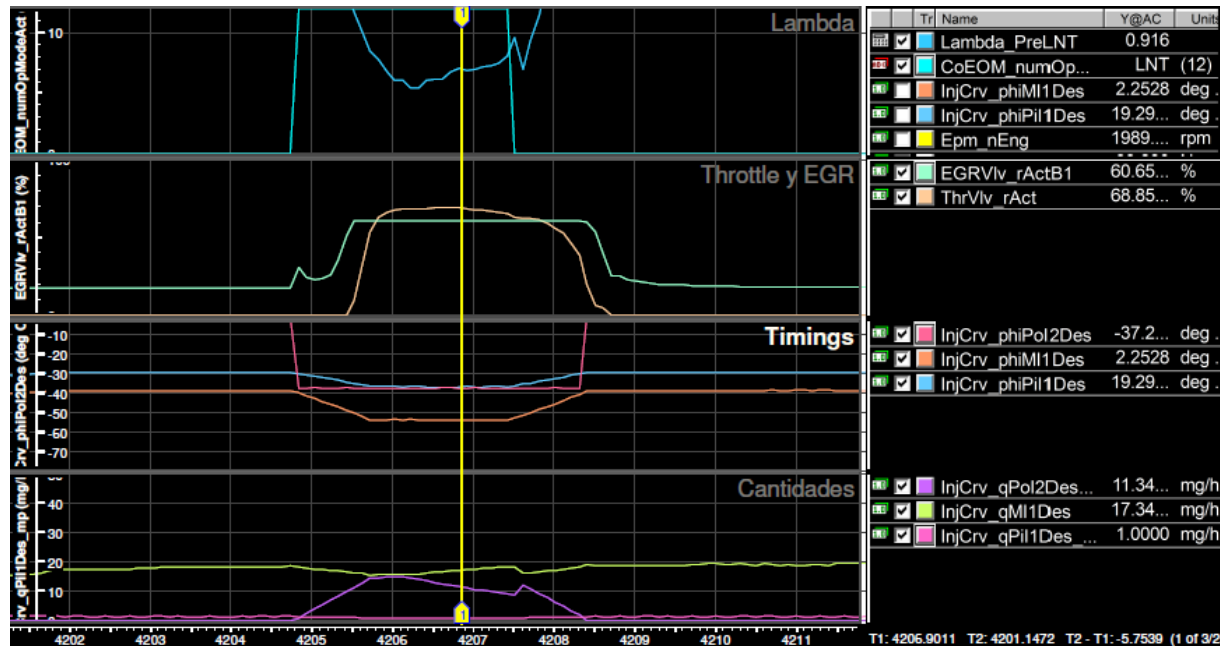


Figura 7. Grabación de una purga en un vehículo con software ATI Vision™

La estrategia de inyección piloto junto con inyección principal avanzada posibilita un desarrollo de la combustión que permita seguir quemando la post inyección posterior sin generar elevados niveles de partículas de carbón. La post inyección por su parte ha de quemarse en la cámara de combustión consumiendo todo el oxígeno disponible, pero sin que exista un elevado nivel de combustible sobrante que iría a parar al escape como hidrocarburos inquemados. De esta forma, el principal objetivo de la post inyección temprana es consumir todo el oxígeno existente en la cámara de combustión de cara a generar altas tasas de CO, que es el agente reductor más efectivo junto con el H₂, no crear un excedente de HC inquemados en el escape.

Por otro lado, algunos modos de combustión diésel avanzados pueden producir las composiciones de gases de escape deseadas para la regeneración LNT. Por ejemplo, la combustión a baja temperatura o LTC (Low Temperature Combustion) ha sido empleada por Toyota para la regeneración de adsorbentes de NO_x en condiciones de baja carga y velocidad en motores de poca potencia [Sasaki 2000]. En estas condiciones, la utilización del LTC requiere altas tasas de EGR, estrangulación del aire de admisión, y adaptación del timing de la inyección para lograr conseguir una combustión sin excesivos niveles de humo a pesar del lambda rico.

b) Enriquecimiento de los gases de escape.

El enriquecimiento del flujo de gases en el sistema de escape se realiza a través de la inyección de combustible aguas arriba del catalizador, mediante una post inyección tardía. Este combustible se inyecta al final de la carrera de expansión y sale de la cámara de combustión sin quemar directamente a través de la válvula de escape. El combustible inyectado se mezcla con el gas de escape caliente y se evapora. Al entrar en contacto con los metales nobles presentes en el catalizador, los HC pueden sufrir reacciones de oxidación parcial y reformado con vapor, produciendo una mezcla de reductores más reactivos, que incluyen hidrocarburos de cadena cortas e hidrógeno.

Este método tiene algunos inconvenientes, como el aumento del nivel de dilución de combustible en el aceite lubricante u “oil dilution”. Debido a que se está inyectando combustible al final de la carrera de expansión, la presión en la cámara de combustión es muy baja, y por consiguiente, parte del

combustible inyectado se proyecta sobre las paredes del cilindro. Posteriormente, este combustible pasa a través de los segmentos del pistón hacia el cárter de aceite. Este fenómeno aumenta progresivamente la cantidad de combustible contenido en el aceite, y debe de modelarse y calibrarse correctamente para realizar los cambios de aceite necesarios antes de que se alcancen niveles que podrían llegar a ser dañinos para el motor.

En una estrategia alternativa de enriquecimiento de escape, el combustible inyectado puede ser procesado en un "reformador de combustible" a bordo. El reformador de combustible es un catalizador que promueve reacciones de oxidación parcial para transformar los HC en una mezcla de gas de síntesis diésel, aumentando las concentraciones de H_2 , CO y HC ligeros. La regeneración de un LNT mediante la utilización de un reformador de combustible en el sistema de escape ha sido demostrada en un sistema diseñado para cumplir con la normativa de emisiones americana EPA Tier 2 Bin 5 [Bonadies 2006]. Sin embargo, el sistema mostró una penalización en el consumo medio de combustible bastante elevada, de alrededor del 6%, ya que la mayoría del gas reformado era utilizado para reducir la concentración de oxígeno en el escape hasta la estequiométrica, antes de enriquecerla y llegar a dosados ricos.

Como se puede extraer de lo expuesto anteriormente, este segundo tipo de estrategias basadas en la inyección de combustible en el flujo de escape o en el reformado de combustible son poco eficientes y presentan una penalización en el consumo de combustible y "oil dilution" demasiado elevadas. De manera que el sistema más comúnmente utilizado por los fabricantes es el primer sistema que utiliza una combinación de postcombustión temprana, estrangulación de la admisión y EGR para lograr una elevada concentración de CO en el gas de escape.

5.2 Estrategias de purga y desulfatación

En primer lugar, para entender correctamente todos los conceptos relativos a estas estrategias se han de definir de forma clara los procesos de purga y desulfatación a los que se hacen referencia:

- "Purga" o "DeNOx", hace referencia al proceso de regeneración periódica del LNT, que incluye las fases de liberación y conversión del NOx almacenado en el mismo. Para llevarlo a cabo, se requiere una estrategia de enriquecimiento a través de alguno de los métodos descritos anteriormente. La temperatura objetivo para el proceso de DeNOx debe estar contenida en la ventana térmica de conversión del LNT. Los objetivos finales de la purga son convertir el NOx almacenado y "vaciar" el LNT, de forma que sea posible seguir almacenando NOx para el siguiente ciclo.
- "Desulfatación" o "DeSOx", hace referencia al proceso de eliminación de compuestos de azufre en el LNT, requerido periódicamente con el fin de liberar los sulfatos almacenados en el elemento de adsorción, que impiden el correcto almacenamiento de NOx disminuyendo progresivamente la eficiencia de conversión. Con el fin de liberar estos sulfatos, se requiere una elevada temperatura en este elemento y un dosado rico. Normalmente se utilizan estrategias cíclicas de dosado pobre/rico como medio para controlar las temperaturas generadas durante el funcionamiento en fase rica.

Uno de los aspectos más importantes en la utilización de la tecnología de adsorción de NOx es el tratar de predecir, modelar y establecer las condiciones de funcionamiento del motor que facilitarían un nivel satisfactorio de reducción de NOx durante los diferentes ciclos de conducción. Esto se consigue tanto por medio de la planificación de las purgas o regeneraciones del LNT, como a través de la correcta distribución de los eventos de desulfatación. Además de este aspecto, se ha de llegar a un compromiso entre la reducción de NOx y la penalización de combustible (CO_2) asociada a las purgas y DeSOx.

Por un lado, se ha de asegurar que las purgas se realizan en el momento adecuado y con la frecuencia necesaria para mantener un elevado rendimiento de conversión. Y por otro lado se han de predecir las condiciones más favorables posibles en cuanto a velocidad y par del motor para realizar la transición a modo rico de forma rápida y sin efectos en el agrado de conducción.

Por último, de acuerdo a los datos relativos a la formulación y especificaciones del LNT facilitados por el proveedor de catalizadores, y a los resultados procedentes del análisis detallado del LNT en un banco de ensayos, se determinarán ciertos valores objetivo de lambda y duración de los procesos de purga y DeSOx:

- DeNOx (purga): Valor del factor lambda objetivo y duración de la purga
- DeSOx: Valor de lambda objetivo en DeSOx y duración de las fases del ciclo rico/pobre

Las purgas más ricas (menor lambda) suelen dar lugar a una regeneración más rápida y más completa del LNT y, por lo tanto, ofrecen mayores eficiencias promedio de conversión de NOx. Esto se debe a que se está suministrando un flujo muy elevado de elementos reductores en el gas de escape. Sin embargo, no se deben alcanzar valores excesivamente bajos de lambda, debido a que el nivel de partículas e hidrocarburos inquemados resultante sería inaceptable. Esta es una de las razones por las cuales el modo de combustión rico requiere de un sistema de control lambda de lazo cerrado, que corrija constantemente la cantidad de combustible inyectado en la post inyección en base a la señal de "feedback" procedente del sensor lambda.

Este control de bucle cerrado, se basa en las concentraciones de NOx y oxígeno, la temperatura y el flujo másico de gases de escape. Las señales de realimentación son proporcionadas por los sensores, que pueden ser sensores de NOx o sensores Lambda. El sistema de control lambda está integrado con el módulo de control del motor, y tiene que determinar los parámetros de purga y de desulfatación (tiempo, duración, relación A / F...) y la estrategia de enriquecimiento óptima en función de las condiciones de funcionamiento del motor. La optimización de la calibración de las purgas y el control del proceso de desulfatación es una de las tareas más complejas en el desarrollo de sistemas LNT. Para ello normalmente se utilizan modelos de emisiones de NOx no tratadas y modelos que simulan la capacidad de almacenamiento de NOx en el LNT. En base a la salida de los modelos, las condiciones de conducción, y la señal procedente de los sensores, el módulo del software encargado del control del DeNOx y DeSOx activa el proceso correspondiente.

Utilizando algunos de los métodos expuestos anteriormente, el programa DECSE estimó que es posible lograr una eficiencia de conversión de NOx superior al 80%, con una penalización en el consumo de combustible menor al 4% [DECSE 1999]. Si bien el valor del 4% proporcionaba un número de referencia útil sobre la penalización de CO₂ prevista con el uso de esta tecnología, aún existía espacio para la optimización del sistema motor-catalizador. Esto se ilustra en la Figura 8, procedente del mismo estudio DECSE. Las dos curvas de conversión de NOx que se muestran en el gráfico se generaron utilizando dos calibraciones de motor diferentes. En ambos casos, la penalización de CO₂ se mantiene por debajo del 4% y se utiliza el mismo patrón de regeneraciones, sin embargo se observan diferentes conversiones de NOx. Esto deja claro una vez más que los parámetros del modo rico tienen que ser muy cuidadosamente ajustados para que coincidan con los requisitos del LNT, de lo contrario el combustible puede ser desperdiciado a través de un enriquecimiento de la mezcla improductivo.

Siempre existirá un compromiso entre el volumen o capacidad total del LNT (coste del componente) y la frecuencia y duración de las purgas requerida (penalización de consumo o CO₂). Si bien como se sugiere anteriormente actualmente es posible optimizar mediante la calibración diversos parámetros del motor para generar las condiciones adecuadas en los gases de escape en cada instante.

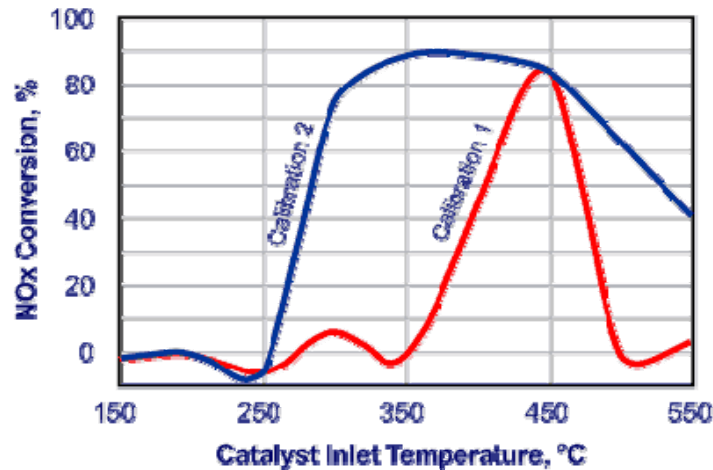


Figura 8. Influencia de la calibración del motor en la eficiencia de conversión de NOx [DECSE 1999]
LNT nuevo de 2,5 litros en un motor de 1.9 HSDI con 81 kW a 4200 rpm, combustible 3 ppm S

Otro aspecto clave una vez más es el comportamiento en el NEDC en lo que se refiere a adsorción y conversión total de NOx. En base a las temperaturas de los gases de escape durante el ciclo, la ventana de temperatura de absorción, la capacidad máxima de adsorción del LNT, y la ventana de temperatura de conversión, se han de determinar los puntos óptimos para realizar la purga o purgas requeridas durante el ciclo. En la siguiente figura se muestra la comparación de dos estrategias diferentes en lo relativo a DeNOx aplicadas en la fase EUDC (Extra Urban Driving Cycle) de un NEDC:

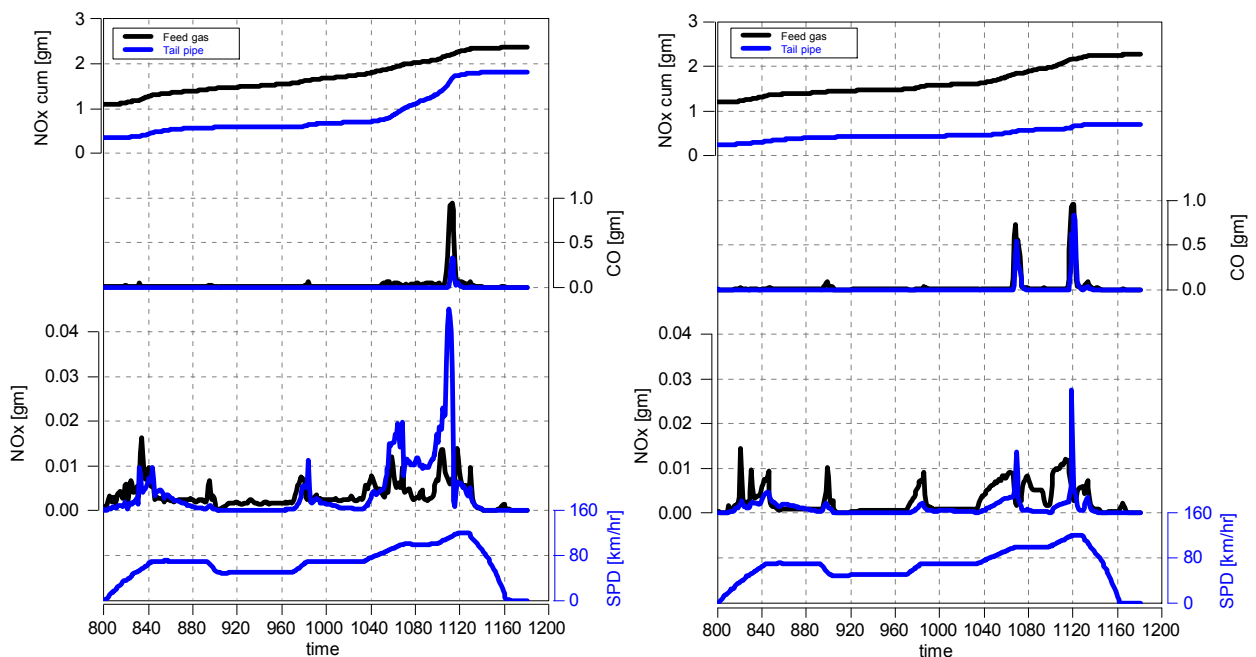


Figura 9. Estrategias de purga simple y doble en un EUDC [M. Ndiaye 2012]

Como se puede observar en la imagen, la primera estrategia utiliza una sola purga en la última aceleración del ciclo, mientras que en la segunda estrategia se recurre a dos purgas, en ambas aceleraciones de la última parte del ciclo. Se hace evidente que en este caso los valores finales de NOx acumulado a la salida del escape son menores con la segunda estrategia. Esto se debe a que en el primer caso el LNT ya se encuentra completamente saturado, y no puede continuar adsorbiendo más NOx. De forma que en el segundo caso, al purgar el LNT antes de la fase de cruce a 90km/h, el LNT puede continuar adsorbiendo NOx y se evita perder toda esa cantidad de NOx no convertido.

6 Mecanismos de envejecimiento del LNT

6.1 Causas del envejecimiento

El envejecimiento de un catalizador de automoción se puede definir como la pérdida continua y progresiva de la capacidad de conversión de emisiones contaminantes del mismo, causado por el sometimiento prolongado a condiciones de trabajo que incluyen elevadas temperaturas, exposición a gases contaminantes, vibraciones, choques térmicos, etc...

De esta forma, y utilizando un planteamiento similar al recogido en el *capítulo 21 [F. Payri y J. M. Desantes 2011]*, se puede establecer que existen varios mecanismos responsables del deterioro y desactivación de un catalizador. Y dado que el LNT se puede considerar en parte un catalizador, aunque también realice la función de filtro químico de NOx, tales mecanismos aplican de la misma forma a este tipo de dispositivos.

- **Mecanismos térmicos (desactivación):** La desactivación térmica se produce cuando la matriz del catalizador supera temperaturas muy elevadas, generalmente alrededor de 1000°C. Estas condiciones dan lugar a procesos de sinterización de los componentes activos del catalizador, formación de aleaciones, oxidación de algunos aditivos metálicos y volatilización de componentes.
- **Mecanismos químicos (envenenamiento):** Causados por la combustión de ciertos productos químicos de aditivos del combustible o aceite lubricante, que se depositan en las paredes interiores de la matriz, dando lugar a reacciones químicas en la superficie, inhibición por adsorción de ciertos componentes y reestructuración de las superficies del catalizador. Esto disminuye el contacto del gas con el catalizador dificultando las reacciones deseadas y reduciendo de manera importante la capacidad de conversión del mismo, hasta el punto de poder llegar a inutilizarlo por completo.
- **Otros mecanismos:** Los catalizadores son susceptibles de ser dañados por otros medios, como la contaminación por acumulación de depósitos carbonosos en los poros del recubrimiento. Y también por factores mecánicos relacionados con rotura por golpes, vibraciones y choques térmicos.

En el caso específico de los LNT utilizados en aplicaciones diésel, tal y como se describe [*Metz 2008*], existen tres vías principales responsables de la desactivación del catalizador de adsorción: Las regeneraciones regulares del filtro de partículas, los procesos de desulfatación del propio LNT (que representan una carga térmica sustancial para el catalizador), y el envenenamiento por azufre.

El primero de estos mecanismos, el envejecimiento térmico, es causado principalmente como se ha descrito por las regeneraciones del filtro de partículas y por los procesos de desulfatación. La regeneración del filtro de partículas requiere que se alcancen temperaturas de en torno a 600°C a la entrada del DPF, en unas condiciones en las que aún exista oxígeno en el flujo de gases de escape. Este oxígeno es necesario en primer lugar para oxidar en el LNT el combustible vaporizado que se inyecta a través de las post inyecciones, y que tiene como objetivo aumentar la temperatura del gas hasta alcanzar la temperatura objetivo a la entrada del DPF, y en segundo lugar para posibilitar la regeneración del propio DPF mediante la oxidación de las partículas.

Según el diseño del sistema de post tratamiento, y de la distancia existente entre el LNT y el DPF, la regeneración del filtro de partículas puede suponer temperaturas en el interior del LNT

superiores a 650°C. La frecuencia de las regeneraciones del DPF varía con la capacidad del mismo y con los niveles de emisión de partículas del motor en cuestión, pero se puede decir que se han de llevar a cabo como media cada 500km aproximadamente, con una duración típica de unos 10 a 15 minutos, lo que representa una carga térmica acumulada sustancial durante la vida del LNT.

En cuanto al proceso de desulfatación, suele llevarse a cabo al final de la regeneración del DPF, para aprovechar la elevada temperatura existente en el LNT, y evitar el gasto energético que supondría volver a calentarlo hasta su temperatura objetivo. En este caso, el proceso de desulfatación requiere temperaturas en el interior del LNT también de en torno a 650°C, y además de ello un factor lambda rico en los gases de escape. La necesidad de ésta fase rica viene dada por la alta estabilidad química de los sulfatos en el LNT. La forma en la que se limita y controla la temperatura es realizando un cambio cíclico entre el modo de combustión rico y el modo de combustión de regeneración del DPF. En la siguiente imagen se puede observar un proceso de DeSO_x, con la variación cíclica entre modo de combustión rico y modo de combustión de regeneración:



Figura 10. Grabación de un proceso DeSO_x en banco de ensayos con software ATI Vision™

En esta grabación se puede apreciar el perfil típico del factor lambda durante el proceso de DeSO_x, en este caso se trata de un ciclo 10s Rico / 20s Pobre. Como se puede observar, la temperatura a la salida del LNT oscila en torno a 630°C en este caso. La frecuencia del proceso de desulfatación es tal que se suele realizar una vez cada dos regeneraciones del DPF, lo que supone aproximadamente un DeSO_x cada 1000km. Por lo tanto a la larga también es un importante contribuyente al envejecimiento térmico del LNT.

Por otra parte, se ha de tener en cuenta que no todos los compuestos de azufre pueden ser eliminados por medio del proceso de desulfatación, y que como veremos en los siguientes apartados, también existen otros elementos causantes del envenenamiento en los LNT, como los compuestos de fósforo. Por todo ello, el envenenamiento del catalizador se ha de tener en cuenta como otra importante fuente de envejecimiento del mismo. Este factor obliga además a controlar de forma exhaustiva la calidad del combustible y de los aceites lubricantes en lo relativo a contenido de elementos contaminantes susceptibles de envenenar el LNT.

6.2 Desactivación térmica

Con el objetivo de abordar el concepto de la desactivación térmica en los LNT, en primer lugar se ha de hacer una breve referencia a los procesos de simulación de envejecimiento de catalizadores que se utilizan en la industria de la automoción. Existen principalmente cuatro métodos para evaluar el envejecimiento de un LNT. El primero de ellos es la utilización de los denominados “hornos de envejecimiento”. Mediante este método el catalizador es sometido a ciclos acelerados de exposición a alta temperatura, controlada durante un tiempo determinado. El mayor inconveniente de este sistema es que solamente se está evaluando el efecto de la temperatura, y no se tiene en cuenta la forma en la que afecta la composición química del flujo de gases de escape, o las condiciones a las que está sometido el LNT en el vehículo.

La segunda forma de simular el proceso de envejecimiento es el uso de “bancos de gas sintético”, donde el LNT se prueba con un flujo de gas de combustión de una composición determinada (similar a los gases de escape del motor) y a una temperatura controlada. Este método es más preciso pero a la vez más costoso y requiere el uso de este tipo de instalaciones específicas, por lo que se suele limitar a análisis detallados por parte de los proveedores del catalizador. Con el fin de comprobar la estabilidad a largo plazo del LNT en condiciones operativas más realistas, se pueden realizar pruebas de envejecimiento acelerado en un banco de ensayos con un motor real. Para ello se suelen utilizar ciclos que combinan procesos de regeneración del DPF y procesos de desulfatación, acompañados por periodos de funcionamiento en modo normal. Por último, la forma más precisa de correlacionar el comportamiento del LNT ante el envejecimiento, es una prueba real con el sistema instalado en el vehículo. De esta forma es posible evaluar las condiciones reales de envejecimiento a los que el componente va a ser sometido durante la vida útil del vehículo. Generalmente esta prueba se realiza al final del proceso de desarrollo como vía de certificación del sistema, ya que ha de demostrarse que el rendimiento del LNT se mantiene dentro de unos márgenes tales que permitan controlar las emisiones dentro de los límites legales.

Llegados a este punto, y una vez analizadas las causas del envejecimiento térmico, se han de analizar los efectos del mismo sobre el rendimiento del LNT. Para ello se puede seguir una vez más el modelo propuesto por [Metz 2008]. En él se analizan los datos de un estudio de desactivación térmica de un LNT llevado a cabo por el fabricante “Umicore AF & Co”, en el cual se somete al LNT objeto de estudio a diversos ciclos de acelerados de envejecimiento en horno, para posteriormente comprobar la eficiencia de conversión de NOx a diferentes temperaturas.

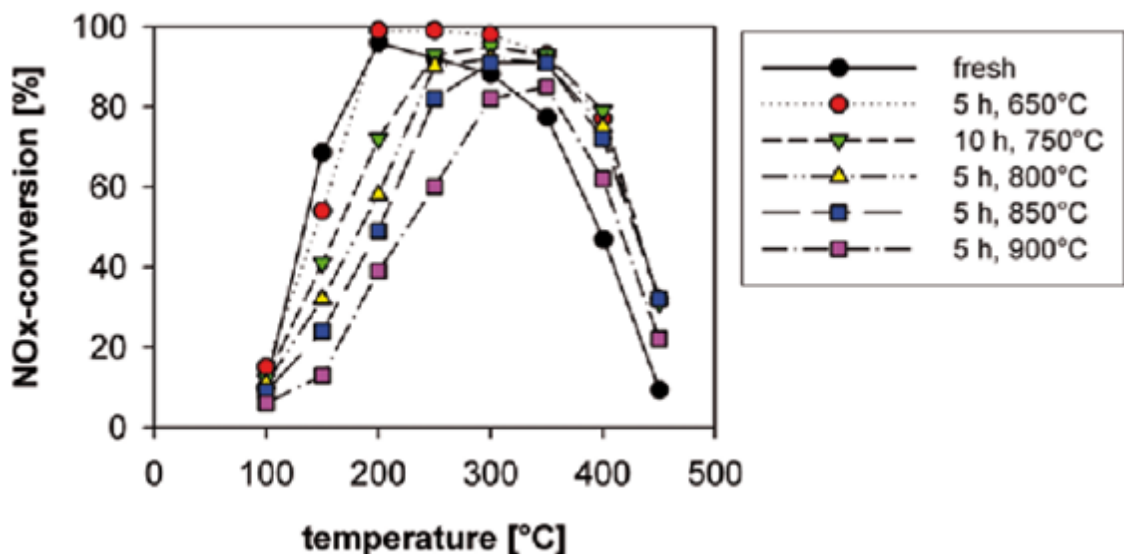


Figura 11. Niveles de conversión de NOx para diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento (Umicore AF & Co., citado por [Metz, 2008])

Como conclusión principal del estudio se extrae que el envejecimiento térmico tiene un importante efecto sobre la actividad de conversión de NOx a baja temperatura, entre 150 y 350°C, lo cual se hace evidente en la caída de la actividad a 150°C después del ciclo de envejecimiento de 5h a 650°C, como se puede apreciar en la figura 11. Esto se debe probablemente a la sinterización de las partículas del catalizador de oxidación (Platino), que reducen la capacidad de conversión de NO a NO₂. Dado que esta fase del proceso es básica para posibilitar la correcta adsorción del NOx en el componente de almacenamiento, gran parte de ese NO no convertido atraviesa el LNT sin reaccionar. Después de la fase de envejecimiento de 10h a 750°C se puede observar de igual forma una reducción en la actividad de conversión de NOx a 200°C, siguiendo la misma tendencia. Sin embargo, para temperaturas de funcionamiento más altas, por encima de 250°C, el envejecimiento térmico provoca un aumento en el rendimiento catalítico. La razón está probablemente ligada a los sitios de los metales preciosos, ya que se ha demostrado que limitan la estabilidad de los nitratos a altas temperaturas. Después del envejecimiento moderado, la sinterización de los metales preciosos atenúa su actividad en general, y su impacto desestabilizador en los sitios de los nitratos en particular. Ésta baja actividad de los metales preciosos permite que algunos nitratos puedan existir a temperaturas superiores a las que su estabilidad termodinámica en un principio sugeriría, mejorando por lo tanto el almacenamiento de NOx a temperaturas más elevadas.

Tal como se expone en la tesis doctoral "*Poisoning of automotive exhaust gas catalyst components. The role of phosphorus in the poisoning phenomena*" [N. Kröger, 2007] la sinterización del catalizador se puede describir como un proceso activado térmicamente mediante el cual la superficie se reduce por medio de la modificación estructural del catalizador. Como resultado de estas modificaciones, tanto los materiales catalíticos activos como el "washcoat" pueden resultar afectados. Para dar una explicación a éste fenómeno, se pueden considerar dos modelos [Zhen 2014]: el modelo de migración atómica y el modelo de migración de los cristallitos. El modelo de migración de los cristallitos (Fig. 12 a) mantiene que la sinterización se produce debido a la migración de los propios cristallitos sobre la superficie. Por su parte, el modelo de migración atómica (Fig. 12 b) sostiene que los átomos migran de cristallito a otro a través de la superficie o la fase de gas, causando un aumento en el tamaño de los cristallitos y de ese modo una disminución en el área superficial. Asimismo, la degradación térmica de los materiales del "washcoat" también aumenta el riesgo de desactivación del catalizador. Esto se debe a que ciertas transformaciones de fase que tienen lugar en el "washcoat" pueden disminuir el área de la superficie catalíticamente activa del LNT, pudiendo causar la encapsulación de partículas metálicas activas, como se puede observar en (Fig. 12 c):

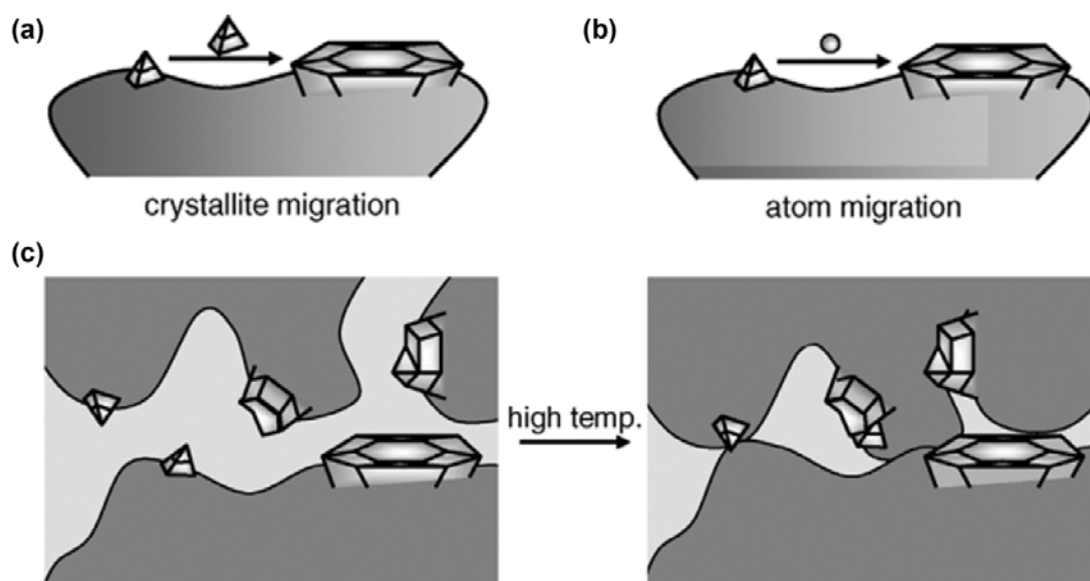


Figura 12. Modelos de sinterización y transformación de fase en catalizadores [Zhen M. y Sheng D.]

Por todo ello queda demostrado que la sinterización de los metales preciosos, y en particular del platino, es el origen principal del envejecimiento térmico. Por lo tanto, el mantenimiento de la estructura y tamaño de las partículas de Pt mediante la reducción de la temperatura de funcionamiento en el LNT es clave para controlar la desactivación térmica.

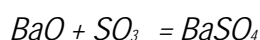
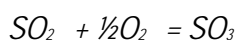
En relación a este punto, es interesante analizar el efecto de algunas sustancias que pueden ser incorporadas a la formulación del LNT de cara a mejorar su comportamiento frente al envejecimiento térmico. Uno de los aditivos que en mayor medida mejora el comportamiento del LNT en este aspecto es el Cerio. El principal papel del Cerio es incrementar la eficiencia de almacenamiento de NOx en el componente de Bario, particularmente a temperaturas moderadas (inferiores a 400°C). Este hecho tiene particular importancia en aplicaciones con motores diésel, dado que las temperaturas del gas de escape de los motores diésel se encuentran por lo general por debajo de estos valores. Debido a esta mejora de la actividad de almacenamiento a baja temperatura, es posible ajustar la calibración del motor para generar una temperatura de escape más baja, mejorando el comportamiento frente al envejecimiento térmico del LNT y reduciendo las emisiones de CO₂. La principal desventaja de la adición de Cerio a la formulación es que puede actuar como componente de almacenamiento de oxígeno, aumentando la cantidad total de agente reductor (CO) requerida durante la regeneración LNT.

Otros de los componentes aditivos que se pueden añadir a la formulación del catalizador con el fin de aumentar su rendimiento en este aspecto son el Zirconio (Zr) y el Itrio (Y). Tal y como apunta [Shoji, 2007], algunos fabricantes como Toyota comenzaron a introducir “washcoats” basados en Ce/ Zr /Y en sus aplicaciones comerciales diésel para prevenir la sinterización de platino, y por lo tanto mejorar el comportamiento frente al envejecimiento térmico.

6.4 *Envenenamiento por azufre*

El segundo mecanismo de desactivación más importante en los LNT es el envenenamiento por azufre, de manera que es muy interesante investigar el origen o causas, y por otro lado las consecuencias de este fenómeno. En primer lugar, se ha tener en cuenta que los gases de escape emitidos por los motores diésel contienen ciertas cantidades de azufre, principalmente en forma de dióxido de azufre (SO₂), aunque además del mismo, también pueden aparecer otras especies de azufre en el gas de escape durante las purgas, tales como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el sulfuro de carbonilo (COS). Estos compuestos se forman durante el desarrollo del proceso de combustión, y proceden mayoritariamente del azufre contenido en el combustible, y en menor medida de ciertos aditivos que forman parte del aceite lubricante del motor.

El problema principal de estos compuestos de azufre, es que al entrar en contacto con la superficie del LNT forman sulfatos estables con el componente de almacenamiento de NOx, siendo la adsorción de estos compuestos de azufre preferente sobre la adsorción de NOx. A continuación se describen las reacciones que definen el proceso de almacenamiento de azufre en el LNT (teniendo en cuenta un adsorbente de BaO), que son equivalentes a las reacciones de almacenamiento de NOx:



En primer lugar, el dióxido de azufre (SO₂) se oxida a trióxido de azufre (SO₃) al entrar en contacto con el catalizador de oxidación de platino. Posteriormente, el SO₃ reacciona con el componente de almacenamiento de BaO para formar sulfato de bario (BaSO₄). Esto provoca la saturación gradual de los sitios de bario con azufre, lo que conduce a una pérdida de actividad hacia la adsorción de NOx.

El BaSO_4 se puede descomponer térmicamente en un proceso similar a la desorción térmica de los nitratos almacenados en el componente de adsorción del LNT, de manera que el efecto causado por el envenenamiento por azufre es reversible (o parcialmente reversible) y la actividad del LNT puede ser restaurada. Sin embargo, los sulfatos de bario son mucho más estables que los nitratos equivalentes, y por lo tanto, se requeriría de una temperatura mucho más elevada para hacer posible su desorción térmica. Como referencia, la mayor parte del BaSO_4 se descompone a temperaturas cercanas a los 1600°C en condiciones de mezcla pobre. Como consecuencia, y para poder llevar a cabo el proceso de desulfatación a temperaturas más realistas, de entre 500 y 725°C , se ha de enriquecer la mezcla. Por esta razón, tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, es necesario implementar una estrategia de desulfatación que, además de incrementar la temperatura del LNT a valores en torno a los 650°C , genere un factor lambda rico en el flujo de gases de escape.

En cuanto a las especie reductoras, y haciendo referencia una vez más al artículo *"NOx adsorbers"* [Majewski, 2012] de www.dieselnet.com, se puede establecer que al igual que ocurría con el NOx durante la regeneración del LNT, el H_2 es un reductor de sulfato más eficiente que el CO . Por lo tanto, la temperatura de inicio del proceso de liberación del azufre durante un evento de desulfatación es menor si se suministra H_2 en comparación con las otras especies, y la cantidad de azufre que se libera durante un tiempo dado de desulfatación es mayor. Sin embargo, al utilizar H_2 como reductor para la desulfatación, se puede producir una mezcla de H_2S (olor desagradable) y SO_2 , mientras que si se utiliza CO solamente se generaría SO_2 como producto de la desulfatación. Por otra parte, cabe señalar que el H_2 parece ser un reductor eficaz solamente en presencia de platino.

En relación a este punto, y como se sugiere en el estudio *"Investigations of SO2 poisoning and thermal aging mechanisms for Pt/BaO/Al2O3 lean NOx trap catalysts"* [Kim, 2005], sin duda ha de estudiarse de manera detallada la frecuencia y características del proceso de desulfatación. Esto se debe a que ha de existir un compromiso entre la frecuencia de los procesos de desulfatación (de forma que sea posible mantener el LNT libre de azufre) y el envejecimiento térmico acumulado que dichos procesos suponen a lo largo de la vida del vehículo. Por otra parte, en este mismo estudio se propone que dependiendo del grado de sulfatación en el LNT, las especies de azufre estarán presentes en una combinación de compuestos débilmente enlazados (fácil desorción) y fuertemente enlazados (difícil desorción), afectando la concentración relativa de cada una de estas especies de sulfato de forma diferente la química de los procesos de adsorción, desorción y conversión de NOx en el LNT. Uno de los principales puntos a extraer de esta conclusión es que muy posiblemente existan ciertos compuestos de azufre que son prácticamente imposibles de eliminar a pesar de los procesos de desulfatación, por lo tanto un determinado porcentaje de este azufre se irá irremediamente acumulando durante la vida del vehículo. De igual manera, también se pueden formar sulfatos estables con el "washcoat", tales como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Como resultado, el rendimiento de conversión del catalizador disminuye gradualmente ya que existen menos sitios disponibles para la adsorción de NOx .

A partir del conocimiento de este fenómeno, se han propuesto dos estrategias principales para tratar de combatir el envenenamiento por azufre en los adsorbentes de NOx :

- Estrategias de desulfatación, que como hemos explicado anteriormente combinan periodos de funcionamiento a elevada temperatura con un ambiente rico en el escape. De esta manera consiguen eliminar gran parte del azufre acumulado reponiendo la capacidad de adsorción. Es la más efectiva y utilizada actualmente por los fabricantes de automóviles.
- Trampas de azufre, que se instalan aguas arriba del LNT, adsorbiendo el azufre en el washcoat debido a su alta afinidad por el mismo. De esta forma en teoría se minimizaría o eliminaría la necesidad de desulfatar el LNT. Sin embargo se ha demostrado que solo son eficaces por un tiempo determinado hasta que se saturan totalmente. La mayor durabilidad fue obtenida por Toyota con una trampa de azufre válida durante aproximadamente 40.000km .

En cuanto al desarrollo del proceso de envenenamiento, según lo sugerido en el artículo de 1998 *"Investigation of NOx Adsorber Catalyst Deactivation"* [Dou, D., O.H. Bailey], el proceso de envenenamiento por azufre comienza en la superficie de entrada de catalizador, y progresa en dirección axial hacia niveles cada vez más profundos del LNT, hasta llegar a cubrir la mayor parte del "washcoat". Esto se ha determinado tomando muestras en diferentes puntos del LNT después de un determinado periodo de exposición a gases de escape con elevado contenido de azufre.

Se ha de tener en cuenta que el desarrollo de estas pruebas se suele llevar a cabo con combustible dopado con un elevado contenido en azufre, con objeto de acelerar el proceso de envenenamiento y reducir los tiempos de ensayo. Sin embargo, haciendo referencia al punto anterior, se ha de tener en cuenta que el contenido en azufre del combustible es muy importante en estos ensayos, ya que la tasa de envenenamiento por azufre no es lineal con la concentración del mismo. Se ha demostrado que la exposición del LNT a gases de escape procedentes de la combustión de combustibles con niveles muy elevados de azufre resulta en una desactivación más rápida y severa de lo que cabría esperar. Este comportamiento fue ratificado por un estudio llevado a cabo por Ford Motor Company en 1999, cuyos resultados se pueden observar en la siguiente figura:

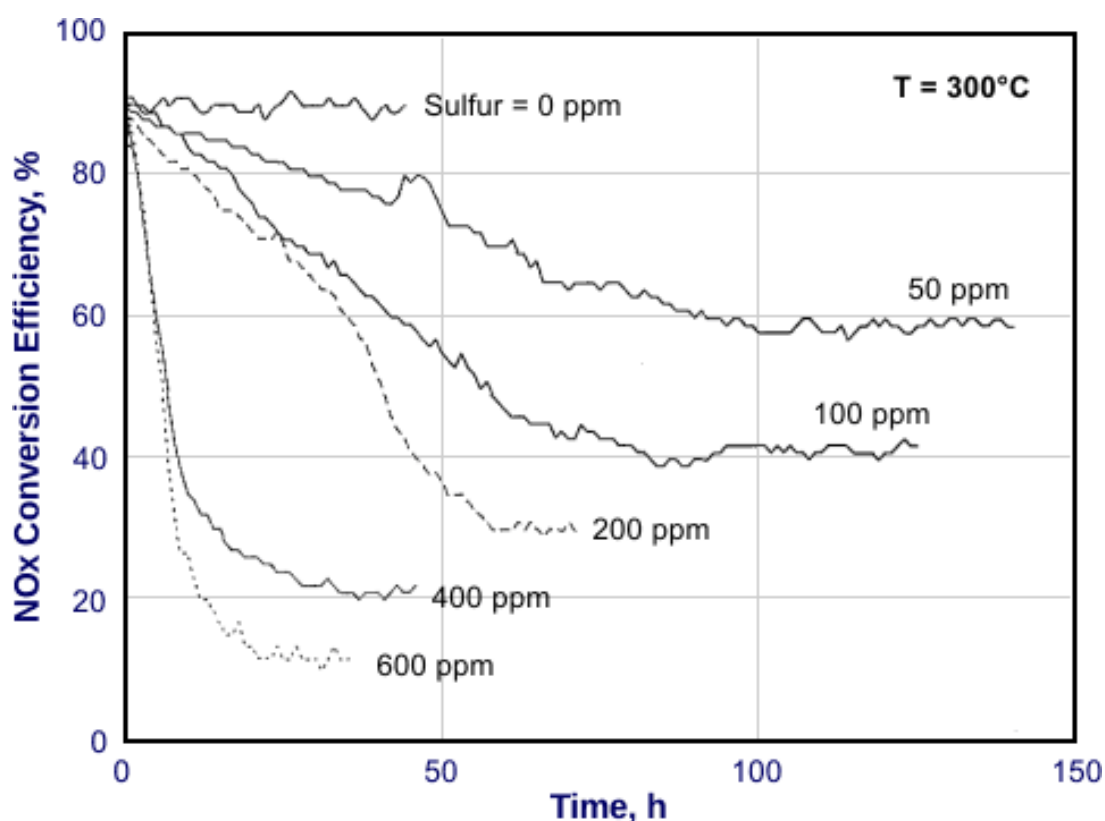


Figura 13. Disminución de la eficiencia de conversión de NOx tras envejecimiento de un LNT con diferentes concentraciones de azufre en el combustible [www.dieselnet.com]

A pesar de este comportamiento, ha de tenerse en mente que incluso con niveles de azufre inferiores a 10 ppm en el combustible, a la larga se produce un significativo envenenamiento por azufre. Esto también es debido en parte a la contribución de azufre del aceite lubricante del motor. Por lo tanto, se hace totalmente necesaria la utilización y disponibilidad en la red de suministro de combustibles de muy bajo nivel en azufre. Este combustible es conocido como **"Ultra-low-sulphur diesel (ULSD)"**, con contenidos de azufre en la Unión Europea inferiores a 10 ppm, e incluso con la utilización del mismo, se requiere como hemos explicado la realización periódica de procesos de desulfatación para mantener el rendimiento de conversión requerido en el LNT.

De cara a exponer con mayor detalle las características del combustible en Europa, se puede hacer referencia al documento de "The Advanced Motor Fuels Implementing Agreement (AMF)", de la "International Energy Agency (IEA)". En este documento se recogen las normativas que regulan las propiedades de los combustibles en USA, Europa, y el resto del mundo. En primer lugar, la *Fuel Quality Directive, 2009/30/EC*, define requerimientos básicos del combustible en Europa, tanto para gasolina como para gasóleo. Posteriormente se incluyen requerimientos más específicos, a través del estándar europeo *EN 228* en el caso de la gasolina, y del estándar europeo *EN 590* en el caso del gasóleo. A continuación se muestra la tabla de propiedades correspondiente al combustible diésel de automoción para Europa, para USA (Standard A y B) y la normativa de ámbito mundial WWFC:

	European 2009/30/EC ^a	Standard A 2013 ^a	Standard B 2014 ^a	WWFC:2013 Category 4 ^a
Cetane number	≥51.0	≥51.0 ^b	≥40	≥55.0
Cetane index		≥46.0	≥40 or aromatics ≤35 vol-%	depends on additive use
Density at 15 °C, kg/m ³	≤845.0	820 ^b – 845		820 ^b – 840
Viscosity at 40 °C, mm ² /s		2.000 ^b – 4.500	1.9 – 4.1	2.0 ^b – 4.0
CFFP, °C		^b	agreed by buyer and seller	equal or lower than the lowest expected temperature
Flash point, °C		>55.0	≥52	≥55
Evaporated, vol-%		E250: <65 E350: ≥85		
Evaporated, °C	T95: ≤360.0	T95: ≤360	T90: 282 – 338	T90: ≤320 T95: ≤340
Final boiling point, °C				≤350
Dist. residue/loss, vol-%			≤2	
Total aromatics, wt-%			Total ≤35 or CI ≥40	≤15
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH di+), wt-%	≤8.0	≤8.0		≤2.0
Sulfur content, mg/kg	≤10.0	≤10.0	≤15	≤10
FAME content, vol-%	≤7.0	≤7.0	≤5.0 ^e	≤5.0
Other biofuels				HVO, BTL
Methanol/ethanol, wt-%				non-detectable
Water content, mg/kg		≤200.0		≤200
Lubricity, wear scar diameter (wsd 1.4) at 60 °C, μm		≤460.0	≤520.0	≤400
Copper strip corrosion (3h, 50 °C)		Class 1	≤3	Class 1
Ferrous corrosion				max. light rust
Total acid number, mg KOH/g				≤0.08
Carbon residue (10% dist.), wt-%		≤0.3	≤0.35	≤0.20
Ash content, wt-%		≤0.010	≤0.01	≤0.001
Metal content, mg/kg	≤2.0 ^d manganese	≤2.0 ^d manganese		1 or non- detectable
Oxidation stability 95 °C, g/m ³		≤25		≤25
Oxidation stability, hours		>20 ^e		
Total contamination, mg/kg		≤24		<10
Water and sediment, vol-%			≤0.05	water ≤200 mg/kg
Conductivity, pS/m			≥25	

Figura 14. Requerimientos del combustible diésel de automoción en Europa y USA

[http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/diesel_gasoline]

De la misma forma que ocurría con la desactivación térmica, existen ciertas variaciones susceptibles de ser incluidas en la formulación del LNT que contribuyen a mejorar el comportamiento en cuanto a envenenamiento por azufre. Tal y como se apunta en [Majewski, 2012], la primera de ellas consiste en la utilización de adsorbentes de óxido de metal alcalino (en este caso Na y K), que demuestran reducir la tasa de envenenamiento por azufre en LNT. Estudios posteriores demostraron que el dióxido de titanio (TiO_2) también mejora la resistencia frente al envenenamiento por azufre, ya que promueve la desorción de los sulfatos a menores temperaturas. A partir del año 2000, comenzaron a desarrollarse catalizadores de óxidos complejos, combinando la resistencia frente al azufre de los sistemas de óxido de titanio con la estabilidad de adsorción de los sistemas de óxido de circonio. Uno de estos sistemas se desarrolló y comercializó en 2001 en el motor D-4 GDI de Toyota. Por último, la adición de Cerio también presenta ventajas en lo que control del envenenamiento por azufre se refiere. Se ha demostrado que los LNT que contienen CeO_2 en su formulación muestran una capacidad de regeneración superior, pudiendo recuperar la eficiencia de conversión después de la desulfatación incluso después de ser sometidos a temperaturas superiores.

6.5 Envenenamiento por fósforo

En este apartado se tratará brevemente otra de las posibles fuentes causantes de la disminución en el rendimiento del LNT, que no siempre está incluida en los estudios e investigaciones. Se trata del envenenamiento por fósforo. Este tipo de contaminación en el LNT es similar al envenenamiento por azufre, pero en este caso los sitios de Ba son ocupados por compuestos de fósforo.

Resultados de diferentes estudios muestran que el envenenamiento por fósforo puede ser una fuente importante de desactivación de un LNT, sobre todo cuando el vehículo presenta un elevado kilometraje y el nivel de fósforo acumulado es muy elevado. En este caso, la función que se ve afectada en mayor medida es la capacidad de almacenamiento de NO_x .

La principal fuente causante del envenenamiento por fósforo en los catalizadores de automoción es un compuesto conocido como ZDDP. El ZDDP o Dialquilditiofosfato de zinc es una sal organometálica, compuesta de zinc, azufre y fósforo. Este compuesto es un poderoso aditivo anti desgaste, antioxidante e inhibidor de la corrosión que se utiliza en los aceites lubricantes de motor.

Su principal efecto se da debido a que el calor generado a partir de la fricción entre dos superficies de acero que rozan entre sí en el motor (segmentos y paredes del cilindro) hace que el ZDDP reaccione químicamente con las superficies. Como resultado, se forman unas fuertes películas lubricantes resistentes al desgaste. Para proporcionar un dato cuantitativo, un aceite lubricante típico, desarrollado para motores diesel de última generación contiene en torno a 1350 ppm (0,1350%) de fósforo en su formulación. Este contenido de fósforo puede variar entre el 0,08 y el 0,15% en peso del aceite, por lo cual una posible forma de alargar la vida del LNT podría ser el uso de lubricantes con un contenido de fósforo inferior.

Esta relación entre el contenido de ZDDP en el aceite lubricante y el envenenamiento por fósforo en catalizadores se conoce desde largo tiempo atrás. Estudios realizados por [Caracciolo y Spearot] en el año 1976 ya sugerían que la actividad catalítica disminuye linealmente a medida que la cantidad de fósforo detectada en el catalizador aumenta. Se han llevado a cabo diversos estudios que prueban el efecto del fósforo sobre catalizadores en general, y sobre adsorbentes de NO_x o LNTs en particular. Un ejemplo de ellos es el artículo publicado por "Caterpillar" y titulado "Impact of phosphorus on NO_x aftertreatment catalysts" [Silver, R., Alletag, A., Stefanick, M. 2005]. En este estudio se trata de analizar la pérdida de rendimiento en términos de reducción de NO_x debido a la exposición a compuestos de fósforo. Para ello se utiliza una instalación de laboratorio compuesta por un quemador de combustible diesel acoplado a una muestra del LNT de características definidas. De esta forma se puede analizar el efecto que tienen los gases de combustión del ZDDP en el LNT.

El combustible utilizado durante el estudio tiene un contenido nulo de azufre, algo muy importante ya que de otra forma los resultados serían erróneos e imposibles de interpretar, al producirse envenenamiento por azufre al mismo tiempo. Adicionalmente, para acelerar el proceso de envenenamiento (y por lo tanto del tiempo de ensayos), este combustible se dopa con triortocresilfosfato o TOCP ($C_{21}H_{21}O_4P$), que proporciona una fuente adicional de fósforo.

Posteriormente se aplican dos ciclos de envejecimiento sobre el LNT nuevo, con diferentes tiempos de exposición, y concentraciones de fósforo, como se indica en la siguiente tabla:

Tiempo de exposición (min)	Cantidad de P por unidad de volumen del LNT (g l)	Tiempo funcionamiento del motor equivalente (h)
90	3.6	4000
250	10	10000

Tras realizar estos ensayos se obtienen los siguientes resultados, que reflejan el “NOx Slip” o porcentaje de NOx que pasa a través del LNT sin ser adsorbido:

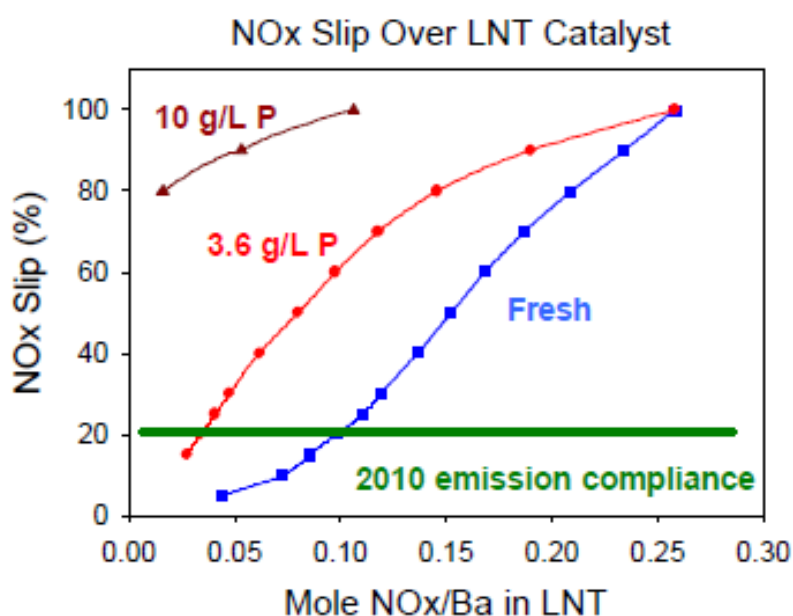


Figura 15. “NOx Slip” tras proceso de envenenamiento por fósforo [Silver, R., Alletag, A., 2005]

A partir de este estudio se obtienen las siguientes conclusiones:

- El fósforo impacta significativamente la capacidad de almacenamiento de NOx, conduciendo como consecuencia a una pérdida de rendimiento de conversión significativa.
- El envenenamiento por fósforo no tiene efectos importantes en la oxidación de NO a NO₂.
- El fósforo tiene mayor efecto en LNT nuevos que en LNT ya envenenados.

Otra consecuencia muy interesante del estudio, es que se pudo observar que al igual que sucedía con el envenenamiento por azufre, el fósforo se concentra normalmente a la entrada del LNT, y va progresando lentamente hacia el interior al aumentar el tiempo de exposición. En la siguiente figura se puede observar el perfil de concentraciones de fósforo a lo largo del LNT tras realizar los análisis posteriores a los ensayos de envejecimiento:

7 Estudio del proceso de envejecimiento del LNT

7.1 *Adquisición y post-procesamiento de los datos*

Una vez introducida toda la base teórica acerca del funcionamiento del LNT y de los procesos de envejecimiento que conducen a una pérdida de rendimiento del mismo durante la vida del vehículo, es momento de exponer en detalle el estudio realizado durante este trabajo. En este capítulo se explicará tanto el proceso y herramientas utilizadas para llevar a cabo dicho estudio, como los resultados obtenidos a través del mismo.

En primer lugar se han de poner en contexto tanto los vehículos, como las instalaciones de ensayo y herramientas de hardware y software utilizadas durante el estudio. Se puede comenzar apuntando que los vehículos utilizados durante el estudio fueron tres prototipos de Ford Mondeo 2.0 Tdci modelo 2014, con las siguientes características técnicas:

Motor	2.0 TDCi
Potencia máxima	180 CV
Position del motor	Frontal transversal
Cilindrada	1997 cm ³
Régimen de máxima potencia	3500 rpm
Par motor	400 Nm/2000-2500 rpm
Sistema de inyección	Diesel Common Rail
Sobrealimentación	Turbo de geometría variable con intercooler
Distribución	DOHC
Número de cilindros	4
Diámetro	85 mm
Carrera	88 mm
Relación de compresión	16,7 : 1
Número de válvulas por cilindro	4
Tracción	Tracción delantera
Transmisión	Manual de 6 velocidades
Consumo ciclo urbano	5.1 l/100 km
Consumo ciclo extraurbano	4.0 l/100 km
Consumo medio combinado	4.4 l/100 km
Normativa de emisiones	EURO VI
Emisiones de CO ₂	115 g/km
Peso en vacío declarado	1579 kg
Máximo peso admitido	2250 kg
Dimensiones de los neumáticos	215/60 R16

Figura 16. Especificaciones del vehículo objeto del estudio [Datos publicados por Ford Motor Co.]

Este vehículo cuenta con un motor turbo diésel de 2 litros de cilindrada de última generación, cuyo bloque es desarrollado y fabricado por "PSA Peugeot-Citroën". Éste bloque motor es posteriormente adquirido y adaptado por "Ford Motor Company" para satisfacer las necesidades específicas de la marca y modelo en concreto. En particular, los principales componentes que se desarrollan específicamente son el sistema de inyección de combustible (Common Rail de quinta generación), el turbo (de geometría variable) y sistema de admisión, los componentes auxiliares y el sistema de post tratamiento de gases de escape. Este último punto es un dato clave en relación a este estudio, ya que mientras PSA ha optado por utilizar un sistema de SCR activo con inyección de urea para todos sus vehículos, Ford se decanta por un sistema LNT+DPF situado cerca de la salida del turbocompresor, combinado con un SCR Pasivo localizado bajo la base vehículo. A continuación se puede apreciar un esquema del sistema de post tratamiento de gases de escape del vehículo objeto de estudio:

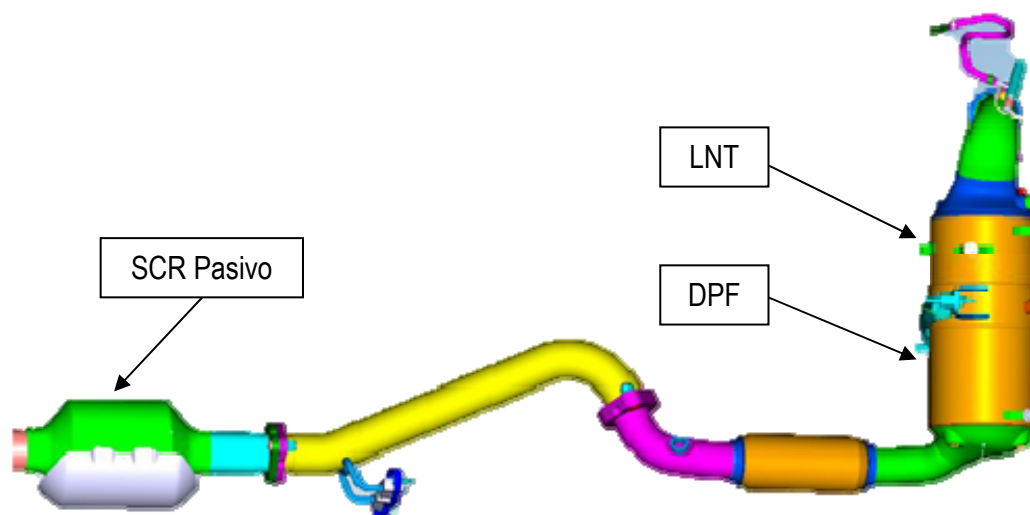


Figura 17. Sistema de post tratamiento del Ford Mondeo DW10F 2014 [Ford Motor Co.]

Las razones por la cual Ford ha decidido implementar este tipo de sistema en el nuevo Mondeo 2.0 Tdci son varias, pero como resumen se pueden enumerar las siguientes:

- Menor coste en comparación con un sistema de SCR activo equivalente
- Mayor experiencia de la compañía en el uso de LNT que en el de SCR activo
- Perfil de temperaturas de escape relativamente bajo en el NEDC, lo que favorece al LNT
- No existe la necesidad de repostar aditivo de urea, lo que es un argumento de venta, ya que reduce el coste de operación y simplifica el repostaje

El LNT y el DPF se sitúan dentro de la misma carcasa, ambos cerca de la salida de la turbina. La ventaja de este sistema es que permite acelerar el "light off" del LNT en el NEDC, lo que incrementa el tiempo durante el cual el LNT está convirtiendo el HC y el CO, y adsorbiendo el NOx de manera eficiente. Por otra parte, la proximidad del DPF hace posible que las regeneraciones del mismo se lleven a cabo utilizando menor energía, ya de otra forma parte del calor se disiparía a través de la línea de escape. Además en otras configuraciones en las que el DPF ha de situarse bajo el vehículo es necesario instalar un vaporizador de combustible y un catalizador de oxidación para aumentar la temperatura en ese punto. Esta cercanía del DPF a la salida de gases de escape también facilita el control de temperatura de regeneración durante los regímenes transitorios.

Por último, el SCR pasivo se sitúa fuera del vano motor, en los bajos del vehículo. El principal objetivo de este SCR pasivo es almacenar el NH₃ y el H₂S sobrante generado durante las purgas excesivamente ricas. Sin embargo, este dispositivo tiene como ventaja el ofrecer un beneficio adicional de conversión de NOx. Esto ocurre generalmente en condiciones de conducción a elevada velocidad, donde la temperatura del LNT es demasiado alta para adsorber o retener el NOx

almacenado, de manera que se desorbe térmicamente. Como resultado de este proceso el NOx pasa directamente a través del LNT sin ser adsorbido. Es entonces cuando este NH₃ almacenado en el SCR pasivo durante las purgas puede reaccionar y convertir más NOx. Por otra parte, el efecto de almacenamiento del H₂S es deseable debido a la percepción del cliente, ya que este gas emite un fuerte y desagradable olor.

Llegados a este punto, y tras conocer las características del vehículo, motor y sistema de post tratamiento objetos de este estudio, es momento de describir las instalaciones en las que se llevaron a cabo las pruebas. El proceso de ensayos y toma de datos de dos de los vehículos tiene lugar en uno de los complejos del centro técnico de desarrollo "Ford Dunton Technical Centre", conocido como "MAF (Mileage Accumulation Facility)". Se trata de una serie de dinamómetros de vehículo, que permiten llevar a cabo repetitivamente ciclos de conducción simulados en condiciones controladas con la ayuda de un robot de conducción. Las principales aplicaciones de estas instalaciones son completar ensayos de durabilidad de componentes, posibilitar tareas de desarrollo y calibración de modelos, y llevar a cabo procesos de envejecimiento de sistemas de post tratamiento de escape. Estas instalaciones cuentan asimismo con un sistema de toma de datos conectado a los vehículos que permite grabar y almacenar toda la información requerida durante los ensayos, tanto los datos procedentes de los canales de la ECU como de los sensores de instrumentación adicionales instalados.

Seguidamente se muestra un ejemplo de uno de los dinamómetros de vehículo perteneciente a las instalaciones donde se realizaron los ensayos:

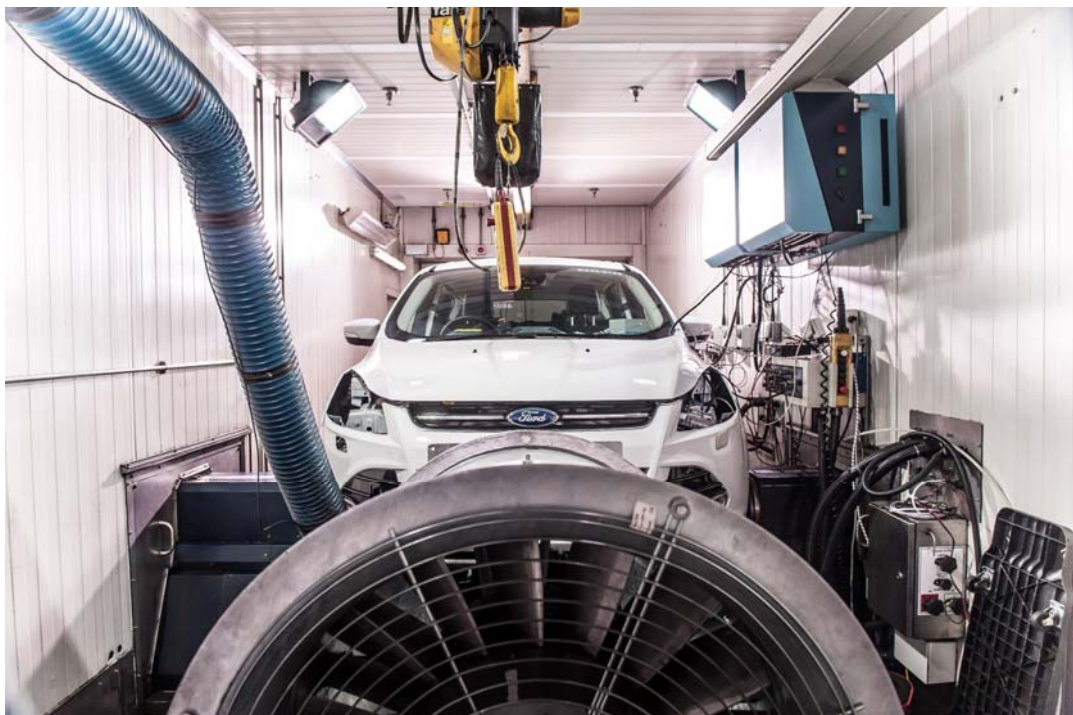


Figura 18. Imagen de las instalaciones del MAF [<https://3d-car-shows.com/ford-kuga-car-sales/>]

Como se puede observar, este tipo de instalaciones cuentan con un sistema de ventiladores de alta potencia que simulan el flujo de aire correspondiente a la velocidad de conducción durante el ciclo. Por otra parte la temperatura del aire ambiente en la cámara de ensayos se mantiene controlada en torno a los 25 grados centígrados. Por último, en los rodillos del dinamómetro se aplica un par de frenado variable, acorde a la resistencia real al avance en carretera que presenta el vehículo. Esta resistencia total al avance corresponde a la suma de la resistencia aerodinámica y de rodadura real del vehículo. Para obtener estos datos, se lleva a cabo un test denominado "coast down", mediante el cual los vehículos (cargados con el peso de orden de marcha) realizan varias deceleraciones en punto muerto desde una velocidad fija. Posteriormente se mide el tiempo transcurrido desde el inicio del test hasta que el vehículo se detiene por completo, y se calcula un coeficiente polinómico a partir del tiempo, la masa y la velocidad. Por último se aplica este coeficiente al software del dinamómetro.

A continuación pasamos a describir los ciclos de conducción que siguen los vehículos ensayados en las instalaciones del MAF. El primero de los vehículos, codificado como 4851, realiza repetitivamente un ciclo de conducción puramente urbano, en concreto el ciclo de conducción de París. Este ciclo contiene frecuentes paradas y periodos a ralentí, y la velocidad máxima es siempre inferior a 60km/h. A continuación se muestra el perfil de velocidades del ciclo urbano de París:

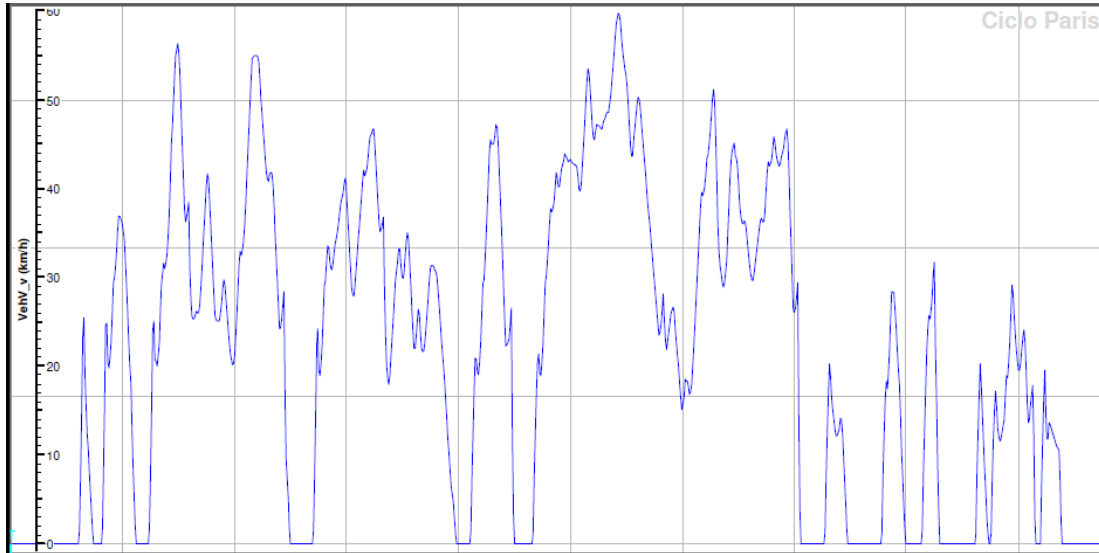


Figura 19. Ciclo de conducción urbano de París [Grabación de ATI Vision™]

Como consecuencia de las características del ciclo, la temperatura media de escape se mantiene siempre en unos valores relativamente bajos en este caso, lo que dificulta de manera importante la adsorción, pero sobre todo la conversión durante las purgas, y el correcto desarrollo de los procesos de desulfatación. Esto se debe no solamente a que la temperatura de escape es baja, si no a que el modo de combustión rico solo puede activarse en una determinada ventana operativa de régimen, par, y tiempo de residencia. Debido a ello, tanto los procesos de purga como los de desulfatación pueden verse interrumpidos, causando un bajo rendimiento global de conversión de NOx.

El segundo vehículo del estudio, codificado como 4844, sigue un ciclo de conducción interurbano, desarrollado por "PSA Peugeot-Citroën", y conocido como PSA 4. Este ciclo cuenta con velocidades normalmente superiores a 50km/h, con prolongados periodos de cruce a 90km/h y ausencia de paradas. El ciclo PSA 4 presenta el siguiente perfil de velocidades:

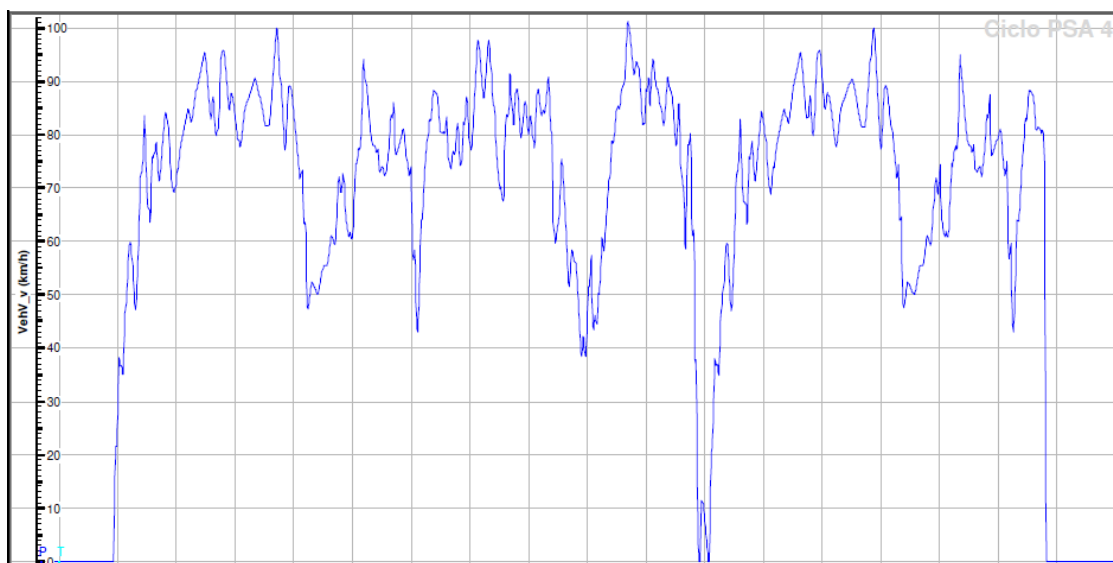


Figura 20. Ciclo de conducción interurbano PSA 4 [Grabación de ATI Vision™]

Debido a las características del ciclo, en este caso la temperatura media de escape es siempre relativamente elevada, posibilitando situar el LNT en un área óptima de su ventana térmica operativa, tanto para el almacenamiento como sobre todo para la conversión de NOx durante las purgas. De igual forma, el funcionamiento a velocidades medias más o menos constantes permite llevar a cabo procesos de desulfatación satisfactorios, ya que el régimen de giro del motor y el par se mantienen siempre en valores favorables para el correcto funcionamiento del modo de combustión rico.

El tercer vehículo, por su parte, realiza ciclos aleatorios de conducción real en carretera abierta. Estos ciclos de conducción son llevados a cabo en Turquía, por medio de la división turca de la empresa "Ford Otosan". Posteriormente las grabaciones de datos se envían al centro técnico en Reino Unido, donde se analizan los resultados. Este es un dato clave en el estudio, ya que en este caso los ciclos no son repetitivos y se llevan a cabo en condiciones climáticas reales y por lo tanto variables. Pero algo aún más importante es que se ha de tener en cuenta que las especificaciones en cuanto a calidad del combustible en Turquía aún no son comparables a las de otros países europeos. Por lo tanto, al analizar e interpretar los resultados hay que valorar la posibilidad de que el contenido en azufre del combustible sea sustancialmente superior, lo que podría afectar de forma importante la tasa de envenenamiento por azufre en el LNT.

Llegados a este punto, se procede a la exposición de los medios utilizados para la adquisición y análisis de datos del estudio. Como se ha comentado anteriormente, gracias al software de calibración y al cableado apropiado es posible extraer y almacenar todos los datos asociados a los canales de interés disponibles en la ECU ("Engine Control Unit"). Para ello los vehículos cuentan con una ECU o PCM ("Powertrain Control Module") emulada, que gracias al dispositivo "ATI A7" permite crear una conexión de gran ancho de banda con el software de calibración "ATI VisionTM". A continuación se muestra un ejemplo de una instalación de sistema de toma de datos en vehículo con puerto de toma de datos "ATI A7" y software "ATI VisionTM":



Figura 21. Sistema ATI A7 [http://www.accuratetechnologies.com/Portals/0/PDFs/ATI_Catalog_US.pdf]

A partir de este sistema se generan grabaciones en formato ".Rec", un estándar de codificación de datos específico del software ATI VisionTM. Posteriormente, y con el objetivo de realizar un análisis y post procesamiento de datos detallado, las grabaciones se convierten de formato ".Rec" a formato Matlab. Una vez los datos son convertidos y exportados a "Matlab", se procede a la utilización de un modelo de "Simulink", que escanea toda la información y extrae solamente los parámetros de mayor interés requeridos para el estudio. En primer lugar, este modelo extrae algunos datos directamente de las señales grabadas por los sensores del vehículo (velocidad del vehículo, par, temperaturas de escape, etc...), y otras variables relativas a los procesos de regeneración, desulfatación y purga.

Por otra parte, el modelo también aplica ciertas reglas de filtrado de la información para obtener algunos datos estadísticos de interés, como se expondrá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

7.2. *Presentación y análisis de los resultados*

Por motivos de confidencialidad se elimina el texto en este apartado.

7.3. *Creación de nueva regla en la lógica de desulfatación*

Por motivos de confidencialidad se elimina el texto en este apartado.

8. CONCLUSIONES

8.1 Conclusiones generales

En primer lugar, la realización de este trabajo me ha ayudado a incrementar de manera muy significativa mi nivel de comprensión acerca del funcionamiento del LNT en general, y de sus mecanismos de envejecimiento en particular, algo que ha sido y sigue siendo esencial en el día a día de mi trabajo. Sin embargo, la complejidad asociada a la naturaleza de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el LNT es muy elevada. Esto es algo que se puede percibir en la industria al tratar con ingenieros de calibración, representantes de proveedores de catalizadores, e incluso especialistas técnicos en sistemas de post tratamiento; ya que ninguno de ellos cuenta ni mucho menos con todas las respuestas o explicaciones a algunos de los fenómenos que tienen lugar en los LNT.

De manera que los resultados hallados en este estudio, si bien son una herramienta útil para proporcionar una idea general acerca de los procesos de envejecimiento que pueden tener lugar en el LNT, nunca podrán proveer conclusiones finales detalladas. Para ello se requerirían pruebas más exhaustivas incluyendo análisis del LNT en un laboratorio al final de cada uno de los ensayos.

Actualmente todos los fabricantes de automóviles que se han decantado por el uso del LNT están afrontando en mayor o menor medida los problemas derivados del envejecimiento del mismo. A pesar de que todos utilizan un software de control similar, basado en el sistema genérico de "Bosch", la calibración de la lógica de decisión es propia. Esta lógica define las condiciones de activación y desactivación de los procesos de purga y desulfatación, y como se ha visto sin duda es clave a la hora de controlar el envejecimiento del LNT.

Otro punto muy interesante a tener en cuenta es el amplio abanico de posibilidades que se abre, y al mismo tiempo el incremento de la complejidad que se avecina, de cara a la implantación de la futura normativa de emisiones Euro 6.2, que incluirá un ciclo "RDE (Real Driving Emissions)" en la certificación. El nuevo ciclo cubrirá un área operativa del motor mucho mayor, y no solo la ventana del NEDC que se venía calibrando tradicionalmente. De forma que los fabricantes se verán obligados a basar la selección de los sistemas de post tratamiento en las condiciones reales de conducción en carretera abierta. En el LNT esto puede implicar ventanas operativas mucho más amplias, que requieran purgas más frecuentes y en condiciones diferentes, algo que podría tener implicaciones en el envejecimiento del mismo, y que por lo tanto habrá que analizar.

8.2 Conclusiones específicas

Al hacer referencia al cumplimiento de los objetivos planteados por el trabajo, se puede concluir que los resultados han sido relativamente satisfactorios. Por una parte, se ha definido de una forma clara y precisa el estado del arte en lo referente a sistemas de post tratamiento de gases de escape en general, y al LNT y sus procesos de envejecimiento en particular. Por otra parte, se han podido obtener ciertos datos de interés a partir del estudio, que han ayudado a identificar errores y proponer mejoras en el sistema de gestión del LNT.

En referencia al punto anterior, es remarcable que el estudio haya dado lugar a una aplicación práctica, al motivar la implementación del nuevo modelo de adsorción y desorción de azufre en la lógica de control. Los resultados derivados del estudio permitieron poner de manifiesto que las reglas de activación y desactivación del proceso de desulfatación no eran lo suficientemente precisas y rigurosas. Esta nueva función en la calibración del sistema supervisor del LNT ha demostrado a posteriori resultados muy positivos, al conseguir activar el proceso de DeSOx cuando es requerido e inhibirlo en las situaciones donde no es necesario, lo que supone un beneficio de cara al envejecimiento térmico.

8.3 Sugerencias para desarrollos futuros

De cara a complementar y ampliar los datos aportados por este estudio, se pueden plantear una serie de desarrollos o estudios paralelos.

El primero de ellos sería, como se ha sugerido anteriormente, analizar muestras del LNT en un laboratorio después de la consecución de los ensayos. De esta forma, una vez completado el estudio, se realizarían taladros en diferentes puntos de control a lo largo de la sección del LNT. Esto permitiría verificar tanto el nivel de contenido en azufre por unidad de masa de las muestras, como el nivel de sinterización de los metales preciosos al observarlas a través del microscopio.

Por otro lado, se podría realizar una caracterización del comportamiento del LNT ante el envejecimiento en condiciones controladas, utilizando un banco de ensayos de motor. Para ello se llevarían a cabo ciclos de envejecimiento acelerado compuestos por regeneraciones del DPF y procesos de desulfatación, acompañados por periodos de funcionamiento en modo normal. Al llevar a cabo estos ciclos se pueden variar ciertas características del mismo, como la frecuencia de DeSOx respecto a regeneraciones del DPF, las temperaturas objetivo o el factor lambda objetivo en modo rico. Una vez concluidos los ensayos de caracterización, se puede instalar el sistema de post tratamiento en un vehículo y llevar a cabo un ciclo NEDC de control de emisiones igual al utilizado en este estudio. Este sistema permitiría por una parte averiguar qué procesos tienen mayor efecto sobre el deterioro del LNT, y por otra parte determinar los ajustes óptimos a utilizar durante las regeneraciones y DeSOx.

Por último, y de cara a avanzar el desarrollo necesario para cumplir la normativa de emisiones Euro 6.2, se podría elaborar un estudio con medición de emisiones en tiempo real en carretera. Para ello, se equiparía el vehículo con un sistema portátil de medición de emisiones o "PEMS (Portable Emissions Measurement System)", que proporcionaría datos en tiempo real acerca de las concentraciones de CO, CO₂, HC y NO_x, además de la medición del flujo másico de gases de escape y el factor lambda. De esta forma se podrían ensayar una vez más sistemas de post tratamiento con diferentes niveles de envejecimiento, como los sugeridos en el punto anterior, para analizar de forma pormenorizada cómo evolucionan las emisiones después de cada proceso de purga o desulfatación.

REFERENCIAS

1 *Referencias generales*

- Castellano, J., 2013. "Introduction to LNT for diesel applications", Ford internal document
- Chaize, E., et al., 1998. "*Reduction of NOx in Lean Exhaust by Selective NOx-Recirculation (SNR-Technique). Part II: NOx Storage Materials*", SAE Technical Paper 982593, doi:10.4271/982593
- Challen, B., R. Baranescu, 1999. "*Diesel Engine Reference Book*", SAE, Warrendale, PA
- Dec, J.E., 1997. "*A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging*", SAE Technical Paper 970873, doi:10.4271/970873
- Dec, J.E., Canaan, R.E., 1998. "*PLIF imaging of NO formation in a DI diesel engine*", SAE Technical Paper 980147, doi:10.4271/980147
- Duffy, K.P., A.M. Mellor, 1998. "*Further Developments on a Characteristic Time Model for NOx Emissions From Diesel Engines*", SAE Technical Paper 982460, doi:10.4271/982460
- Epling, W.S., 2004. "*Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NOx Storage/Reduction Catalysts*", Catalysis Reviews, 46(2), 163-245, doi:10.1081/CR-200031932
- Favre, C., May, J., Bosteels, D., "*Emissions Control Technologies to meet current and future European vehicle emissions legislation*".
- F. Payri, J.M. Desantes, 2011. "*Motores de combustión interna alternativos*"
- Heywood, J.B., 1988. "*Internal Combustion Engine Fundamentals*", McGraw-Hill, New York
- Johnson, T. Diesel Emission Control in Review, SAE Paper 2009-01-0121, 2009
- Khair, M.K., 2001. "*Emission Formation in Diesel Engines*", SAE Engineering Academies Lecture Notes
- Kitamura, Y., A. Mohammadi, T. Ishiyama, M. Shioji, 2005. "*Fundamental Investigation of NOx Formation in Diesel Combustion Under Supercharged and EGR Conditions*", SAE Technical Paper 2005-01-0364, doi:10.4271/2005-01-0364
- Labs, J.E., Parker, T.E., 2007. "*A Comparison of Single Shot Diesel Spray Combustion Emissions with Trends Predicted by a Conceptual Model*", Combustion Science and Technology, 179, 1159-1182
- Majewski, W.A, 2012. "*NOx Adsorbers*", dieselnet.com, https://www.dieselnet.com/tech/cat_nox-trap.php#sys, accedido entre enero y junio 2015
- Musculus, M.P.B., 2004. "*On the correlation between NOx emissions and the diesel premixed burn*", SAE Technical Paper 2004-01-1401, doi:10.4271/2004-01-1401
- Ndiaye, M., 2012. "Lean NOx Trap Systems for Diesel Applications", AVL Powertrain U.K.
- Strehlau, W., et al., 1999. "*Verfahren zum Betrieben einer Abgasreinigungsanlage ehthaltend eine Schwefelfalle und einen Stickoxid-Speicherkatalysator*"

2 Referencias específicas

- DECSE, 1999. "Diesel Emission Control Sulfur Effects Program, Phase I Interim Data Report No. 2: NOx Adsorber Catalysts", U.S. DOE, October 1999, doi:10.2172/755349, <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy00/interim2.pdf>
- Dou, D., O.H. Bailey, 1998. "*Investigation of NOx Adsorber Catalyst Deactivation*", SAE Technical Paper 982594, doi:10.4271/982594
- Kim, D. H., "Investigations of SO₂ poisoning and thermal aging mechanisms for Pt/BaO/Al₂O₃ lean NOx trap catalysts" NACS 19th North American Meeting, May 22-274, 2005, Philadelphia, PA. 2005
- Kröger, V., 2007. "Poisoning of automotive exhaust gas catalyst components. The role of phosphorus in the poisoning phenomena"
- Metz, N., 2008. "Im Spannungsfeld zwischen CO₂-Einsparung und Abgasemissions-absenkung: Lösungsansätze und Weiterentwicklungen"
- Shoji, A., 2007. "*An Improvement of Diesel PM and NOx Reduction System*", US DOE, 13th Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference, Detroit, MI, August 2007, http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2007/session3/deer07_shoji.pdf
- Silver, R., Alletag, A., Stefanick, M., 2005. "Impact of phosphorus on NOx aftertreatment catalysts" (Caterpillar)
- Zhen M., Sheng D., 2014. "*Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*", pp. 1-26 DOI: 10.1039/9781782621645-00001, eISBN:978-1-78262-164-5