ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO SOBRE LA GESTIÓN DE EMISIONES EN MOTORES MARINOS DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS

Study on Emission Management in Reciprocating Internal Combustion Marine Engines

Para acceder al Título de Grado en

INGENIERÍA MARÍTIMA

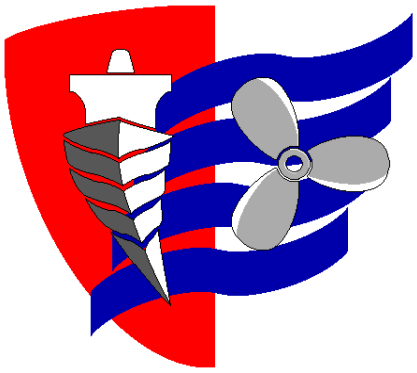
Autor: Juan Antonio Ballesteros Barea

Directora: Belén Río Calonge

Junio - 2017

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO SOBRE LA GESTIÓN DE EMISIONES EN MOTORES MARINOS DE COMBUSTIÓN INTERNA ALTERNATIVOS

Study on Emission Management in Reciprocating Internal Combustion Marine Engines

Para acceder al Título de Grado en

INGENIERÍA MARÍTIMA

Junio - 2017

ÍNDICE

RESUMEN 6

ABSTRACT 6

PALABRAS CLAVE 7

KEYWORDS 7

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 9

1.1. INTRODUCCIÓN 9

1.2. LA COMBUSTIÓN 10

1.2.1. LA COMBUSTIÓN COMO CASO PARTICULAR DE OXIDACIÓN 10

1.2.2. LAS REACCIONES DE COMBUSTIÓN Y SU CINÉTICA 13

1.2.3. TERMOQUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN 20

1.2.4. EL MOVIMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LA COMBUSTIÓN 21

2. METODOLOGÍA 24

2.1. LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN 24

2.1.1. CONTAMINANTES PRIMARIOS 24

2.1.1.1. HIDROCARBUROS INQUEMADOS Y DERIVADOS 25

2.1.1.2. MATERIAL PARTICULADO 26

2.1.1.2.1. LOS COMPUESTOS DE CARBONO COMO MP 30

2.1.1.2.2. LOS COMPUESTOS DE AZUFRE COMO MP 30

2.1.1.2.3. LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO COMO MP 31

2.1.1.3. ÓXIDOS DE NITRÓGENO 32

2.1.1.3.1. EL MONÓXIDO DE NITRÓGENO 33

2.1.1.3.2. EL DIÓXIDO DE NITRÓGENO 39

2.1.1.3.3. EL MONÓXIDO DE DINITRÓGENO 43

2.1.1.4. ÓXIDOS DE AZUFRE Y ESPECIES SULFURADAS 45

2.1.1.5. MONÓXIDO DE CARBONO 48

2.1.1.6. DIÓXIDO DE CARBONO 50

2.1.1.7. UNIDADES DE MEDICIÓN DE CONTAMINANTES PRIMARIOS 55

2.1.2. CONTAMINANTES SECUNDARIOS 56
2.1.2.1. OZONO TROPOSFÉRICO 56
2.1.2.2. SUSTANCIAS POR OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS PARCIALMENTE QUEMADOS 58
2.1.3. CONTAMINANTES MIXTOS 58
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS EN EL ÁMBITO MARÍTIMO 59
3. DESARROLLO 63
3.1. TÉCNICAS DE CONTROL DE EMISIONES 63
3.1.1. GESTIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO 64
3.1.1.1. GESTIÓN PRIMARIA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO 64
3.1.1.1.1. TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X SIN ALTERACIÓN CUALITATIVA DE LOS REACTIVOS. TÉCNICAS SECAS 65
3.1.1.1.1.1. REDUCCIÓN DEL AVANCE A LA INYECCIÓN 65
3.1.1.1.1.2. INCREMENTO DE LA RELACIÓN DE COMPRESIÓN 72
3.1.1.1.1.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CÁMARAS DE COMBUSTIÓN 73
3.1.1.1.1.4. PERFECCIONAMIENTO DE LOS ORIFICIOS DE INYECCIÓN DE COMBUSTIBLE 74
3.1.1.1.1.5. INYECCIÓN EN VARIAS ETAPAS, SISTEMAS DE INYECCIÓN DE COMBUSTIBLE ELECTRÓNICOS Y CON TECNOLOGÍA *COMMON-RAIL.* 80
3.1.1.1.1.6. CICLO MILLER, DISTRIBUCIÓN VARIABLE Y ADECUACIÓN DE LOS SISTEMAS DE SOBREALIMENTACIÓN 83
3.1.1.1.2. TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X CON ALTERACIÓN CUALITATIVA DE LOS REACTIVOS 87
3.1.1.1.2.1. SUSTANCIAS NO COMBUSTIBLES PARA LA REDUCCIÓN DEL NO_X 87
3.1.1.1.2.2. COMBUSTIBLES PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X 96
3.1.1.2. GESTIÓN SECUNDARIA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO 98
3.1.2. GESTIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE 105
3.1.1. GESTIÓN DE HIDROCARBUROS INQUEMADOS Y DERIVADOS 110
3.1.1. GESTIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO 111
3.1.2. GESTIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO 113
3.1.3. GESTIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO 114
4. CONCLUSIONES 118

5. ANEXOS 121

5.1. ANEXO I. VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO ADMITIDOS POR LA OMI 121

5.2. ANEXO II. VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES ADMITIDOS POR LA *EPA* 121

5.3. ANEXO III. ENSAYO DE EMISIONES CONFORME A CICLO E3 121

6. BIBLIOGRAFÍA 129

6.1. LIBROS Y DOCUMENTOS 129

6.2. PÁGINAS WEB 143

6.3. FIGURAS 144

6.4. TABLAS 147

6.5. NORMATIVA 148

RESUMEN

Los motores alternativos de combustión interna se utilizan de forma casi generalizada para cubrir las necesidades energéticas en el medio marítimo. Aunque las regulaciones sobre sus emisiones a la atmósfera han sido más tardías que en otros ámbitos, desde hace aproximadamente dos décadas y de manera creciente ocupan un lugar determinante entre los criterios de diseño y selección de estas máquinas. Las tecnologías desarrolladas para el cumplimiento de las diferentes exigencias administrativas han sido muy diversas y, en algunos casos, han venido acompañadas cuando menos de un detrimento de la eficiencia energética. En este estudio se realizará en primer lugar y a modo de preámbulo una somera descripción de los conceptos básicos de la combustión. A continuación se llevará a cabo una aproximación a las diferentes emisiones atmosféricas provocadas por la combustión en los motores marinos más habituales y a sus consecuencias medioambientales. Para terminar se hará un recorrido por las diferentes técnicas y soluciones tecnológicas para el control de los distintos tipos de emisiones, así como una valoración de las perspectivas futuras.

ABSTRACT

Reciprocating internal combustion engines are used almost universally to meet energy needs in the maritime world. Although regulations on pollutant emissions entered into force later than in other areas, for approximately two decades and increasingly they occupy a determining place between the criteria of design and selection of these machines. The technologies developed to meet the different administrative requirements have been very diverse and, in some cases, have been accompanied by at least a detriment of energy efficiency. In this study, a brief description of the basic concepts of combustion will be made first as a preamble. An approach will then be made to the different pollutant emissions caused by combustion in the most common marine engines and their environmental consequences. Finally, an overview of the different techniques and technological solutions for the control of the different

types of emission, as well as an assessment of the future prospects will be made.

PALABRAS CLAVE

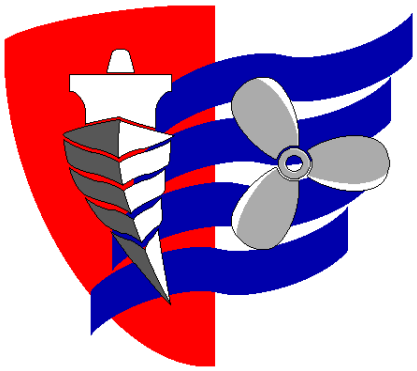
Combustión, emisiones, contaminantes, motores, buque.

KEYWORDS

Combustion, emissions, pollutants, engines, vessel.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Mediante este trabajo se pretenden abordar los diferentes procedimientos de gestión de las emisiones atmosféricas de los motores marinos alternativos de combustión interna. Más allá del estado actual de la normativa de emisiones, el objetivo es hacer una valoración de las tecnologías existentes para dicho fin y, en la medida de lo posible, intentar conocer los límites de las técnicas y teorías que las soportan.

1.1. INTRODUCCIÓN

El origen indiscutible de la industria ha sido la satisfacción de algunas de las necesidades del ser humano. Ante la falta de previsión en su desarrollo, en las últimas décadas nos hemos visto abocados a asumir medidas restrictivas para frenar el paulatino deterioro del medio ambiente. En lo referente a la contaminación atmosférica y a la industria marítima se puede considerar que estas medidas están teniendo carácter exponencial. Las implicaciones tecnológicas y económicas de este proceso son evidentes.

Entendiendo por máquinas térmicas motoras aquellos sistemas que transforman energía térmica en mecánica[1], actualmente son éstas de forma casi generalizada las encargadas de la propulsión y la producción de electricidad en el ámbito marítimo. El objetivo de este trabajo es obtener algunas conclusiones sobre la eficiencia en la gestión de emisiones de gases a la atmósfera por parte de estos sistemas.

Al margen de un reducido número de buques dotados con plantas de fisión nuclear, en los que la energía térmica se obtiene de los procesos exotérmicos derivados de la división de núcleos atómicos, la industria marítima depende hoy en día de las máquinas térmicas en cuyos sistemas se genera una combustión controlada. Este proceso termoquímico podrá ser interno o

[1] Del conjunto de máquinas térmicas no se considerarán las que a partir de energía mecánica proporcionan energía térmica y, por sencillez en la exposición, de aquí en adelante se utilizará con frecuencia el término de máquinas térmicas refiriéndonos exclusivamente a las motoras.

externo a la máquina[2] que proporciona la energía mecánica, pero, en cualquier caso e independientemente del grado de aplicación, el rendimiento económico de las explotaciones marítimas está cada vez más influenciado no solo por la eficiencia del proceso en sí, sino también por los productos obtenidos en el mismo. Frente a esta evolución, los grandes y constantes avances de las tecnologías orientadas a la sostenibilidad están abriendo la esperanza de un futuro con alternativas reales a las máquinas térmicas en ciertos ámbitos productivos. Sin embargo, los condicionamientos específicos de la industria marítima plantean problemas adicionales para la aplicación de algunas de estas nuevas tecnologías, por lo que es de esperar que el progreso a corto y medio plazo se centre más en la reducción o incluso eliminación del impacto ambiental de las máquinas térmicas que en su extinción.

1.2. LA COMBUSTIÓN

Aunque la intención es centrar este estudio en los productos derivados de la combustión en máquinas térmicas, es evidente que su génesis está íntimamente relacionada con el proceso de combustión. Por este motivo, se considera necesario tratar en primer lugar la combustión en sí, aunque sea superficialmente en algunos aspectos, dada la complejidad del proceso.

1.2.1. LA COMBUSTIÓN COMO CASO PARTICULAR DE OXIDACIÓN

La combustión en términos generales es una reacción de oxidación-reducción rápida y fuertemente exotérmica. Como en todas las reacciones de este tipo, existe al menos un elemento que se oxida, es decir, que cede electrones de su estructura atómica y otro que los captura. Desde un punto de vista químico se considera que ambos elementos han cambiado su estado de oxidación, entendiéndose por este la carga eléctrica que se podría

[2] Buena parte de los conceptos abordados en este estudio son también de aplicación en las máquinas de combustión externa, sin embargo, este se centrará en las máquinas térmicas motoras de combustión interna.

imaginar que tiene un átomo cuando los electrones se cuentan conforme a ciertas reglas acordadas (IUPAC[3]). Estas reglas son:

- El estado de oxidación de un elemento sin combinarse con otros es 0.
- Para un ion simple (monoatómico), su estado de oxidación es igual a la carga neta del ion.
- El hidrógeno tiene un estado de oxidación +1 y el oxígeno -2 en la mayoría de los compuestos. La excepción para el hidrógeno es que presenta un estado de oxidación -1 en los hidruros de metales activos y el oxígeno -1 en los peróxidos.
- La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra debe de ser 0, mientras que en un ion esta suma debe de ser igual a su carga.

Así por ejemplo, en la combustión del metano, indicándose los estados de oxidación de cada átomo arriba a su derecha, se tendría:

$$C^{-4}H_4^{+1} + 2O_2^0 \rightarrow C^{+4}O_2^{-2} + 2H_2^{+1}O^{-2} \qquad [1.1]$$

El átomo de carbono al incrementar su estado de oxidación de -4 a +4 se considera que se ha oxidado y, en contraposición, el oxígeno reduce su estado de oxidación, al pasar de 0 a -2, y se entiende que se ha reducido.

Desde este planteamiento puramente químico se entienden los procesos de oxidación-reducción (redox) sin que sea necesaria la presencia de oxígeno. Valga como ejemplo la formación de cloruro de hierro (III) a partir de cloro y cloruro de hierro (II), según la siguiente reacción:

$$Cl_2^0 + 2Fe^{+2}Cl_2^{-1} \rightarrow 2Fe^{+3}Cl_3^{-1} \qquad [1.2]$$

Como se puede observar, el hierro se oxida al pasar su estado de oxidación de +2 a +3 y, por otro lado, el cloro molecular se reduce al disminuir su estado de oxidación de 0 a -1.

[3] *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Sin embargo, el interés de este desarrollo se centra en aquellos procesos redox en los que interviene el oxígeno. Y más concretamente, en los que este oxígeno procede del aire atmosférico y no de otra fuente, como por ejemplo, de un perclorato que actúa como agente oxidante en algunos propergoles o propelentes de cohetes. Por otro lado, al margen de otros procesos redox en los que interviene el oxígeno atmosférico en el ámbito marítimo, igualmente de mucho interés, se tratarán aquellos en los que este actúa no solo como agente oxidante, sino que es utilizado de manera preconcebida como comburente[4], es decir, específicamente en los procesos de combustión controlados. En definitiva, se centrará esta exposición en la combustión en términos generales, pero teniendo presente su esencialidad en la industria marítima, ya sea con fines propulsivos, para la generación de energía eléctrica o con otros fines[5] (plantas incineradoras, calderas auxiliares, etc.).

Tal y como se apuntaba, las reacciones redox en los procesos de combustión se producen con mucha celeridad. Es la propia naturaleza química de lo que denominamos combustibles lo que hace que la velocidad de sus reacciones de oxidación sea elevada, pudiéndose definir aquellos como las sustancias que reaccionan con el oxígeno de forma rápida y muy exotérmica[6]. La energía asociada a la estructura molecular de los combustibles es la que se cede en la combustión, en parte, en favor de un excedente energético aprovechable y, por otra parte, en la formación de unos productos, en gran medida, no deseables. Sin embargo, los combustibles requieren de una energía mínima de activación para que se inicien las reacciones de combus-

[4] A efectos de este desarrollo se considera suficiente la definición genérica del Diccionario de la Real Academia Española de la Lengua (DRAE), según la cual se interpreta que, aplicado a una sustancia, es aquella «que provoca o favorece la combustión».

[5] En línea con lo indicado en el pie de página «2», estas otras máquinas térmicas serán tratadas en la medida en que los conceptos generales les atañen.

[6] Aunque es frecuente incluir la llama como elemento inherente a la combustión, los procesos de combustión latente en solidos porosos y la tecnología de combustión controlada sin llama en máquinas térmicas, por ejemplo con combustibles gaseosos (Amell et al., 2010), aconsejan a esta altura de la exposición no hacer exclusiones.

tión, además del comburente en cierta proporción. Estos aspectos han sido y son especialmente críticos en las aplicaciones tecnológicas de la combustión, claro está, de cara al rendimiento del proceso; si bien en las últimas décadas, de forma adicional e irreversible, también han alcanzado una relevancia inevitable en el control de los productos.

Si queda claro que la esencia de los procesos de combustión es microscópica y su estudio a este nivel nos proporciona muchas claves para entender y controlar su evolución, en gran parte de las ocasiones resulta especialmente útil la mayor mensurabilidad en el plano macroscópico. En definitiva, que si la perspectiva de la cinética molecular propia de la química física resulta en algunas ocasiones aconsejable para el estudio de la combustión, considerando además su eventual proyección macroscópica; también lo son la termodinámica química (o termoquímica), al proporcionar herramientas de cálculo muy útiles y elegantes relacionando los procesos microscópicos de rotura y creación de enlaces[7] con algunos macroscópicos, propios de la difusión de la energía térmica y de las especies químicas; sin olvidar la necesaria perspectiva de la mecánica de fluidos.

Por lo tanto, parece necesario cuando menos un acercamiento desde estos tres puntos de vista si se quiere tener una visión de cierta profundidad del proceso de combustión.

1.2.2. LAS REACCIONES DE COMBUSTIÓN Y SU CINÉTICA

La relación estequiométrica, o proporción entre los reactivos y productos de una reacción, es un concepto básico en química. El extrapolado a la mezcla equilibrada de aire y combustible en los procesos de combustión igualmente resulta fundamental, no solo en la búsqueda de rendimiento sino también en el control de las emisiones.

Se puede partir de una reacción irreversible genérica, en el que un cierto número *a* de moléculas de la especie *A* reaccionan con un número *b* de mo-

[7] Se entiende que interatómicos para cualquier combustible y, adicionalmente, intermoleculares en la combustión de líquidos y sólidos.

léculas de la especie *B*, dando lugar a una cantidad *c* y *d* de las nuevas moléculas de las especies *C* y *D*, respectivamente:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad [1.3]$$

Siendo *a*, *b*, *c* y *d* los coeficientes estequiométricos, de forma que cuando la reacción es completa, es decir, desaparecen los reactivos A y B, todos los átomos que formaban estas moléculas se han recombinado para formar los productos, teniendo estos que darse en las proporciones c y d para que la masa total no varíe.

Las proporciones expresadas por los coeficientes estequiométricos son utilizables tanto a nivel de masas moleculares y atómicas, como con unidades múltiplos de éstas, ya sea como moléculas/átomos/… -gramo (en adelante mol) o sus equivalentes en volumen[8].

Para la combustión teórica de un hidrocarburo cualquiera, estos coeficientes serían:

$$C_xH_y + (x + y/4) \cdot O_2 \rightarrow x \cdot CO_2 + y/2 \cdot H_2O \qquad [1.4]$$

A partir de la composición del aire seco atmosférico en volumen (o en fracciones molares, X_{aire}) representada en la figura 1.1, se puede considerar que el 21% de este es oxígeno. Aunque el aire siempre contiene humedad y su volumen es muy variable, normalmente se estima inferior a un 1%. De momento en esta exposición se despreciará el vapor de agua y el resto de componentes, tomándose un 79% de nitrógeno, utilizándose una relación molar nitró-

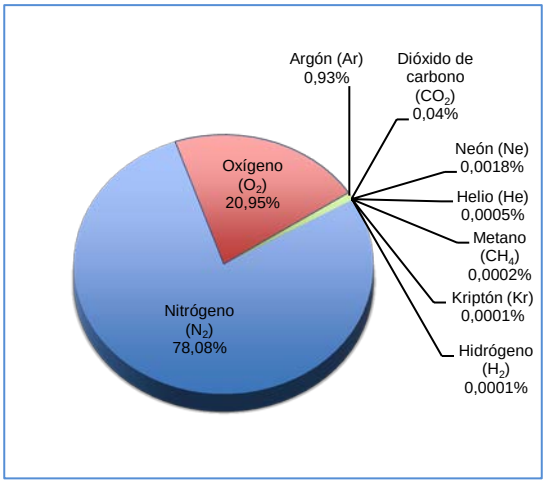


Figura 1.1. Composición aire atmosférico (en volumen)

[8] Si se consideran únicamente gases.

geno/oxígeno de 0,79/0,21=3,76, y no se valorarán las reacciones del nitrógeno, que se abordarán más adelante. Así entendido, para la combustión de un mol de un hidrocarburo cualquiera C_xH_y serán necesarios x+y/4 moldes de oxígeno, que en el aire atmosférico vendrán acompañados de 3,76·(x+y/4) moles de nitrógeno, por lo que harán falta 4,76·(x+y/4) moles de aire. Considerando que el peso molar del aire seco es 28,97 g/mol:

$$m_{aire\ estequiométrica} = 137{,}9\cdot(x+y/4)\ [g] \qquad [1.5]$$

El dosado estequiométrico F_e, que es la relación entre la masa de combustible y la masa de aire teórica o estequiométrica será:

$$F_e = \frac{m_{combustible}}{m_{aire\ estequiométrica}} = \frac{1[mol\ de\ combustible]\left(12\left[\frac{g}{mol}de\ C\right]\cdot x+1\left[\frac{g}{mol}de\ H\right]\cdot y\right)}{137{,}9\cdot\ (x+y/4)[g]} \qquad [1.6]$$

Para conseguir una combustión completa del hidrocarburo la experiencia demuestra que uno de los factores que se requiere es un exceso de aire respecto del teórico o estequiométrico. A la relación entre el dosado real y el estequiométrico, $\Phi = F/F_e$, se le denomina dosado relativo, riqueza o relación de equivalencia. Si este factor es mayor que uno la mezcla será *rica*, si es menor será *pobre*. También es frecuente trabajar con el coeficiente de exceso de aire (λ), que es igual a la proporción aire/combustible en masa, es decir, la inversa del dosado.

De forma genérica y no exhaustiva[9], para un material combustible, que puede ser una mezcla de compuestos, se podría escribir un balance másico y energético de la combustión a partir del sugerido por Martínez (1992):

[9] Tanto entre reactivos como entre productos, en esta expresión general se han incluido exclusivamente aquellos que aparecen en mayor proporción y son más característicos. Entre las especies que se introducen con el comburente, Lapuerta et al. (2001) consideran adicionalmente el CO_2 y el Ar, si bien este último es inerte y debe aparecer con el mismo coeficiente estequiométrico entre los productos, y no considera las impurezas; asimismo incluyen otros productos (H_2, H, OH, O, HO_2, N, NH, S_2, S, SO) hasta un total de veintiuno, ya que en el estudio paramétrico que realizan de los gases de combustión en el equilibrio, considerando la mezcla como un gas ideal, demuestran la importancia de algunos compues-

$$a \cdot \left[C_x H_y O_v N_w S_z\right] + b \cdot [O_2] + 3{,}76b \cdot [N_2] + c \cdot [H_2O] + d \cdot [impurezas] \rightarrow e \cdot [CO_2] + f \cdot [H_2O] + g \cdot [O_2] + h \cdot [N_2] + i \cdot [CO] + j \cdot [SO_2] + k \cdot [SO_3] + l \cdot [NO] + m \cdot [NO_2] + n \cdot [N_2O] + \tilde{n} \cdot [cenizas] + \sum q \cdot [inquemados] + a \cdot \alpha \cdot Pci \quad [1.7]$$

En este caso general, se puede comprobar que para quemar un mol de esta sustancia combustible serían necesarios 4,76·(x+y/4-v/2+z) moles de aire. El oxígeno que aparece como producto sería el asociado al exceso de aire en la combustión, si lo hubiera. De manera análoga, se considera la eventual aparición de monóxido de carbono como resultado de una combustión incompleta. Se ha añadido a la expresión de Martínez (1992) el término *inquemados,* para dar cabida a otros restos de la materia combustible cuya combustión ha sido incompleta y que no están expresamente indicados en la reacción. También se ha incluido el monóxido de dinitrógeno, por la relevancia que ha adquirido como contaminante, y el trióxido de azufre, susceptible de aparecer, aunque sea en pequeña proporción, si el azufre está presente en el combustible[10]. Por último, se ha considerado un coeficiente *α* de reducción del poder calorífico inferior[11] (*Pci*), ya que si la combustión no es completa este parámetro se verá necesariamente reducido.

Adicionalmente a la variedad de productos finales que puedan aparecer en una reacción de combustión y de su inclusión más o menos pormenorizada en expresiones semejantes a la [1.7], hay que tener presente que estas son reacciones globales que reflejan los resultados finales de gran cantidad de reacciones elementales entre muchas especies químicas intermedias o radi-

---

tos minoritarios, como son por ejemplo el H_2, S_2 y S cuando la riqueza de la mezcla es elevada. Hernández (2001) escoge treinta productos de la combustión en un análisis semejante.

[10] Aun cuando el SO_3 pueda ser despreciado por su mínima proporción respecto al SO_2, la reactividad de este último con el NO_2 (uno de los protagonistas en esta exposición) permite su consideración.

[11] Entendiéndose por este el medido en un calorímetro sin enfriamiento de los gases de la combustión, es decir, sin condensar el vapor de agua contenido en dichos gases y, por lo tanto, excluyendo el calor latente de vaporización de la misma.

cales. Sirva como ejemplo de la complejidad de este hecho que las 20 reacciones elementales de la combustión del hidrógeno no se conocieron hasta los años ochenta del siglo pasado. Las cerca de 200 reacciones elementales de la combustión del metano se conocieron a mediados de los noventa y que para los hidrocarburos aromáticos estas son alrededor de 2000 (Sánchez 2007). Algunas de estas reacciones elementales que forman parte del conjunto o mecanismo de reacción y su velocidad o cinética química, son las que van determinar, entre otras cosas, la continuidad o extinción del proceso una vez producida la ignición, la velocidad de la reacción global y la aparición de contaminantes en mayor o menor medida.

A efectos prácticos resulta suficiente en ciertas ocasiones el estudio de las reacciones globales. Así, en una reacción global del tipo [1.3] se puede establecer la variación en el tiempo de la concentración de uno de los componentes o velocidad de reacción (ω_r), en moles por unidad de tiempo y de volumen, como:

$$\omega_r = -\frac{\omega_A}{a} = -\frac{\omega_B}{b} = \frac{\omega_C}{c} = \frac{\omega_D}{d} = k_G(T)[A]^n[B]^m \qquad [1.8]$$

$$\omega_A = \frac{d[A]}{dt} \qquad \omega_B = \frac{d[B]}{dt} \qquad \omega_C = \frac{d[C]}{dt} \qquad \omega_D = \frac{d[D]}{dt} \qquad [1.9]$$

en donde a k_G se le denomina constante de velocidad de reacción, en este caso global, será específico para cada reacción, su valor se ajusta a partir de datos experimentales y es fuertemente dependiente de la temperatura. En ocasiones se utiliza la «vida media» o «semiperiodo» (τ) de una reacción, que es el tiempo en que tarda en desaparecer la mitad de una sustancia y es inversamente proporcional a la constante de velocidad. Los exponentes *n* y *m* representan el orden de reacción respecto de cada uno de los reactivos y están vinculados a los coeficientes estequiométricos, siendo la suma de ellos el orden total de la reacción.

A nivel de reacciones elementales, que es como realmente se produce la combustión y en general los procesos químicos, las reacciones bimoleculares son mayoritarias, correspondiendo estas al choque inelástico entre dos moléculas para dar lugar a una, dos o más especies o radicales diferentes:

$$R_1 + R_2 \rightarrow P_i \qquad [1.10]$$

Para que la colisión entre dos moléculas no sea elástica, será necesario que estas dispongan de la energía cinética suficiente y que además su orientación relativa sea la adecuada; modificándose solo en este caso las estructuras moleculares originales.

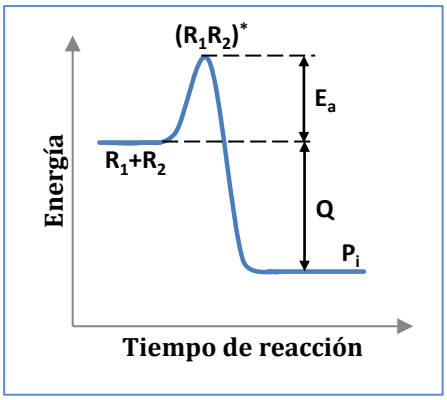


Figura 1.2. Reaccion exotérmica

Desde un estado de equilibrio de un sistema cerrado donde no se aprecien cambios en la concentración de los reactivos, a la energía necesaria para que se inicie la reacción se le denomina energía de activación (E_a). Si la reacción elemental es exotérmica habrá una cesión de calor (Q) una vez se formen los productos, que podría servir de energía de activación para nuevas reacciones. Esta aproximación es en términos generales la esencia de la Teoría de Colisiones, basada en la Teoría Cinética de los Gases. Esta última analiza los movimientos de traslación de las moléculas en fase fluida y, haciendo uso de herramientas estadísticas, consigue explicar algunos aspectos de las reacciones químicas a nivel macroscópico.

Un planteamiento complementario es el de la Teoría del Complejo Activado o Teoría del Estado de Transición. Según esta, la energía de activación lleva a los reactivos a la formación de complejos activados inestables, $(R_1R_2)^*$ en la figura 1.2, de elevada energía potencial y de vida media muy corta (del orden de femtosegundos[12]), que evolucionarán en su mayor proporción hacia la formación de los productos (Olea, López y Camps, 2000). El denominado estado de transición comprende todo el conjunto de complejos activados.

[12] 1 fs = 1 x 10^{-15} s.

Una tercera aproximación a nivel microscópico es la de la Teoría de Superficies de Energía Potencial. A partir de la dinámica cuántica, esta teoría construye las superficies de energía potencial por donde supuestamente se mueven los núcleos atómicos de las moléculas que intervienen en las reacciones químicas, permitiendo interpretar los caminos de reacción o de mínima energía que siguen los reactivos para llegar a convertirse en productos.

Volviendo a la reacción elemental bimolecular [1.10], la velocidad de reacción será:

$$\omega_r = -\omega_{R_1} = -\omega_{R_1} = \frac{d[R_1]}{dt} = \frac{d[R_2]}{dt} = k_{bimol}[R_1][R_2] \qquad [1.11]$$

En estas reacciones de segundo orden, dentro del rango de temperaturas que nos interesa en este desarrollo, la variación de la constante de velocidad con la temperatura sigue la expresión de Arrhenius:

$$k_{bimol} = BT^b e^{-\frac{E_a}{R°T}} \qquad [1.12]$$

Para muchas de las reacciones elementales de los procesos de combustión los valores de *B*, *b* y E_a se han determinado experimentalmente. Como es entendible y se desprende de esta expresión, cuanto menor sea la energía de activación mayor será la constante de velocidad y, por lo tanto, la velocidad de reacción. Por otro lado, para las temperaturas habituales de los procesos de combustión y considerando los valores conocidos de la energía de activación en las reacciones bimoleculares de combustión, se puede comprobar la fuerte dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y, muy especialmente, a partir de ciertos valores de esta.

En las reacciones unimoleculares o de disociación, del tipo $R \rightarrow P_1 + P_2$, muy frecuentes en los procesos de combustión, se observa una dependencia de la constante de reacción no solo con la temperatura, sino también con la presión (Sánchez, 2007). A elevadas presiones parecen producirse de forma autónoma, es decir, como si de una reacción de primer orden se tratase, pero a bajas presiones puede ser causa de que la reacción global de combustión no prospere, al menos localmente (fenómeno *fall-off*). Esto se debe a

que las reacciones unimoleculares presentan realmente un mecanismo de reacción con varias reacciones elementales, siendo necesario para su inicio la colisión con una molécula inerte (*M*), es decir, que las principales reacciones elementales son de tipo bimolecular o de segundo orden (Sánchez, 2007).

Las reacciones trimoleculares del tipo $R_1 + R_2 + M \rightarrow P + M$ son frecuentemente reacciones de recombinación. Al igual que las reacciones unimoleculares son dependientes tanto de la temperatura como de la presión. Análogamente a lo que ocurre con aquellas, a altas presiones parece que se producen de forma autónoma, pero en este caso implicando la colisión simultanea tres moléculas, es decir, aparentan ser una reacción de tercer orden. A bajas presiones pueden, al igual que las unimoleculares, dejar de producirse (*fall-off*) por tratarse realmente de un mecanismo de reacción formado básicamente por reacciones bimoleculares o de segundo orden (Sánchez, 2007).

Cuando se estudia el mecanismo de una reacción global hay que tener en cuenta que una misma especie, ya sea molécula o radical, interviene en varias reacciones elementales. Su velocidad de producción o desaparición estará íntimamente unida a cada una de las reacciones individuales de las que forma parte.

En definitiva, para el análisis en profundidad de un sistema reactivo desde el punto de la cinética química, habría que plantear un sistema de ecuaciones con las velocidades de producción de cada especie, que se resolvería con ayuda de las ecuaciones de conservación de las especies químicas y de la ecuación de estado. En la actualidad existen aplicaciones informáticas que permiten la resolución de estos sistemas de ecuaciones denominados robustos, donde el cambio en el tiempo de las diferentes variables puede tener distinto orden de magnitud, como ocurre en la combustión.

1.2.3. TERMOQUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN

El carácter exotérmico de las reacciones de combustión, se exprese como un término en función del poder calorífico de un combustible en una reacción global como la [1.7], o bien como el calor cedido en una reacción elemental

como la reflejada en la figura 1.2, corresponde termodinámicamente a la entalpia de formación de los productos menos la entalpia de formación de los reactivos (Ley de Hess, 1840). Convencionalmente referida a un estado de referencia (h_f^o, en kJ/kg, o $\bar{h}_f^o$, en kJ/kmol, a la presión de 1 atm y a 298 K), para el cual a los elementos químicamente estables se les asigna un valor 0, o bien, referida a otras temperaturas (h_f o $\bar{h}_f$). Cuando se trata de una reacción de combustión estequiométrica, a dicha diferencia se le denomina entalpía de combustión:

$$\frac{Q}{n_{comb}} = \bar{h}_{comb} = \sum_p n_i \bar{h}_i - \sum_R n_i \bar{h}_i \qquad [13]$$

donde *n* son los coeficientes estequiométricos. Este valor con signo positivo será el poder calorífico de un combustible, ya sea superior si se considera el agua en estado líquido, o inferior si se descuenta su calor latente de vaporización.

Si se considera que la combustión estequiométrica es completa y adiabática, todo el calor que se genera producirá un incremento del nivel térmico de los productos hasta la denominada temperatura adiabática de llama.

1.2.4. EL MOVIMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LA COMBUSTIÓN

En los procesos de combustión que se van a tratar en esta exposición, tanto los reactivos como los productos son sustancialmente fluidos en movimiento, dejándose al margen en este apartado las impurezas sólidas que puedan eventualmente encontrarse en los primeros y las partículas que puedan aparecer entre los segundos. Bajo este precepto serán de aplicación las ecuaciones generales de conservación que sirven como hipótesis de partida para los cálculos en mecánica de fluidos, es decir:

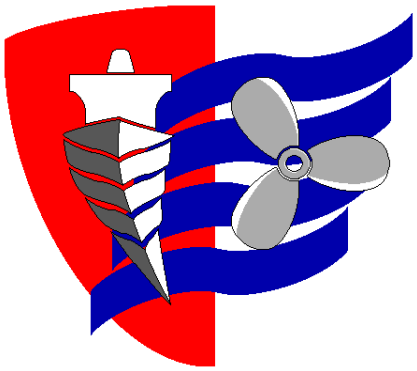
- *la ecuación de continuidad*, que establece la permanencia de la masa de un fluido en movimiento,
- *la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento*, y
- *la ecuación de conservación de la energía.*

El comportamiento de reactivos y productos como fluidos dentro de la cámara de combustión, así como en los colectores y dispositivos que atraviesen, va a favorecer o ralentizar los procesos de combustión. Es por ello que estos fenómenos de transporte van a tener una acción directa sobre los gases emitidos, como se verá más adelante.

Desde el punto de vista del transporte de los fluidos hay una clara diferencia entre la llama de premezcla y la llama de difusión. Como su nombre indica, la primera es aquella en la que se produce una mezcla previa de combustible y comburente, avanzando el frente de llama sobre el conjunto de reactivos sin quemar y dejando tras de sí los productos de la combustión. En la llama de difusión, típica de los motores de encendido por compresión (MEC), el combustible y el comburente se hallan a lados opuestos del frente de llama. Es por ello que los fenómenos de difusión de las especies reactivas hacia dicho frente y, por otro lado, de los productos de la combustión alejándose del mismo, van a marcar el tiempo total de combustión; tan decisivo para la buena marcha del proceso y, sin duda, para la formación de contaminantes.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA

Una vez tratados algunos conceptos básicos sobre la combustión, que han servido como introducción y soporte para la exposición, se tratará cada sustancia o familia de sustancias susceptible de ser emitida por separado. El estudio de la formación de los productos de la combustión va a ser el método utilizado para el posterior entendimiento de los procesos de control de las emisiones en los motores marinos.

2.1. LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN

Como ya se ha apuntado en anteriores apartados, en una combustión teórica y estequiométrica solo habría que preocuparse de las emisiones de dióxido de carbono, cuyo vertido en el ámbito marítimo está aún en fase de seguimiento y verificación. Sin embargo, como también se ha dejado patente, en las combustiones controladas reales los productos emitidos son múltiples y su gestión está teniendo una repercusión económica significativa y cada vez más relevante en la industria marítima.

En términos generales, los productos de la combustión que tienen un efecto negativo o contaminante sobre el entorno (medio ambiente y seres vivos) se pueden clasificar en primarios, secundarios y mixtos, según se originen directamente en el propio proceso de combustión, posteriormente por la reacción con otros compuestos, o bien por ambas vías.

2.1.1. CONTAMINANTES PRIMARIOS

Los productos directos de la combustión en máquinas térmicas motoras con efectos nocivos se pueden agrupar en: hidrocarburos inquemados y derivados, partículas, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

2.1.1.1. HIDROCARBUROS INQUEMADOS Y DERIVADOS

Se pueden incluir en este apartado tanto las moléculas de hidrocarburos que no se han recombinado con el oxígeno en la máquina térmica[13], como aquellas que han aparecido como resultado de una combustión parcial de los hidrocarburos iniciales. En definitiva, se podría tratar de hidrocarburos de fórmula general C_xH_y, habitualmente referidos como HC, y de otros compuestos formados por hidrocarburos que incorporan algún sustituyente, sea heteroátomo o grupo funcional[14], y que pueden ser diferenciados de los anteriores mediante las fórmulas genéricas RHC o RCOH. Alternativamente, es frecuente diferenciar en este grupo de contaminantes entre metano y, los denominados genéricamente, compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (COVDM, o bien en inglés *NMVOCs*, *non-methane volatile organic compounds*; o también *NMHC, non-methane hydrocarbon*). Al margen de la clasificación utilizada, cabe destacar la relevancia como contaminantes atmosféricos los siguientes: metano, por ser un gas con potente efecto invernadero; los COVDM, por su capacidad de producción de contaminantes secundarios (ozono troposférico[15]); y, dentro de estos, de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP; en inglés *PAH*, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), por su demostrado carácter cancerígeno.

Dependiendo del tipo, estado y modo de funcionamiento de las máquinas térmicas en consideración, así como del combustible utilizado, la relevancia de las emisiones de este tipo podría ser apreciable. Se suele medir en g/kWh o ppm (ver aptdo. 2.1.1.7).

---

[13] Presentes en el combustible con que se alimenta la máquina térmica o por el craqueo de las moléculas originales.

[14] Adicionalmente se podría considerar un grupo alquilo (hidrocarburo saturado que ha perdido un H) como sustituyente, pero en ese caso el compuesto respondería a la fórmula genérica de los hidrocarburos, C_xH_y.

[15] La troposfera es la capa inferior de la atmósfera terrestre en contacto con la superficie de la tierra y hasta una altura media de 12 km, donde se desarrollan los fenómenos meteorológicos aéreos, acuosos y algunos eléctricos (DRAE). El ozono troposférico y su formación se tratará entre los contaminantes secundarios.

2.1.1.2. MATERIAL PARTICULADO

Las partículas atmosféricas contaminantes, también llamadas material particulado (MP, y con mucha frecuencia *PM* del inglés, *Particular Matter*) son una mezcla de fragmentos sólidos y gotas de líquido que se encuentran en el aire (*EPA*, 2017). Existe una gran variedad dependiendo de la fuente de emisión, de su composición, propiedades físicas y termodinámicas, así como de su mecanismo de formación. Por otro lado, su origen puede ser natural o antropogénico. Como subproducto de la combustión controlada en máquinas térmicas, se pueden considerar el conjunto de corpúsculos o partes pequeñas de materia, sólidos y/o líquidos diferentes del agua, en suspensión en los gases de escape y luego en la atmósfera, que se producen de forma no deseada en mayor o menor medida en los procesos de combustión.

Desde el punto de vista de las ciencias ambientales y de forma genérica es frecuente referirse a las suspensiones de partículas en el aire como aerosoles, debiéndose entender que dicho término incluye tanto las partículas como el gas que las sustenta.

En general, el tamaño de las partículas en suspensión puede abarcar desde dimensiones nanométricas hasta de varias decenas de micras, pudiéndose considerar que las partículas mayores de 20 µm son sedimentables, con tiempos de residencia en la atmósfera reducidos, de no más de varias horas (Viana, 2003). Al margen de su tipología y origen, una de las clasificaciones más utilizadas por el tamaño de las partículas es aquella relacionada con la capacidad de invasión del aparato respiratorio del ser humano. Así, es frecuente utilizar la caracterización granulométrica desde el punto de vista médico o epidemiológico[16], distinguiéndose habitualmente entre aquellas partículas cuyo diámetro[17] promedio es menor de 10 µm (PM10), con posibilidad

[16] Esta clasificación se establece también en la norma UNE-EN-12341:2015.

[17] Tratándose de partículas irregulares (no esféricas), en granulometría el tamaño se suele definir como el diámetro de una esfera con el mismo volumen. Sin embargo el diámetro aerodinámico de la partícula es el diámetro de una esfera, con una densidad de 1 g/cm^3, que tiene la misma velocidad de caída debido a la fuerza gravitacional en aire en calma que

de penetración a la zona torácica o traqueobronquial, de las menores de 2,5 µm (PM2,5), cuyo tamaño les permite acceder hasta las cavidades alveolares; estableciéndose este último para la diferenciación entre partículas finas y gruesas, y considerando partículas ultrafinas aquellas por debajo de 0,1 µm . Desde la perspectiva de las ciencias atmosféricas, también es frecuente establecer en 1 µm la frontera entre partículas finas y gruesas. En la figura 2.1 se puede observar el tamaño del MP comparado con un cabello y unos granos de arena fina.

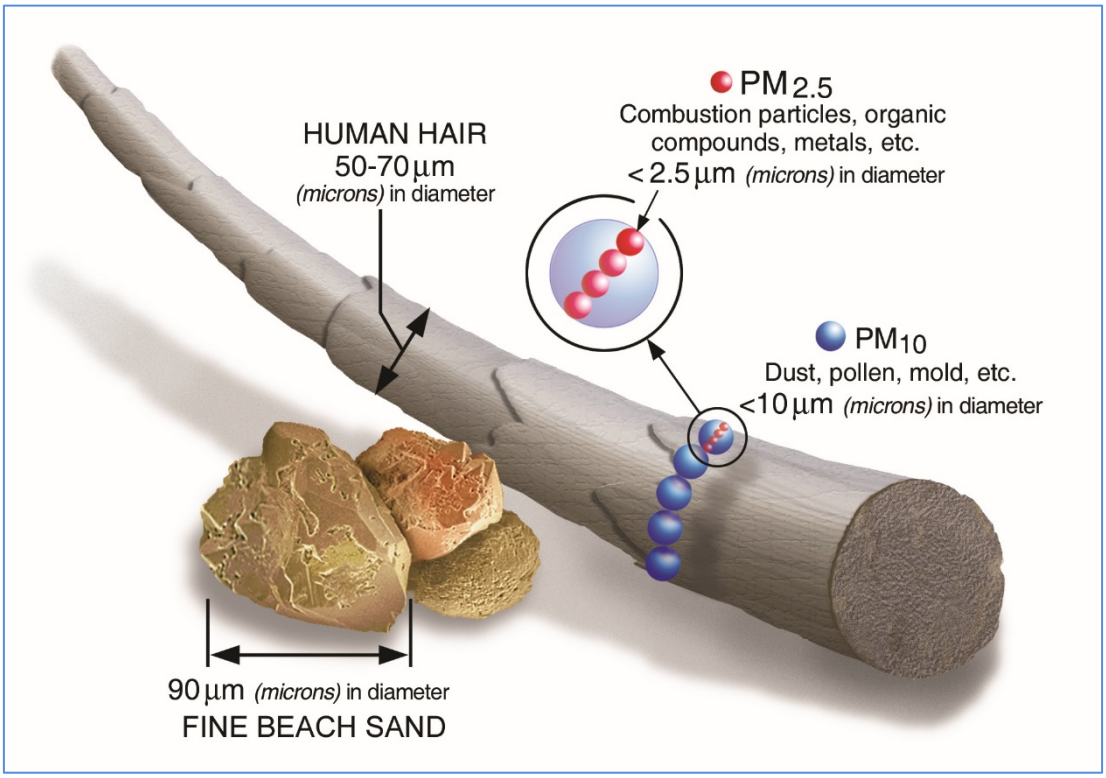


Figura 2.1. Tamaño comparado del material particulado

Otra clasificación por tamaño muy extendida, que además atiende en gran medida a los mecanismos de formación de las partículas, es en una serie de modas[18] o rangos de tamaño:

- *moda de nucleación*: con tamaños de hasta 0,02 µm, estas partículas se forman por aparición de núcleos o regiones de una nueva fase estable a par-

la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa (Schwela et al. 1999; Sousa, 2011).

[18] DRAE: «*Estad*. Valor que aparece con mayor frecuencia en una serie de medidas.»

tir dos fases previas diferentes por saturación. Easter y Peters (1994) demostraron que el descenso de la temperatura y el aumento de la humedad relativa favorecían el proceso de formación de aerosoles marinos por nucleación homogénea de ácido sulfúrico. Posteriormente, otros autores concluyeron que el amoniaco y los COV también son gases precursores de la formación de partículas por nucleación (Laaksonen et al., 2008), con circunstancias añadidas que favorecen su formación (concentración de ozono, radiación solar, etc.). Habitualmente se encuentran partículas de carbono elemental de esta moda en las emisiones procedentes de motores diésel y, según Viana (2003), se ignora si se trata de un contaminante primario o, si por el contrario, se forman al entrar en contacto los gases de la combustión con al aire atmosférico a menor temperatura (Imhof et al., 2005; Querol, 2004). Aunque la frontera se podría considerar difusa, una espectrometría de masas a la salida de la máquina térmica, claro está, antes de cualquier dispositivo de recuperación de calor o de tratamiento de gases de escape, posiblemente aclararía este punto.

- *moda de Aitken*: corresponde a un rango de tamaños desde 0,02 hasta 0,1 µm. Buena parte de las partículas de carbono emitidas en los procesos de combustión de los MEC están incluidas en esta moda, siendo generalmente mayores 0,03 µm, aunque pueden alcanzar un tamaño mayor, de 0,15 a 0,2 µm (Negral, 2010).

- *moda de acumulación*: dentro de este grupo se incluyen las partículas con tamaños entre 0,1 µm y 1 µm. Se trata principalmente de partículas secundarias producidas por procesos de condensación o reacción química entre dos gases precursores, o bien, por interacción entre un gas o un líquido y una partícula (sólida o líquida), dando lugar a nuevo aerosol por adsorción o coagulación (Camacho, 2012). Las partículas primarias tanto de carbono como de óxidos de azufre, susceptibles de ser emitidas por los motores marinos, pueden evolucionar las primeras por adsorción y las segundas por oxidación, dando lugar a una fracción importante de esta moda.

- *moda gruesa*: se incluyen en esta moda a las partículas de tamaño mayor de 1 µm. El origen como contaminante de las partículas en suspensión de

este tamaño no se puede relacionar con los de las maquinas térmicas marinas, por lo que van más allá del objetivo de este trabajo. Cabe mencionar que el origen no antropogénico de algunos de estos aerosoles, se encuentra en la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos.

En la figura siguiente se puede obtener una idea general de la distribución de MP en función de su tamaño y número (*EPA*, 1996).

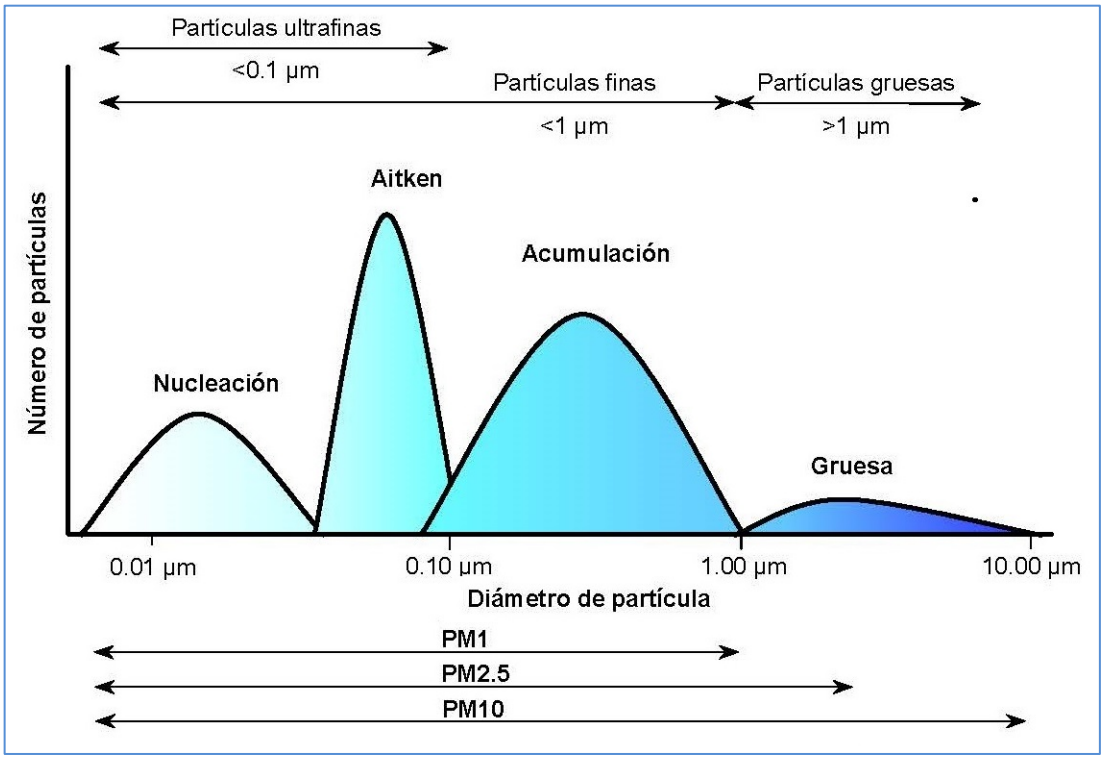


Figura 2.2. Distribución del número de partículas en función de su diámetro

La composición química del MP susceptible de ser emitido en los procesos de combustión de los motores marinos está directa y principalmente relacionada con las propiedades y características del combustible utilizado; aunque tampoco hay que olvidarse de la aportación de los lubricantes y, en menor medida, de la propia máquina. Cuantitativamente, el principal componente del MP emitido será con frecuencia el carbono del combustible que no es oxidado durante la combustión, así como los compuestos derivados de este. Para combustibles no exentos de azufre, una fracción de este elemento puede ser emitido como MP en forma de sulfatos y como ácido sulfúrico, o ser precursor de estos. También son de consideración desde el punto de vista del MP los compuestos nitrogenados, tanto nitratos como sales de

amonio. Así, atendiendo a la composición de las partículas, cabe agruparlas en compuestos de carbono, compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno.

2.1.1.2.1. LOS COMPUESTOS DE CARBONO COMO MP

Entre el conjunto de compuestos de carbono emitidos como material particulado producto de la combustión, se diferencia normalmente entre el carbono elemental (*elemental carbón, EC*) y los compuestos de carbono orgánico (*organic carbón, OC*); la suma de ambos suele designarse como la masa total de carbono (*total carbon, TC*).

El carbono elemental, hollín o carbón negro (*black carbon, BC*) es el MP primario emitido a la atmósfera debido a procesos de combustión incompletos (pirólisis), estando su formación directamente relacionada con la composición del combustible, con la temperatura de combustión y con el dosado relativo (Morales, 2006).

Los compuestos de carbono orgánico pueden emitirse directamente a la atmósfera o ser el resultado de la condensación de compuestos orgánicos volátiles (COV), que una vez en fase líquida, deberán considerase MP y que podrían incluir: alcanos, alquenos, alquinos, ácidos alcanoicos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos diterpenoidales, ácidos policarboxílicos aromáticos, compuestos policíclicos (condensados y catacondensados), sesquiterpenoides, cetonas aromáticas policíclicas, carboxialdehídos policíclicos aromáticos, endoperóxidos, etcétera (Morales, 2006). Según este autor, una microscopía electrónica de barrido, que utiliza un haz de electrones en vez de luz para formar la imagen, podría convertirse en un método válido que permitiese su identificación como MP primario.

2.1.1.2.2. LOS COMPUESTOS DE AZUFRE COMO MP

Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera son principalmente de origen secundario. Se pueden producir a partir de reacciones de oxidación en fase gaseosa de su principal precursor, el dióxido de azufre (SO_2), o bien por solubilización de este en agua, es decir, pasando a fase líquida.

En el primero de los casos, el principal oxidante del SO_2 es el radical hidroxilo (OH), para luego evolucionar el compuesto intermedio hacia trióxido de azufre (SO_3) en presencia de oxigeno molecular, dando lugar a ácido sulfúrico (H_2SO_4) en presencia de vapor de agua. De todas estas reacciones en fase gaseosa la primera es limitante, por su baja velocidad de reacción, con un tiempo de vida de 1 a 2 semanas del SO_2 frente al radical hidroxilo (Morales, 2006), siempre sujeta a la variable disponibilidad de OH para completar la reacción (Berresheim et al. 2002). Finamente, la baja volatilidad del H_2SO_4 favorece su condensación y la formación de MP, proceso conocido como nucleación homogénea, que finalmente puede dar lugar a la formación de sulfatos en fase sólida.

El otro mecanismo de formación de sulfatos como MP es a partir de la hidratación del SO_2 para dar en un primer momento ácido sulfuroso (H_2SO_3) y posteriormente iones bisulfito (HSO_3^-). Las reacciones de este para dar lugar a sulfatos son múltiples y dependen de factores como el pH, la temperatura y la presencia de catalizadores (Morales, 2006).

2.1.1.2.3. LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO COMO MP

Los compuestos de nitrógeno como MP en la atmósfera son principalmente de origen secundario y, al margen de los precursores naturales tales como las emisiones del suelo y los incendios forestales, los antropogénicos provienen de los combustibles fósiles. Aunque como se verá más adelantes, los motores marinos producen mayoritariamente monóxido de nitrógeno (NO) como gas precursor, tanto este como el dióxido de nitrógeno (NO_2), pueden estar involucrados en una serie de reacciones químicas que den como resultado la formación de ácido nítrico (HNO_3). Aunque este es volátil y se encuentra normalmente en fase gaseosa (a diferencia del H_2SO_4), su alta reactividad con el amoniaco gaseoso (NH_3) dará como resultado la formación de nitrato de amonio (NH_4NO_3) que se pude considerar MP por existir tanto en fase líquida como sólida. También se encuentra entre el MP otros nitratos como el nitrato de sodio ($NaNO_3$) o de calcio ($Ca(NO_3)_2$).

-o-o-o-

Las emisiones de material particulado, además de los efectos nocivos sobre la salud de las personas, ampliamente demostrados (proyecto APHEA-2 a nivel europeo, proyecto EMECAS español, estudio NMMAPS realizado en EEUU, etc.), pueden tener un efecto negativo sobre el medio ambiente (cambio climático y alteración de los ecosistemas) al alterar la cantidad de radiación solar transmitida a través de la atmósfera, produciendo igualmente daños en los edificios y monumentos, así como una disminución de la visibilidad.

Los niveles de material particulado se suelen medir en unidades de masa por unidad de volumen ($\mu g/m^3$) o en número de partículas por unidad de volumen (n/m^3, o también n/cm^3).

2.1.1.3. ÓXIDOS DE NITRÓGENO

En cualquier máquina térmica de las consideradas en esta exposición se forman en mayor o menor medida óxidos de nitrógeno. Con dicha perspectiva y dentro de esta familia, conocida de forma genérica como NO_x[19], se evalúan habitualmente el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) por su mayor relevancia y, en ciertas ocasiones, el monóxido de dinitrógeno (N_2O). Aunque en los gases de postcombustión, siguiendo en orden descendiente de presencia, también se forma NO_3 y N_2O_3 a la temperatura de llama habitual, su falta de prominencia basta para que no sean considerados (Hernández, 2001).

Las características más significativas de los distintos óxidos de nitrógeno que se contemplan como contaminantes más relevantes se describen en los siguientes apartados.

[19] Aunque bajo la denominación NO_x se incluyen todos los óxidos de nitrógeno (*IUPAC, NOx species*), en el campo de la química atmosférica y de las ciencias ambientales es habitual designar como NO_x únicamente la suma de del monóxido de nitrógeno (NO) y del dióxido de nitrógeno (NO_2), tratándose el óxido de dinitrógeno (N_2O) por separado.

2.1.1.3.1. EL MONÓXIDO DE NITRÓGENO

El monóxido de nitrógeno (NO) es un gas a temperatura ambiente (tª de ebullición: 121 K), incoloro e inodoro, que presenta una baja solubilidad en agua. En los procesos de combustión industriales con combustibles fósiles, antes de la aplicación de las diferentes técnicas de reducción de emisiones, la proporción de NO respecto del total de NO_x podía ser de hasta el 90% antes de que reaccionase en la atmósfera (Mösl, 2012). Los mecanismos generalmente aceptados que dan como resultado la formación de este producto son:

- Mecanismo térmico o de Zeldovich extendido[20]: conlleva la formación de monóxido de nitrógeno por la oxidación de nitrógeno molecular del aire utilizado como comburente. El mecanismo de reacción es el siguiente:

$$N_2 + O \leftrightarrow NO + N \quad [2.1]$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \quad [2.2]$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \quad [2.3]$$

  La dependencia de estas reacciones de la temperatura es muy alta, especialmente la primera de ellas, cuya elevada energía de activación limita todo el proceso. Se puede considerar que a partir de 1800 K la formación de NO por este mecanismo empieza a ser relevante, con incrementos exponenciales a partir de este temperatura (Sánchez, 2007). Por otro lado, para que este mecanismo tenga lugar se requiere la presencia de O, O_2 y OH, que son especies del proceso de combustión. Es por ello, que la formación de NO por esta vía está muy vinculada a los procesos de combustión con llama de difusión[21], como

[20] Las reacciones [2.1] y [2.2] corresponden al postulado inicial de Zeldovich en 1946, habiendo sido complementado este mecanismo con la reacción [2.3] desarrollada por Lavoie et al. (Hernández, 2001).

[21] Al margen de los motores alternativos de combustión interna de encendido por compresión (MEC), la llama de difusión también puede ser característica de otras máquinas térmicas de aplicación en el ámbito marítimo, como son algunas calderas e incineradoras, dejan-

ocurre por ejemplo en los MEC, en los que se alcanza la temperatura adiabática de llama en el frente de reacción. Sin embargo, Zeldovich comprobó que el tiempo característico de formación del NO térmico es mucho mayor que el de oxidación del combustible, por lo que se debe entender que el proceso se inicia en el frente de llama pero concluye en el seno de los gases de post-combustión.

- Mecanismo súbito, *prompt* o de Fenimore[22]: asociado al frente de llama en la combustión de hidrocarburos, se produce con anterioridad al mecanismo térmico por la presencia de radicales CH que atacan al nitrógeno molecular:

$$\mathrm{N_2 + CH \leftrightarrow HCN + N} \quad [2.4]$$

El nitrógeno atómico producido puede combinarse con oxígeno molecular o grupos hidroxilo conforme a las reacciones secundarias del mecanismo térmico [2.2] y [2.3], o bien seguir una secuencia de reacciones alternativa, pero que igualmente lleva a la formación de monóxido de nitrógeno:

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H \quad [2.5]$$

$$NCO + H \leftrightarrow CO + NH \quad [2.6]$$

$$NCO + O \leftrightarrow NO + CO \quad [2.7]$$

$$NH + H \leftrightarrow N + H_2 \quad [2.8]$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \quad [2.9]$$

---

do al margen otras máquinas de muy escasa implantación (ciertas turbinas de gas). No obstante, se estima que alrededor del 90% de los buques de navegación transoceánica obtienen la energía propulsora y de servicios de motores diésel, es decir, de MEC (Lamas y Rodríguez, 2011). Sin embargo, lo que se pretende aquí es diferenciar cuantitativamente estas máquinas en la formación de NO mediante este mecanismo, de aquellas con llama de premezcla, típica de los motores de encendido provocado (MEP), así como de algunas otras calderas y turbinas de gas.

[22] C.P. Fenimore descubrió en 1971 este mecanismo de formación súbita de NO y le dio el nombre de *prompt NO*.

Aunque este mecanismo también puede ser importante en los procesos de combustión con llama de difusión, parece ser el dominante en la combustión con llama de premezcla, por ejemplo de los motores de encendido provocado (MEP). Así, en este último tipo de combustión y para dosados relativos (Φ) superiores a 1,32, el 95% del monóxido de nitrógeno responde a este mecanismo de formación (Sánchez, 2007).

- Mecanismo a partir del N_2O intermedio[23]: se produce en la combustión de mezclas pobres (Φ<0,8), a bajas temperaturas (<1500 K) y también a presiones elevadas. Estas condiciones son propicias para la formación de monóxido de dinitrógeno, que es muy inestable en las condiciones habituales de las cámaras de combustión, y se combina tanto con los radicales de hidrógeno como de oxigeno:

$$N_2O + H \leftrightarrow NO + NH \quad [2.10]$$

$$N_2O + O \leftrightarrow 2NO \quad [2.11]$$

Este proceso no es significativo en los motores alternativos de combustión interna, donde se dan habitualmente temperaturas de combustión normalmente más elevadas, sin embargo si lo es en las máquinas térmicas con combustión de premezcla pobre, como ocurre en las turbinas de gas. También ha sido demostrado por varios autores, que este mecanismo se ve favorecido por la presencia de agua entre los reactivos, como puede ser por una elevada humedad relativa, incrementando la concentración de NO en los gases de combustión en presencia de N_2O.

- Mecanismo a partir del NNH intermedio[24]: la generación en ciertos procesos industriales de NO en el frente de llama por esta vía responde a las siguientes reacciones:

[23] Las primeras hipótesis relativas a la formación de N_2O como especie intermedia y precursora de NO en la combustión corresponden a C.T. Bowman y J.A. Miller en 1989.

[24] La hipótesis inicial del NNH como generador de NO en los procesos de combustión corresponde a Bozzelli, Chang y Dean (1994), habiendo sido corroborado posteriormente por diferentes autores.

$$N_2 + H \leftrightarrow NNH \quad [2.12]$$

$$NNH + O \leftrightarrow NO + NH \quad [2.13]$$

El NNH es una especie intermedia, metaestable[25] frente al N_2 y al hidrógeno atómico, con un energía de activación en la reacción [2.12] de aprox. 2,510 x 10^4 J/mol (Mösl, 2012). La existencia de este mecanismo de producción de NO parece probada tanto para mezclas pobres, como estequiométricas y ricas, al menos con llamas de premezcla, a bajas y altas presiones. Los últimos estudios señalan este mecanismo junto con el súbito como dominantes en la formación de NO_x en la llama, siendo más relevantes las vías térmica y del N_2O intermedio en la zona post-llama.

- Mecanismo a partir de N_2 en el combustible: propio de los combustibles con alto contenido de nitrógeno, como es el caso del carbón, de algunos tipos de biomasa y del fueloil pesado (en inglés *HFO, Heavy Fuel-Oil*) consumido de forma extensiva en el ámbito marítimo. El uso de este tipo de combustibles está vinculado a los procesos de combustión con llama de difusión, ya que los combustibles utilizados con premezcla de aire contienen muy bajos niveles de nitrógeno o no lo contienen (gasolina, gas natural, etc.). Los compuestos nitrogenados presentes en los combustibles son en general de bajo peso molecular, evaporándose y descomponiéndose antes de llegar a las zonas de combustión (Hernández, 2001) o, en cualquier caso, antes de ser presa del mecanismo súbito de formación de NO (Mösl, 2012). Los más abundantes son el cianuro de hidrógeno (HCN) y el amoniaco (NH_3), aunque podrían incluirse otros nitrilos (R-CN) y otras especies nitrogenadas[26].

[25] Es decir, que presenta un cierto estado de equilibrio relativo frente al más estable del nitrógeno molecular e hidrógeno atómico.

[26] Hernández (2001) incluye como tercer compuesto precursor de NO que puede estar en los combustibles el cianuro (CN), pero tratándose de un anión (monovalente) es más que

La formación de NO a partir de estos precursores se vincula a mezclas pobres, por la mayor abundancia del oxígeno requerido para su oxidación, con poca dependencia de la temperatura hasta dosados próximos al estequiométrico. Según comenta Hernández (2001), para mezclas ricas sí parece demostrada la fuerte dependencia de la temperatura en este mecanismo de formación de NO; como también, que una parte del nitrógeno presente en el combustible evoluciona a nitrógeno molecular, en mayor proporción cuanto mayor es esta presencia. Ya sea durante el propio proceso de combustión, en mezclas pobres, o cuando los compuestos nitrogenados se expulsan a la atmósfera, para el carbón y los HFO se estima que entre el 20 y el 40% del nitrógeno contenido en el combustible se convierte en NO. Algunas de las reacciones de formación serían:

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H \quad [2.14]$$

$$HCN + O \leftrightarrow NH + CO \quad [2.15]$$

$$NCO + O \leftrightarrow NO + CO \quad [2.16]$$

$$NH + OH \leftrightarrow NO + H_2O \quad [2.17]$$

Aunque estos mecanismos se relacionan con las mezclas pobres (Hernández, 2001), Williams también expresó otros para las mezclas ricas, con formación de especies intermedias nitrogenadas e hidrogenadas, que serían precursoras de NO. Por otro lado, según Hernández (2001), existe una elevada probabilidad de que existan otros mecanismos alternativos precursores de NO a partir de partículas de carbono y especies hidrocarbonadas originadas en pirólisis o en procesos incompletos de combustión.

La vida del NO en general y en particular el procedente de los procesos de combustión es muy corta, ya que al llegar a la atmósfera libre, en la zona

probable que se presente (y que el autor se refiera) a otros nitrilos en general. Entre las especies nitrogenadas intermedias se podrían incluir por ejemplo, NH_2, NH, etc.

próxima a la emisión, se oxida produciendo NO_2. En la estratosfera[27] puede que vuelva a reducirse a NO según la segunda reacción de [2.18], al haber allí una elevada concentración de oxígeno atómico, o también por fotólisis (Glassman y Yetter, 2008); catalizando allí las reacciones de reducción del ozono (O_3):

$$\begin{gathered} NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \\ \underline{NO_2 + O \rightarrow NO + O_2} \\ O_3 + O \rightarrow 2\,O_2 \end{gathered} \qquad [2.18]$$

Según se observa en [2.18], el NO hace de catalizador en la reducción del ozono a oxígeno molecular y vuelve a estar disponible para otras reacciones, por lo que pequeñas concentraciones de NO pueden provocar la eliminación de grandes cantidades de ozono. Hay una mayor tendencia a que se produzca este mecanismo en la estratosfera superior (30-50 km), donde existe mayor concentración de oxígeno atómico. En la zona estratosférica inferior (18-25 km), la concentración del oxígeno atómico disminuye en dos o tres órdenes de magnitud, manteniéndose semejante o incluso aumentando la concentración de ozono, por lo que aumentará la tendencia a que se produzca el siguiente mecanismo:

$$\begin{gathered} NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \\ \underline{NO_2 + O_3 \rightarrow NO + 2\,O_2} \\ 2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2 \end{gathered} \qquad [2.19]$$

[27] La estratosfera es la capa de la atmósfera que se sitúa entre la troposfera y la mesosfera, desde los 12 a los 50 km sobre la superficie terrestre (al conjunto de estas tres capas se le denomina homosfera, por mantener el aire la misma proporción entre los gases, aunque la concentración lógicamente disminuye con la altura). La presencia de NO_x y otros gases de origen antropogénico en la estratosfera, al margen de los atribuibles a la aeronáutica, se da por hecho de forma casi generalizada. La inversión térmica en la tropopausa (frontera entre la troposfera y la estratosfera), que impide las corrientes de convección, y una barrera química, que se relaciona con la capacidad de autodepuración troposférica por deposición y precipitación, limitan el tránsito de gases entre ambas capas de la atmósfera (Gallego et al., 2012). Este intercambio se atribuye a varios factores: variaciones estacionales de la altura de la tropopausa, fenómenos de chorro (subtropical), circulación meridional, huracanes, procesos de difusión, etc. (Cuevas et al., 2011; Holton, 2004; Reiter, 1975).

Aunque principalmente no sea de origen antropogénico, se calcula que el NO es el responsable de la destrucción del 50% del ozono estratosférico (Sánchez, 2007). Al margen del NO, existen otros compuestos como los de hidrógeno (HO_x) y los halógenos (Cl_x, Br_x, etc.) que intervienen en procesos de catálisis de destrucción del ozono con mecanismos equivalentes o mixtos junto con el NO.

Afortunadamente no todas las moléculas de NO_x intervienen en ciclos catalíticos de destrucción del ozono, sino que de forma simultanea se producen reacciones en la estratosfera que las eliminan o retienen en forma de «moléculas reservorio». La cuestión es que el equilibrio natural de la concentración de ozono (ciclo de Chapman), que se puede considerar en estado estacionario ($d[O_3]/dt = 0$), es alterado por las emisiones antropogénicas de NO_x, entre otras sustancias. Con la reducción de los niveles de ozono estratosférico, que protege la superficie terrestre de parte de la radiación solar ultravioleta (UV, 240 < λ < 310 nm), los efectos adversos para la vida en la tierra están más que demostrados.

2.1.1.3.2. EL DIÓXIDO DE NITRÓGENO

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es de color marrón rojizo, de olor penetrante, con una temperatura de ebullición de 294 K, presentando buena solubilidad en agua. La producción de NO_2 en los MEC puede suponer entre un 10 y un 30% de los NO_x, pudiendo llegar a una proporción de hasta un 50% en las turbinas de gas (Hernández, 2001). Su formación en la llama (Mösl, 2012) durante el proceso de combustión, además de necesitar del NO como gas precursor, obedece a la presencia de HO_2:

$$NO + HO_2 \leftrightarrow NO_2 + OH \qquad [2.20]$$

El radical hidroperoxilo (HO_2*), según Cárdenas y Pedraza (2005), se origina «cuando se lleva a cabo la dismutación[28] espontanea del superóxido, y esto

[28] Como en cualquier dismutación, en este caso del superóxido, con un estado de oxidación inicial de - ½, por un lado se oxida, pasando a un estado de oxidación 0 en el oxígeno molecular, y por otro lado se reduce, al ganar hidrógeno en el hidroperoxilo.

ocurre solo cuando uno de los dos superóxidos se protona», aunque quizá quede mejor definido su origen, si se especifica que en la dismutación de los dos aniones superóxidos (O_2^{*-}), se produce una protonación singular de uno de ellos, no llegándose a generar peróxido de hidrógeno:

$$2O_2^{*-} + H^+ \rightarrow HO_2^* + O_2 \qquad [2.21]$$

En la formación del radical HO_2, Hernández (2001) considera la intervención de una molécula externa:

$$H + O_2 + M \leftrightarrow HO_2 + M \qquad [2.22]$$

Este autor vincula este mecanismo a zonas de baja temperatura y a la llegada del NO desde las zonas más próximas a la llamas para que se produzca la reacción [2.20]. En la misma línea, Mösl (2012) considera que las regiones con temperaturas moderadas (600 a 1200 K) y/o las combustiones con llama de difusión conducen a la aparición de NO_2. Ahora bien, estas zonas deben estar contiguas al frente de llama, ya que la destrucción del NO_2 se inicia con temperaturas por encima de 900 a 950 K, desplazando el equilibrio hacia la formación de NO en presencia de radicales O, H y OH:

$$NO_2 + H \leftrightarrow NO + OH \qquad [2.23]$$

$$NO_2 + O \leftrightarrow NO + O_2 \qquad [2.24]$$

En definitiva, todo parece indicar que la proporción de NO_2 respecto de los NO_x que se forman en el interior de las máquinas térmicas está condicionada por el rápido enfriamiento de paquetes de gases de la combustión. Así, en los MEC la formación de NO_2 se suele ubicar en las paredes de las cámaras de combustión y, por otro lado, con una relación respecto al NO inversamente proporcional al dosado relativo.

Las emisiones del NO_2 a la atmósfera, ya sea de forma directa o como producto de la oxidación del NO, tienen varios efectos adversos, entre los que cabe destacar los siguientes:

- *Destrucción de la capa de ozono*. Tal y como se avanzó en el párrafo que daba entrada a las expresiones [2.18], el dióxido de nitrógeno es

precursor del monóxido de nitrógeno en la estratosfera al reaccionar con el oxígeno atómico:

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \qquad [2.25]$$

El oxígeno atómico de esta reacción procede de la fotólisis del ozono, en el que cada molécula absorbe un fotón, representado por hv[29] en la fórmula siguiente:

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O \qquad [2.26]$$

También por fotolisis directa del dióxido de nitrógeno, este es precursor del monóxido de nitrógeno (Gómez, 2000):

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \qquad [2.27]$$

En cualquier caso, el NO producido destruye la capa de ozono tal y como se explicó en al apartado relativo a esta especie.

- *Formación de smog*[30] *fotoquímico*. Entendiéndose por este la contaminación atmosférica visible, principalmente en las zonas urbanas e industriales, de color marrón amarillento y directamente relacionada con la producción de ozono troposférico bajo la acción de luz solar, que será tratado como contaminante secundario[31].

[29] En las reacciones fotoquímicas se utiliza de forma muy extendida –y elegante– hv para expresar la energía (E) requerida para que la reacción prospere, siendo E=hv y midiéndose en electronvoltio [eV]. Está implícita en esta designación la condición cuántica de esta energía, al ser h la constante de Planck, así como la geometría/energía asociada de la onda electromagnética que activa la reacción, al ser v la frecuencia de la misma, e igual a c/λ; donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de dicha onda. Del conjunto de la radiación solar incidente en la atmósfera, las moléculas de cada gas serán capaz de reaccionar únicamente ante ondas electromagnéticas de ciertas longitudes dependiendo de su estructura, polaridad de los enlaces, etc.

[30] El término *smog* formado por la contracción sincopada de los vocablos ingleses *smoke* (humo) y *fog* (niebla).

[31] La formación de ácido nitroso (HNO_2) también está unida al NO_2. Sin embargo, requiere la presencia de NO, normalmente secundario, y todo esto se va a encuadran de dentro de la química del ozono troposférico.

- *Formación de ácido nítrico (HNO_3)*. Durante las horas diurnas este se forma por reacción directa con los radicales hidroxilo:

$$NO_2 + OH^* \rightarrow HNO_3 \qquad [2.28]$$

  También se forma indirectamente reaccionando con el ozono, principalmente durante la noche (Delgado, 2004). En cualquier caso, este se elimina en gran proporción mediante deposición seca, vinculada al MP, y deposición húmeda por disolución en agua y precipitación (lluvia ácida[32]), contaminado el terreno.

- Los óxidos de nitrógeno (NOx) son gases de efecto invernadero indirecto (GCE, 1996), al intervenir en la concentración de radicales hidroxilo (OH) y ser estos últimos muy reactivos, tomando partido en el control de la oxidación de varios gases de efecto invernadero (Benavides y León, 2007).

Como referencia se puede considerar que hace poco más de una década, a escala global el 88,7% de los NO_x[33] en la atmósfera era de origen natural y el 11,3% de origen antropogénico (Delgado, 2004). Sin embargo estos porcentajes pueden varía sustancialmente a escala local. Si se toma como ejemplo las mediciones de NO_2 en España de la figura 2.3 (MAPAMA, 2015)[34], considerando que en las zonas urbanas el nivel de NO_2 es entre 3 ó 4 veces superior al de las zonas rurales y que dicha diferencia debe de ser presumiblemente de aportación antropogénica, se puede deducir que en las zonas urbanas las proporciones prácticamente se invierten.

[32] Debido al CO_2 presente de forma natural en al aire, toda la lluvia tiene de por sí carácter ácido (pH ≈ 5,6). A efectos medioambientales se considera «lluvia ácida» cuando su pH está por debajo de los valores habituales. Un elevado grado de acidez en la lluvia puede afectar a la piel de la fauna, provocar deforestación, lagos básicos, poner en circulación metales como el aluminio, etc. (UPO, 2006)

[33] Como ya se ha dado a entender, la oxidación del NO a NO_2 es relativamente rápida en la troposfera, por lo que se puede considerar que el NO_2 es claramente predominante en esta zona de la atmósfera respecto al total de NO_x.

[34] Es de entender que las mediciones para la elaboración de esta gráfica se han realizado a nivel de suelo.

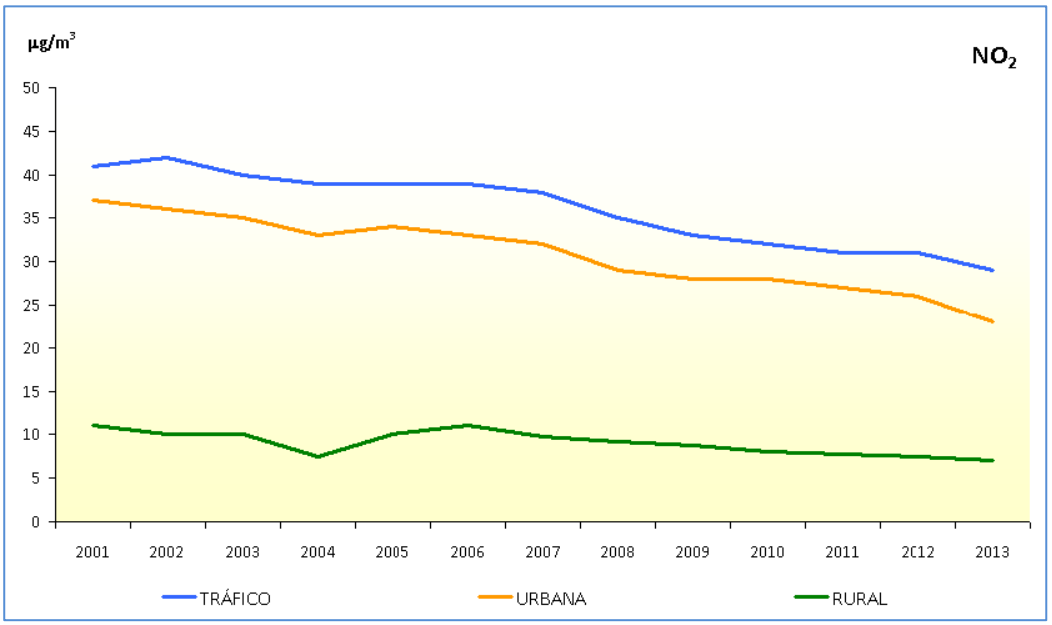


Figura 2.3. Evolución medias anuales de NO_2 por tipo de estación y área.

Según se desprende de esta figura, afortunadamente se puede observar una notable mejoría en valores absolutos, entendiéndose que gracias a las medidas adoptadas a lo largo de los últimos años.

Al nivel local representado en la figura 2.3, la contribución de las máquinas térmicas marinas objeto de estudio a las emisiones de NOx se podría considerar despreciable, sin embargo en zonas costeras y ciudades portuarias si puede tener relevancia. Por otro lado, dado el frágil equilibrio de la química del ozono estratosférico ya comentado, parece claro que todas las fuentes antropogénicas que contribuyen a la ruptura de dicho equilibrio deben ser reducidas o, en el mejor de los casos, eliminadas.

2.1.1.3.3. EL MONÓXIDO DE DINITRÓGENO

El monóxido de dinitrógeno u óxido nitroso (N_2O) es un gas incoloro, de olor dulce y ligeramente tóxico. Aunque la emisión como producto directo de la combustión podría considerarse residual, una de las fuentes de emisión viene asociada a la producción de este gas como resultado de la catalización de tres vías[35] (EEA, 1999) o en general de los convertidores catalíticos (Her-

[35] Este tipo de catalizadores no se utilizan de momento en el ámbito marítimo.

nández, 2001). En los gases de escape de la combustión de la mayoría de las máquinas térmicas, la concentración de N_2O es inferior a 5 ppm, aunque en algunas calderas[36] (cuyo uso no es propio del ámbito marítimo) se pueden alcanzar entre 50 y 200 ppm (Hernández, 2001). La aplicación de normativas restrictivas en la emisión de NO_x en la industria automovilística ha aumentado la emisión de N_2O (GCE, 1996), por lo que yendo la regulación marítima algunos niveles por detrás, se deberá prestar atención a este hecho.

Como ya se ha adelantado al tratar los mecanismos de formación de NO, los compuestos nitrogenados están presentes en algunos combustibles, entre los que se encuentra los HFO marinos. De entre estos, las especies más habituales son el cianuro de hidrógeno (HCN) y el amoniaco (NH_3), existiendo mecanismos de formación de N_2O a partir de ambas. Parece ser que las reacciones más destacadas a partir del primero serían:

$$HCN + OH \leftrightarrow HNCO + H \quad [2.29]$$

$$HNCO + OH \leftrightarrow NCO + H_2O \quad [2.30]$$

O también:

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H \quad [2.31]$$

Para acabar formando óxido nitroso a partir de anión cianato:

$$NCO + NO \leftrightarrow N_2O + CO \quad [2.32]$$

Alternativamente, a partir del amoniaco, que también puede proceder de la oxidación del cianuro de hidrógeno:

$$NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O \quad [2.33]$$

$$NH_2 + OH \leftrightarrow NH + H_2O \quad [2.34]$$

$$NH + NO \leftrightarrow N_2O + H \quad [2.35]$$

De las reacciones [2.32] y [2.35] de formación de N_2O la primera parece ser la dominante. Se acepta que la formación de óxido de nitroso está inversa-

[36] El autor habla de calderas con lecho fluido de carbón y coque.

mente relacionada con el incremento de la temperatura, ya sea por la eliminación del anión cianato (HCN) como precursor, o bien, por el incremento de la velocidad de la reacción [2.10] como consecuencia de la mayor concentración de hidrógeno atómico.

A pesar de la baja concentración en las emisiones de este gas en las máquinas térmicas, se ha comprobado que es muy efectivo como causante de efecto invernadero[37] y, adicionalmente, que es extraordinariamente estable, lo que le permite llegar a la estratosfera y contribuir activamente en la destrucción de la capa de ozono. El monóxido de dinitrógeno es precursor del monóxido de nitrógeno en la estratosfera al reaccionar con el oxígeno atómico:

$$N_2O + O \rightarrow 2\,NO \qquad [2.36]$$

El oxígeno atómico de esta reacción procede de la fotólisis del ozono, según la reacción [2.26] y el monóxido de nitrógeno producido destruye la capa de ozono según se explicó en al apartado relativo a esta especie.

Las unidades de medición más habituales se incluyen en el apartado 2.1.1.7.

2.1.1.4. ÓXIDOS DE AZUFRE Y ESPECIES SULFURADAS

La concentración de compuestos de azufre en los gases de combustión de las máquinas térmicas viene determinada por el nivel de presencia de este elemento en el combustible utilizado. Al margen del carbón, los combustibles residuales utilizados en el ámbito marítimo son los que mayores proporciones de azufre presentan, por lo que su relevancia quedará patente en esta exposición al tratar los mecanismos de control de los contaminantes atmosféricos.

[37] Valorando el carácter preponderante concedido al dióxido de carbono en relación al efecto invernadero y al calentamiento global, se tratará este fenómeno cuando la exposición verse sobre aquel gas.

En los combustibles pesados el azufre aparece tanto libre como en compuestos organosulfurados, como son[38]:

- mercaptanos, que son compuestos que incorporan uno o varios grupos funcionales tiol o sulfhidrilo (R–SH);
- sulfuros (R–S–R', o bien, R=S);
- disulfuros ($R–S_2–R'$);
- tiofenos y derivados de tiofenos, también llamados tiofuranos o tiaciclopentadienos, que incorporan el compuesto heterocíclico con cuatro átomos de carbono y uno de azufre (C_4H_4S, $R–C_4H_3S$, $R–C_4H_2S–R'$…);
- sulfóxidos, que incorporan el grupo funcional tionilo (R–S(=O)–R');
- derivados de ácidos sulfónicos ($R–S(=O)_2–OH$) y sulfonatos ($R–S(=O)_2–O–R'$).

Dejando al margen los muy numerosos mecanismos de reacción que todos estos compuestos pueden propiciar durante el proceso de combustión, el azufre acaba por oxidarse para dar dióxido de azufre según la reacción:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad [2.37]$$

Según Lapuerta et al. (2001), en la combustión con mezclas pobres de combustibles con contenido de azufre no despreciable, parece claro el predominio del SO_2 sobre otras especies sulfuradas (SO_3, SO, etc.). Sin embargo, demostraron que para mezclas por encima de la estequiométrica, la aparición de otras especies como el S_2 y el S comienza a ser importante. Los mismos autores indican que, de forma generalizada, se puede considerar que aproximadamente el 90% de los óxidos de azufre que se forman en la combustión son SO_2. Cuando los gases de escape se enfrían todo parece

[38] Esta relación se ha desarrollado a partir de los compuestos indicados por Pinzón, Centeno y Giraldo (1998) y Castells (2012), aunque supuestamente no es exhaustiva, ya que no se incluyen otros compuestos previsiblemente presentes, tales como: sulfonas, que incorporan el grupo funcional sulfonilo ($R–S(=O)_2–R'$), los derivados de ácidos sulfénicos (R–S–OH) y ácidos sulfínicos (R–S(=O)–OH), alquilsulfatos ($R–O–S(=O)_2–OH$), dialquilsulfatos ($R–O–S(=O)_2–O–R'$), etc.; así como otros compuestos sulfurados inorgánicos. .

indicar (Hernández, 2001; Lapuerta et al., 2001) que en cierta medida el SO_2 se oxida dando lugar a SO_3 según la siguiente reacción:

$$SO_2 + O + M \leftrightarrow SO_3 + M \quad [2.38]$$

Sin embargo, tanto la reducción del SO_3 con oxígeno atómico, así como con hidrogeno atómico y molecular, favorecen que las concentraciones de SO_3 sean proporcionalmente reducidas.

Del conjunto de óxidos de azufre (SO_x) emitidos a la atmósfera, se puede estimar en base a diferentes estudios que aproximadamente entre dos terceras partes y tres cuartas partes son de origen antropogénico (Figueruelo y Dávila, 2004). La evolución de los óxidos de azufre producidos durante los procesos de combustión y los efectos nocivos para los seres vivos y el medio ambiente se pueden resumir en los siguientes:

- *Formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4)*. La proporción de SO_3 como producto directo de la combustión puede ser pequeña, sin embargo es susceptible de reaccionar con el agua presente entre los gases de escape o, más tarde, en la atmósfera, produciendo ácido sulfúrico. Por otro lado, el SO_2, principalmente mediante oxidación con radicales OH, es precursor de SO_3 y mediante catálisis homogénea en fase gas se produce H_2SO_4. (UPO, 2006). El ácido sulfúrico, al margen de su carácter corrosivo para los diferentes elementos mecánicos dentro de la máquina térmica, una vez en la atmósfera puede provocar lluvia ácida.
- *Formación de sulfatos*. Como ya se ha avanzado al tratar el material particulado, los SOx pueden dar lugar a sulfatos si se combinan con algunas sustancias de la atmósfera, de los propios combustibles o, como apunta Hernández (2001, p. 36), «originadas por el desgaste del sistema de combustión (como por ejemplo calcio, plomo, hierro, etc.)». Los sulfatos de los aerosoles pueden ser más o menos solubles dependiendo del tipo, pudiendo provocar en las personas en casos extremos neumoco-

niosis[39] si se trata de fracciones insolubles o envenenamiento sistémico si son solubles.

Las unidades de medición más habituales se incluyen en el apartado 2.1.1.7.

2.1.1.5. MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro y muy tóxico. Es un contaminante primario que se produce debido a una combustión incompleta de sustancias orgánicas. También se obtiene como producto de la reacción a elevadas temperaturas entre el CO_2 y especies químicas que tienen carbono, como resultado de la disociación del CO_2.

Durante las diferentes fases o reacciones elementales del proceso de combustión se genera y consume CO. Si no hay un equilibrio entre estos dos procesos, el excedente se suma a los productos resultantes de la combustión que son liberados a la atmósfera.

Las reacciones globales de formación y consumo de CO serían las siguientes (Sánchez, 2007):

$$\left.\begin{array}{r} C_X H_Y + \frac{1}{2}\left(x + \frac{y}{2}\right) O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2} H_2O \\ CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \end{array}\right\} C_X H_Y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O$$

[2.39]

La primera de las reacciones a la izquierda de la llave es la más rápida (UPO, 2006), por lo que, ante una deficiencia de oxígeno, la segunda reacción se ve limitada. Esto propicia la formación de una cierta cantidad de CO que no puede combinarse con O_2, obteniéndose entre los productos finales de la reacción global de la derecha esta cantidad de CO que no ha reaccionado. En definitiva, el oxígeno es el reactivo limitante.

[39] Género de enfermedades pulmonares producidas por la infiltración en el aparato respiratorio del polvo de diversas sustancias.

Uno de los procesos de combustión donde más CO se genera es aquel que se lleva a cabo con llama de premezcla y dosado relativo (Φ) mayor que uno, es decir, con mezclas ricas, ya que no existe suficiente O_2 para que se lleve a cabo esa segunda reacción en [2.39]. Aunque este modo de funcionamiento no es habitual, puede resultar necesario en los MEP durante el arranque y en los cambios de régimen o de carga. En los MEC, la propia configuración de la llama de difusión da lugar a zonas donde la mezcla es rica en combustible: en aquellas próximas al frente de llama, en el interior de la misma. Aunque aquí se produce CO y otros productos parcialmente oxidados, al seguir su trayectoria a través del frente de llama, llegan a zonas con oxígeno suficiente para completar su combustión. En condiciones normales, el tiempo de residencia de las partículas en el frente de llama debería ser suficiente para completar las reacciones de oxidación, es decir, mayor que el tiempo químico. Sin embargo, el tiempo químico aumenta bajo aquellas circunstancias que hagan descender la temperatura: ciertas técnicas de reducción de contaminantes, mal funcionamiento del sistema de inyección, etc.; lo que puede dar lugar a oxidaciones parciales y, por la tanto, a la formación de CO.

Desde el punto de vista medioambiental, un exceso de CO en la atmósfera tiene un efecto perjudicial para la salud, ya que al ser inhalado actúa de forma negativa sobre los aparatos respiratorio y circulatorio. El CO en altas concentraciones bloquea la capacidad de la hemoglobina de transportar el oxígeno que necesita el cuerpo humano para su funcionamiento. La hemoglobina es más afín al CO que al oxígeno, por lo que el CO desplaza al oxígeno de forma irreversible. La proteína que se forma es carboxihemoglobina COHb, cuya formación cesa en cuanto se cesa la exposición al CO.

Por otro lado, el CO es precursor de CO_2 por oxidación, cuya relevancia como gas que incrementa el efecto invernadero se explicará más adelante en el apartado sobre este gas.

Al igual que cualquier otra emisión gaseosa se utilizan diferentes unidades de medición para cuantificarla, las más habituales son las explicadas en el apartado 2.1.1.7, esto es: ppm, g/kg, mg/Nm^3, g/kW-h. Desde el punto de

vista medioambiental, como compuesto que contiene carbono, se suele agrupar con todos ellos (CO_2, CH_4, COVDM y MP) independientemente de su estructura química; siendo cuantificado el conjunto en *t CO_2-e* (toneladas de CO_2 equivalente). Esta unidad del sistema internacional se corresponde con la concentración de CO_2 que causaría el mismo nivel de forzamiento radiativo[40] (W/m_2) que un tipo y concentración de un gas de efecto invernadero dado.

2.1.1.6. DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que se encuentra en la troposfera y que es necesario para la vida en la tierra. Existe en diferentes reservas naturales como son los volcanes y los géiseres, también se genera con la respiración y descomposición de material orgánico; y es consumido por las plantas en el proceso de la fotosíntesis.

Por un lado, es un contaminante primario, al ser liberado directamente en el proceso de combustión debido a la oxidación del carbono. Por otro lado, es generado como resultado de la oxidación en la atmósfera de otros gases que son liberados durante las combustiones incompletas (CO, CH_4, COVDM). En la combustión de mezclas pobres, el exceso de oxígeno favorece una combustión completa y una mayor generación de CO_2 en detrimento de la formación de otros compuestos carbonatados.

Estudios del gas atrapado en el hielo polar han constatado que antes de la industrialización el contenido de CO_2 en la atmósfera se regulaba mediante las fuentes naturales, sin embargo con la era industrial se experimentó un gran aumento de las emisiones de este gas debido a la utilización de combustibles fósiles[41]. La quema de estos combustibles o cualquier sustancia que contenga carbono libera CO_2. Actividades como la obtención de energía en centrales térmicas y los medios de transporte generan gran parte de

[40] El forzamiento radiativo se explicará en el apartado de CO_2.

[41] La concentración de CO_2 en el aire atrapado en el hielo de la Antártida era de unas 280 ppm en el siglo XVIII y actualmente es de aprox. 395 ppm (Mota, 2011).

las emisiones actuales de este gas. El CO_2 es el principal gas de origen antropogénico que modifica las condiciones naturales de la atmósfera[42], alterando su capacidad de regulación de temperatura y provocando como consecuencia de ello el cambio climático global (Mota, 2011; Verbruggen, Moomaw y Nyboer, 2011).

En cualquier planeta con atmósfera, los gases que la forman pueden alterar en mayor o menor medida la radiación[43] que reciba aquel de una fuente externa, que el mismo emita o refleje. En la medida en que estos gases intervienen en el balance radiativo, absorbiendo y cediendo radiación térmica (entre otras), se puede decir que tienen un efecto invernadero[44]. Formalmente y refiriéndonos a la tierra, se pueden considerar gases con efecto invernadero aquellos constituyentes de la atmósfera, tanto naturales como antropogénicos, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de onda del espectro de radiación infrarroja emitida por el sol, la tierra, las nubes y otros gases de la atmósfera[45]. Gracias a este fenómeno la temperatura media en la superficie de la tierra es de unos 287 K, en lugar de unos 254 K (Mota, 2011). Los cambios en la composición de la atmósfera modifican el balance radiativo y, por lo tanto, el efecto invernadero. Si esta modificación es provocada por el hombre se le suele llamar efecto invernadero inducido o intensificado.

---

[42] Aunque hay otros más «eficaces» su concentración es mucho menor.

[43] En el sentido más amplio del término considerado por la física, es decir, incluyendo todo el espectro electromagnético.

[44] Aunque la denominación «efecto invernadero» no sea muy acertada, ya que el calentamiento del aire en el interior de un invernadero agrícola responde a otra causa (barrera física de las corrientes de convección), los gases de la atmósfera de un planeta pueden tener un efecto semejante de calentamiento dependiendo de su composición.

[45] Adaptación de la definición de gas de efecto invernadero (*GHG*, *Greenhouse gas*) de Verbruggen, Moomaw y Nyboer (2011), quien considera que los principales son: H_2O, CO_2, N_2O, CH_4 y O_3. Además, entre los de producción exclusivamente antropogénica enumera los halocarburos y otras sustancias que contengan cloro y bromo (halogenadas), tratados por el Protocolo de Montreal. Según la misma fuente, el protocolo de Kioto, además del CO_2, N_2O y CH_4 incluyó entre los gases de efecto invernadero el hexafluoruro de azufre (SF_6), los hidrofluorocarburos (HFC) y los perfluorocarburos (PFC).

Las distintas moléculas, dependiendo de su configuración (estructura, enlaces y, en particular, modos vibratorios y rotacionales), tienen una capacidad diferente de verse afectadas y absorber/ emitir radiación térmica. La longitud de onda de la radiación térmica se considera que se encuentra entre 0,1 y 100 μm (Arnaiz y Díaz, 2008). En la figura 2.4 se puede observar el espectro electromagnético y la longitud de onda que se otorga a la radiación térmica. La escala considerada es logarítmica en base 10, correspondiendo por lo tanto a la radiación térmica una longitud de onda desde $1x10^{-4}$ m hasta $1x10^{-7}$ m, equivalente a la indicada anteriormente.

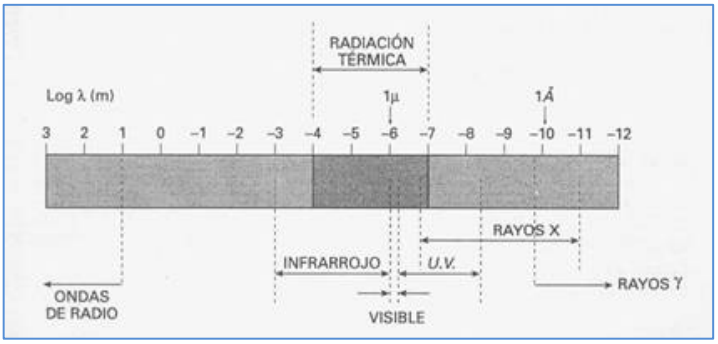


Figura 2.4. Espectro electromagnético

La molécula de CO_2 absorbe radiación térmica de 4,26 μm y 15 μm, que cambia los niveles vibracionales en sus enlaces (están cuantificados), y, adicionalmente, adquiere energía rotacional entre 12 y 14 y 16 y 18 μm (Mota, 2011); estando todas estas longitudes de onda en la zona de infrarrojos (IR).

La radiación electromagnética que la tierra recibe del sol, procedente de las reacciones nucleares de transformación de hidrogeno en helio, abarca un espectro que va aproximadamente desde longitudes de onda de 0,15 μm hasta 4 μm, con un máximo de intensidad para la onda de 0,5 μm (Mota, 2011; Sancho et al., 2012).

De la radiación solar incidente media en la atmósfera, que se calcula es de 341,3 W/m^2, se considera que el albedo medio[46] es de un 30%. Aproximadamente otro 18% es absorbido por el vapor de agua, principalmente, y en

[46] Porcentaje de radiación incidente reflejada por una superficie, que en el sistema atmósfera-tierra es variable dependiendo, por ejemplo, de la nubosidad.

varias bandas entre 0,9 y 2,1 μm; y el ozono, en mucha menor medida[47] y concentrado en tres bandas espectrales de la zona ultravioleta. Otro aprox. 5% se considera que es absorbido por el MP (polvo, polen, hollín, contaminantes, etc.). El resto de la energía recibida del sol (aproximadamente la mitad) es absorbida por la superficie terrestre[48], calentándola, y radiándola a su vez en forma de onda larga (>3 μm, Sancho et al., 2012) con un máximo de intensidad para una longitud de onda de 15 μm (Sánchez, 2004). En la figura 2.5 se puede observar la energía de radiación solar incidente y la emitida por la tierra en relación a las longitudes de onda correspondientes.

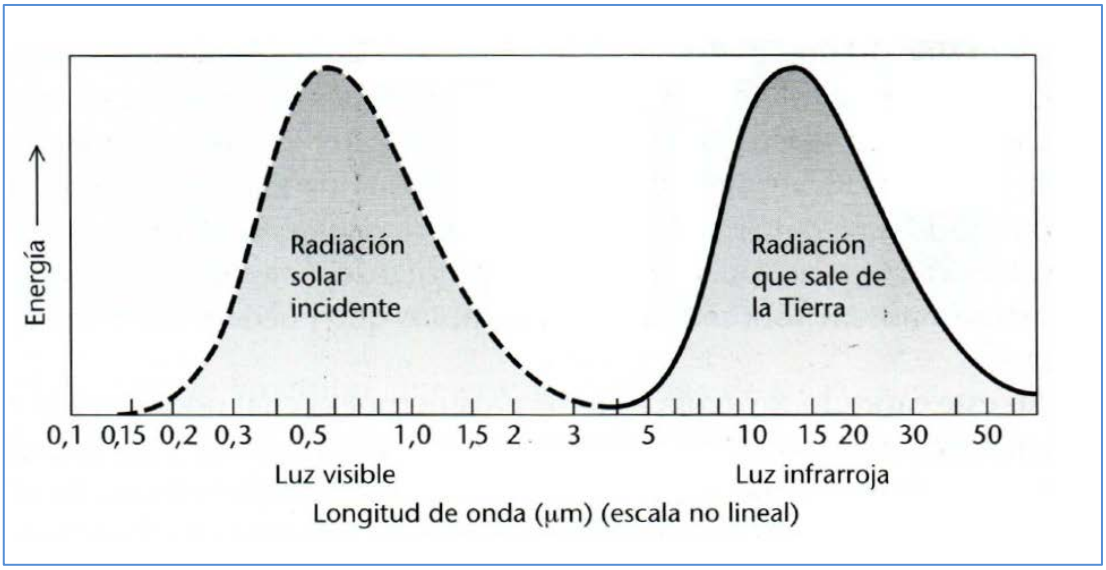


Figura 2.5. Esquema radiativo Sol/Tierra

Como se desprende de lo comentado, la absorción de energía por parte de las moléculas de CO_2 viene asociada a la recepción de ondas electromagnéticas de una longitud donde la radiación terrestre alcanza un máximo y de otras donde esta tiene niveles elevados. Este hecho provoca que al aumentar la cantidad de CO_2 en la atmósfera disminuya la cantidad de calor de

[47] Mota (2011) le asigna un 3% al ozono junto con el oxígeno molecular.

[48] En este sentido, una vez descontado el albedo, la tierra se pude considerar un cuerpo negro, es decir, una superficie ideal que absorbe todas las longitudes de onda de la radiación electromagnética que inciden sobre ella (Sánchez, 2004).

radiación del planeta[49] al espacio exterior, que revierte en un incremento de la radiación retornada a la tierra o efecto invernadero.

Un compendio de este tránsito de radiaciones recibidas-emitidas y del balance energético se pude ver en la figura 2.6.

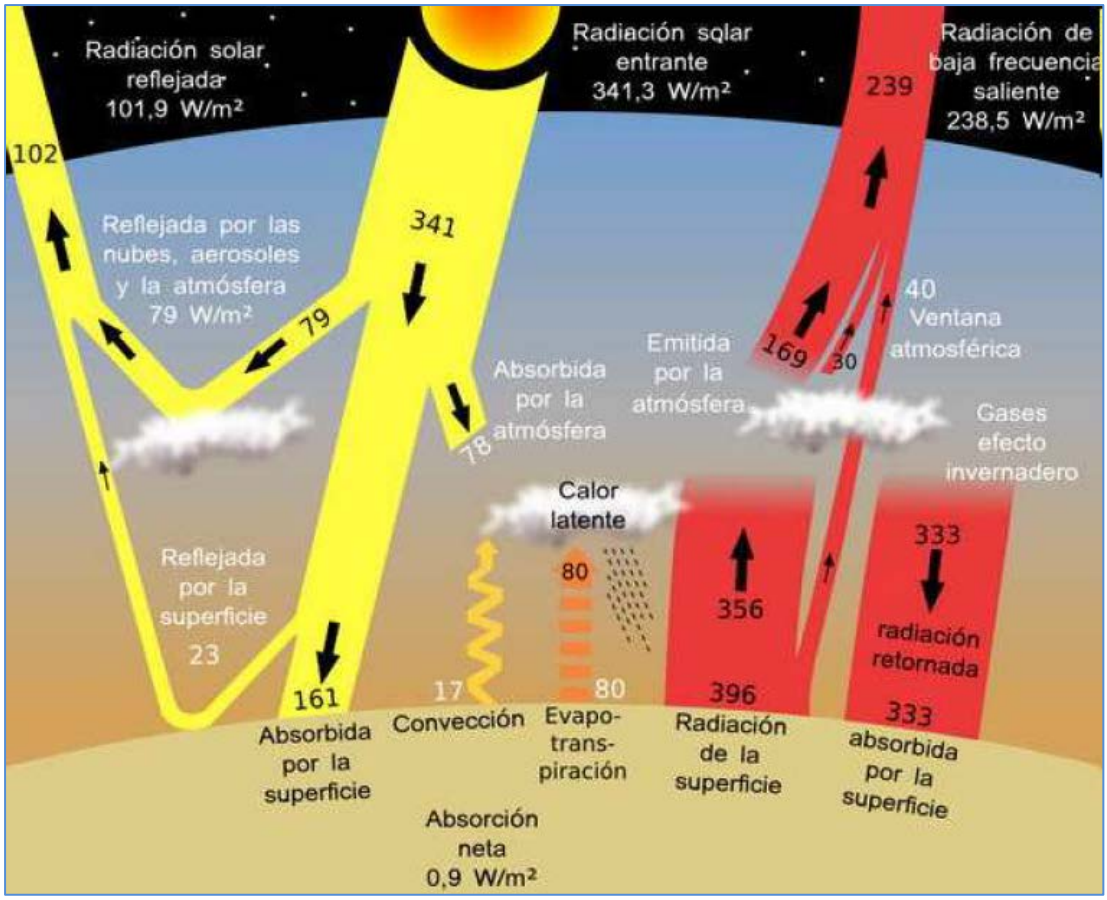


Figura 2.6. Balance energético del planeta tierra

El proceso explicado relativo al CO_2 se encuadra dentro de los denominados «forzamientos radiativos[50]», que son aquellos procesos que alteran el equilibrio entre energía entrante y saliente del sistema tierra-atmósfera. Al margen de los cambios en la radiación solar incidente, se considera que las emisiones antropogénicas de gases radiativamente activos en general y de CO_2 en

[49] Atmósfera incluida.

[50] Básicamente y simplificando la definición del *IPCC* (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), es la variación del flujo neto de energía radiativa entrante y saliente en la Tierra medida en la tropopausa (límite entre la troposfera y la estratosfera) expresada en W/m^2.

particular provocan un forzamiento radiativo positivo, dando lugar a una incremento de las temperaturas en la tierra y al cambio climático. En el balance energético esquematizado de la figura 2.6 se indica una absorción neta de energía en la superficie terrestre de 0,9 W/m^2, consecuencia del forzamiento radiativo antropogénico, que sería la responsable del progresivo incremento de la temperatura terrestre (Mota, 2011).

En la actualidad el *IPCC,* (2013) predice un calentamiento de la tierra probablemente superior a 1,5-2 ºC para las últimas décadas del siglo XXI (2081-2100), respecto de las temperaturas medias de 1850 a 1900, y asumiendo un incremento de 0,61 ºC entre los periodos 1850-1900 y 1986-2005.

Por otro lado, el incremento del CO_2 por causas antropogénicas también contribuye a la acidificación adicional de la lluvia, con las consecuencias que ya se han apuntado con anterioridad.

Para cuantificar las emisiones de CO_2, además de las específicas para los compuestos de carbono indicadas en el apartado 2.1.1.5, se emplean las generales indicadas en el apartado siguiente.

2.1.1.7. UNIDADES DE MEDICIÓN DE CONTAMINANTES PRIMARIOS

Para cuantificar la emisión de las máquinas térmicas se utilizan diferentes unidades, siendo las más habituales:

- *Partes por millón [ppm] en volumen*, referidas a una cantidad determinada de oxígeno en los gases de escape. Por lo que las mediciones realizadas deberán corregirse a la concentración de oxígeno convenida[51].

[51] Para la combustión de un hidrocarburo de fórmula general C_xH_y con un exceso de aire para la combustión *a*, según la reacción:

$$C_xH_y + a(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}\,H_2O + \left(a - x - \frac{y}{4}\right)O_2 + 3{,}76\,a\,N_2 + trazas$$

Luego, trazas aparte, el número total de moles en el escape será *4,76a + y/4*. En definitiva, que el exceso de aire hace variar la fracción molar de la emisión. Como además de la emisión se habrá medido el porcentaje de O_2 en los gases de escape, se deberá de corregir la primera para al valor porcentual de O_2 convenido.

- *Índice de emisión (EI_i – Emission Index) [g/kg]*, que es la relación másica en gramos del contaminante *i*, obtenidos en la combustión de un kilogramo de un determinado combustible.
- *Relación masa-volumen en condiciones normales [mg/Nm^3],* que es la relación entre los miligramos emitidos de una especie química por cada metro cúbico de gases de escape, considerados estos en condiciones normales[52], en base seca y corregidos a un porcentaje de oxígeno convenido.
- *Relación masa potencia [g/kWh],* entre la medición de emisiones y la potencia proporcionada por la máquina térmica[53] por unidad de tiempo horaria.

2.1.2. CONTAMINANTES SECUNDARIOS

Estos contaminantes se forman a partir de los productos de la combustión, ya sea por reacciones químicas o por fotosíntesis (reacción fotoquímica[54]). Entre estos cabe destacar el ozono troposférico y las sustancias formadas por oxidación de los hidrocarburos parcialmente quemados.

2.1.2.1. OZONO TROPOSFÉRICO

El ozono (O_3) es un gas oxidante azulado, de olor fuerte y penetrante. Su molécula consta de tres átomos de oxígeno. Su carácter oxidativo/oxidante se debe a que el tercer átomo de oxígeno tiene gran tendencia a separarse de la molécula y a combinarse con otros elementos químicos, oxidándolos (Jiménez, 2007).

En determinadas concentraciones es perjudicial para el ser humano, ya que ataca a las mucosas y a los tejidos pulmonares. También es perjudicial para

[52] Según las últimas recomendaciones de la *IUPAC* (10^5 Pascales y 273,15 K). La *EPA* considera 1 atm (101.325 Pa) y 298,15 K.

[53] Estas son las unidades utilizadas por la Organización Marítima Internacional, aplicándose distintas fórmulas de ponderación de los valores medidos a distintas cargas y/o revoluciones dependiendo de la aplicación.

[54] Reacción que tiene lugar por acción de la radiación electromagnética (Mota, 2011).

la vegetación y para ciertos materiales.

Aproximadamente el 93% del ozono (Delgado, 2008) se encuentra de forma natural en la estratosfera (la llamada capa de ozono) y, tal y como se ha explicado al hablar de los óxidos de nitrógeno, actúa de filtro de los rayos UV provenientes de las radicaciones del sol, al absorber parte de la radiación incidente en ese espectro de longitudes de onda. El resto de encuentra en la troposfera, donde una pequeña parte es aportada de forma natural desde la estratosfera y la mayor parte se produce como contaminante atmosférico secundario. Según Delgado (2008), el 80% de la producción de ozono troposférico es por causas antropogénicas.

El ozono troposférico es un contaminante que se origina como resultado de la reacción fotoquímica (activada por la luz solar) entre contaminantes primarios y secundarios que forman el *smog* fotoquímico o niebla fotoquímica, someramente definido al hablar de los contaminantes primarios.

Los gases precursores pueden ser antropogénicos, como los COV y óxidos de nitrógeno que se emiten en los procesos de combustión, o naturales como los NO_x emitidos en las tormentas eléctricas, el metano emitido durante la descomposición de material orgánico y los hidrocarburos emitidos por la vegetación. Los NO_x y los COV son precursores de ozono cuando coinciden con una radiación solar de cierta longitud de onda durante cierto periodo de tiempo, aunque también influye en su formación otros aspectos de la composición atmosférica.

La cantidad total de ozono atmosférico se expresa en Unidades Dobson, UD; unidad que equivale a un espesor de 0.01 mm de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrase a la presión de 1 atm y a la temperatura de cero grados centígrados.

Como ya se ha comentado el ozono es un gas tóxico que irrita las vías respiratorias, las mucosas y los tejidos pulmonares. La concentración a partir de la que es tóxico depende del tiempo de exposición, del volumen de aire que se inhale durante la exposición y del individuo (niño, adulto, persona enferma, etc.).

La vegetación también sufre los efectos nocivos de ozono. Las plantas y los cultivos son más sensibles que los seres humanos a pequeñas concentraciones de ozono, pudiendo producir en función de la exposición y tipo de planta: alteraciones en el crecimiento, clorosis (pérdida del color verde), aparición de manchas, reducción de las cosechas, cambios en la composición genética y necrosis.

Otro daño significativo a considerar es el que se produce en los materiales tales como tejidos, pinturas y materiales elastométricos. En materiales de construcción como ladrillo, caliza, arenisca, hormigón, grava y mármol; y metales en presencia de SO_2 acelera la corrosión. El ozono como oxidante transforma el dióxido de azufre en sulfato que reacciona con el $Ca(OH)_2$ o el $CaCO_3$ formando yeso que cristaliza en los poros del material de construcción.

2.1.2.2. SUSTANCIAS POR OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS PARCIALMENTE QUEMADOS

Mientras que el ozono estratosférico tiene un efecto positivo en la vida terrestre, el ozono troposférico provoca la oxidación indirecta de hidrocarburos parcialmente quemados que se encuentran en la atmósfera, formando otros oxidantes fotoquímicos como el PAN (nitrato de peroxiacetilo), PPN (nitrato de peroxipropionilo), NPBz (nitrato de peroxibenzoilo) y ácidos nítrico y sulfúrico.

2.1.3. CONTAMINANTES MIXTOS

Algunas sustancias pueden estar presentes en la atmósfera, ya sea como productos directos de la combustión, o bien como contaminantes secundarios. Entre estos cabe destacar: los hidrocarburos parcialmente oxidados (RCOH y CO) y el NO_2 formado por oxidación de NO en presencia de hidrocarburos (Sánchez, 2007).

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS EN EL ÁMBITO MARÍTIMO

Los datos sobre la emisión de contaminantes atmosféricos del sector marítimo pueden no resultar especialmente llamativos si se comparan con el total de las emisiones antropogénicas, especialmente si se realiza una valoración parcial.

Así por ejemplo, si se consideran las emisiones de gases de efecto invernadero, incluyendo CO_2, CH_4 y N_2O; según los datos proporcionados por la Organización Marítima Internacional (OMI)[55], suponen para el conjunto de la flota mundial y como media anual en el periodo 2007-2012 un 2,8% sobre el global de toneladas de CO_2-e.

Sin embargo, según la misma fuente[56], las emisiones de NO_x y SO_x de la flota mundial representan aproximadamente el 15% y el 13%, respectivamente, respecto de las emisiones originadas por el hombre de estos gases a nivel mundial. Estimándose, según el mismo informe, que las emisiones de MP y COVDM del sector marítimo suponen un aproximadamente un 11% y un 3% del total, respectivamente.

Al margen de que la distribución geográfica no uniforme de algunas de estas emisiones puede agravar sus efectos de forma localizada, resulta evidente que las medidas reguladoras deben de extenderse a todos los sectores productivos. Aunque según algunas voces críticas la implementación de estas medidas está siendo lenta y no lo suficientemente rigurosa en al ámbito marítimo (Pearce, 2009), no hay que olvidar las circunstancias especiales del sector y de esta normativa. Entre los principales obstáculos caben destacar: complejidad propia de los acuerdos internacionales vinculantes, políticas permisivas de algunos países, dilatado ciclo de vida de los buques, dificul-

[55] Tercer estudio de la OMI sobre gases de efecto invernadero, 2014 (ver páginas web).

[56] En base a los datos proporcionados en el quinto informe de valoración (*Fith Assessment Report*, *AR5*) de la *IPCC* (*Intergovernmental Panel on Climate Change*).

tad para afrontar inversiones cuantiosas por parte de muchas empresas de las que dependen suministros básicos, etc.

Considerando un motor marino alternativo de dos tiempos, en términos generales y con anterioridad a las normativas actuales sobre emisiones, los procesos de flujo y la composición típica de los gases de escape podían ser los representados en la figura 2.7.

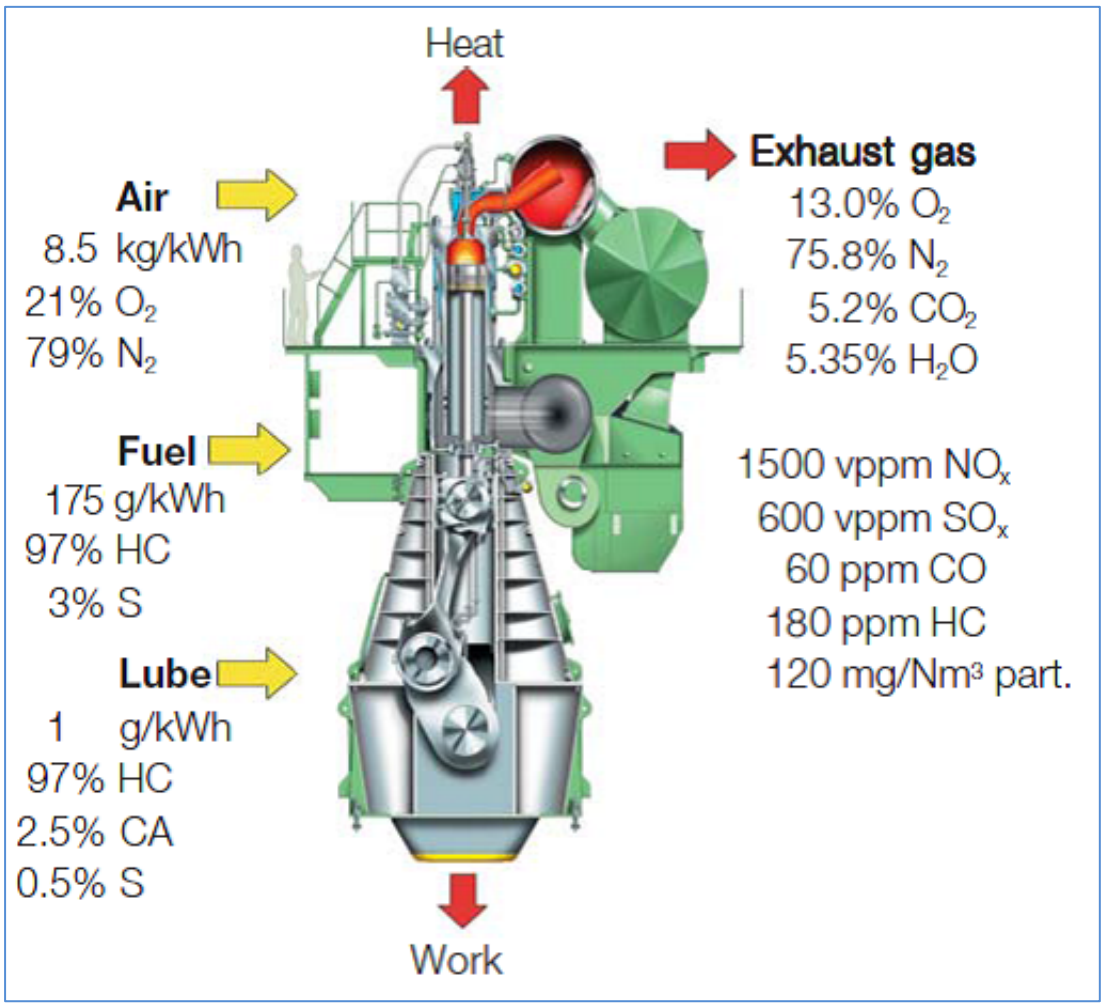


Figura 2.7. Procesos de flujo y composición típica de los gases de escape en un motor de 2T

Las emisiones de gases de escape en los motores marinos han venido reglamentándose y limitándose por la OMI de acuerdo con el Convenio internacional para prevenir la contaminación de los buques, 1973, modificado por el Protocolo de 1978 y las correspondientes enmiendas (en adelante

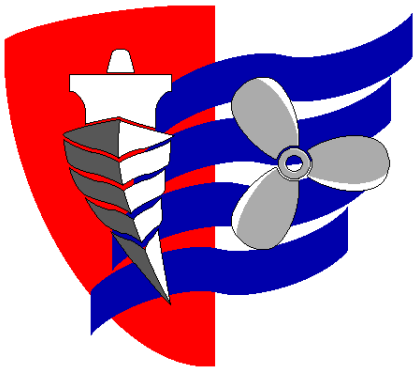
MARPOL[57]), que en su Anexo VI incluye las reglas para prevenir la contaminación atmosférica. Adicionalmente a la normativa de carácter internacional emitida por la OMI, como organismo integrado en la Organización de Naciones Unidas, a nivel estatal es destacable la regulación desarrollada por la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU (*USEPA, United States Enviromental Protection Agency*; en muchas ocasiones, sencillamente *EPA*).

A lo largo del desarrollo sobre las técnicas de control de emisiones que comienza a continuación, se realizará con frecuencia referencia a dicha normativa.

[57] *MARitime POLlution*.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



DESARROLLO

3. DESARROLLO

Para cada una de las sustancias contaminantes analizadas como producto de la combustión, se tratará en mayor o menor profundidad las principales técnicas que se han utilizado hasta la fecha para su control, intentando cuantificar los logros obtenidos en la medida de lo posible. Lamentablemente pero como es de entender, la presión normativa ha marcado la pauta del desarrollo cuantitativo y cualitativo de las diferentes soluciones tecnológicas. Por este motivo, sin ánimo de quitar relevancia a ninguna de las emisiones contaminantes de las máquinas térmicas instaladas en los buques, se van a presentar las medidas de control aplicables y/o aplicadas en un orden diferente al seguido con los productos de la combustión.

Este estudio no pretende centrase en la normativa de emisiones, sino más bien en las técnicas utilizadas para combatir estas. Sin embargo, en ciertas ocasiones se utilizará la normativa como referencia.

3.1. TÉCNICAS DE CONTROL DE EMISIONES

La tecnología utilizada para el control de las emisiones en las máquinas térmicas está unida de forma casi generalizada al producto contaminante sobre el que se pretende intervenir y al nivel de reducción requerido. Esto puede provocar que, en ciertas ocasiones, los procedimientos de gestión de emisiones escogidos resulten contraproducentes para otros parámetros de funcionamiento de las máquinas o incluso desde otras perspectivas medioambientales.

En este desarrollo se realizará un recorrido por diferentes procedimientos de control o gestión de emisiones vinculados a cada emisión contaminante de la combustión, centrado netamente en las máquinas de uso marítimo. Estas actuaciones pueden tener como objetivo evitar o reducir la producción del contaminante durante el proceso de combustión, siendo conocidos como técnicas primarias; o bien, eliminarlo en mayor menor o menor medida una vez formado y antes de su emisión a la atmósfera, denominándose técnicas secundarias.

3.1.1. GESTIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

3.1.1.1. GESTIÓN PRIMARIA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Las técnicas primarias de control o gestión de óxidos de nitrógeno están orientadas a reducir su formación, por lo que estarán íntimamente relacionadas con los mecanismos que producen estas especies químicas durante la combustión[58].

Como ya se comentó al tratar de la formación de los óxidos de nitrógeno como productos de la combustión, el mecanismo térmico o de Zeldovich extendido puede ser mayoritario para temperaturas de combustión elevadas, el mecanismo súbito o de Fenimore toma relevancia para dosados relativos (Φ) superiores a 1,32 y el mecanismo del N_2O intermedio se ve favorecido en las mezclas pobres (Φ<0,8). Por otro lado, en los combustibles con alto contenido de nitrógeno, como son los HFO, el mecanismo de formación de NO asociado a esta circunstancia es de consideración con mezclas pobres. En definitiva, que las técnicas primarias de gestión de NO_x se centran en evitar estos mecanismos en la medida de lo posible, ya sea, mediante la reducción de la temperatura máxima de combustión, controlando la proporción de oxígeno en las zonas de prellama, llama y postllama (procedimiento que revierte en el anterior), así como actuando sobre el tiempo de residencia de los gases en zonas calientes[59]. Sin embargo, todo parece indicar que el meca-

[58] No se incluirá dentro de este estudio la oxi-combustión, que consiste en utilizar aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro como comburente en lugar de aire. La reducción o eliminación consiguiente del nitrógeno antes del proceso de combustión es conceptualmente la mejor forma de evitar la formación de óxidos de nitrógeno en los gases de escape, con potenciales ventajas añadidas: mejora de la eficiencia energética y consiguiente reducción de emisiones de CO_2, facilidad para la captura del CO_2 si se utiliza oxígeno puro, etc. (Cacua y Herrera, 2013; Hernández, 2007). Sin embargo, la tecnología requerida para su aplicación en motores alternativos de combustión interna está en fase de desarrollo y plantea algunas dudas (entre ellas el incremento de emisiones de NO_x con aire enriquecido en pequeña proporción, cuando lo que se ha buscado es mejorar el rendimiento), por lo que no se abordará en esta exposición, a pesar del interés que suscita.

[59] Tal y como se ha comentado en el apartado de los contaminantes primarios: «el tiempo característico de formación del NO térmico es mucho mayor que el de oxidación del com-

nismo de formación de NO debido al NNH intermedio resulta difícil de atajar mediante estas técnicas primarias.

La aplicación de los variados procedimientos primarios que se tratarán va a estar condicionada en buena parte por el tipo de máquina térmica, pero también por la dificultad de su implementación en motores ya desarrollados y por las implicaciones económicas y de mantenimiento que conllevan. Se puede hacer una diferenciación entre las técnicas que no alteran cualitativamente la composición de los reactivos de la combustión, de aquellas que si lo hacen. Las primeras suelen identificarse como técnicas «secas». Entre las segundas cabe distinguir entre aquellas en que se aporta agua, denominadas técnicas «húmedas», de aquellas en que se aportan gases de la combustión; incluyéndose por separado una notas relativas a los combustibles que intrínsecamente reducen las emisiones de NO_x.

3.1.1.1.1. TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X SIN ALTERACIÓN CUALITATIVA DE LOS REACTIVOS. TÉCNICAS SECAS

Con mayor o menor implantación, los procedimientos utilizados son numerosos y, en buena parte de los casos, se aplica una combinación de varios de estos. Se podrían considerar los siguientes: reducción del avance a la inyección, incremento de la relación de compresión, optimización de las cámaras de combustión, perfeccionamiento de los orificios de inyección de combustible, inyección en varias etapas, sistemas de inyección de combustible electrónicos y con tecnología *common-rail*[60], ciclo Miller, distribución variable y adecuación de los sistemas de sobrealimentación.

3.1.1.1.1.1. REDUCCIÓN DEL AVANCE A LA INYECCIÓN

Este procedimiento es de uso generalizado entre los fabricantes de motores alternativos de encendido por compresión, tanto por su eficacia en la reduc-

---

bustible, por lo que se debe entender que el proceso se inicia en el frente de llama pero concluye en el seno de los gases de post-combustión».

[60] Me he permitido la licencia de utilizar este anglicismo en lugar de un término español equivalente, por ejemplo, «colector común», por el uso generalizado de aquel.

ción de los óxidos de nitrógeno, como por la sencillez que supone su implementación para una unidad ya desarrollada.

En un MEC existe una gran cantidad de variables constructivas y de funcionamiento que determinan el ángulo de avance a la inyección óptimo, entendiéndose este desde el punto de vista del rendimiento térmico.

En la gráfica de la figura 3.1 están representadas las presiones dentro del cilindro, con y sin combustión, en función del ángulo de giro del cigüeñal y centradas en el punto muerto superior (PMS). El punto «1» corresponde al inicio de la inyección, en este caso 20º antes de PMS. En el punto «2» se inicia la combustión, delimitando entre ambos el retardo o retraso de la combustión (1ª fase en la figura), en la que se producen los procesos físico-químicos previos a la aparición de la llama. Así, por ejemplo, en un MEC se producirán la evaporación del combustible, la mezcla con el aire circundante y las primeras reacciones químicas de oxidación, que irán subiendo la temperatura de la cámara de combustión hasta el valor crítico a la presión reinante que desate la reacción en cadena[61]. La 2ª fase corresponde al periodo de combustión espontánea, en la que se produce una llama de premezcla con violentas reacciones químicas, que súbitamente elevan la presión y la temperatura en la cámara de combustión. El proceso finaliza en la 3ª fase, caracterizada por la difusión de

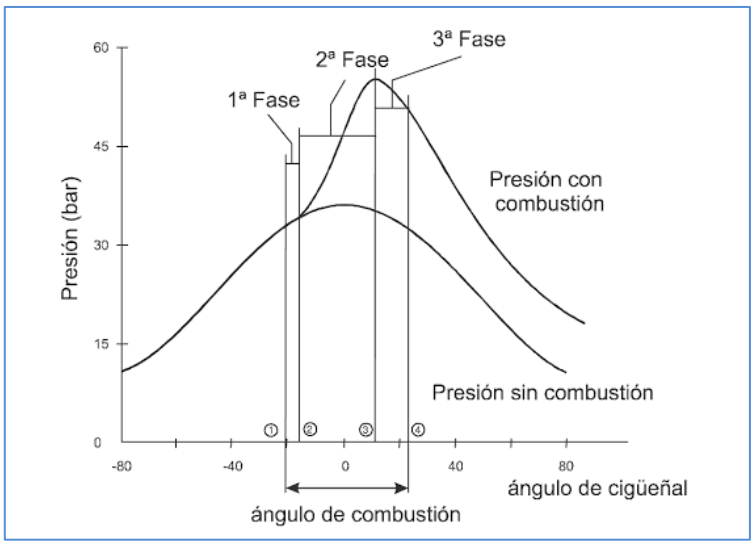


Figura 3.1. Fases de la combustión en un MEC

[61] Álvarez et al. (2005) detalla un mecanismo de reacción en la iniciación, propagación y ramificación degenerada del proceso. La aparición de especies metaestables durante la fase de propagación, como hidroperóxidos (ROOH) y peróxido de hidrógeno, la vincula a los «combustibles utilizados en automoción».

las especies hacia y desde la llama, en la que se quemará entre el 75 y 80% del combustible aportado en el ciclo (Álvarez et al., 2005).

Sin entrar a valorar otros factores del proceso de combustión, es de entender que la ubicación de punto «1» va a ser determinante en su desarrollo.

La gráfica de la figura 3.2, que representa las presiones en el cilindro sin combustión y con esta para tres grados de avance a la inyección (curva *a*: 25º antes de PMS; curva *b*: 15º antes de PMS; curva *c*: 0º antes de PMS), puede ofrecer una buena perspectiva de lo comentado. Como se sabe, el máximo rendimiento se obtiene cuando la presión máxima de combustión se produce unos grados después del punto muerto superior y esta queda centrada en el diagrama. Al retrasar el avance a la inyección, efectivamente se consigue una disminución de las presiones y temperaturas máximas de combustión. Adicionalmente, la cantidad de combustible quemado antes del pico de presión también tiende a reducirse, lo que acortará el tiempo de residencia de los gases formados durante esta fase. Como consecuencia se consigue una reducción sustancial de las emisiones de NO_x, pero vendrá asociada en mayor o menor medida una pérdida de rendimiento, o lo que es lo mismo, un incremento del consumo específico, así como un aumento de emisiones de CO y de partículas.

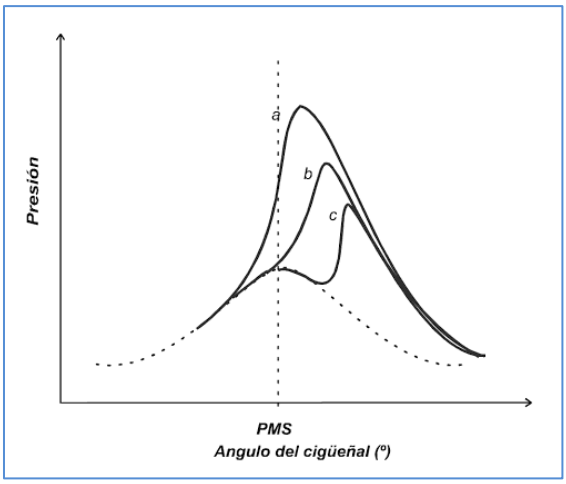


Figura 3.2. Presiones de combustión para distintos avances a la inyección

En motores rápidos[62], la efectividad de la disminución del avance a la inyección en la reducción de emisiones de NO_x es muy elevada. Se puede consi-

[62] Aunque en buques de navegación transocéanica este tipo de motores podría considerarse de poca aplicación, hay que tener presente que las zonas costeras, donde navegan barcos de todo porte, son las que se ven principalmente afectadas por las emisiones de NO_x. Por otro lado, tampoco se puede obviar la tendencia clara en las nuevas construcciones de

derar como ejemplo los experimentos realizados por Buyukkaya y Cerit (2007) en un motor diésel LHR[63], con reducciones de entre 35 y 53% en las emisiones de NO_x retrasando 4º el avance a la inyección respecto al valor original dispuesto por el fabricante. Aunque también se puede comprobar en la figura 3.3 pondiente a estos ensayos, que el incremento del consumo específico fue del orden un 3,5% para el motor con las cámaras de combustión de baja transmisión de calor.

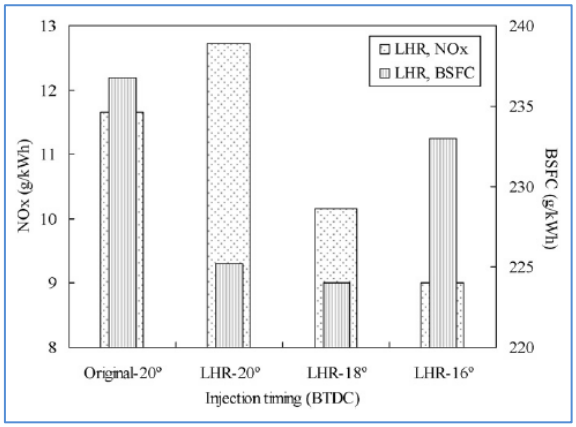


Figura 3.3. Avance a la inyección *vs* consumo

En motores semirápidos son ilustrativas las mediciones realizadas por Akimoto et al. (2000) sobre un motor monocilíndrico tipo RN280, de 366 kW a 720 rpm, funcionando con HFO. Antes de realizar otras actuaciones adicionales que formaban parte de la experiencia de control de los NO_x, se comprobó que con una reducción de 6º del avance de la inyección (respecto al avance estándar de 13º), disminuyeron las emisiones de NO_x aprox. un 30% (en volumen), con un aumento del consumo específico de alrededor de un 13%. En el extremo de los valores reflejados en el informe, con un avance a la inyección de 2º se obtuvieron reducciones en el nivel de emisiones de NO_x del orden del 60%, eso sí, acompañadas de un incremento del consumo específico superiores al 40%.

Los grandes motores diésel lentos de dos tiempos, típicos de los buques de gran porte, son en principio menos susceptibles de sufrir un incremento de

---

tamaño medio hacia la instalación de motores de mayores revoluciones nominales, tanto para la propulsión convencional, como con sistemas de propulsión diésel-eléctrica y para la generación de electricidad en general.

[63] *Low Heat Rejection*, es decir, de reducida transmisión de calor desde la/s cámara/s de combustión. Este efecto se consigue mediante el correspondiente revestimiento con un aislante térmico (*Termal Barrier Coating, TBC*) de las paredes de la/ misma/s, esto es, en cabeza del pistón, camisa, culata y válvulas. Circunstancia que les acerca con las debidas reservas a los motores de gran cilindrada, por su comportamiento más adiabático.

consumo como consecuencia de una reducción del avance de la inyección. Su menor velocidad angular de giro les permite asimilar un mayor tiempo de retraso en la combustión[64] y, en general, disponer de un mayor control sobre la ley de inyección. Esta circunstancia favorece que la tercera fase de la combustión se realice con presiones menos dispares, es decir, con un comportamiento más próximo al del ciclo ideal. Por otro lado, su funcionamiento es más adiabático, al verse menos afectada la combustión por las condiciones de contorno. Ambas circunstancias hacen que los motores lentos tengan un consumo específico más ajustado. Sin embargo, es inherente a su menor velocidad de rotación un mayor tiempo de residencia de los gases de escape a elevada temperatura, que unido al exceso de aire característico de los motores diésel, hace a este tipo de motores más proclive a la formación de NO_x; de ahí la segregación en función de la velocidad de rotación de los niveles máximo exigidos por la Regla 13 de la normativa IMO-MARPOL[65].

Entre los estudios citados por Lamas y Rodríguez (2012), cabe destacar el presentado por Okada et al. (2001), realizado sobre el motor de investigación MAN B&W modelo 4T50MX, de dos tiempos y con una potencia nominal de 7500 kW a 123 rpm. Se consiguió una reducción de alrededor de un 30% sobre las emisiones de NO_x con un retraso del avance a la inyección de cerca de 7º, pero a costa de un incremento en el consumo específico de aproximadamente un 7%[66].

Por otro lado, hay que tener presente que las condiciones de funcionamiento de los motores alternativos marinos pueden ser muy variables en carga y revoluciones dependiendo de la aplicación. Así mismo y como consecuencia de ello, se producirán unos periodos transitorios. Tanto las primeras como

---

[64] Según la ley de variación del ángulo de retraso (α_r), para mantener la presión máxima centrada en el diagrama abierto de presiones de combustión, el producto de las revoluciones de giro (n) y el tiempo de retraso (t_r) se debe de mantener dentro de un valor acotado. Esta se podría formular como: $\alpha_r = 2\pi n t_r$,de forma que para n pequeño, el tiempo de retraso tiene cierto margen de incremento sin que aumente el ángulo de retraso en exceso.

[65] Ver Anexo I.

[66] En MAN B&W (1996) ya se ofrecían resultados sobre pruebas semejantes.

los segundos pueden hacer que los ajustes realizados para la reducción de NO_x, en este caso del avance a la inyección, sean óptimos a la potencia y revoluciones nominales pero insuficientes bajo otras condiciones de marcha. Resultan bastante ilustrativas las siguientes mediciones realizadas en un pequeño motor propulsor marino diésel MAN modelo D 2842 LE410 de cuatro tiempos, con una potencia de 749 kW a 2100 rpm, sistema de inyección convencional (bomba en línea de elementos helicoidales) con regulación de revoluciones electrónica, avance a la inyección fijo de 15º antes del PMS con un consumo específico de 223 g/kWh (no corregido)[67]. Como se puede verificar[68], tanto los valores de concentraciones (ppm) de óxidos de nitrógeno medidos con cargas parciales del 50 y 25%, como las emisiones específicas de 7,81 y 7,94 g/kWh, respectivamente, son superiores a los obtenidos a la potencia nominal (7,20 g/kWh). No obstante, para el cálculo del valor de emisiones de NO_x de esta unidad, según la normativa vigente, pondera más este último que cualquiera de los dos anteriores[69].

Moreno et al. (2006) realizaron mediciones de las concentraciones de óxidos de nitrógenos para cargas parciales en cuatro motores diésel auxiliares iguales de 500 kW según se puede observar en la tabla 3-1.

En este caso, los valores absolutos para cada motor[70] si se incrementan con la carga, aunque no linealmente con esta. Sin embargo, se puede comprobar

[67] A título informativo, antes de la entrada en vigor del Anexo VI (Regla 13) del convenio MARPOL 73/78, al avance a la inyección de este motor era de 19° para un consumo específico de 210 g/kWh a la potencia nominal.

[68] En el Anexo III se recogen estas mediciones.

[69] Básicamente los ciclos de ensayo se corresponden con la norma ISO 8178-5:2015, aunque existen algunas consideraciones particulares para los motores marinos recogidas en el Apéndice II (Ciclos de ensayo y factores de ponderación) de la Regla 13 del Anexo VI del Convenio MARPOL 73/78, así como en las resoluciones posteriores MEPC.103(49) y MEPC.177(58) . En el caso del ejemplo se trata de un motor propulsor por lo que se utiliza el ciclo de ensayo y los factores de ponderación tipo E3.

[70] La disparidad de las emisiones entre las cuatro unidades gemelas, que los autores comprobaron se debía a un mantenimiento incorrecto del sistema de inyección de combustible, es un factor que requiere una atención especial, tal y como se tratará más adelante.

que los valores específicos (i.e. referidos a la potencia) van atenuándose progresivamente con el incremento de la carga.

Tabla 3-1. Mediciones de NO_x con cargas parciales en cuatro MMAA

Load(%)-NO_x (ppm).

LOAD (%)	NO_x (ppm) Engine n°1	NO_x (ppm) Engine n°2	NO_x (ppm) Engine n°3	NO_x (ppm) Engine n°4
10	122	198	124	188
25	302	467	387	555
50	457	725	626	893
75	546	920	789	1089
100	598	1100	878	1235

Con los ejemplos presentados, lo que se quiere dejar patente es lo siguiente:

- la reducción del avance a la inyección es efectiva para la disminución de las emisiones de NO_x a costa un incremento del consumo específico, así como de la emisión de hidrocarburos inquemados y material particulado. Por estos motivos se pueden requerir otras actuaciones alternativas y/o complementarias para alcanzar los objetivos ambientales y de mercado.
- en motores con avance a la inyección fijo para los distintos niveles de carga y revoluciones, la técnica de reducción del avance puede haber permitido adaptarse a la legalidad en cuanto a emisiones de óxidos de nitrógeno, pero no asegura la gestión más eficiente en todo el rango de trabajo ni en el tiempo.
- Los sistemas de variación del avance a la inyección en función de los niveles de carga y de las revoluciones (si procede) permiten optimizar la combustión y la gestión de emisiones. La tecnología *common-rail* se ha convertido en una herramienta prácticamente insustituible al respecto.

3.1.1.1.1.2. INCREMENTO DE LA RELACIÓN DE COMPRESIÓN

Como sabemos, la relación de compresión (ρ) cuantifica la proporción entre el volumen barrido por el cilindro (V_{Cil}) unido al volumen de la cámara de combustión (V_{PMS}) respecto a este último. En definitiva, a igualdad de otros parámetros de diseño, va a ser determinante en la presión de compresión y en la temperatura en la cámara de combustión antes de que esta se inicie. No parece necesario avalar más allá su relevancia absoluta en el proceso de combustión y ni demostrar teóricamente su relación directa con el rendimiento térmico de cualquier motor alternativo de combustión interna. Si en los MEP el incremento de la relación de compresión[71] está limitado por el riesgo de autoignición de la mezcla antes de finalizar el proceso de compresión, en los MEC es el incremento de coste y eventualmente del peso para resistir las presiones generadas, lo que deja de compensar un aumento desproporcionado de la relación de compresión (Álvarez et al., 2005).

Una relación de compresión elevada, con las presiones y temperaturas asociadas, favorece por una parte la evolución de los procesos físico-químicos característicos de la primera etapa de la combustión en el cilindro, reduciéndose el tiempo de retraso (1ª fase en la figura 3.1). Esta circunstancia va a propiciar en un principio una reducción del pico máximo de presión y con ello de temperatura de combustión, con la consiguiente reducción de la formación de NO por el mecanismo térmico; además de favorecer un funcionamiento más suave y menos ruidoso. Sin embargo, el aumento del rendimiento térmico favorecido por el incremento de la relación de compresión, es a costa de unas mayores presiones y temperaturas generalizadas a lo largo de todo el proceso de combustión, lo que podría penalizar el nivel de emisiones de NO_x. Por las razones expuestas, se puede deducir que la relación de compresión es un valor crítico en lo que se refiere a emisiones de óxido de nitrógeno específicas por unidad de potencia generada.

[71] Habitualmente $6 < \rho < 10$ en los MEP y $14 < \rho < 24$ en los MEC

Al margen de otros procedimientos, los fabricantes de motores marinos utilizan habitualmente y de forma conjunta el incremento de la relación de compresión junto con la reducción del avance de la inyección para el control del nivel de emisiones de óxidos de nitrógeno con un rendimiento térmico óptimo.

3.1.1.1.1.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CÁMARAS DE COMBUSTIÓN

La cámara de combustión en los motores alternativos se puede considerar un sistema termodinámico abierto delimitado por la culata[72], el cilindro y la cabeza del pistón. La complejidad de su diseño es evidente considerando que de este van a depender no solo la combustión propiamente dicha, sino también la renovación de la carga energética, la eliminación de los gases residuales, así como otros factores adicionales pero no menos importantes, como son las pérdidas de calor, las sobrecargas térmicas y mecánicas, etc. El desarrollo de los procesos enumerados afectarán sin duda al rendimiento de la máquina y, como no podía ser de otra forma y a excepción de las sobrecargas, a las emisiones de gases en general y de NO_x en particular.

Se debe entender que en aquellos motores donde la mezcla de combustible-aire es heterogénea (MEC), el dosado relativo (Φ) no es el mismo ni en las diferentes zonas de la cámara de combustión ni a lo largo de las distintas fases del proceso. Como ya se ha dejado ver en apartados anteriores, el dosado influye directamente en la temperatura de combustión y por lo tanto en la producción de NO.

Al realizar la inyección de combustible, la vaporización de este y, por lo tanto, su mezcla con el aire a presión en la cámara combustión, se generaliza a partir de una cierta distancia de la tobera que depende de múltiples parámetros (Wakuri et al.,1959). Según Akimoto et al. (2000) se puede considerar

[72] En esta se podría alojar adicionalmente una precámara de combustión. Aunque no sea característica de los grandes motores marinos lentos de dos tiempos, si se ha introducido, entre otros, en algunos motores marinos semirápidos de última generación de combustible dual o policombustible (líquido y gas, normalmente HFO y/o LFO y/o gas natural, aunque pueden utilizarse otros combustibles líquidos y gaseoso).

que la combustión estequiométrica se produce a una distancia de aproximadamente 200 veces el diámetro de orificio de inyección, estimándose que la formación de NO es muy activa en esta zona. El impacto del chorro de combustible contra la pared de la cámara de combustión se ha venido utilizando en MEC rápidos con precámara y también de inyección directa para mejorar la vaporización y con ello reducir el tiempo de retraso (Álvarez et al., 2005), que como ya se ha indicado va a aminorar la producción de óxidos de nitrógeno. En los experimentos realizados por Akimoto et al. (2000) se estudió el choque del chorro de combustible contra la superficie de la cámara de combustión para motores de velocidad media, concluyendo que en la zona de choque el coeficiente de exceso de aire (λ) es menor uno, produciéndose en general una reducción de la zona de mezcla estequiométrica (λ=1). Esta circunstancia unida a una turbulencia provocada (*Swirl*) de aire fresco con la mezcla pobre ya inflamada en la segunda fase, favorece una combustión completa a baja temperatura, consiguiéndose una reducción de las emisiones de NO_x en los ensayos del orden del 40% para el mismo consumo de combustible y con una reducción en los humos del escape.

En definitiva, entre los factores que afectan a la mezcla relacionados con la disposición de la cámara de combustión, el choque y la geometría del punto de incidencia del chorro de combustible contra la pared de la cámara y la turbulencia permiten una optimización en lo que a la emisión de NO_x se refiere.

Estas técnicas de reducción de emisiones son de aplicación en los motores rápidos y de velocidad media, aunque son de más difícil implementación en los motores lentos. Algunos fabricantes de motores marinos están utilizando estas técnicas en los motores de 4 tiempos de velocidad media.

3.1.1.1.1.4. PERFECCIONAMIENTO DE LOS ORIFICIOS DE INYECCIÓN DE COMBUSTIBLE

La evidencia de que la caracterización del chorro de inyección de combustible en los MEC juega un papel determinante en el rendimiento térmico del proceso de combustión ha quedado atrás. Los estudios actuales y futuros de

los sistemas de inyección en las cámaras de combustión tendrían un valor muy limitado si no se tuviera en cuenta las repercusiones que este proceso tiene en las emisiones de gases de escape.

En primer lugar se debe considerar que desde una perspectiva espacial, el chorro de combustible ardiendo y una vez estabilizado viene definido por los siguientes parámetros (fig. 3.4): longitud de penetración (s) o distancia máxima que alcanza el combustible vaporizado y en combustión, longitud de corte o distancia a la que llega el combustible en estado líquido (LL), longitud a la llana de difusión (o *lift-off*, en inglés) y ángulo cónico (θ) o ángulo de apertura del chorro de combustible vaporizado en el plano longitudinal medio.

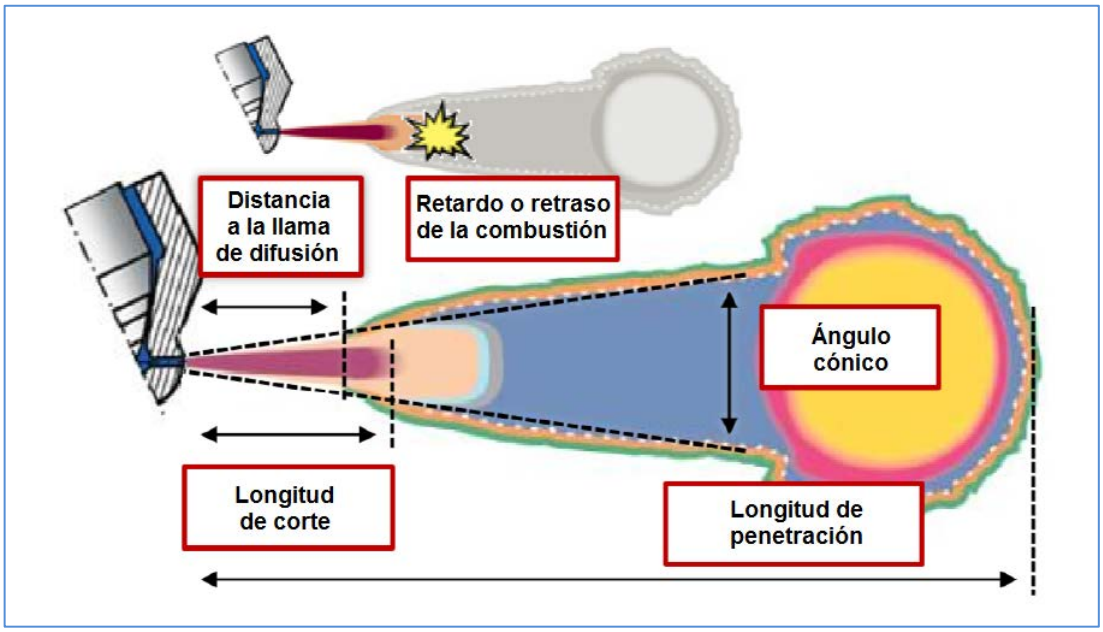


Figura 3.4. Chorro de inyección

Por otro lado, hay que tener presente que en la inyección directa sin choque, para un combustible dado a cierta presión y temperatura justo antes de comenzar la inyección, con unas condiciones igualmente fijas en la cámara de combustión, la geometría de la tobera va a determinar esos parámetros espaciales[73] y su evolución[74].

[73] Se pretende dejar al margen los parámetros que no interesan en estos momentos de la exposición, como por ejemplo los de la penetración considerados por Schweitzer (a excepción del tiempo y considerando un diámetro de orificio de tobera dado):

La atomización o disgregación del combustible en minúsculas gotas al ser inyectado es la que asegura la creación de la mayor superficie de contacto del combustible con el aire o, dicho de otra forma, la formación de la micro-mezcla[75]. En este proceso se puede diferenciar entre una atomización primaria y una secundaria[76]. La atomización primaria se produce en la zona adyacente a la tobera, condicionada por el flujo turbulento y la cavitación del combustible en las proximidades de los orificios de inyección, así como por las fuerzas aerodinámicas ya en la cámara de combustión; desempeñando esta fase un papel central en los procesos de combustión y formación de emisiones. La atomización secundaria es la que se produce en la zona ya más alejada de la tobera, inducida básicamente por las fuerzas aerodinámicas, es decir, por el rozamiento del aire de la cámara de combustión sobre el dardo de combustible (Mollenhauer y Tschöke, 2010; Som y Longman, 2012).

Los procesos que se producen en la atomización primaria en un orificio de tobera cilíndrico convencional, aunque de forma muy simplificada y sujetos a alguna objeción conforme a lo representado por otros autores (Baumgarten, Stegemann y Merker, 2002), pueden entenderse con facilidad con ayuda de la siguiente figura 3.5 de la página siguiente.

$$s = f(p_i, d_t, \rho_c, t)$$

Donde:

s es la longitud de penetración o, simplemente, penetración.
p_i es la presión de inyección.
d_t es el diámetro de la tobera del inyector.
ρ_c es la densidad del aire en el cilindro.
t es el tiempo a partir de la inyección.

[74] Entendiéndose que el dardo de combustible líquido va a sufrir una evolución desde el inicio de la inyección hasta su estabilización y que en todo el proceso se produce una disgregación en gotas o atomización y una vaporización.

[75] Es decir, la proporción aire/combustible a nivel local, en contraposición con la macromezcla, en la que dicha proporción está determinada por el dosado.

[76] En los textos en inglés se refieren a estas como *primary breakup* y *secondary breakup.*

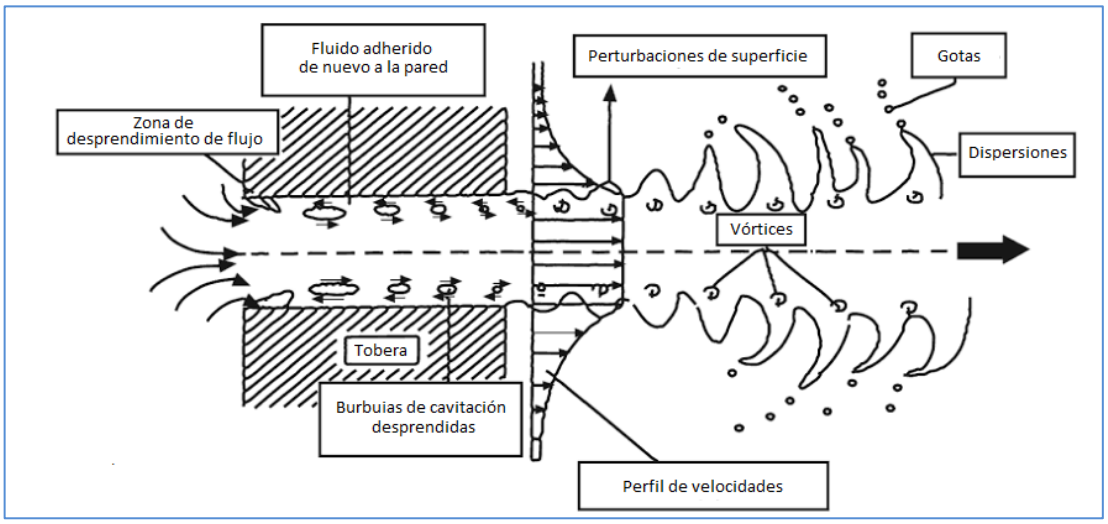


Figura 3.5. Atomización primaria del combustible en las proximidades de la tobera

Hasta no hace muchos años, los estudios de las toberas de inyección y los modelos de atomización *CFD*[77] se han venido realizando mediante toma de datos con tecnologías ópticas, pero estas no permiten profundizar mucho más allá de los aspectos aerodinámicos (Som y Longman, 2012), es decir, de la atomización secundaria. La modelización del interior de los orificios de inyección ha permitido superar las meras suposiciones sobre los procesos de cavitación y turbulencia que se producen en esta zona (Baumgarten, Stegemann y Merker, 2002). Este hecho ha supuesto un avance cualitativo importante al incorporar en los modelos *CFD*, tanto por las burbujas desprendidas resultado de la cavitación en los bordes interiores de los orificios de inyección como la inestabilidad tipo Kelvin-Helmholtz, generada por los vórtices creados por el rozamiento con el aire del chorro de combustible; así como las turbulencias que estos procesos generan. Por estos motivos, estas modelizaciones de la atomización primaria son conocidas de forma genérica como *KH-ACT* (*Kelvin-Helmholtz Aeordynamic Cavitation Turbulence*) y han adquirido una relevancia creciente con el incremento de las presiones de inyección.

[77] La dinámica de fluidos computacional (*CFD, Computational Fluid Dynamics*), que permite la predicción en los procesos de flujo, ha tenido un desarrollo más que significativo en los últimos años gracias a la evolución de los medios informáticos, lo que probablemente también ha favorecido la evolución que se describe a continuación en el texto principal.

La combustión en los MEC, que se inicia pasados unos milisegundos del inicio de la inyección del chorro de combustible (fase de retraso), se caracteriza por un doble modo de llama. Por un lado y en un primer momento, se genera una llama de premezcla rica con el combustible más rápidamente atomizado y vaporizado en el extremo del chorro de inyección, produciéndose por otra parte y a continuación una llama de difusión. En las zonas de llama de premezcla rica se producirá la mayoría de las partículas de hidrocarburos parcialmente quemados (hollín), mientras que el NO se producirá principalmente fuera de estas zonas (Som et al., 2010); ya que en las primeras no se alcanzarán las temperaturas características del mecanismo de Zeldovich. Una vez estabilizada la llama, es decir, una vez que se alcanza la longitud de corte (LL), la llama de premezcla rica se localiza alrededor del dardo de combustible líquido y la llama de difusión de alta temperatura que propicia la generación de NO en la periferia del chorro (Neerinckx y Polfliet, 2015). En la figura 3.6 está representada el chorro de inyección una vez estabilizado, con las distintas zonas de llama y de formación de contaminantes.

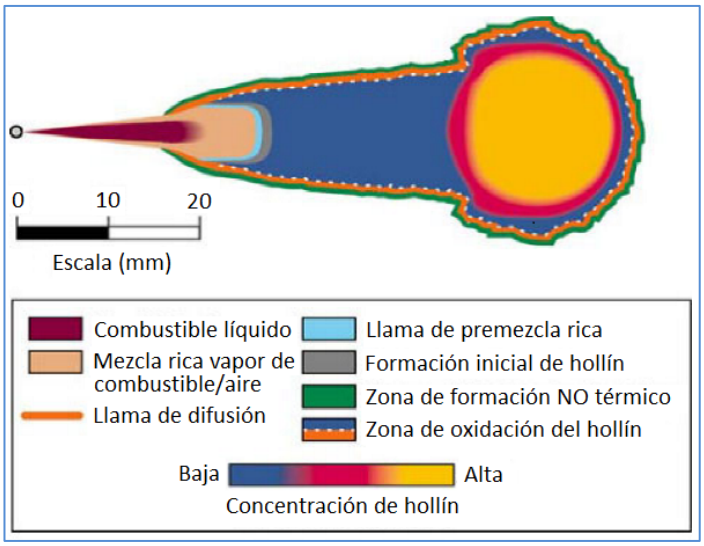


Figura 3.6. Zonas de llama y de formación de contaminantes

La figura 3.7 de la página siguiente, que proporcionan Som et al. (2010), corresponde a las primeras fases de la evolución del chorro de inyección con tres tipos de orificio de tobera diferentes, representándose las temperaturas de combustión en las distintas zonas según la modelización que realizaron. Al igual que la figura previa, se trata de una representación del chorro de combustible seccionado por un plano longitudinal medio. Aunque requiere cierta atención, se puede observar que con la tobera de la derecha la penetración es mayor el ángulo cónico inferior.

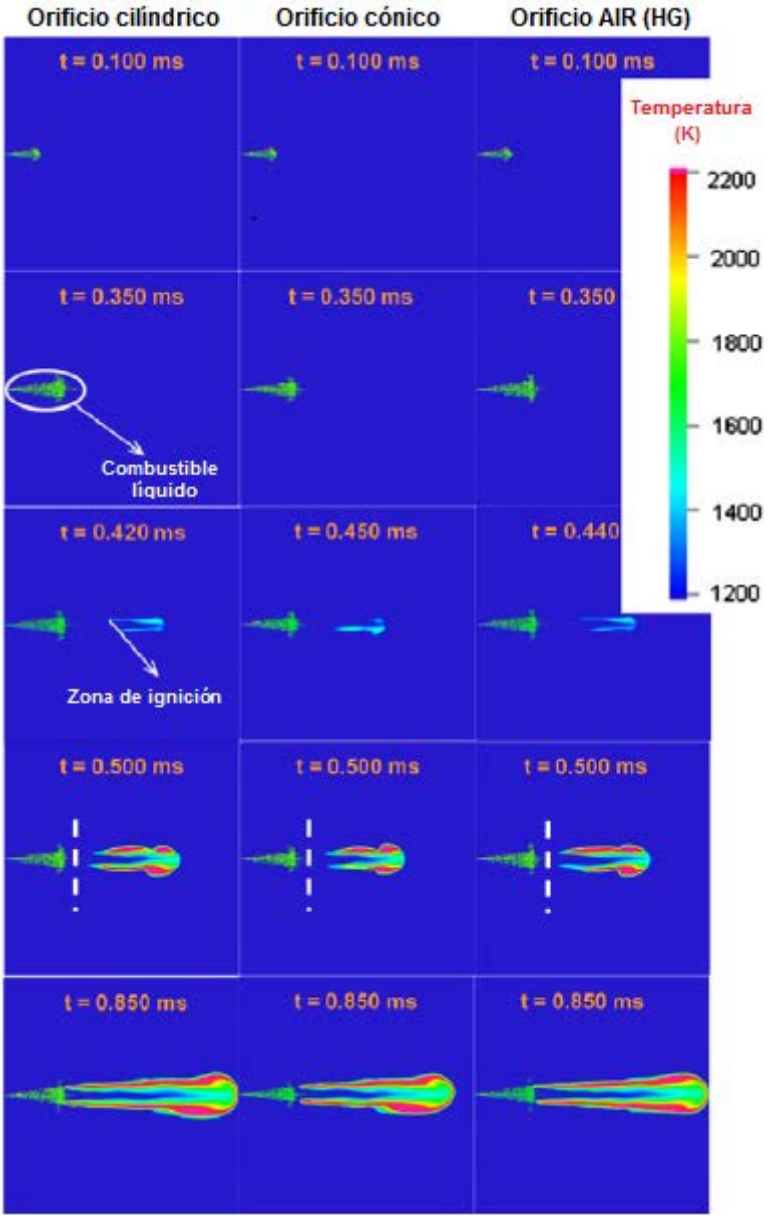


Figura 3.7. Ignición y primeras fases de la combustión hasta la estabilización de la llama con tres tipos de toberas

A partir del modelo KH-ACT de Som y Aggarwal (2009), validado experimentalmente mediante radiografías de rayos X cerca de la tobera y mediante los datos obtenidos en una cámara de experiencias de combustión a volumen constante[78] (Som et al., 2010; Som y Longman, 2012), se obtuvieron resultados satisfactorios en la atenuación de la cavitación con toberas de aristas

[78] En los Laboratorios Nacionales Sandia de la Administración de Seguridad Nuclear Nacional del Departamento de Energía de EEUU.

interiores redondeadas (AIR[79]). Esto permite una reducción de la velocidad de atomización primaria, aumentando la penetración (LL) y con una menor dispersión o ángulo cónico. Con el orificio de inyección cónico se incrementa la combustión con llama de premezcla rica en detrimento de la llama de difusión, en relación a los orificios cilíndricos y AIR. Esta circunstancia favorece una ligera reducción de las emisiones de NO_x con este tipo de tobera, si bien se incrementa la formación de hollín. Al contrario de lo que ocurre con los orificios AIR, por lo que se debe tender a una solución intermedia.

Los principales fabricantes de motores marinos han introducido de forma casi generalizada nuevos diseños de válvulas de inyección con objeto de reducir el nivel de emisiones de NO_x. Adicionalmente a la forma de los orificios de inyección, se han utilizado otras técnicas en estos elementos como son: la variación del número, diámetro y orientación[80] de los orificios de inyección, así como la reducción/eliminación del volumen residual más allá del asiento de la aguja del inyector[81].

3.1.1.1.1.5. INYECCIÓN EN VARIAS ETAPAS, SISTEMAS DE INYECCIÓN DE COMBUSTIBLE ELECTRÓNICOS Y CON TECNOLOGÍA COMMON-RAIL.

Como ya se ha comentado en anteriores apartados, es habitual que en las técnicas utilizadas para la reducción de emisiones de NO_x esta venga acompañada de un incremento de las emisiones de hollín y un aumento del

[79] Referidas en textos en inglés como *hydroground nozzle (HG)*.

[80] El cambio en la orientación de las toberas de inyección está principalmente relacionado con la interacción del chorro de combustible con la cámara de combustión, es decir, con lo indicado en el apartado anterior.

[81] Este tecnología fue introducida por MAN B&W en 2002 y fue utilizada en unidades ya existentes para el cumplimiento de la primera regulación de la OMI sobre NO_x (Tier 1). Aunque inicialmente se desarrolló con la intención de mejorar el rendimiento del motor y las condiciones del cilindro (RBIME, 2008), su contribución en la reducción de emisiones de NO_x (también de HC inquemados y MP) ha propiciado su implantación progresiva por otros fabricantes. A este espacio por debajo del asiento de la aguja del inyector se le denomina en inglés *sac volume*, habiéndose prácticamente eliminado en los inyectores con la denominada *slide valve*.

consumo específico de combustible. Con el objetivo de evitar las altas temperaturas que propician la formación de NO por el mecanismo de Zeldovich, buena parte de los procedimientos reducen cuantitativamente las reacciones de oxidación completas de los hidrocarburos, con las consecuencias indicadas y previsibles. Con la inyección en varias etapas, propiciadas por sistemas de inyección electrónicos, entre los que se encuadra la tecnología *common rail*, se ha demostrado que se pude alcanzar una solución de compromiso entre las emisiones de NO_x, hollín y el consumo.

Nehmer y Reitz (1994), entre otros, consiguieron demostrar experimentalmente con un MEC rápido monocilíndrico que con la inyección en etapas se podía reducir el pico de presiones máximas de combustión hasta más allá de un 45% y la tendencia en la disminución de los óxidos de nitrógeno formados en la medida en que se recortaba la cantidad de combustible en la primera inyección. Además, se conseguía controlar la producción de hollín al continuar la combustión durante la carrera de trabajo. Con el mismo tipo de motor, Tow, Pierpont y Reitz (1994) probaron distintos perfiles de inyección multietapa para distintos niveles de carga, consiguiendo reducir las emisiones de NO_x y hollín simultáneamente con la inyección en tres etapas y haciendo notar la importancia de los cortes entre estas. La predicciones mediante la modelización matemática con técnicas CFD de Han et al. (1996) se ajustaron razonablemente bien a los valores empíricos medidos por Nehmer y Reitz (1994).

En un primer estadio, los sistemas de inyección *common rail* mostraron su bondad para la mejora del rendimiento energético de los MEC para cualquier nivel de carga. Para los motores de velocidad variable, la flexibilidad en cuanto a la presión de inyección, la cantidad de combustible inyectado y el avance a la inyección para los diferentes regímenes de revoluciones y niveles de carga significaron un avance cualitativo muy significativo que justificaba plenamente su utilización. Esta mejora del proceso de combustión y del rendimiento térmico llevaba asociada una reducción de las emisiones de CO, hidrocarburos inquemados y material particulado, aunque normalmente una mayor emisión de NO_x. En la actualidad, con las regulaciones de emisiones

cada vez más restrictivas y una vez demostrada la eficiencia de la inyección multietapa en la gestión primaria de NO_x y de humos, se han vuelto prácticamente insustituibles. Sin embargo, el diseño de los mapas de inyección ha adquirido una complejidad añadida y creciente, hasta el punto de referirse a estos como «estrategias de inyección».

Las numerosas investigaciones sobre la inyección multietapa para la reducción de emisiones de NOx sin penalizar otras, han puesto de manifiesto no solo la importancia de la proporción de combustible en cada etapa, su posición respecto al PMS y el tiempo entre estas[82] de los estudios iniciales, sino también la presión de inyección, la relevancia de las inyecciones piloto o previas a la inyección principal y las post-inyecciones o posteriores a esta, así como la forma de la inyección principal y la onda de presión generada en el colector común de combustible por los cortes de inyección (Suh, 2011; Özkan et al, 2013; Mohan, Yang y Chou, 2013; Herfatmanesh et al., 2015; Li et al. 2015; Park y Yoon, 2015).

En la figura 3.8 de la página siguiente se puede observar un perfil de inyección multietapa típico de un MEC actual, en el que una o dos inyecciones piloto a presión moderada ayudan a reducir las emisiones de NO_x y el ruido, para seguir con una inyección principal a alta presión de forma rectangular (con la aguja del inyector completamente levantada) o bien tipo «bota» como soporte en la reducción de NO_x; para terminar por ejemplo con dos post-inyecciones, la primera para reducir la emisiones de hollín y la segunda para la adecuación de la temperatura de gases de escape e hidrocarburos a los tratamientos post-combustión (Mohan, Yang y Chou, 2013).

[82] *Dwell* en inglés, medido habitualmente en grados de giro de cigüeñal.

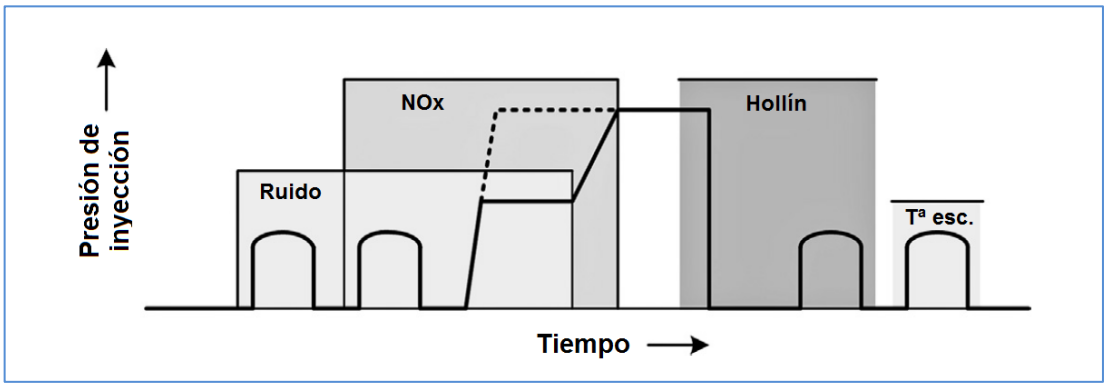


Figura 3.8. Perfil de inyección multietapa

Por otro lado, se entiende que la estrategia de inyección no tiene que ser la misma con todos los niveles de carga y en todo el rango de velocidades (tratándose de un motor propulsor) y que incluso cabría la posibilidad de diseñar más cuidadosamente las zonas del mapa de inyección en las que se certifican las emisiones contaminantes (Cabrera, 2013; Asad y Cheng, 2008)

3.1.1.1.1.6. CICLO MILLER, DISTRIBUCIÓN VARIABLE Y ADECUACIÓN DE LOS SISTEMAS DE SOBREALIMENTACIÓN

Cuando en 1957 se publicó la patente de Ralph Miller, se declaraba en la misma que el propósito primordial de su invención era el considerarse un método nuevo y mejorado para el funcionamiento de un motor sobrealimentado y postenfriado[83]. A continuación y entre otros objetivos se hacía constar la mejora que suponía en lo que al control de presiones y temperaturas de compresión se refiere, la posibilidad de implementación en motores de dos y cuatro tiempos, así como para combustible diésel, gas y dual. Si todas estas ventajas podrían haber pasado discretamente inadvertidas debido a la mayor complejidad constructiva del motor, su aplicación en la gestión primaria del exceso de óxidos de nitrógeno le pueden dar una relevancia a estas «innovaciones» que está todavía por ver.

[83] La patente estadounidense nº 2.817.322 indicaba literalmente: «*A primary object of this invention is a new and improved method of operating a supercharged intercooled engine*» (http://www.freepatentsonline.com/2817322.pdf).

La aportación tecnológica de Miller a los motores alternativos de combustión interna se basa en una regulación parcial de las presiones y temperaturas en la cámara de combustión, valiéndose para ello de una distribución variable, así como de una adecuación de la sobrealimentación.

3.1.1.1.1.6.1. LA DISTRIBUCIÓN EN EL CICLO MILLER

En los motores de cuatro tiempos se suele introducir un avance en el cierre de la válvula de admisión, es decir, antes de que el pistón llegue al PMI, en contraposición del habitual cierre retrasado de la válvula de admisión, después de que el pistón pase por el PMI[84]. A partir de este cierre de la válvula de admisión antes de llegar el pistón al PMI, se produce una expansión del aire (o mezcla en los MEP) en parte de la carrera descendente del pistón, lo que reduce su temperatura. Aunque esta se compensa en la subsiguiente carrera de compresión, el resultado neto es un menor trabajo de compresión y, lo que es de más interés en esta exposición, una reducción de la temperatura al final de esta carrera respecto de un ciclo convencional. Por otra parte, la apertura de la válvula de admisión se hace variar en función de la carga del motor, ya sea por un dispositivo de tecnología mecano-hidroneumática como el propuesto por Miller, o bien con otras.

En los motores de dos tiempos, al no disponer de válvula de admisión, la única manera de regular la relación de compresión efectiva propiciada por Miller, es retrasar el cierre de la válvula de escape (Feng et al. 2016). Como se puede entender, la distribución variable mecano-hidroneumática para motores de dos tiempos propuesta por Miller puede ser implementada con otras tecnologías.

[84] En realidad la esencia del ciclo Miller es el control de las presiones de compresión, que en su patente conseguía mediante una válvula de regulación de compresión independiente. De hecho, en algunas ocasiones se aplica el ciclo Miller aumentando el retraso del cierre de la válvula de admisión respecto al PMI más allá de lo habitual (Gonca et al., 2015)

3.1.1.1.1.6.2. LA SOBREALIMENTACIÓN EN EL CICLO MILLER

En el ciclo Miller, la sobrealimentación juega un doble papel: además de asegurar el dosado correcto, su presión tiene que ser suficiente para compensar la reducción en la presión de compresión que la disminución de la carrera efectiva de compresión supone por sí mima. El aire de alimentación, una vez comprimido y postenfriado, llega al cilindro a una presión por encima de la requerida en un ciclo convencional, eliminándose el incremento de temperatura de una compresión equivalente en el propio cilindro. Dicho con otras palabras se incrementa el rendimiento volumétrico[85].

Aunque en la patente de Miller la sobrealimentación y postenfriamiento son convencionales, tecnologías de posterior implementación son de aplicaciones en este ciclo, tales como: compresiones multietapas, enfriadores de aire de alimentación intermedios, derivaciones o *bypass*, tanto en el lado de compresión del aire como del turbinado de gases de escape (*waste gate*) y turbocompresores de geometría variable.

3.1.1.1.1.6.3. REDUCCIÓN DE NO_X CON EL CICLO MILLER

En la documentación al respecto no es fácil encontrar datos específicos y contrastados, debido principalmente a la utilización del ciclo Miller en conjunción con otros sistemas de reducción de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, Woodyard (2004) señala una reducción de un 20% en las emisiones NO_x a plena carga (5,8 g/kWh, según ciclo E3[86]) con el sistema Miller (con un

---

[85] Definido como la relación entre la masa de aire fresco (o mezcla en un MEP) que entra en el cilindro por ciclo y la que entraría en unas condiciones de referencia (Muñoz y Payri, 1989), que matemáticamente podría expresarse como:

$$\eta_v = \frac{\dot{m}_a}{N\, V_T\, \rho_{ia}}$$

Donde:

η_v es el rendimiento volumétrico
$\dot{m}_a$ es la masa de aire fresco (mezcla en los MEP) que entra al cilindro por unidad de tiempo.
N es el número de llenados por ciclo, es decir, *n/2* en un motor de 4 tiempos y *n* en un motor de 2 tiempos, siendo *n* el número de revoluciones por unidad de tiempo.
V_T es el cilindrada total del motor.
ρ_{ia} es la densidad del aire (de la mezcla en un MEP) a la presión p_i y la temperatura τ_i de referencia.

avance de 10º respecto al PMI en el cierre de la válvula de admisión) respecto a la distribución convencional, en un motor marino de 4 tiempos y 769 kW por cilindro a 1030 rpm, con doble turbocompresión y postenfriado; con una mejora en el consumo específico para cargas por encima de aproximadamente un 75%.

Igualmente interesantes son los datos proporcionados por Feng et al. (2016) para un motor marino de dos tiempos, de 6 cilindros, 3.575 kW a 142 rpm y con un relación de compresión geométrica de 21,3:1. En este ocasión los autores consideran diferentes casos de distribución tipo Miller, retrasando sucesivamente 5° de ángulo giro de cigüeñal el cierre de la válvula de escape respecto al valor de partida (aprox. 50° después del PMI), designado como «B» en la Figura 3.9.

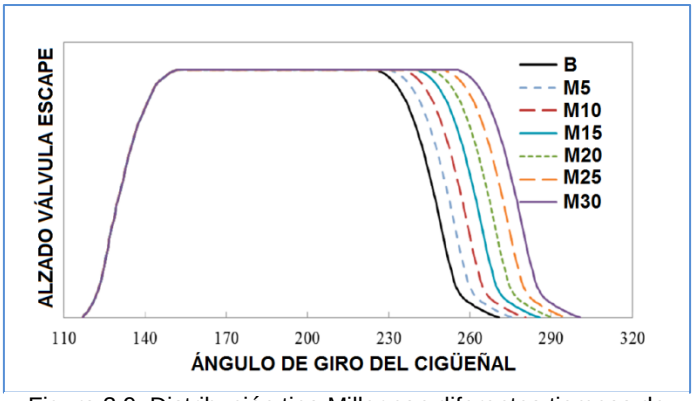


Figura 3.9. Distribución tipo Miller con diferentes tiempos de cierre de la válvula de escape

Para cada uno de los casos y en la medida en que se retrasa el cierre de la válvula de escape, se incrementa la presión de aire de alimentación según los valores que se pueden ver en la Figura 3.10.

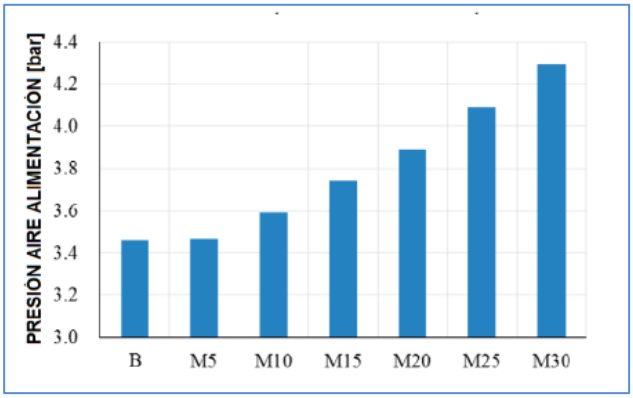


Figura 3.10. Variación presión aire de alimentación para los diferentes tiempos de cierre de la válvula de escape

[86] Ciclo de ensayo para motores principales y auxiliares adaptados a la demanda de la hélice, según MEPC.177(58) de la OMI.

Tabla 3-2. Comparación del rendimiento de los distintos ciclos Miller

Items	B	M5	M10	M15	M20	M25	M30
$p_{máx}$ [bar]	177	172.6	169.7	165.3	160.5	160.3	157.3
P_e [kW]	3577	3575	3561	3537	3507	3497	3482
Reducción P_e (%)	-	0.06	0.45	1.12	1.96	2.24	2.66
Variación en CEC [g/kWh]	0.0	0.0	+0.7	+1.9	+3.5	+4.0	+4.8
Coeficiente de exceso de aire (λ)	2.26	2.22	2.19	2.13	2.06	2.09	2.10
Reducción de NO_x específico (%)	-	9.1	12.5	19.8	25.8	31.5	45.8

$p_{máx}$: presión máxima en el cilindro. P_e : potencia efectiva. *CEC* : Consumo Específico de Combustible

En la tabla 3-2 se puede observar la reducción porcentual de las emisiones específicas de NO_x para los distintos ciclos Miller ensayados.

Si bien en esta tabla se observa una progresiva reducción de la potencia acompañada de un incremento del consumo específico de combustible conforme se va retrasando el cierre de la válvula de escape, los autores proporcionan datos contrarrestando estos efectos mediante la incorporación de un segunda etapa de compresión y postenfriamiento del aire de alimentación, es decir, mejorando el rendimiento volumétrico pero manteniendo la presión de aire de alimentación para cada caso. En estas nuevas condiciones, se consigue reducir más las temperaturas máximas de combustión, lo que viene acompañado de una disminución adicional de aproximadamente entre un 3 y un 8%, según cada caso y excluyendo el M30.

3.1.1.1.2. TÉCNICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X CON ALTERACIÓN CUALITATIVA DE LOS REACTIVOS

Dentro de este apartado se van a tratar las distintas opciones referentes a la alteración de las especies reactivas que toman parte en el proceso de combustión en los MEC con objeto de reducir la producción de NO_x. Entre las sustancias que se incorporan con este objetivo, hay que considerar la división natural entre las no combustibles y las combustibles.

3.1.1.1.2.1. SUSTANCIAS NO COMBUSTIBLES PARA LA REDUCCIÓN DEL NO_X

Respecto de una combustión tradicional en un motor marino alternativo de combustión interna, básicamente se debe de considerar la aportación de dos

fluidos entre los reactivos para la reducción de los óxidos de nitrógeno: agua y gases de escape.

3.1.1.1.2.1.1. APORTACIÓN DE AGUA EN LA COMBUSTIÓN. TÉCNICAS HÚMEDAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X

La aportación de agua en la zona de combustión se ha utilizado con unos fines u otros hace más de un siglo, pudiendo servir como ejemplo las experiencias de Hopkinson en 1913 como refrigerante interno en los primeros motores de gas (Nazha et al., 1995; Eckert, 2008). En las últimas décadas se han desarrollado sistemas eficientes que con la incorporación de agua permiten reducir las temperaturas máximas en la cámara combustión y con ello las emisiones de óxidos de nitrógeno; se sobreentiende que sin afectar al buen funcionamiento del motor. Al margen de la eficiencia y de otras emisiones, tal y como apunta Majewski (2002), hay que tener presente que la incidencia de gotas de agua en las paredes del cilindro puede acabar de firma inmediata con la película de aceite lubricante.

Existen en líneas generales tres procedimientos para la incorporación de agua en un MEC: mediante la inyección directa en la cámara de combustión, mediante la humidificación del aire de alimentación y emulsionada con el combustible (Vellaiyan y Amirthagadeswaran, 2016).

En el caso de la inyección directa de agua en la cámara de combustión (DWI[87]), realizada entre 200 y 400 bar (Browman, 2000), el efecto de esta adición como atenuador de las emisiones de NO_x proviene del calor latente de evaporización del agua, que esta extrae de la cámara de combustión; aunque Woodyard (2004) también indica en este sentido la ventaja del suplemento másico de su aportación.

[87] *Direct Water Injection*

La inyección directa de agua puede realizarse a través de un inyector doble, combinado con el de combustible, con una instalación semejante al de la figura 3.11. Realizada durante el proceso de compresión, controlada electró-

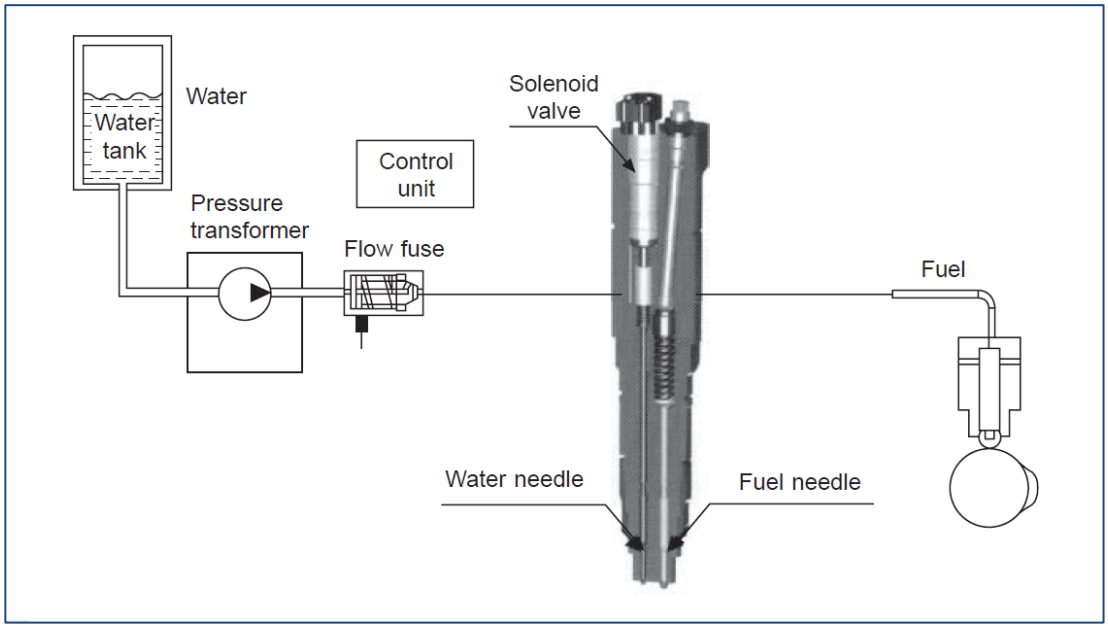


Figura 3.11. Inyección directa de agua con inyector doble

nicamente y completada antes del inicio de la inyección de combustible, esta tecnología permite en motores de velocidad media una reducción de un 50-60% de las emisiones de NO_x respecto a su inhabilitación, con una relación agua-combustible de 0,4 a 0,7:1 (Woodyard, 2004).

Otra tecnología utilizada es la inyección estratificada de combustible y agua, en la que se utilizan los mismos orificios de inyección para ambos fluidos.

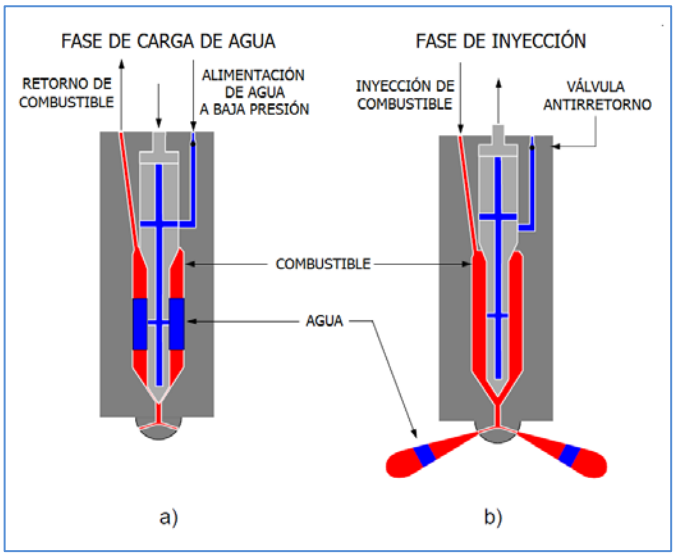


Figura 3.12. Fases inyección estratificada agua/combustible

Una sección simplificada de este tipo de inyectores es la que se presenta en la figura 3.12. En la fase (a) se puede apreciar la recarga de agua a baja presión a través de una válvula antirretorno, para llegar a través de la correspondiente conducción a la cámara

anular que rodea a la válvula de aguja del inyector; mientras el combustible es desplazado por el agua. En la fase de inyección (b), la presión de combustible cierra la válvula antirretorno evitando la contaminación del agua, iniciándose la inyección del combustible junto con el agua. A mayor volumen de la cámara secundaria de combustible (posterior) más se favorece la mezcla de este con el agua antes de la inyección y menos estratificada será la inyección. Por otro lado, si el agua está muy próxima a la zona frontal, se produce un retardo significativo de la inyección (Bedford et al., 2000). Los modelos matemáticos de combustión realizados por estos autores fueron validados experimentalmente en motores de velocidad media, demostrándose una reducción sustancial de la emisiones de NO_x en todo el rango de cargas, más interesante con una relación de inyección agua-combustible del 45% que del 30%, sin incremento del consumo específico hasta cargas próximas al 90%. Para estas cargas elevadas la reducción de emisiones de NOx estimada fue del 60%.

La humidificación del aire de alimentación es otra de las técnicas utilizadas con el mismo fin, realizándose en este caso una aportación de agua caliente, que una vez evaporada y mezclada con el aire entra en la admisión del motor. En las primeras aplicaciones de esta tecnología se comprobó que un exceso de agua podía provocar daños en el cilindro. Este inconveniente fue atenuado con la incorporación de un segmento antipulido en la parte alta de la camisa, que favoreciendo la limpieza de residuos de la cabeza del pistón y preservando así la lubricación de la camisa, permite una mayor humidificación del aire de alimentación (Woodyard, 2004).

Con valores de humedad del aire de alimentación próximos a los de saturación se consiguen los mejores resultados en la emisión de NO_x, salvaguardando los problemas de corrosión en las camisas que la entrada de agua líquida en los cilindros acarrean (Pruiu y Trifan, 2009); por lo que la mayor temperatura admisible en el colector de admisión favorece este tipo de actuaciones. En este sentido, es destacable la tecnología desarrollada conjun-

tamente por Wärtsilä y Marioff Oy (CASS[88]), que con las toberas Hi-Fog® consiguen inyectar gotitas de pocas micras (entre 50 y 200 μm, según Pruiu y Trifan, [2009]). Al entrar en el flujo de aire de admisión después del turbocompresor, que circula a 200 °C y con una velocidad de 75 m/s, se evaporan rápidamente. Adicionalmente, el enfriador de aire de alimentación actúa como calentador aportando calor adicional de evaporación (Babicz, 2015). Con este procedimiento se consiguen aire para la combustión con una humedad de aproximadamente 60 g de agua por kg de aire y una reducción de NO_x desde los 10-15 g/kWh de partida hasta 3 g/kWh (Woodyard, 2004; Babicz, 2015).

Alternativamente, MAN Diesel & Turbo propone el sistema HAM[89] desarrollado por Munters Euroform y que se pude ver en la figura 3.13 de la página siguiente, en el que se intercala una torre de humidificación entre el turbocompresor y la entrada de aire al motor; evitándose el paso por el enfriador de aire. En esta torre el aire circula a contracorriente del agua inyectada, previamente calentada con calor residual del motor. En este caso se utiliza agua salada para la humidificación, en exceso para conseguir la saturación del aire de alimentación, ya que se evapora únicamente entre un 5 y un10% del agua inyectada (Pruiu y Trifan, 2009). El agua es recirculada en el circuito de humidificación una vez recogida en un depósito al efecto; siendo purgada del circuito a partir de cierta salinidad. El sistema es autorregulado, dependiendo de la presión y temperatura del aire durante el proceso de humidificación este absorbe agua hasta su saturación; recolectándose el exceso de agua caliente no evaporada, pero aprovechando su calor para compensar el absorbido en la evaporización.

[88] *Combustion Air Saturation System*.

[89] *Humid Air Motor*

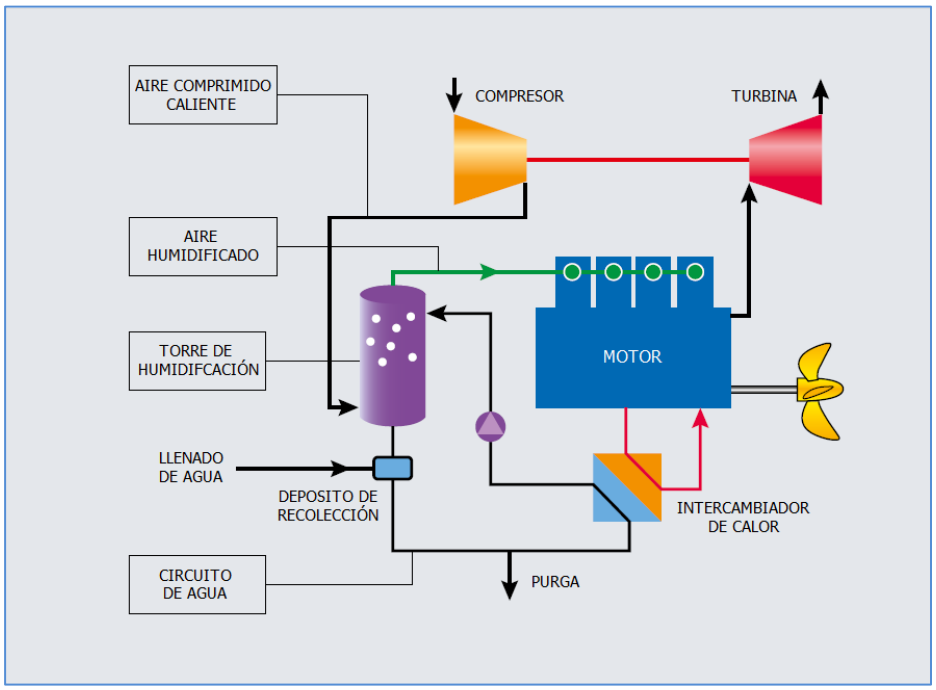


Figura 3.13. Sistema de humidificación de aire de alimentación (*HAM*)

Experiencias reales en motores marinos de cuatro tiempos de 5.750 kW a 500 rpm avalan una reducción de un 60% de las emisiones de NO_x con la instalación del sistema HAM, habiendo sido certificada una emisión específica de 4,4 g/kWh.

La utilización de vapor de agua para la reducción de emisiones de NOx ha sido igualmente desarrollada en numerosos estudios. Es destacable la aportación de Parlak et al. (2012), que hicieron experimentos en motores diésel rápidos de cuatro tiempos, con el sistema de inyección de agua controlado electrónicamente. A partir de agua calentada con los gases de escape hasta el estado de vapor saturado y convertida en vapor sobrecalentado por la presión del sistema de inyección; consiguieron una reducción de hasta un 33% en las emisiones de NO_x a plena carga, con un incremento de hasta un 3% en la potencia y en el par motor, con una reducción de hasta un 5% en el consumo específico. Además, se pudo establecer que un 20% en masa era la relación óptima entre vapor y combustible. La eliminación del riesgo que supone la condensación del agua con respecto a la lubricación del motor y corrosión es una ventaja añadida de este sistema (Kökkülünk et al., 2014; Parlak et al. 2012)

Otra técnica húmeda que ha demostrado su efectividad en la reducción de emisiones de NO_x, así como de niveles de hollín, mejorando además el rendimiento térmico, ha sido la utilización de combustibles con agua emulsionada (Chiosa, Scarpete y Buturca, 2007). Se entiende que una emulsión es una mezcla de líquidos no miscibles debido a la tensión interfacial o interfase entre ambos. Para obtener una emulsión estable de agua en combustible se puede incorporar un compuesto tensoactivo o tensioactivo, también llamado surfactante[90] o emulsionante, aunque también existen en el mercado equipos homogenizadores, que mediante medios mecánicos y/o ultrasonidos parecen consiguen el mismo propósito. Según Andreasen y Nyggard (2011), la elevada viscosidad de los HFO marinos (normalmente entre 10 y 15 cSt en condiciones de servicio), su densidad más próxima a la del agua y el contenido de compuestos tensioactivos naturales (p. ej. asfaltenos) favorecen la estabilidad de le emulsión de agua en los mismos; sin embargo, para combustibles destillados como el gasoil marino (MGO) o el diésel marino (MDO) dicen necesaria la incorporación de un agente emulsionante para prevenir la coalescencia de cada fase[91]. En las pruebas realizadas por estos autores en un motor lento de dos tiempos y cuatro cilindros, de 7050 kW a 123 rpm, se corroboraron las experiencias teóricas y prácticas de otras investigaciones, con reducciones aproximadas de un 1% en las emisiones de NO_x por cada 1% de incremento en la proporción agua/combustible. En lo que se refiere al consumo específico de combustible, para emulsiones de hasta aprox. el 25% de agua, se observó una ligera reducción del consumo respecto a la no adición de agua para cargas del 25 y 50%, prácticamente el mismo consumo con una carga de 75% y un incremento de este de aprox. el 2% para el 100 % de carga. El diámetro de las gotas de agua, es decir, de la fase dispersa

[90] Anglicismo aceptado por la RAE que proviene del acrónimo *Surfactant* (*Surface Active Agent*).

[91] Actualmente algunos fabricantes ofrecen equipos para la emulsión de agua en HFO, MDO, MGO y otros combustibles marinos.

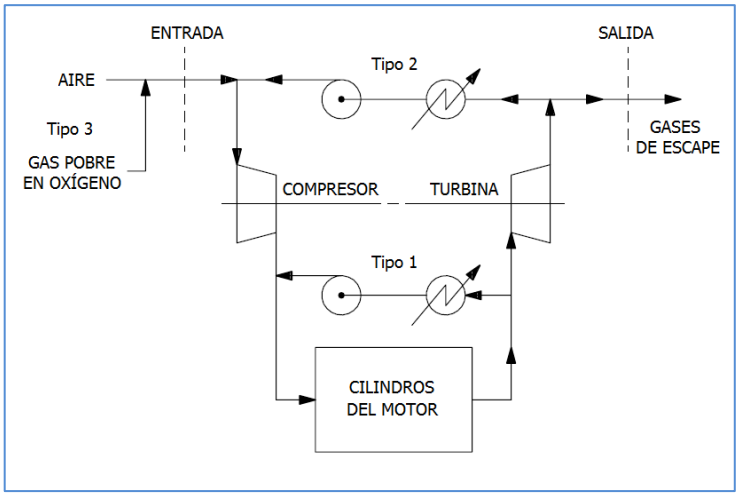
de la emulsión, parece jugar un importante papel en el ahorro de combustible (Patel et al., 2017; Fu, Gong y Hou, 2006).

3.1.1.1.2.1.2. RECIRCULACIÓN DE GASES DE ESCAPE

La recirculación de gases de escape, conocida de forma muy extendida como *EGR* (*Exhaust Gas Recirculation*), consiste en la inyección controlada de una parte de estos en la admisión de aire de alimentación con el fin de reducir las emisiones de NO_x. Este procedimiento reduce las temperaturas máximas de combustión, especialmente en la delgada capa de llama de difusión en la zona externa del chorro de inyección de combustible en los MEC, que es donde se forma el NO térmico (ver figura 3.7.); pero también en la última fase de la combustión cuando la inyección ha terminado. Con la desventaja del incremento de las emisiones de MP y la necesidad de incrementar la presión de aire de alimentación a cargas medias y altas para mantener el dosado correcto (Tauzia, Maiboom y Shah, 2010).

Desde un punto de vista termodinámico, la introducción en el aire de carga de gases inertes, como el CO_2 y H_2O (vapor) predominantes en los gases de escape, incrementa la capacidad térmica o calor específico de la mezcla; lo que reduce las temperaturas máximas de compresión y combustión (Asad y Zheng, 2014). Desde una perspectiva química, los sistemas EGR disminuyen la presión parcial del oxígeno en el aire de carga, lo que afecta a la cinética de las reacciones elementales, ralentizándose la combustión deseada pero también la formación de NO.

En la práctica, la configuración del sistema EGR puede ser muy diversa debido a los diferentes sistemas de escape, sobrealimentación y combustibles utilizados. Sin embargo, esencialmente se debe diferenciar entre los sistemas EGR de alta presión (Tipo 1, en la figura 3.14), en los que se recirculan los gases de escape antes de ser turbinados, y los sistemas de baja presión en los que se utilizan los gases después de pasar por el turbocompresor (Tipo 2). En ambos casos y de forma esquemática, en la figura se ha representado una válvula de regulación del caudal de gases recirculado y un soplador para adecuar la presión de estos a la del aire de alimentación. Cuando se



dispone de gases pobres en oxígeno, estos pueden ser directamente inyectados en la alimentación (Tipo 3).

Figura 3.14. Diferentes disposiciones del sistema *EGR*

Una de las complicaciones añadidas en los sistemas EGR proviene de la utilización de combustibles pesados, especialmente aquellos con alto contenido de azufre, en las que se hace imprescindible la instalación de torre/s de lavado (*scrubber*), con sus correspondientes sistemas auxiliares para el tratamiento del agua de lavado. En la figura 3.15 se puede ver un esquema muy simplificado de este tipo de instalaciones en un motor de dos tiempos.

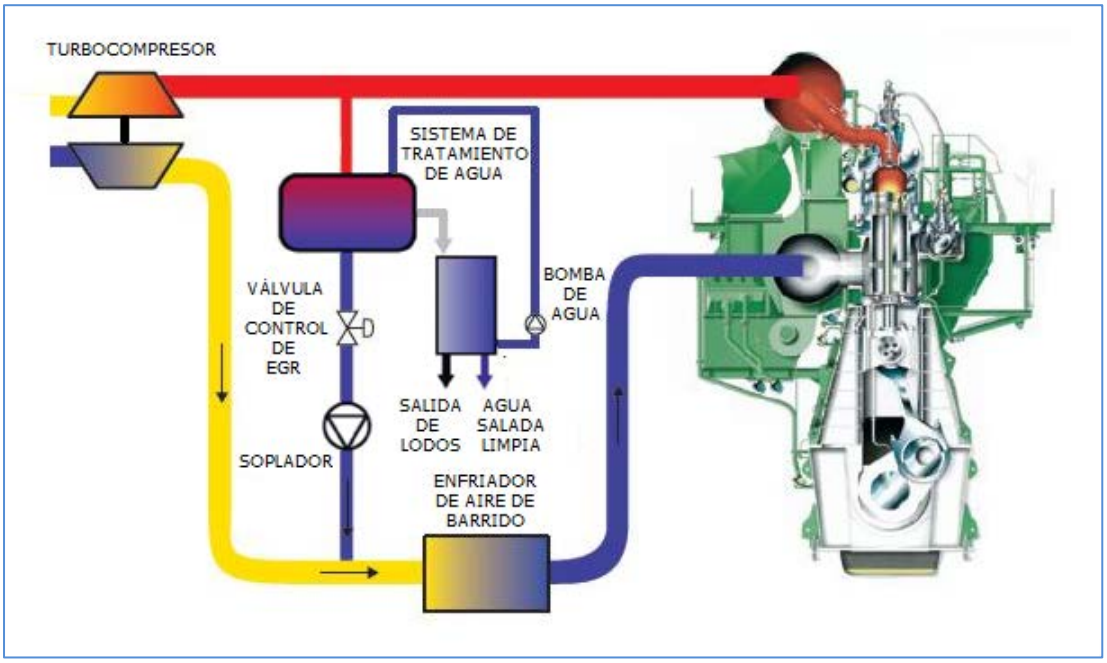


Figura 3.15. Sistema *EGR* con torre de lavado de gases

Dejando fuera de consideración las complicaciones operativas, el potencial de reducción de emisiones de NO_x de los sistemas EGR es de los más elevados. La proporción de gases recirculados respecto del aire de alimentación reduce paulatinamente las emisiones de NO_x, pudiéndose considerar como ejemplo alguno de los datos generales proporcionados por MAN Diesel & Turbo (2014) para motores marinos de dos tiempos, con un reducción relativa de aproximadamente un 60% con un EGR de un 25%, para un incremento del consumo específico entorno al 3%.

3.1.1.1.2.2. COMBUSTIBLES PARA LA REDUCCIÓN DE NO_X

Algunos de los sistemas primarios de reducción de emisiones de NO_x tratados hasta el momento han demostrado su eficiencia y, combinados adecuadamente, podrían llegar a ser suficientes para el cumplimiento de las normativas internacionales más exigentes[92]. Sin embargo, la utilización de otros combustibles alternativos a los destilados y residuales del petróleo facilita en gran medida alcanzar las cotas de emisiones requeridas.

El gas natural es uno de los combustibles alternativos más extendidos, entre otros factores, por su abundancia. Este combustible fósil es extraído de yacimientos naturales, no siempre asociados a los de petróleo, y su componente principal es el metano, con concentraciones que según su procedencia oscilan entre el 83 y 98% (IDAE, 2005), unido a otros gases como el etano, propano y butano, básicamente.

El almacenaje y transporte del gas natural a gran escala se ha realizado de forma casi generaliza una vez licuado (GNL; en ingles *LNG, Liquefied Natural gas*), para lo que se debe enfriar a temperaturas próximas a las criogénicas[93], que vienen a ser por debajo de – 160/163 °C a presión atmosférica dependiendo de la composición. Con el licuado del gas natural se reduce su volumen aproximadamente 600 veces (Arias, 2006). Sin embargo, cuando

[92] Tier-III de IMO-MARPOL y *EPA* Tier 4 (ver Anexo I y II)

[93] Temperatura de ebullición del nitrógeno o inferior (-195,79 °C, a la presión atmosférica)

los puntos de consumo están fuera del alcance de las valiosas infraestructuras requeridas para el GNL, el gas natural se transporta comprimido (GNC, o bien, *CNG*, *Compressed Natural Gas*). Aunque su transporte y almacenaje es menos eficiente, ya que se utilizan presiones de 140/200 bar (Motorship, 2014) y en esa medida se reducirá su volumen, su mayor simplicidad de manejo hace que no solo se estén construyendo algunos buques CNG para la distribución a pequeña escala, sino que previsiblemente se convierta en un combustible marino de importancia creciente en remolcados y buques de cabotaje.

La utilización del gas natural como combustible en motores alternativos se inició después de la Segunda Guerra Mundial, debido a la proliferación de las explotaciones petrolíferas y a la disponibilidad de este combustible como subproducto del petróleo. La mezcla del gas natural con el aire de alimentación en los motores diésel dio origen a los primeros motores de combustible dual (Ohashi, 2015). En el ámbito marino, su uso ha estado unido hasta fechas recientes al transporte del propio gas natural, ya sea empleando el gas de alivio (*blow-off*) de los tanques de GNL conjuntamente con otro combustible, o bien como combustible principal utilizando combustible diésel únicamente para la ignición. En la actualidad, la presión de la normativa anticontaminación y la reducción de las emisiones que supone el uso de gas natural como combustible, está abriendo nuevas perspectivas para su utilización. En lo que se refiere a los NO_x, la utilización de gas natural como combustible puede suponer una reducción de las emisiones de esos gases de hasta el 85%; debido a que la combustión del gas natural se realiza con mezclas pobres en combustible, con coeficientes de exceso de aire (λ) del orden de 2,1 a 2,3 (Livanos, Theotokatos y Pagonis, 2014).

En los motores duales lentos de dos tiempos, el inicio de la combustión en modo gas mediante un inyector piloto independiente de los inyectores principales puede reducir el consumo especifico de combustibles destilados hasta valores en el entorno de 1 g/kWh, alcanzándose niveles de emisiones de NO_x tan reducidos como 0,8 g/kWh (CIMAC, 2016).

Los fabricantes de motores marinos han adecuado algunos modelos para el consumo de otros combustibles alternativos cuyo uso lleva implícito una baja emisión de óxidos de nitrógeno, sin embargo su aplicación está absolutamente condicionada a la disponibilidad de los mismos. Entre estos se puede destacar el metanol, con una reducción de entre un 30 a un 60% de las emisiones de NO_x respecto de los combustibles destilados, el etano, etc.

3.1.1.2. GESTIÓN SECUNDARIA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Como ya se ha comentado en la introducción de las técnicas de control de emisiones, la gestión secundaria, en este caso de los óxidos de nitrógeno, se ocupa de eliminar este contaminante una vez que ya se ha producido en el proceso de combustión y, en la medida de lo posible, antes de que sea emitido a la atmósfera.

Aunque existen otros procedimientos alternativos como la descomposición directa[94], el más utilizado es la reducción de los óxidos de nitrógeno, es decir, el proceso contrario a la oxidación del N_2 que se ha producido durante el proceso de combustión. A este efecto se pueden utilizar diferentes sustancias nitrogenadas, como pueden que ser el amoniaco (NH_3), la urea [$(NH_2)_2CO$] o el ácido cianúrico [$(HOCN)_3$] u otras como el H_2, el CO, hidrocarburos, etc (Sánchez, 2007, SGITT-OTRI). Sin embargo, algunos de estos procesos requieren altas temperaturas de reacción, no son seguros, no son lo suficientemente selectivos con los gases a tratar o, simplemente, son antieconómicos. Así, aunque en algunas industrias se utiliza la reducción catalítica no selectiva (RCNS, o bien *NSCR, Non-Selective Catalytic Reduction*), cuando se realiza tratamiento postcombustión de los NO_x en los MEC, lo habitual es emplear una reducción catalítica selectiva (RCS, en inglés *SCR, Selective Catalytic Reduction*). El catalizador, además de acelerar las reacciones de reducción del NO y, eventualmente del NO_2, permite que estas se realicen a una temperatura más reducida. A modo de ejemplo, si la reduc-

[94] La reacción $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ se materializa a temperaturas superiores a 1273 K, requiere catalizador debido a su elevada energía de activación, pero estos se inhiben en presencia de oxígeno (Asencio, 2008).

ción del NO con amoniaco y sin catalizador tiene lugar a una temperatura entre 1000 y 1300 K, con catalizador de titanio o wolframio la temperatura idónea es de 480 a 780 K (Sánchez, 2007). Como contrapartida, los gastos de instalación y de operación son sustancialmente más elevados.

Los agentes reductores más utilizados hasta la fecha en los MEC marinos han sido el amoniaco anhidro[95], ya en desuso, el amoniaco acuoso y una disolución de urea en agua al 40%[96]. Opuestamente a lo que ocurre con otros agentes reductores (CO, H_2 y CH_4), la presencia de oxígeno en los gases de escape, característica del exceso de aire en la combustión en los motores diésel (10-20%), aumenta la velocidad de reacción de los NO_x con el amoniaco (Cordero y Rodríguez, 2008; Garrigós et al., 2008). El amoniaco o la urea se proyecta sobre los gases de escape antes de su entrada al reactor con ayuda de aire comprimido. Este proceso se puede realizar por medio de una rejilla dotada con orificios de inyección al efecto u otro sistema que facilite la homogenización de la mezcla en toda la sección del conducto de escape. En el caso del amoniaco acuoso (NH_4OH), que se encuentra parcialmente ionizado según la reacción de equilibrio químico [3.1], se desprende del agua al evaporarse esta por la temperatura de los gases de escape.

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O \qquad [3.1]$$

Si se utiliza solución de urea como agente reductor, esta sufre una hidrólisis según la reacción [3.2], igualmente favorecida por la temperatura en el con-

[95] El amoniaco se encuentra en fase gaseosa en condiciones normales (tª de ebullición: 239,81 K). El amoniaco anhidro es un gas tóxico y corrosivo, que ya no se utiliza en el ámbito marino. El amoniaco acuoso se suministra en una solución al 25% en agua, es corrosivo y peligroso para el medio ambiente. La manipulación y almacenaje requieren medidas especiales. Su consumo y volumen de almacenaje es semejante al del aurea. El amoniaco anhidro es un gas tóxico y corrosivo y no se utiliza en el ámbito marino.

[96] Concentración estandarizada para la urea diluida en agua desmineralizada como agente reductor de NO_x en sistemas *SCR* de motores diésel para aplicaciones marinas, según la norma ISO 18611-1:2014. Es designada habitualmente como AUS 40 (*Aqueous Urea Solution*), para diferenciarla de la AUS 32 utilizada para los motores diésel de vehículos, con una concentración de un 32,5% de urea, conforme a la norma ISO 22241-1:2006.

ducto de los gases de escape, que debe de ser superior a 403 K (Deutschmann, 2013):

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \qquad [3.2]$$

En ambos casos el amoniaco se libera para seguir su camino hacia el reactor como gráficamente se representa en la figura 3.16.

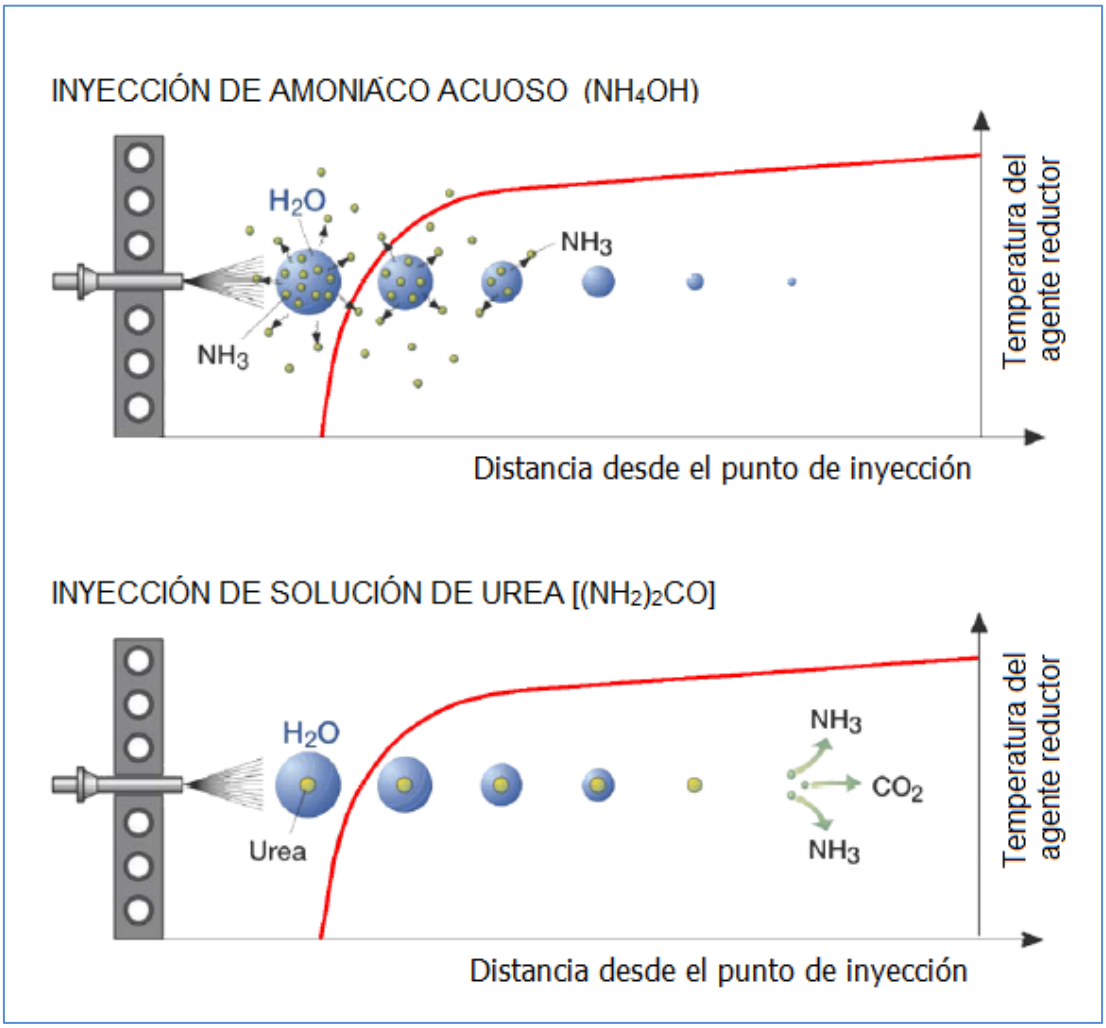


Figura 3.16. Inyección de amoniaco acuso y de solución de urea

En el reactor se alojan unas estructuras monolíticas con gran cantidad de canales paralelos, por los que debe de pasar el gas con la menor pérdida de carga posible, sirviendo las facetas de aquellos de soporte al compuesto catalizador. Al pasar la mezcla de gases de escape y amoniaco por esta estructura entran en contacto con el catalizador, favoreciéndose las reacciones

del NO y NO_2 con el amoniaco, dando como productos nitrógeno molecular y vapor de agua:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad [3.3]$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad [3.4]$$

La diversidad y constante desarrollo de los catalizadores empleados en los sistemas *SCR* es importante, teniendo estos distintos rangos de temperaturas de aplicación y, en general, diversas ventajas e inconvenientes que se deberán valorar a la hora de desarrollar un proyecto de instalación de un reactor. Entre los catalizadores más utilizados cabe destacar los de metales nobles (Pd, Pt, Rh, etc.) y los de óxidos de metales nobles u otros óxidos básicos (de V y W, principalmente), que son dispersados sobre un material portador, frecuentemente oxido de Titanio (TiO_2) o de aluminio (Al_2O_3); siendo estos los que por su rugosidad proporcionan una elevada superficie especifica de contacto con los gases. Alternativamente se utilizan las zeolitas[97], que son aluminosilicatos microporosos con estructura cristalina tridimensional formada por una red de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^-. En el centro de estos se sitúan los átomos de silicio y aluminio, estando ocupados los vértices por los átomos de oxígeno que sirven de enlace con otros tetraedros; dando lugar a poliedros mayores con cavidades y canales internos de diferentes tamaños donde se ubican cationes metálicos (Asencio, 2008).

Para los catalizadores más habituales de óxido de vanadio sobre soporte de óxido de titanio (V_2O_5/TiO_2) se puede considerar un rango de temperaturas de trabajo de 543-773 K (Hagström, 2013). Esta circunstancia permite su aplicación en reactores de reducción de NO_x a la salida de los motores diésel de cuatros tiempos, donde las temperaturas de escape se sitúan normalmente dentro de ese intervalo.

[97] Del griego *ζέω* (*zeo*), que significa «hervir», y *λίθος* (*lithos*), que significa «piedra», fueron denominadas así por A.F. Cronstedt en 1756 por el efecto que producía el agua almacenada en sus intersticios al ser calentadas.

En la figura 3.19 se puede ver una instalación típica del sistema *SCR* de gases de escape de este tipo, denominado habitualmente de baja presión.

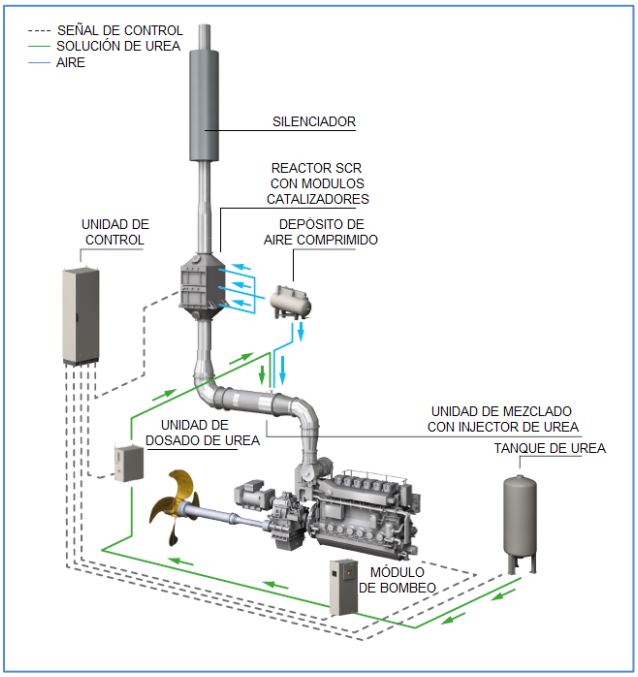


Figura 3.17. Disposición general sistema *SCR de* baja presión

En los motores lentos de dos tiempos, debido a su mayor rendimiento energético, las temperaturas de los gases de escape a la salida de turbocompresor son menores (habitualmente entre 500-530 K, según MAN Diesel & Turbo [2012]); especialmente con cargas parciales. Al margen del rendimiento del catalizador, la temperatura mínima requerida en un sistema *SCR* con amoniaco/urea también viene condicionada por el contenido en azufre del combustible. En función de la presión de los gases de escape y de la concentración de azufre en el combustible[98], por debajo de cierta temperatura se puede formar en el reactor[99] bisulfato de amonio (NH_4HSO_4), que entre otras cosas puede inutilizarlo. Por otro lado, si la temperatura en el reactor es excesivamente elevada se favorecerá: la formación de trióxido de azufre (SO_3), que reaccionará con el vapor de agua para producir ácido sulfúrico; la oxidación del NH_3 cuando se acerca a los 770 K, lo que aumentara el consumo de agente reductor; y la sinterización de la superficie del catalizador, que modificará su estructura y disminuirá su actividad (Conesa, 2010), comenzando para temperaturas por encima de 770-820 K (MAN Diesel & Turbo, 2016). De estas circunstancias se desprende la relevancia de que el intervalo de

[98] Este límite inferior de temperatura también puede variar con el tipo de catalizador.

[99] También en otras partes del sistema de gases de escape, como por ejemplo, en la caldera de recuperación del calor de gases (economizador).

temperaturas de los gases de escape se mantenga controlado para el correcto funcionamiento del sistema *SCR*. Así, en motores de dos tiempos y siempre para combustibles con bajo nivel de azufre (0,1% o inferior), se puede optar por sistemas de baja presión y de alta presión.

En un sistema de baja presión, como el representado en la figura 3.18, los gases de escape entran en el reactor *SCR* una vez turbinados. Sin embargo, si la temperatura de estos es demasiado baja, ya sea porque el motor está trabajando con poca carga o por baja temperatura ambiental, parte de los gases de escape se pueden derivar de su paso por la turbina, estando controlado este proceso por una válvula automática (EGB en la figura). Aunque la concentración de azufre del combustible sea baja, la formación de bisulfato de amonio no se puede evitar completamente, si bien mediante la unidad de disgregación (DCU) se pueden calentar y recircular parte de los gases de escape por el reactor para eliminar esta sustancia.

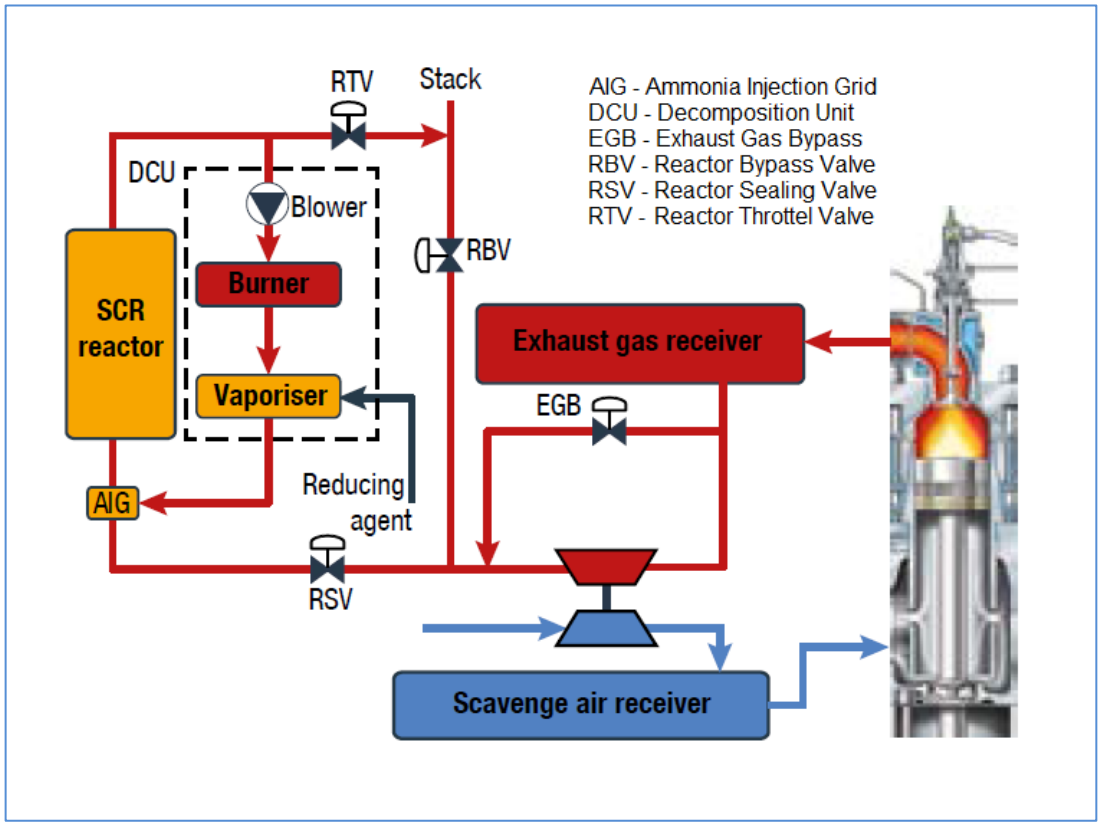


Figura 3.18. Esquema simplificado sistema *SCR* de baja presión

En los sistemas *SCR* de alta presión el reactor se ubica antes de la entrada de los gases de escape al turbocompresor de aire de alimentación, siendo especialmente indicado para los motores de dos tiempos debido a la baja temperatura en aquellos después de la turbina, pero de 50 a 175 K más elevad en el lado de alta presión antes de la misma (MAN Diesel & Turbo, 2016). En la figura 3.19 se puede observar un esquema de este sistema, en el que adicionalmente se incluye una válvula que desvía el aire desde el colector de barrido a la turbina (CBV). A pesar de la mejora que supone instalar

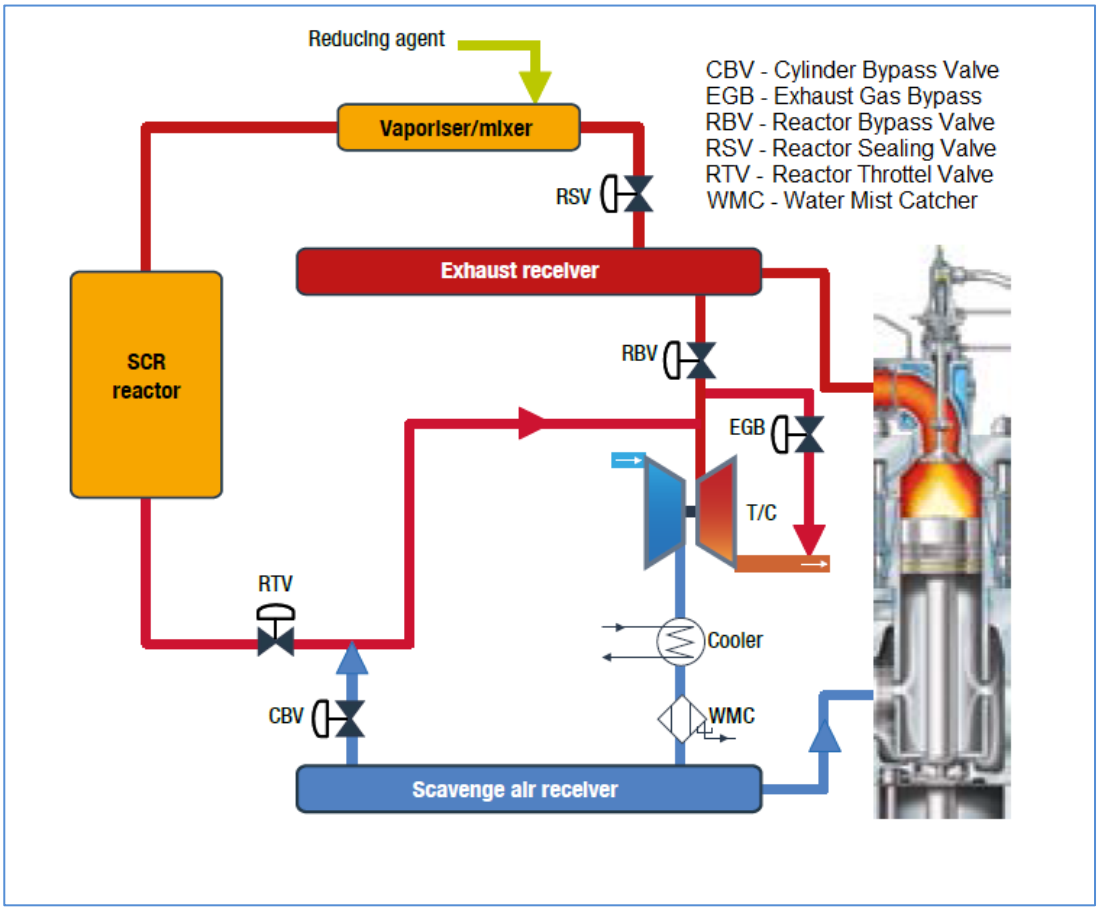


Figura 3.19. Esquema simplificado sistema *SCR* de alta presión

el reactor *SCR* antes de esta, la temperatura de los gases de escape puede seguir siendo insuficiente para cargas reducidas del motor. Mediante la apertura de la válvula «CBV», la masa de aire que entra en los cilindros se reducirá, pero sin reducir la presión de barrido; incrementándose por lo tanto la temperatura de los gases de escape (MAN Diesel & Turbo, 2016). La instalación esta provista por otra parte de un dispositivo para el funcionamiento

del motor sin el sistema *SCR*, manteniendo abierta la válvula «*RBV*» y cerradas las válvulas «*RSV*» y «*RTV*» (se sobrentiende que también la «*CBV*»). Se incluye igualmente en el mismo una válvula de derivación de gases de escape «*EGB*», tipo *waste gate*, para cuando el motor trabaja con poca carga.

En términos generales, los sistemas *SCR* pueden permitir una reducción de los niveles de NO_x de los gases de escape mayor del 95% (MAN B&W, 1997).

En el ámbito marino, la utilización de los sistemas *SCR* en la actualidad está prácticamente limitada a las zonas geográficas con controles más estrictos de las emisiones de NO_x (ver Anexo 1), ya que con las técnicas primarias se consigue de momento cumplir con la normativa internacional general de la OMI (*Tier*-II).

3.1.2. GESTIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE

Como ya se adelantó al tratar la formación de los óxidos de azufre (SO_x) en los procesos de combustión, la concentración de estos en los gases de escape de las máquinas térmicas motoras viene determinada por la cantidad de azufre en el combustible consumido. Luego, la gestión primaria de los óxidos de azufre en todas ellas se adivina intrínsecamente unida a la especificación de los combustibles.

Aunque la legislación ambiental contra la contaminación establece la necesidad del tratamiento de los compuestos organosulfurados presentes en el petróleo en el proceso de refinado (hidrodesulfuración), el porcentaje de azufre que sigue presente en algunos combustibles, especialmente en los algunos HFO marinos, sigue siendo uno de los frentes de actuación para el control de las emisiones. En el ámbito marítimo, para los combustibles residuales utilizados antaño se permitía concentraciones de azufre de hasta un 5%[100] en peso. Límite que no se redujo hasta la entrada en vigor en mayo de

[100] El uso de combustibles residuales en los motores propulsores de la flota mercante (P_e>2000 kW) se generalizó en la década de los 70 del siglo pasado, y ya la primera norma-

2005 del anexo VI del Convenio MARPOL73/78 de la OMI, incluido en el Protocolo de 1997 como enmienda a dicho convenio. Según la Regla 14 de dicho anexo, se fijó el límite en un 4,5% masa/masa de forma generalizada. Además, se establecía la primera zona especial de control de emisiones de SO_x (*ECA*[101]) en el mar Báltico, así como los criterios y procedimientos para la designación de nuevas zonas de control de emisiones de SO_x. En estas se observaba un límite más riguroso del 1,5% masa/masa en el combustible y, alternativamente, la utilización de un sistema de limpieza de los gases de escape de motores principales y auxiliares que asegurase que las emisiones ponderadas estuviesen por debajo de 6,0 g de SO_x/kWh; o bien el uso de otro método o tecnología verificable y equivalente. En posteriores enmiendas del Convenio MARPOL se han ampliado las zonas de control y se han ido reduciendo los límites aplicables, tanto en estas áreas «especiales» como con carácter general, habiéndose perfilado en este último caso la evolución futura. En lo que respecta a la concentración de azufre en los combustibles marinos, la figura 3.19 resulta bastante gráfica.

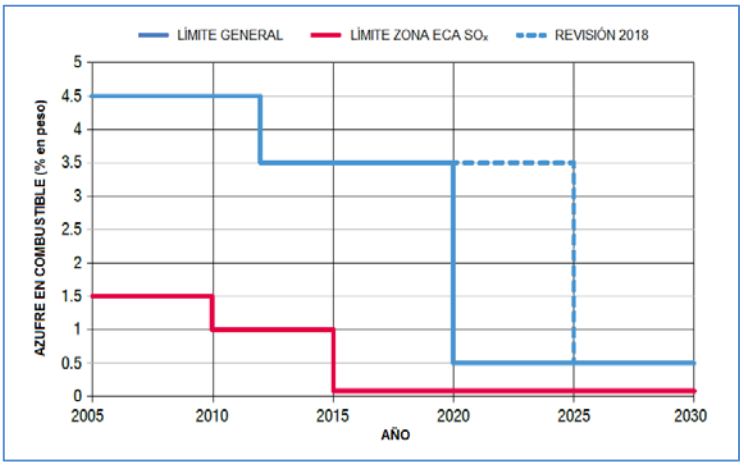


Figura 3.20. Evolución límites MARPOL de azufre en combustibles

tiva aceptada en el sector por razones técnicas (BS MA 100:1982) limitaba a un 5% masa/masa la concentración de azufre en el HFO; porcentaje que no se redujo hasta el 4,5% e peso en la edición de 2005 de la norma ISO 8217. Actualmente la legislación internacional, cada vez más restrictiva, varía en función de la zona geográfica y las últimas ediciones de esta norma (2010 y 2012) se remiten a la misma.

[101] *Emission Control Area*.

Aunque, por otro lado, conforme a algunas estimaciones realizadas, eliminar una tonelada de SO_2 de un combustible durante el proceso de refino, implicaría un aumento de 10 toneladas de emisiones de CO_2 como consecuencia del aumento del combustible requerido durante dicho proceso (Hernández 2001).

Sin embargo, como ya se establecía en el Protocolo de 1997, el uso de combustibles con bajo contenido en azufre, ya sean destilados del petróleo, gas natural o combustibles alternativos, es solo una de las opciones. En la resolución 184(59) de 2009[102], el Comité de Protección del Medio Marino (*MEPC*, *Marine Environment Protection Committee*) de la OMI estableció, además de las directrices para el control de las emisiones de SO_2 con los sistemas de limpieza de gases de escape (EGC[103]), la relación entre los contenidos de azufre en el combustible (en % m/m) y las mediciones de SO_2 (en ppm) referidas a la concentración de CO_2 relativo (en % v/v)[104]. Esta relación se puede observar en la tabla 3.3.

Tabla 3-3. Relación entre contenidos de azuufre en combustible y emisiones relativas de SO_2/CO_2

CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLE (% m/m)	RELACIÓN DE EMISIÓN SO_2(ppm)/CO_2(% v/v)
4.50	195.0
3.50	151.7
1.50	65.0
1.00	43.3
0.50	21.7
0.10	4.3

Es por ello que, alternativamente al uso de combustibles con bajo contenido de azufre, valorando los precios sustancialmente más elevados de algunos de estos y otros factores particulares (rutas habituales de navegación, sobreprecio de los sistemas *EGC* en una nueva construcción, gastos de trans-

[102] *MEPC*.184(59) 2009. *Guidelines for Exhaust Cleaning Systems.*

[103] *Exhaust Gas Cleaning*

[104] Concentración porcentual en volumen de CO_2 respecto al volumen total de gases de escape.

formación para una instalación existente, repercusiones en los costes de operación, etc.), muchos armadores han optado por las medidas de gestión secundaria de los SO_x en los gases de escape o sistemas *EGC*.

Los sistemas *EGC* se basan en eliminación de los SO_x (y MP) en una torre de lavado o *scrubber*, para lo que pueden utilizar un agente seco o húmedo. En las instalaciones navales se utilizan normalmente torres de lavado húmedas, aprovechando en gran parte de los casos el agua de mar como agente de lavado, o bien utilizando agua dulce en circuito cerrado con aditivos químicos (MAN Diesel & Turbo, 2016; Wärtsilä, 2014).

Las torres húmedas de lavado se instalan en los sistemas de gases de escape en su camino hacia la chimenea, inyectando agua a contracorriente del caudal de gases de escape y siendo recogida en la parte inferior de la torre. En su paso a través de los gases los SO_x se disuelven en el agua según las siguientes reacciones:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \quad [3.5]$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad [3.6]$$

Cuando se utiliza agua salada para la limpieza de los gases, el circuito es abierto. El agua se bombea directamente del mar y es vertida de nuevo después de pasar por la torre de lavado. Un caudal suficiente de agua de lavado[105] permite cumplir con las directrices de la IMO en cuanto a los criterios para el agua de descarga[106], aunque carece de la flexibilidad suficiente para operar bajo algunas normativas locales más restrictivas o en aguas con menor grado de alcalinidad que el habitual en aguas abiertas.

En las torres de lavado de gases con agua dulce, esta circula en circuito cerrado y se añade una sustancia alcalina para neutralizar el ácido formado. Esta podría ser hidróxido sódico (NaOH), teniendo lugar las siguientes reacciones:

[105] Aprox. 45 m^3/MWh para HFO con 2,7% de S, según MDT, 2016.

[106] MEPC 259 (68) – *Guidelines for Exhaust Gas Cleaning Systems*

$$H_2SO_3 + 2NaOH + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad [3.7]$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad [3.8]$$

Un esquema simplificado de la instalación podría ser el de la figura 3.21. Los sulfatos producidos según las reacciones [3.7] y [3.8][107], el MP y el agua de lavado son recogidos del fondo de la torre de limpieza de gases, pasando a un tanque desde donde se purga parte del agua de circulación con estos contaminantes. Antes de ser evacuada la purga al exterior y para cumplir con la normativa IMO del agua de descarga, esta pasa a una unidad de limpieza de agua, en donde se segregan las aguas residuales. En lo que respecta al agua de circulación, una parte es renovada desde los tanques de agua dulce del barco, pero hay que considerar que también se recupera una parte del agua contenida en los gases de escape que se condensa en el lavado. Para minimizar la pérdida de agua dulce en el proceso de lavado, esta es enfriada antes de su inyección en la torre de limpieza. Adicionalmente, a la salida de los gases de escape se instala un desnebulizador para atenuar el arrastre de agua en su evacuación.

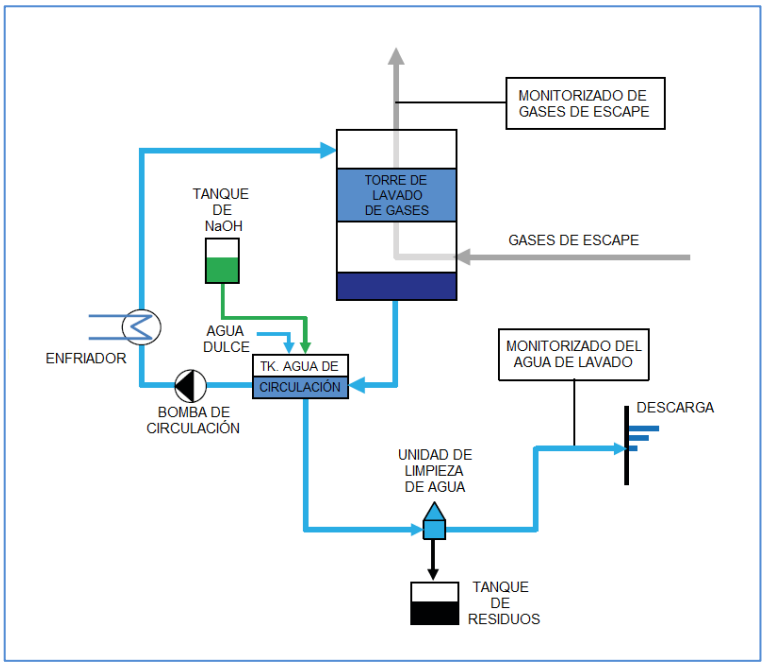


Figura 3.21. Torre de lavado de gases de escape en circuito cerrado

Aunque los gastos de instalación y mantenimiento son notablemente mayores a los de un sistema de limpieza de gases en circuito abierto, no está sujeto a restricciones por normativas locales con criterios más severos que los

[107] O equivalentes, dependiendo de la naturaleza del aditivo alcalino que se utilice.

de la OMI respecto a la acidez del agua de descarga. El caudal habitual de agua de descarga es 0,1 a 0,3 m^3/MWh según MDT (2016), aunque de forma temporal puede trabajar sin descarga externa.

Con unos gastos de instalación mayores, pero inferiores de funcionamiento, se puede optar por un sistema híbrido, con un circuito cerrado de lavado de gases como el descrito y, alternativamente, que permita el funcionamiento con agua del mar en circuito abierto.

3.1.1. GESTIÓN DE HIDROCARBUROS INQUEMADOS Y DERIVADOS

Al margen de lo indicado en su caracterización como contaminante, de forma genérica se puede entender que la formación de este contaminante está en relación directa con la falta de oxígeno o temperatura para una combustión completa de los hidrocarburos. La eliminación de los HC como tales en los MEC en ocasiones no se incluye como uno de los retos tecnológicos (Garrigós et al., 2008). De hecho, en la Regla 15 del Anexo VI del Convenio MARPOL se hace referencia a los compuestos orgánicos volátiles (COV, en inglés *VOCs*), pero únicamente en relación a la carga de buques tanque. Sin embargo, la emisión de hidrocarburos si se incluye en los estándares de la *EPA*, por ejemplo, para los motores marinos de encendido por compresión (MEC) con desplazamiento por cilindro mayor de 30 litros, instalados en buques estadounidenses a partir de 2011 (*EPA*-420-B-16-025[108]). Como así lo indica (*EPA* 40 CFR, 2010), si se descuida el rendimiento energético con la aplicación de ciertas tecnologías de reducción de NO_x, las emisiones de HC (y de CO) pueden verse perjudicadas.

Al margen del interés de los propios explotadores de los buques en un elevado rendimiento energético, lo que conlleva por sí misma una reducción de las emisiones de HC, su producción como resultado de una combustión ineficiente debe de ser vigilada al ser precursores de MP al condensarse. En los motores de cierto tamaño que utilizan gas natural como combustible, los

[108] Ver Anexo II

nuevos diseños utilizan mezcla pobre o mezcla estratificada, no siendo necesaria precámara de combustión; consiguiéndose por otra parte un rendimiento elevado y bajas emisiones. Así, en motores de gas natural de dos tiempos se realiza la inyección de gas a baja presión una vez a cerrada la válvula de escape pero antes de comenzar la compresión, o bien, a alta presión cerca del PMS. Con cualquiera de estas dos técnicas se consigue un buen rendimiento energético y se atenúan las emisiones de HC.

3.1.1. GESTIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

La diversidad en la composición química del material particulado susceptible de ser emitido en los procesos de combustión de las maquinas térmicas motoras quedó reflejada en el apartado que versaba sobre este tipo de contaminante. A pesar de las diferentes variedades químicas, al incluirse entre estas todas las emisiones en fase sólida o líquida, bajo cierta perspectiva se puede considerar que en al ámbito marítimo la mayor parte del material particulado proviene del alto contenido de azufre y cenizas en los combustibles utilizados (*EPA*420, 2002). La buena aproximación de este enfoque queda patente en los datos reflejados en la tabla 3-4[109], que indica valores porcentuales en masa.

[109] Si bien es verdad que en este estudio no se consideran lo compuestos nitrogenados como MP, ya ha quedado reflejado en el apartado que se aborda este contaminante que estos son principalmente de origen secundario. Por otra parte, si se considera que los precursores primordiales de los compuestos nitrogenados no gaseosos procedentes de los motores de combustión alternativos son los NO_x, las medidas de control sobre estos últimos implican el control sobre los primeros

Tabla 3-4. Comparación material particulado en función del combustible

Comparison of Particulate Emission Composition

Parameter	Truck Diesel Engine Operating on Diesel Oil*	Medium-Speed Diesel Engine Operating on Heavy Fuel Oil*
Carbon soot	35%	25%
Hydrocarbons (fuel oil, lubrication oil)	50%	10%
Ash metal (oxides, sulfates)	15%	65%
Typical value	0.15 g/kW-hr	0.4 g/kW-hr
Measurement method	ISO 8178	ISO 9096

*Values are approximate.

Considerando la anterior circunstancia, la utilización de combustible destilados u otros de bajo contenido en azufre se convierte en una medida de control primaria del MP destacable; como se puede entender, dejando al margen el factor precio.

Por otra parte y según los valores de la tabla, para los motores de velocidad media utilizando combustibles pesados, la emisión de hollín o carbón elemental (*Carbon soot*) supone una cuarta parte en masa de las emisiones de MP; mientras que entre este tipo de emisiones, es decir, en fase líquida o sólida, los hidrocarburos suponen un 10%. Como ya se ha apuntado con anterioridad, la formación de ambos tipos de contaminantes está en relación directa con la carencia local de oxígeno para una combustión completa, siempre y cuando la temperatura sea lo suficientemente elevada para asegurar la combustión. Así, como medidas primarias para su reducción cabría señalar aquellas que favorecen la homogenización de la mezcla dentro de la cámara de combustión en general y la micromezcla en particular; entendiéndose que el coeficiente de exceso de aire debe de ser suficiente para asegurar un dosado correcto para cualquier nivel de carga.

Las actuaciones primarias para de la reducción de los NO_x con frecuencia están reñidas con la reducción de las emisiones de MP, en la medida en que aquellas reducen la temperatura de combustión; llegándose en estos casos a una solución de compromiso si así lo exige la reglamentación. Sin embargo, con otras tecnologías primarias ambas objetivos se consiguen conjunta-

mente, como ocurre con la emulsión de agua en el combustible (Patel et al., 2017) y los sistemas de inyección de combustible avanzados.

Entre las medidas secundarias para la eliminación del material particulado, no hay demasiadas opciones cuando se trata de motores marinos de potencias medias/altas y, especialmente, cuando se utiliza combustibles pesados. Las tecnologías utilizadas en los filtros de partículas para motores diésel de vehículos, ya sea porque requerirían de un espacio desproporcionado (filtros de manga) o por la obturación de los mismos con partículas metálicas con los combustibles residuales (filtro cerámicos), parecen no ofrecer una solución satisfactoria en la actualidad (Woodyard, 2004). Por otro lado, los precipitadores electrostáticos parecen resultar muy voluminosos y demasiado caros. Sin embargo, las torres de lavado de nueva concepción, además de eliminar los SO_x, permiten una reducción sustancial del MP que puede llegar al 70% (Hansen et al., 2016). En los MEC dotados de sistema *EGR*, cuando trabajan con combustibles residuales, se requiere la instalación de un sistema de lavado de gases de escape antes de su recirculación con objeto de prevenir daños en el motor, tanto por el MP como por los ácidos de azufre. Con la disposición combinada de estos *EGR* y la torre de lavado (*EGC*) se puede llegar a reducir el MP hasta un 80% (Hansen et al., 2016).

3.1.2. GESTIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

La emisión de monóxido de carbono viene asociada a las combustiones incompletas de los hidrocarburos. Como ya se ha adelantado al hablar de este contaminante, su formación en los MEC viene determinada por una temperatura insuficiente o una carencia de oxígeno para una combustión completa, ya sea por un dosado rico o por la falta de uniformidad de la mezcla aire/combustible en la cámara de combustión (Woodyard, 2004). En el funcionamiento ordinario y regular de los MEC marinos la formación es normalmente muy baja, debido principalmente al exceso de aire con que trabajan y al elevado rendimiento energético, especialmente en los motores lentos. Sin embargo, con cargas reducidas y cambios bruscos de esta, sistemas de inyección/regulación de combustible convencionales, sistemas de aire de ali-

mentación inapropiados para dichas cargas o cambios de carga, o bien debido a un mantenimiento inadecuado, la concentración relativa de CO en los gases de escape puede incrementarse considerablemente. Los sistemas de inyección con tecnología *common-rail*, el control sobre la presión de aire de alimentación para los distintos niveles de carga y ante los cambios de esta, así como las técnicas de diseño avanzado de las cámaras de combustión son las técnicas utilizadas para controlar la emisión de este contaminante.

No existe normativa específica sobre este contaminante en el ámbito marino.

3.1.3. GESTIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es un producto natural de la combustión de cualquier sustancia que tenga carbono en su composición química, por lo que dado un combustible de los normalmente utilizados, la reducción de la emisión de este gas va a estar vinculada no solo a la eficiencia energética de la máquina térmica extendida a su ciclo de vida, sino en la misma medida a la del buque donde está integrado, su aplicación y operativa.

Ante un creciente volumen de mercancías transportadas por vía marítima como producto de la globalización (*UNCTAD*, 2016), se puede entender que cualquier medida encaminada a reducir el consumo de combustible por tonelada transportada y milla recorrida es una manera de reducir las emisiones de CO_2. Más allá del desarrollo de las propias plantas propulsoras y de generación de energía, la optimización del diseño del casco de los barcos, de sus apéndices, la mejora del rendimiento de las hélices, la reducción de la resistencia friccional y la integración de fuentes de energía renovable son solo una parte de las actuaciones que hacen mejorar la eficiencia del transporte marítimo y conllevan una reducción de las emisiones de CO_2.

Desde el punto de vista de operativo, la planificación y gestión correcta de las singladuras pueden reducir el impacto ambiental del buque en una medida semejante al de algunas mejoras en el diseño (Legovic y Dejhalla, 2016). La optimización de la velocidad de travesía, del calado y del trimado; así como la elección de la ruta más conveniente considerando los pronósticos de viento, olas y corriente son cuestiones que deben de evaluarse con dete-

nimiento. Por otra parte, también tendrán una repercusión significativa en el consumo y las emisiones el correcto mantenimiento del casco, en cuanto a limpieza y rugosidad de la pintura anti-incrustación, el de la/s hélice/s y el de la planta propulsora/energética.

Estos aspectos que afectan al consumo de energía, están muy frecuentemente relacionados con las emisiones de CO_2, aunque no siempre[110]. La OMI desarrolló en su momento el índice de eficiencia energética de proyecto (*EEDI*, *Energy Efficiency Design Index*), que aplicado a las nuevas construcciones[111] de algunos tipos de buques, permite cuantificar y limitar las emisiones relativas de CO_2. De forma semejante desarrollo el índice de eficiencia energética operacional (*EEOI*, *Energy Efficiency Operational Indicator*) y, como soporte a este último, el Plan de gestión de la eficiencia energética del Buque (*SEEMP, Ship Energy Efficiency Management Plan*), para los buques ya construidos. Este paquete de medidas para mejorar la eficiencia energética afecta en la actualidad a un volumen de buques responsable aproximadamente del 85% de las emisiones de CO_2 del transporte marítimo internacional (Bännstrand et al., 2016). El *EEDI* y el *SEEMP* entraron en vigor el 1 de enero de 2013, enmiendas posteriores al margen; incluyéndose en el Capítulo 4 del Anexo VI de MARPOL. Representan las primeras medidas relativas a las emisiones de CO_2 que obligan a un sector industrial completo a nivel global. El *EEOI* es de momento un indicador clave de desempeño cuyo uso tiene carácter voluntario.

Con la introducción del EEDI en los buques de nueva construcción se prevé una reducción de entre 40 y 50 millones de toneladas anuales de emisiones de CO_2 para el año 2020, en función del crecimiento del tráfico marítimo

[110] En un barco que funcionase con energía eléctrica obtenida íntegramente de baterías, evidentemente se consumiría energía pero no estaría emitiendo CO_2, al menos directamente.

[111] Buques con contrato de construcción anterior al 1 de enero de 2013, en ausencia de este, cuya quilla se halla puesto en grada (o similar estado de construcción) posterior a dicha fecha, o cuya entrega haya tenido lugar con posterioridad al 1 de julio de 2015 (MEPC.203[62]).

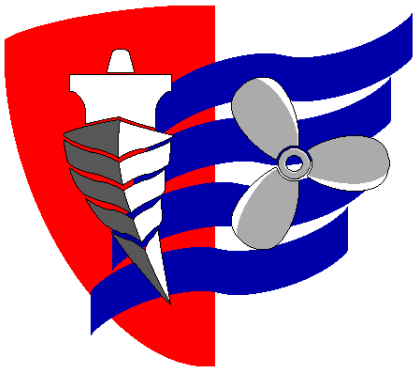
mundial y sin cambios bruscos en el sector. Para el 2030 se estima que se alcanzará una reducción de entre 180 y 240 millones de toneladas anuales (OMI, 2012).

A partir del factor de conversión utilizado en el cálculo del EEOI se puede considerar que las emisiones de CO_2 utilizando GNL son un 11,7% inferiores que utilizando HFO (ISO 8217, grados RME-RMK)) para el mismo consumo específico (MEPC.1/Circ. 684).

Al margen de las técnicas de reducción de las emisiones de CO_2 con la mejora del rendimiento de las planta propulsoras y de servicios o de los propios buques y su eficiencia, cabría plantearse de cara al futuro otras técnicas relativas a la captura CO_2, que en otras industrias como la energética, están siendo objeto de investigación y desarrollo. En cuanto a su almacenaje y posterior utilización, todavía queda mucho por hacer. Entre estas investigaciones resultan destacables las de su hidrogenación catalítica en alcoholes (Yang et al., 2015; Kattel et al., 2017).

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Las aplicaciones tecnologías disponibles para la reducción de NO_x, SO_x, MP e HC están lo suficientemente desarrolladas como para conseguir que la energía requerida a bordo de los buques se obtenga prácticamente libre de dichas emisiones, incluso utilizando combustibles fósiles pesados. El problema radica en la implantación de dichas tecnologías en la flota existente.

La utilización del gas natural como combustible, desde el punto de vista de las emisiones, facilita enormemente el cumplimiento de la normativa vigente, especialmente en lo que a emisiones de NO_x, SO_x y MP se refiere. Sin embargo, desde el punto de vista de la tasa interna de retorno de la inversión, la conveniencia de utilizar GNL está condicionada por la evolución relativa del precio del gas natural respecto de los combustibles pesados y destilados, así como del tiempo de navegación dentro de zonas *ECA*.

Entendiéndose como un hecho el efecto que el CO_2 produce en el calentamiento global, así como las impredecibles consecuencias sobre los ecosistemas y la vida que este produce, las medidas tomadas por la OMI para el control sobre las emisiones de este gas en el transporte marítimo se van a ir intensificando. Si hasta este momento a nivel internacional solo son restrictivas para los barcos de nueva construcción mayores de 400 t de registro bruto y únicamente de carácter registral para los barcos en servicio, es previsible un desarrollo regulatorio importante en un futuro no muy lejano.

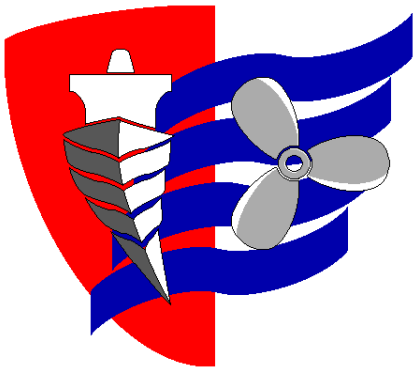
El cálculo de las emisiones de CO_2 por unidad transportada y milla navegada que contempla el EEDI y el EEOI es un paso importante no solo para el control y la reducción de emisiones de este gas, sino para el cálculo de la huella de CO_2 en la producción y ciclo de vida de cualquier producto en el que intervenga el transporte marítimo; circunstancia que en nuestra economía global afecta casi a la totalidad de los productos.

Más allá de los actuales sistema de certificación de emisiones/eficiencia energética y de las correspondientes verificaciones periódicas, es previsible que en un futuro no muy lejano se impongan los sistemas de monitorizado y registro continuo de las emisiones, así como los sistemas de control en lazo

cerrado que en base a dicha mediciones actúen directamente sobre las propias plantas de producción de energía.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



ANEXOS

5. ANEXOS

5.1. ANEXO I. VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO ADMITIDOS POR LA OMI

5.2. ANEXO II. VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES ADMITIDOS POR LA *EPA*

5.3. ANEXO III. ENSAYO DE EMISIONES CONFORME A CICLO E3

ANEXO I

VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO ADMITIDOS POR LA OMI

El Anexo VI del Convenio *MARPOL* 73/78, que incluye las reglas para prevenir la contaminación atmosférica, fue adoptado en septiembre de 1997 y entró en vigor el 19 de mayo de 2005[112]. En la Regla 13 de dicho anexo se incluía por primera vez (Nivel o *Tier*-I) restricciones a nivel internacional en las emisiones de NO_x en los motores marinos de más de 130 kW. Se establecieron las siguientes limitaciones en función de las revoluciones de giro del cigüeñal (*n*) y en base a la cantidad de óxidos de nitrógeno calculada en forma de emisión total ponderada de NO_2:

- 17,0 g/kWh si *n* es inferior a 130 rpm
- $45{,}0 \times n^{(-0{,}2)}$ si *n* es igual o superior a 130 rpm pero inferior a 2000 rpm
- 9,8 g/kwh si *n* es igual a o superior a 2000 rpm

Conforme a la resolución MEPC.176(58), adoptada el 10 de octubre de 2008, el 1 de julio de 2010 entran en vigor las enmiendas al Código Técnico sobre los NO_x, en las que se reduce los niveles admitidos para las emisiones de este gas a los siguientes valores (Nivel o *Tier*-II):

- 14,4 g/kWh si *n* es inferior a 130 rpm
- $44{,}0 \times n^{(-0{,}23)}$ si *n* es igual o superior a 130 rpm pero inferior a 2000 rpm
- 7,7 g/kwh si *n* es igual a o superior a 2000 rpm

[112] En el protocolo de 1997 donde se incluyó este anexo VI se indicaba que la normativa se aplicaría a los motores instalados a bordo de buques construidos el 1 de enero de 2000 o posteriormente (cuya quilla hubiera sido colocada en dicha fecha o se hallase en fase de construcción equivalente), o que fuesen objeto de transformación importante a partir de dicha fecha (cambio de motor, modificación sustancial según el Código Técnico sobre los NO_x o aumento de régimen de giro en más de un 10%).

Que serán de aplicación en todo motor (>130 kW) instalado en buques construidos a partir del 1 de enero de 2011 u objeto de transformación importante a partir de dicha fecha[113].

En la misma resolución del 2008 también se recogen los valores máximos para las emisiones NO_x más restrictivos que supuestamente se aplicarían a los motores de los buques construidos a partir del 1 de enero de 2016 (Nivel o *Tier*-III), que son los siguientes:

- 3,4 g/kWh — si *n* es inferior a 130 rpm
- 9,0 x $n^{(-0,2)}$ — si *n* es igual o superior a 130 rpm pero inferior a 2000 rpm
- 2,0 g/kwh — si *n* es igual a o superior a 2000 rpm

Sin embargo, en la resolución MEPC.251(66), adoptada el 4 de abril de 2014 y de aplicación a partir del 1 de septiembre de 2015, únicamente circunscribe la aplicación del nivel-III a la zonas *ECA* (*Emission Control Area*) de Norteamérica y del mar Caribe de los EEUU.

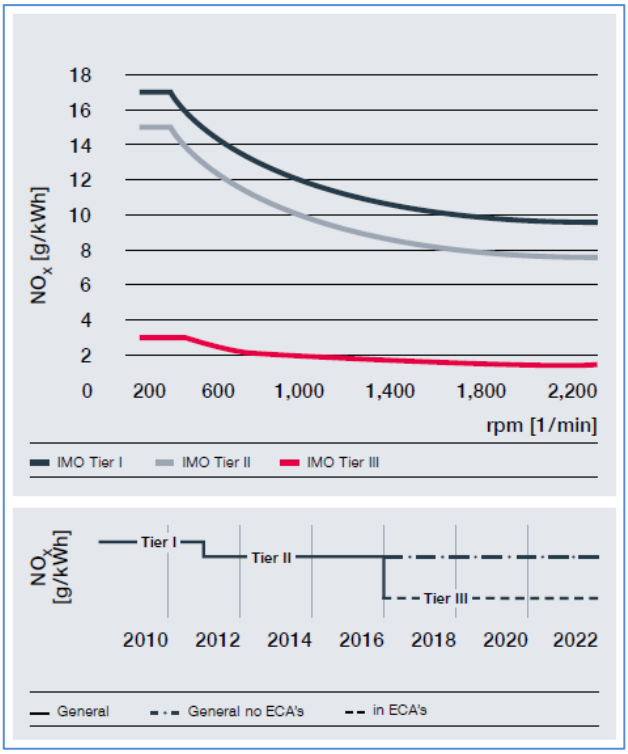


Figura 5.1. Limite NO_x con revoluciones del motor (arriba)
Años de aplicación restricciones NO_x (abajo)

En la gráfica superior de la figura 5.1 se pueden apreciar la evolución de los valores máximos de emisión específica de NO_x, en función de las revoluciones máximas continuas del motor y para los distintos niveles contemplados históricamente por el Convenio MARPOL y sus enmiendas. En la gráfica inferior aparece la entrada en vigor de cada uno de estos niveles.

[113] Según las definiciones apuntadas en el pie de página 112.

ANEXO II

VALORES MÁXIMOS DE EMISIONES ADMITIDOS POR LA *EPA*

EPA United States Environmental Protection Agency

Office of Transportation and Air Quality
EPA-420-B-16-025
March 2016

Federal Marine Compression-Ignition (CI) Engines: Exhaust Emission Standards

Category [a, b]	Tier	Displacement (L/cylinder)	Power [c] (kW)	Speed (rpm)	Model Year	NOx (g/kW -hr)	HC (g/kW -hr)	HC+NOx [d] (g/kW-hr)	PM (g/kW-hr)	CO (g/kW -hr)	Useful Life [e] (years/hours)		Waranty Period [f] (years/hours)	
C1 Commercial	1	≥ 2.5	≥ 37	rpm < 130	2004 [h]	17.0	-	-	-	-	10 / 10,000		5 / 5,000	
				130 ≤rpm < 2000		45.0 x $N^{-0.20}$ [i]	-	-	-	-				
				rpm ≥2000		9.8	-	-	-	-				
	2	disp < 0.9	≥ 37	-	2005 [h]	-	-	7.5 (ABT)	0.40 (ABT)	5.0	10 / 10,000		5 / 5,000	
		0.9 ≤ disp < 1.2	all	-	2004 [h]	-	-	7.2 (ABT)	0.30 (ABT)	5.0				
		1.2 ≤ disp < 2.5		-	2004 [h]	-	-	7.2 (ABT)	0.20 (ABT)	5.0				
		2.5 ≤ disp < 5.0		-	2007 [h]	-	-	7.2 (ABT)	0.20 (ABT)	5.0				
C1 Commercial & Recreational	1	≥ 2.5	≥ 37	rpm < 130	2004	17	-	-	-	-	10 / 1,000		5 / 500	
				130 ≤ rpm < 2000		45.0 x $N^{-0.20}$ [i]	-	-	-	-				
				rpm ≥ 2000		9.8	-	-	-	-				
	2	disp < 0.9	≥ 37	-	2007	-	-	7.5 (ABT)	0.40 (ABT)	5.0	10 / 1,000		5 / 500	
		0.9 ≤ disp < 1.2	all	-	2006	-	-	7.2 (ABT)	0.30 (ABT)	5.0				
		1.2 ≤ disp < 2.5		-	2006	-	-	7.2 (ABT)	0.20 (ABT)	5.0				
		2.5 ≤ disp < 5.0		-	2009	-	-	7.2 (ABT)	0.20 (ABT)	5.0				
C1 Commercial & Recreational < 75 kW	3	< 0.9	< 8	-	2009+	-	-	7.5 (ABT)	0.40 (ABT)	8.0	5 / 3,000	10 / 1,000 for CI Recreational	2.5 / 1,500	10 / 500 for CI Recreational
			8 ≤ kW < 19	-	2009+	-	-	7.5 (ABT)	0.40 (ABT)	6.6				
			19 ≤ kW < 37	-	2009-2013	-	-	7.5 [j] (ABT)	0.30 [j] (ABT)	5.5	7 / 5,000		3.5 / 2,500	
				-	2014+	-	-	4.7 [j] (ABT)	0.20 (ABT)	5.0				
			37 ≤ kW < 75	-	2009-2013	-	-	7.5 [j] (ABT)	0.30 [j] (ABT)	5.0	10 / 10,000		5 / 5,000	
				-	2014+	-	-	4.7 [j] (ABT)		5.0				
C1 Commercial Engines with ≤ 35 kW/L power density [k]	3 [l]	< 0.9	-	-	2012+	-	-	5.4 (ABT)	0.14 (ABT)	8.0 for < 8 kW 6.6 for 8 ≤ kW < 19 5.5 for 19 ≤ kW < 37 5.0 for ≤ 37 kW	5 / 3,000 for commercial engines < 19 kW 7 / 5,000 for commercial engines 19 ≤ kW < 37 10 / 10,000 for C1 Commercial ≤ 37 kW		2.5 / 1,500 for commercial engines < 19 kW 3.5 / 2,500 for commercial engines 19 ≤ kW < 37 5 / 5,000 for C1 Commercial ≤ 37 kW	
		0.9 ≤ disp < 1.2	All	-	2013+	-	-	5.4 (ABT)	0.12 (ABT)					
		1.2 ≤ disp < 2.5	< 600	-	2014-2017	-	-	5.6 (ABT)	0.11 (ABT)					
				-	2018+	-			0.10 (ABT)					
			≥ 600	-	2014+	-	-	5.6 (ABT)	0.11 (ABT)					
		2.5 ≤ disp < 3.5	< 600	-	2013-2017	-	-	5.6 (ABT)	0.11 (ABT)					
				-	2018+	-			0.10 (ABT)					
			≥ 600	-	2013+	-	-	5.6 (ABT)	0.11 (ABT)					
		3.5 ≤ disp < 7.0	< 600	-	2012-2017	-	-	5.8 (ABT)	0.11 (ABT)					
				-	2018+	-			0.10 (ABT)					
			≥ 600	-	2012+	-	-	5.8 (ABT)	0.11 (ABT)					
C1 Commercial Engines with > 35 kW/L power density & All Recreational Engines [k]	3 [l]	< 0.9	≥ 75	-	2012+	-	-	5.8 (ABT)	0.15 (ABT)	8.0 for < 8 kW 6.6 for 8 ≤ kW < 19 5.5 for 19 ≤ kW < 37 5.0 for ≥ 37 kW	5 / 3,000 for commercial engines < 19 kW 7 / 5,000 for commercial engines 19 ≤ kW < 37 10 / 10,000 for C1 Commercial ≥ 37 kW 10 / 1,000 for CI Recreational		2.5 / 1,500 for commercial engines < 19 kW 3.5 / 2,500 for commercial engines 19 ≤ kW < 37 5 / 5,000 for C1 Commercial ≥ 37 kW 5 / 500 for CI Recreational	
		0.9 ≤ disp < 1.2	All	-	2013+	-	-	5.8 (ABT)	0.14 (ABT)					
		1.2 ≤ disp < 2.5		-	2014+	-	-	5.8 (ABT)	0.14 (ABT)					
		2.5 ≤ disp < 3.5		-	2013+	-	-	5.8 (ABT)	0.12 (ABT)					
		3.5 ≤ disp < 7.0		-	2012+	-	-	5.8 (ABT)	0.11 (ABT)					

Category [a,b]	Tier	Displacement (L/cylinder)	Power [c] (kW)	Speed (rpm)	Model Year	NOx (g/kW -hr)	HC (g/kW -hr)	HC+NOx [d] (g/kW-hr)	PM (g/kW-hr)	CO (g/kW -hr)	Useful Life [e] (years/hours)	Waranty Period [f] (years/hours)
C1 Commercial > 600 kW	4 [m]	All	600 ≤ kW < 1,400	-	2017+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)	5.0	10 / 10,000	5 / 5,000
		All	1,400 ≤ kW < 2,000	-	2016+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)			
		All	2,000 ≤ kW < 3,700	-	2014+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)			
		< 7.0	≥ 3,700	-	2014-2015	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.12 (ABT)			
				-	2016+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.06 (ABT)			
C2	1	≥ 2.5	≥ 37	rpm < 130	2004	17.0	-	-	-	-	10 / 20,000	5 / 10,000
				130 ≤ rpm < 2,000		45.0 x $N^{-0.20}$ [i]	-	-	-	-		
				rpm ≥ 2,000		9.8	-	-	-	-		
	2	5.0 ≤disp < 15.0	all	-	2007	-	-	7.8 (ABT)	0.27 (ABT)	5.0	10 / 20,000	5 / 10,000
		15.0 ≤ disp < 20.0	< 3,300	-		-	-	8.7 (ABT)	0.50 (ABT)	5.0		
		15.0 ≤ disp < 20.0	≥ 3,300	-		-	-	9.8 (ABT)	0.50 (ABT)	5.0		
		20.0 ≤ disp < 25.0	all	-		-	-	9.8 (ABT)	0.50 (ABT)	5.0		
		25.0 ≤ disp < 30.0	all	-		-	-	11.0 (ABT)	0.50 (ABT)	5.0		
	3 [o,p]	7.0 ≤ disp < 15.0	< 2,000	-	2013+	-	-	6.2 (ABT)	0.14 (ABT)	5.0	10 / 20,000	5 / 10,000
			2,000 ≤ kW < 3,700	-		-	-	7.8 (ABT)	0.14 (ABT)	5.0		
		15.0 ≤ disp < 20.0	< 2,000	-	2014+	-	-	7.0 (ABT)	0.34 (ABT)	5.0		
		20.0 ≤ disp < 25.0	< 2,000	-		-	-	9.8 (ABT)	0.27 (ABT)	5.0		
		25.0 ≤ disp < 30.0	< 2,000	-		-	-	11.0 (ABT)	0.27 (ABT)	5.0		
	4 [m,p]	All	600 ≤ kW < 1,400	-	2017+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)	5.0	10 / 20,000	5 / 10,000
		All	1400 ≤ kW < 2,000	-	2016+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)			
		All	2,000 ≤ kW < 3,700 [q]	-	2014+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.04 (ABT)			
		< 15.0	≥ 3,700	-	2014-2015	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.12 (ABT)			
		15.0 ≤ disp < 30.0		-	2014-2015	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.25 (ABT)			
		All		-	2016+	1.8 (ABT)	-	0.19 HC [n]	0.06 (ABT)			
C3	1	≥30.0	All	rpm < 130	2004	17.0	-	-	-	-	3 / 10,000	3 / 10,000
				130 ≤ rpm < 2,000		45.0 × $N^{-0.20}$ [i]	-	-	-	-		
				rpm ≥ 2,000		9.8	-	-	-	-		
	2	≥30.0	All	rpm < 130	2011	14.4	2.0	-	-	5.0	3 / 10,000	3 / 10,000
				130 ≤ rpm < 2,000		44.0 × $N^{-0.23}$ [i]		-	-			
				rpm ≥ 2,000		7.7		-	-			
	3	≥ 30.0	All	rpm < 130	2016	3.4	2.0	-	-	5.0	3 / 10,000	3 / 10,000
				130 ≤ rpm < 2,000		9.0 × $N^{-0.20}$ [i]		-	-			
				rpm ≥ 2,000		2.0		-	-			

Notes:

a For Tiers 1 and 2, Category 1 (C1) marine engines are greater than or equal to 37 kilowatts (kW) and have a displacement less than 5.0 liters per cylinder (L/cylinder); Category 2 (C2) marine engines have a displacement greater than or equal to 5.0 L/cylinder and less than 30 L/cylinder; and Category 3 (C3) marine engines have a displacement greater than or equal to 30.0 L/cylinder. For Tiers 3 and 4, Category 1 represents engines up to 7 L/cylinder displacement; and Category 2 includes engines from 7 to 30 L/cylinder. The definition of Category 3 marine engines remains the same.

b Tiers 1 and 2 for marine engines less than 37 kW are subject to the same emission standards as for land-based engines. See Table 1 in 40 Code of Federal Regulations (CFR) Part 89.112 and 40 CFR Part 89.104.

c For Tiers 1 and 2, this refers to the rated power; for Tiers 3 and 4, this refers to the maximum engine power.

d Total hydrocarbon (THC) plus nitrogen oxides (NOx) for Tier 2 standards.

e Useful life is expressed in hours or years, whichever comes first. For Tiers 3 and 4, a longer useful life in hours for an engine family must be specified if either:1)) the engine is designed, advertised, or marketed to operate longer than the minimum useful life; or 2) the basic mechanical warranty is longer than the minimum useful life.

f Warranty period is expressed in years and hours, whichever comes first.

g For Tiers 3 and 4, there are no evaporative emission standards for diesel-fueled engines, or engines using other nonvolatile or nonliquid fuels (e.g., natural gas). If an engine uses a volatile liquid fuel, such as methanol, the engine›s fuel system and the vessel in which the engine is installed must meet the evaporative emission requirements of 40 Code of Federal Regulations (CFR) Part 1045 that apply with respect to spark-ignition engines. Manufacturers subject to evaporative emission standards must meet the requirements of 40 CFR 1045.112 as described in 40 CFR 1060.1(a)(2).

h Indicates the model years for which the specified standards start.

i N is the maximum test speed of the engine in revolutions per minute (rpm).

j Manufacturers of Tier 3 engines greater than or equal to 19 kW and less than 75 kW with displacement below 0.9 L/cylinder may alternatively certify some or all of their engine families to a particulate matter (PM) emission standard of 0.20 grams per kilowatt-hour (g/kW-hr) and a NOx+HC emission standard fo 5.8 g/kW-hr for 2014 and later model years.

k The applicable Tier 2 NOx+HC standards continue to apply instead of the Tier 3 values for engines at or above 2000 kW.

l These Tier 3 standards apply to Category 1 engines below 3700 kW except for recreational marine engines at or above 3700 kW (with any displacement), which must meet the Tier 3 standards specified for recreational marine engines with a displacement of 3.5 to 7.0 L/cylinder.

m The following provisions are optional: 1)Manufacturers may use NOx credits to certify Tier 4 engines to a NOX+HC emission standard of 1.9 g/kW-hr instead of the NOX and HC standards. See 40 CFR 1042.101(a)(8)(i) for more details. 2) For engines below 1000 kW, manufacturers may delay complying with the Tier 4 standards until October 1, 2017. 3) For engines at or above 3700 kW, manufacturers may delay complying with the Tier 4 standards until December 31, 2016.

n The Tier 4 standard is for HC (not HC+NOx) in g/kW-hr.

o These Tier 3 standards apply to Category 2 engines below 3700 kW; no Tier 3 standards apply for Category 2 engines at or above 3700 kW, although there are Tier 4 standards that apply.

p An alternative set of Tier 3 and Tier 4 standards for PM, NOx, and HC are available for Category 2 engines at or above 1400 kW, but must be applied to all of a manufacturer's engines in a given displacement category in model years 2012 through 2015.

Tier	Maximum engine power	Model year	PM (g/kW-hr)	NOx (g/kW-hr)	HC (g/kW-hr)
3	kW ≥ 1400	2012-2014	0.14	7.8 NOx+HC	
4	1400 ≤ kW < 3700	2015	0.04	1.8	0.19
	kW ≥ 3700	2015	0.06	1.8	0.19

q Interim Tier 4 PM standards apply for 2014 and 2015 model year Category 2 engines with per-cylinder displacement at or above 15.0 liters: 0.34 g/kW-hr for engines 2000 = kW < 3000, and 0.27 g/kW-hr for engines 3300 = kW < 3700.

Code of Federal Regulations (CFR) Citations:

- 40 CFR 89.104 = Tier 1 and Tier 2 useful life & warranty period for marine CI engines less than 37 kW
- 40 CFR 89.112 = Tier 1 and Tier 2 emission standards for marine CI engines less than 37 kW
- 40 CFR Part 89, Subpart E = Tier 1 and Tier 2 test procedures for marine CI engines less than 37 kW
- 40 CFR 94.8 = Tier 1 standards for C3 engines; also, Tier 1 and Tier 2 emission standards for C1 and C2 engines
- 40 CFR 94.9 = Useful life values corresponding to the standards in §94.8
- 40 CFR 94.10 = Warranty periods corresponding to the standards in §94.8
- 40 CFR Part 94, Subpart B = Test procedures for measuring emissions relative to the emission standards in §94.8
- 40 CFR 1042.101 = Tier 3 and Tier 4 exhaust emission standards and useful life for C1 and C2 engines
- 40 CFR 1042.104 = Tier 2 and Tier 3 exhaust emission standards and useful life for C3 engines
- 40 CFR 1042.107 = Evaporative emission standards for marine CI engines using methanol or any other volatile liquid fuel
- 40 CFR 1042.120 = Warranty periods corresponding to the standards in 40 CFR Part 1042
- 40 CFR Part 1042, Subpart F = Test procedures for measuring emissions relative to the emission standards in 40 CFR Part 1042

ANEXO III

ENSAYO DE EMISIONES SEGÚN CICLO E3

Emissions Test Report No. ..1...E3..... **Ambient and Gaseous Emissions Data*** **Sheet 4/5**

Mode		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Power / Torque	%	100	75	50	25						
Speed	%	100	91	80	63						
Time at beginning of mode		12:30	12:42	12:53	13:00						
Ambient Data											
Atmospheric pressure	kPa	99,0	99,0	98,9	98,9						
Intake air temperature	°C	24,0	24,6	24,9	25,1						
Intake air humidity	g/kg	9,9	10,2	8,7	9,6						
Relative humidity (RH) of intake air	%	52,5	51,8	43,2	47,6						
Air temperature at RH sensor*	°C	26,1	24,9	25,7	24,9						
Dry bulb temperature of intake air*	°C	--	--	--	--						
Wet bulb temperature of intake air*	°C	24,7	24,7	24,9	25,2						
Test condition parameter, fa		1,01	1,01	1,01	1,01						
Gaseous Emissions Data											
NOx concentration dry/~~wet~~	ppm	840	817	851	904						
CO concentration	ppm	319	82	48	348						
CO2 concentration	%	8,77	7,35	7,27	7,26						
O2 concentration dry/~~wet~~	%	8,81	10,76	10,90	10,90						
HC concentration ~~dry~~/wet	ppmC	53,9	85,9	96,4	230,7						
NOx humidity correction factor	k_{hd}	0,99	1,00	0,98	0,99						
Dry/wet correction factor	k_{w}	0,92	0,94	0,94	0,94						
NOx mass flow	kg/h	5,378	4,435	2,929	1,495						
CO mass flow	kg/h	1,152	0,252	0,096	0,331						
CO2 mass flow	kg/h	498,5	356,0	229,2	108,6						
O2 mass flow	kg/h	356	364	241	113						
HC mass flow	kg/h	0,104	0,140	0,102	0,115						
NOx specific	g/kWh	7,20	7,86	7,81	7,94						

* As applicable

Emissions Test Report No. ..1... **E3.....** **Engine Test Data*** **Sheet 5/5**

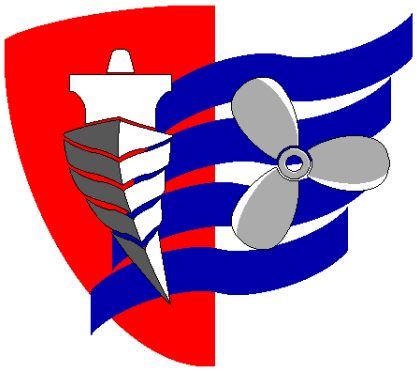
Mode		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Power / Torque	%	100	75	50	25						
Speed	%	100	91	80	63						
Time at beginning of mode		12:30	12:42	12:53	13:00						
Engine Data											
Speed	rpm	2095	1921	1682	1329						
Auxiliary power	kW	---	---	---	---						
Dynamometer setting	kW	747	564	375	188						
Power	kW	747	564	375	188						
Mean effective pressure	kPa	1950	1610	1220	770						
Fuel rack	mm	---	---	---	---						
Uncorrected specific fuel consumption	g/kWh	223	211	208	217						
Fuel flow	kg/h	166	119	78	41						
Air flow	kg/h	3886	3294	2142	1007						
Exhaust flow (q_{mew})	kg/h	4052	3413	2220	1048						
Exhaust temperature	°C	404	321	309	297						
Exhaust back pressure	kPa	7,1	4,5	1,9	0,6						
Charge air coolant temperature in	°C	25,0	25,4	24,4	23,7						
Charge air coolant temperature out	°C	32,1	26,1	26,7	27,1						
Charge air temperature	°C	66	54	35	27						
Charge air reference temperature	°C	64	52	34	27						
Charge air pressure	kPa	208,9	180,1	104,2	34,3						
Fuel oil temperature	°C	33,4	33,9	35,3	36,4						

* As applicable

Test cycle type E3	Speed	100%	91%	80%	63%
	Power	100%	75%	50%	25%
	Weighting factor	0.2	0.5	0.15	0.15

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

6.1. LIBROS Y DOCUMENTOS

AKIMOTO, S. [et al.] 2000. Techniques for low NOx combustion on medium speed Diesel engine. *Bulletin - Marine Engineering Society in Japan*, **28**(1), 8-13.

ARNAIZ FRANCO, C.; DÍAZ OJEDA, E. 2008. Operaciones básicas. *Open course ware*, Universidad de Sevilla.

ÁLVAREZ FLÓREZ, J.A. [et al.] 2002. *Máquinas térmicas ras*. Ediciones de la Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona. ISBN: 84-8301-646-X.

ÁLVAREZ FLÓREZ, J.A. [et al.] 2005. *Motores alternativos de combustión interna*. Ediciones de la Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona. ISBN: 84-8301-818-5.

ANDREASEN, A.; NYGGARD, K. B. 2011. *Water-in-fuel Emulsion as Marine Engine Fuel for Reduced NO↓ x and Particulate Emissions*. Environmental Protection Agency.

ARIAS, J.M. 2006. *Gas natural licuado*. Instituto argentino de la energía "General Mosconi".

ASAD, U.; ZHENG, M. 2008. Fast heat release characterization of a diesel engine. *International Journal of Thermal Sciences*, **(47)**12, 1688-1700. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.01.009

ASAD, U.; ZHENG, M. 2014. Exhaust gas recirculation for advanced diesel combustion cycles. *Applied Energy*, *123*, 242-252. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.073

ASENCIO CEGARRA, I. 2002. *Reducción catalítica selectiva de óxidos de*

nitrógeno empleando zeolitas intercambiadas como catalizador. De Luca, A. y Valverde J. Directores. Tesis doctoral, Universidad de Castilla - La Mancha I.S.B.N. 978-84-8427-607-4

BABICZ, J. *2015. Wärtsilä Encyclopedia of Ship Technology: AZ*. Wärtsilä Corporation.

BÄNNSTRAND, M. [et al.] 2016. Study on the optimization of energy consumption as part of implementation of a slip energy efficiency management plan (SEEMP). Report SSPA No.- RE20157474-01-00-A

BAUMGARTEN, C.; STEGEMANN, J.; MERKER, G. 2002. Anew model for cavitation induced primary break-up of diesel sprays. *Zaragoza*,. 9, 11.

BEDFORD, F. [et al.] 2000. *Effects of direct water injection on DI diesel engine combustion* . SAE Technical Paper 2000-01-2938, 2000, doi:10.4271 /2000-01-2938.

BENAVIDES BALLESTEROS, H. O.; LEÓN ARISTIZABAL, G. E. 2007. Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*, IDEAM - METEO/008-2007

BERRESHEIM, T. [et al.] 2002. Gas-aerosol relationships of H2SO4, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland. *Journal of Geographysical research Atmospheres*, **107**(D19), 8100. Doi:10.1029/2000JD000229.

BOZZELLI, J.W.; CHANG, A.Y.; DEAN, A.M. 1994. Analysis of the Reactions H+N2O and NH+NO: Pathways and Rate Constants over a Wide Range of Temperature and Pressure. *Symposium (International) on Combustión* 25 (1) 965-974. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80733-2

BRIZUELA, E.; ROMANO, S.D.; LOZA, J.C. 2003. *Combustión.* Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval, Facultad de Ingeniería UBA (Universidad de Buenos Aires), España.

BROWMAN, C. 2000. The diesel engine and the environment. *Wärtsilä N.A. Inc.*

BUYUKKAYA, E.; CERIT, M. 2008. Experimental study of NOx emissions and injection timing of a low heat rejection diesel engine. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(8)1096-1106. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.07.009

CABRERA LÓPEZ, P. 2013. *Aplicación de la medida de NOx para el control de motores diesel sobrealimentados*. Guardiola García, C., director. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. DOI: 10.4995/Thesis/10251/31205.

CACUA-MADERO, K,P.; HERRERA-MÚNERA, B.A. 2013. *Revisión de la combustión con aire enriquecido con oxígeno como estrategia para incrementar la eficiencia energética*. Ing. Univ. Bogotá (Colombia), **17** (2): 463-482, julio-diciembre de 2013. ISSN 0123-2126

CAMACHO JIMÉNEZ, A. 2012. *Variabilidad de los niveles de PM10 y contaminantes persistentes asociados en ambientes urbanos*. Prada, D., Prieto, C. y Piñeiro, M. directores. Tesis doctoral, Universidad de La ña. https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=38289

CÁRDENAS-RODRÍGUEZ, N.; PEDRAZA-CHAVERRI, J. 2006. *Especies reactivas de oxígeno y sistemas antioxidantes: aspectos básicos*. Educación química. **17**(2), 164-173. ISSN 0187-893X.

CASTELLS X.E. 2012. *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenbilidad*. Ediciones Díaz de Santos ISBN: 8499691250, 9788499691251

CHIOSA, A.; SCARPETE, D.; BUTURCA, R. C. 2013. An overview on combustion and performance characteristics of diesel engine using diesel-water emulsion. *Termotehnica Supliment*, *1*, 102-107.

CIMAC, 2016. *Conference report: 2016 CIMAC Congress*. [Consulta: 15-05-2017]. https:// www.dieselnet.com/news/2016/06cimac.php

CONESA, J.A. 2010. Diseño de reactores heterogéneos. Universidad de Alicante. ISBN: 84-7908-652-1. URI: http://hdl.handle.net/10045/15296

CORDERO ALCÁNTARA, T.; RODRIGUEZ MIRASOL J. 2008. Catalizadores para la protección del medio ambiente. *Hacia un uso sostenible de los recursos naturales*. Rodríguez J. J. Director. Página 65-77. Universidad Internacional de Andalucía. ISBN: 978-84-7993-048-6

CUEVAS, E. [et al.] 2011. Análisis de procesos de intercambio estratosfera-troposfera asociados al chorro subtropical no perturbado. [Consulta: 18-02-2017].https://repositorio.aemet.es/bitstream/20.500.11765/4711/1/B15IZA_Intercambio_estratos_tropos.pdf

DELGADO SABORIT, J.M. 2004. *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea*. Esteve Cano, V.J., director. Tesis doctoral, Universitat Jaume I. ISBN: 8468935891

DEUTSCHMANN, O. 2013. Urea-SCR of NOx: Hydrolysis of urea and formation of by-products. Karlsruhe Institute of technology.

EASTER, R. C.; PETERS, L. K. 1994. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology* **33**(7), 775-784. https://doi.org/10.1175/15200450v(1994)033<0775:BHNTAR>2.0.CO;2

ECHARRI, L. 1998. *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente*. Ci*encias de*

la naturaleza y de la salud. Universidad de Navarra. Ed. Teide.

EEA,1999. Environment in the European Union at the turn of the century. European Environment Agency.

EPA, 2009. Regulatory impact analysis: control of emissions of air pollution from category 3 marine diesel engines. USA: U.S. Environmental Protection Agency (EPA)

EPA, 2017. *Particulate Matter (PM) Pollution*. United States Environmental Protection Agency. [Consulta: 20-11-2016] https://www.epa.gov/pm-pollution

FENG, L. [et al.] 2016. Decreasing NOx of a Low-Speed Two-Stroke Marine Diesel Engine by Using In-Cylinder Emission Control Measures. *Energies*, **(9)**4, 304. DOI 10.3390/en9040304.

FERNÁNDEZ DÍEZ, P. 2000. Control y eliminación de los NOx. *Biblioteca sobre ingeniería energética. Centrales térmicas, XXXIV.* 1294-1322 http://es.pfernandez diez.es

FIGUERUELO, J. E.; DÁVILA M. M. 2004. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Ed. Reverté. ISBN: 84-291-7903-8

FU, W.; GONG, J.; HOU, L. 2006. There is no micro-explosion in the diesel engines fueled with emulsified fuel. *Chinese Science Bulletin* 2006 Vol. 51 No. 10 1261—1265. DOI: 10.1007/s11434-006-1261-7

GALLEGO PICÓ, A. [et al.] 2012. *Contaminación atmosférica*. España: UNED Universidad Nacional de Educación a distancia. ISBN electrónico: 978-84-362-6523-1

GARRIGÓS, G. [et al.] 2008. Eliminación catalítica de contaminantes en motores Diésel. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* ***(104)****1*, 31−37

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. 2008. *Combustion*. Fourth Ed. ISBN: 978-0-12-088573-2

GOLSWORTHY, L. 2002. Design of ship engines for reduced emissions of oxides of nitrogen. *Engineering a Sustainable Future Conference proceedings*. Australian Maritime Collage.

GÓMEZ TORRES, R. 2000. Formación de ozono por descargas eléctricas atmosféricas. *Meteorología Colombiana*. **1**, 71-74. ISSN 0124-6984.

GONCA, G. [et al.] 2015. Comparison of steam injected diesel engine and Miller cycled diesel engine by using two zone combustion model. *Journal of the Energy Institute*, **(88)**1, 43-52. https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.04.007

HAGSTRÖM, L. 2013. WP3-Exhaust Gas Cleaning. Final Seminar, 21-03-2013. Gotenburgo (Suecia)

HAN, Z. [et al.] 1996. Mechanism of Soot and NO_x Emission reduction using Multiple-Injection in a Diesel Engine. SAE Technical Paper 960633. DOI:10.4271/960633.

HANSEN, J. P. [et al.] 2016. Reduction of SO_2, NO_x and particulate matter from ships with diesel engines. Copenhagen, Denmark.

HERFATMANESH, M. [et al.] 2013. Experimental investigation into the effects of two-stage injection on fuel injection quantity, combustion and emissions in a high-speed optical common rail diesel engine. *Fuel*, 109, 137-147.

HERNÁNDEZ ADROVER, J.J. 2001. *Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión.* Universidad de Castilla-La Mancha. ISBN: 84-8427-105-6.

HERNÁNDEZ, R. 2007. Análisis de las tecnologías de reducción efectiva de las emisiones de CO_2 en plantas de producción de potencia. PFC. E.S. Ingenieros (Sevilla). [Consulta: 10-03-2017]. http://bibing.us.es/proyectos/abre

proy/4355/direccion/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+DE+REDUCCION+EFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F

HOLTON, J.R. 2004. An introduction to dynamic meteorology. International geophysics series. ISBN: 978-0-12-354015-7

IDAE 2005. *Combustibles y vehículos alternativos*. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE).Ministerio de Industria, turismo y comercio. Gobierno de España

IMHOF, D. [et al.] 2005. Vertical distribution of aerosol particles and NOx close to a motorway. *Atmospheric Environment* **39**(31), 5710-5721. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.036

IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental. Panel on Climate Change. Stocker, T.F. [et al.] (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

JIMÉNEZ GARCÍA, E. 2007. *Estudio, diseño y gestión de los sistemas de medición de la contaminación atmosférica en Tarragona*. Massagues Vidal, L. Director. Universitat Rovira I Virgili.

KATTEL, S. [et al.] 2017. Active sites for CO2 hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. [Consulta: 10-06-2017] http://science.sciencemag.org/

KÖKKÜLÜNK, G. [et al.] 2014. Theoretical and experimental investigation of steam injected diesel engine with EGR. *Energy*, *74*, 331-339. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.091

LAAKSONEN, A. [et al.] 2008. The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Athmospheric Chemistry and Physics*. 8(10), 2657-2665. DOI:10.5194/acp-8-2657-2008.

LAMAS, M.; RODRIGUEZ, C. 2014. Emissions from marine engine and NOx

reduction methods. *Journal of maritime research* 9(1), 77-81

LAPUERTA, M. H. [et al.] 2001. Composición en equilibrio y propiedades termodinámicas de los productos de combustión de hidrocarburo oxigenado y nitrosulfurado. *Información tecnológica*. **12**(3), 43-52. ISSN 0716-8756.

LEGOVIC, D.; DEJHALLA, R. 2016. An overview of measures for ship's energy efficiency improvement. *SORTA 2016*. 6-8 Oct. 2016. Seget Donji (Croacia). [Consulta 02-06-2017] https://www.researchgate.net/profile/_Dunja_Legovic/publications

LI, X. R. [et al.] 2017. The influence of pilot-main injection matching on DI diesel engine combustion using an endoscopic visualization system. *Fuel*, *188*, 575-585. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.069

LIVANOS, G. A.; THEOTOKATOS G.; PAGONIS, D. N. 2014. Techno-economic investigation of alternative propulsion plants for Ferries and RoRo ships. *Energy Conversion and Management*, *79*, 640-651. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.050

MAJEWSKI, A. 2002. Water in diesel combustión. *DieselNet Technology guide*. https://www.dieselnet.com/tech/engine_water.php#di

MAN B&W 1996. *Emission Control of Two-Stroke Low-Speed Diesel Engines*. MAN B&W Diesel A/S, Copenhague, Dinamarca

MAN Diesel & Turbo 2012. *Tier-III two-stroke-technology*_5510-0125. MAN Diesel & Turbo. Copenhague, Dinamarca.

MAN Diesel & Turbo 14. *Exhaust Gas Emission Control Today and Tomorrow*. MAN Diesel & Turbo. Copenhague, Dinamarca.

MAN Diesel & Turbo 2016a. *Emission Project Guide. MAN B&W Two-Stroke Marine Engines*_7020-0145. MAN Diesel & Turbo. Copenhague, Dinamarca.

MAN Diesel & Turbo 2016b. *Technology for Ecology.* MAN Diesel & Turbo_D2366382EN-N5. Augsburgo, Alemania

MAN Diesel & Turbo 2016c. *Common Rail. Design & Field Experience.* MAN Diesel & Turbo_D2366466EN-N2. Augsburgo, Alemania

MAN PrimeServ 2014. *Humid Air Motor. Technology for green profits*_P-ID DSTN0014. MAN Diesel & Turbo. Copenhague, Dinamarca.

MAPAMA, 2015. Análisis de la calidad del aire en España. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Gobierno de España.

MARTÍNEZ, I. 1992. *Termodinámica básica y aplicada*. Ed. Dossat. ISBN: 84-237-0810-1.

MOHAN, B.; YANG, W.; CHOU, S. 2013. Fuel injection strategies for performance improvement and emissions reduction in compression ignition engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *28*, 664-676. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.051

MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. 2010. *Handbook of diesel engines*. Springer Science & Business Media. ISBN: 978-3-540-89082-9

MORALES SEGURA, R. 2006. *Contaminación atmosférica urbana: Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. Editorial Universitaria. ISBN-956-11-1835-1

MORENO, T. [et al.] 2006 Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corredor. Chemosphere 65.

MORENO-GRAU, S. [et al.] 2006. Niveles y composición de PM10 y PM2.5 en España. Ministerio de Medio Ambiente, Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental. Madrid.

MÖSL, K.G. 2012. *On the Formation of Nitrogen Oxides During the Combustion of Partially Pre-Vaporized Droplets*. Technischen Universität München.

MOTA ÁVILA, A. J. 2011. Química estratosférica. Dpto. Química inorgánica. Univ. de Granada.

MUÑOZ TORRALBO, R. (dir.); PAYRI GONZÁLEZ, F. (dir.) 1989. *Motores de combustión interna alternativos*. 3ª ed. E.T.S. de Ingenieros Industriales – Fundación Gral. U.P. de Madrid.

NAZHA, M. A. A. [et al.] 1995. Artículo recopilado en libro de Carvalho, M. 2002. *Combustion Technology for a Clean Environment: Selected Papers for the Proceedings of the Third International Conference, Lisbon, Portugal, July 3-6, 1995* (Vol. 3). CRC Press. ISBN 9781560329770

NEERINCKX, M.; POLFLIET, T. 2015. Experimental Comparison of evaporating diesel sprays from different nozzles geometries. Universiteit Gent, Bélgica.

NEGRAL ÁLVAREZ, L. 2010. *Variabilidad de niveles y composición del material particulado en suspensión en el sudeste de la península Ibérica*. Departamento de ingeniería química y ambiental. Moreno Grau, S. Querol Carceller, X. directores. Tesis doctoral, Universidad politécnica de Cartagena. URI: http://hdl.handle.net/10317/1265

NEHMER, D. A.; REITZ, R. D. 1994. *Measurement of the effect of injection rate and split injections on diesel engine soot and NOx emissions*. SAE Technical Paper 940668, doi:10.4271/940668.

OHASHI, I. 2015. Dual-Fuel Marine Engine (Highly Reliable Environmentally Friendly Engine).[Consulta: 05-03-2017] https://www.yanmar.com/global/technology/technical_review/2015/0727_2.html

OKADA, S. [et al.] 2001. The development of very low fuel consumption medium speed diesel engine. CIMAC, *World Congress on Combustion Engine*

Technology for Ship Propulsion, Power Generation, Rail Traction, 23, Congres International des Machines a Combustion (CIMAC) * volume 1 (2001) page 178-186 (9 pages, 21 figures, 4 references), file: /CIMA/CIMA/2001/001 /23010178.PDF

OLEA, O.; LOPEZ, R.; CAMPS, E. 2000. La femtoquímica y el Premio Nobel de 1999: como seguir paso a paso una reacción química. *Ciencia Ergo Sum*, vol. 7, núm 3. Universidad Autónoma del Estado de México. ISSN: 1405-0268.

OMI, 2012. *EEDI - rational, safe and effective*. International Maritime Organization. [Consulta: 05-06-2017]. http://www.imo.org/en/MediaCentre/ HotTopics /GHG/Pages/EEDI.aspx

ÖZKAN, M. [et al.] 2013. Experimental study on energy and exergy analyses of a diesel engine performed with multiple injection strategies: effect of pre-injection timing. *Applied Thermal Engineering*, **(53)**1, 21-30. https://doi.org /10.1016/j.applthermaleng.2012.12.034

PARK, S. H.; YOON, S. H. 2015. Injection strategy for simultaneous reduction of NO x and soot emissions using two-stage injection in DME fueled engine. *Applied Energy*, *143*, 262-270. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015 .01.049

PARLAK, A. [et al.] 2012. New method to reduce NOx emissions of diesel engines: electronically controlled steam injection system. *Journal of the Energy Institute*, **(85)**3, 135-139. DOI: 10.1179/1743967112Z.00000000024

PATEL, N. S. [et al.] 2017. Investigation of Diesel Engine with Water Emulsifier-A Review. **(4)**2 879-883 ISSN: 2395 -0056

PEARCE F. 2009. How 16 ships create as much pollution as all the cars in the world. http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-1229857/How 16 ships-create-pollution-cars-world.html

PINZÓN, M. H.; CENTENO, A.; GIRALDO, S. A. 1998. Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. *Centro de Investigaciones en Catálisis*. Universidad Industrial de Santander.

PRUIU, A.; TRIFAN, A. 2009. *Water based Technologies uses don diesel engines for the reduction of NOx* emissions. Transilvania University Press of Braşov. ISBN: 978-973-598-521-9

QUEROL CARCELLER, X. 2004. Contaminación atmosférica por partículas en suspensión. *Los Sistemas Terrestres y sus Implicaciones Medioambientales.* Madrid, 133-172. Ministerio de Educación. ISBN 8436939247, 9788436939248

REBOIRAS, M.D. 2006. *Química: la ciencia básica*. Editorial Paraninfo, 2006. ISBN8497323475, 9788497323475

REITER, E.R. 1975. Stratospheric-tropospheric exchange proceses. *Reviews of geophysics (1985)* (8755-1209), 13 (4), pag. 459. DOI:10.10 29/RG013i 004p00459

SÁNCHEZ NARANJO, C. 2007. *Teoría de la combustión*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. ISBN: 978-84-362-5510-2.

SÁNCHEZ SÁNCHEZ, C. M. 2004. *Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica*. Aldaz Riera, A., Montiel Leguey, V., directores. Tesis doctoral, Universidad de Alicante.

SANCHO, J.M. [et al.] 2012. Atlas de radiación solar en España utilizando datos del SAF de clima de EUMETSAT. Agencia Estatal de Meteorología (AEMET)

SBARATO, V. [et al.] 2000. *Análisis y caracterización del material particulado atmosférico*. Universidad Nacional de la Ciudad de Córdoba, Argentina

SCHWELA, D. T. [et al.] 1999. *Guías de salud para incendios de vegetación*. OMS: http://www.who.int

SGITT-OTRI. *Catalyst for nitrogen oxides (NOx) reduction in diesel engine*. Universdad de Alicante. [Consulta: 20-05-2017]. http://innoua.ua.es/Web/FichaOferta?pIdOferta=43

SOM, S.; LONGMAN, D.E. 2012. KH-ACT Primary Breakup Model Enabling Integrated Nozzle flow and Spray Combustión Simulations Argonne National Laboratory.

SOM, S.; AGGARWAL, S. 2009. Modeling diesel spray flame lift-off using detailed chemistry and a new primary breakup model. 47TH *AIAA Aerospace Sciences Meeting including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. P. 666. http://dx.doi.org/10.2514/6.2009-666

SOM, S. [et al.] 2010. Effect of nozzle orifice geometry on spray, combustion, and emission characteristics under diesel engine conditions. *Fuel* (90)3. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.048

SOUSA RODRÍGUEZ, E. 2011. *Fracciones inhalable, torácica y respirable*. Instituto nacional de e higiene en el trabajo.

SUH, H. K. 2011. Investigations of multiple injection strategies for the improvement of combustion and exhaust emissions characteristics in a low compression ratio (CR) engine. *Applied Energy*, (88)12, 5013-5019. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.048

TAUZIA, X.; MAIBOOM, A.; SHAH, S. R. 2010. Experimental study of inlet manifold water injection on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine. *Energy*, **(35)**9, 3628-3639. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.05.007

TOW, T. C.; PIERPONT, D. A.; REITZ, R. D. 1994. *Reducing particulate and NOx emissions by using multiple injections in a heavy duty DI diesel engine*. SAE Technical Paper 940897, doi:10.4271/940897.

UNCTAD, 2016. *Review of Maritime Transport 2016*. United Nations Publication. ISBN 978-92-1-112904-5. eISBN: 978-92-1-058462-3. ISSN 0566-7682

UPO, 2006. Curso de ciencias ambientales. Universidad Pablo de Olavide. https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/CA/

VELLAIYAN, S.; AMIRTHAGADESWARAN, K. S. 2016. The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review. *Alexandria Engineering Journal*, **(55)**3, 2463-2472. https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.07.021

VERBRUGGEN, A.; W. MOOMAW, W.; NYBOER, J. 2011. Annex I: Glossary, Acronyms, Chemical Symbols and Prefixes. *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation* (Edenhofer, R. [et al.] (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

VIANA RODRÍGUEZ, M.M. 2003. *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores del norte y este de la península ibérica y Canarias*. Universidad de Barcelona. ISBN: 84-688-5854-4.

WAKURI et al. 1959. Studies on the penetration of fuel spray in a diesel engine. Bulletin of JSME (*Japan Society of Mechanical Engineers*). Vol. 3, Nº 9, 1960.

WÄRTSILÄ 2014. Exhaust Gas Cleaning: How to choose the correct scrubber. Wärtsilä Corporation.

WOODYARD, D. 2004. *Pounder's marine diesel engines and gas turbines*. Butterworth-Heinemann. 8ª ed. ISBN: 0 7506 5846 0.

YANG Y. [et al.] 2015. Surface-Bound Intermediates in Low-Temperature Methanol Synthesis on Copper: Participants and Spectators. *ACS CATALYSIS* [en línea], *5* (12), 7328–7337. [Consulta: 10-06-2017]. DOI: 10.1021/acscatal.5b02060

ZHANG, F. [et al.] 2016. Emission factors for gaseous and particulate pollutants from offshore diesel engine vessels in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, (16)10, 6319-6334. doi:10.5194/acp-16-6319-2016

6.2. PÁGINAS WEB

European Environment Agency: https://www.eea.europa.eu/soer

IMO GHG Study (3rd): http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/ PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Greenhouse-Gas-Studies-2014.aspx

Intergovernmental Panel on Climate Change (*IPCC)*: https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml

International Union of Pure and Applied Chemistry (*IUPAC*)*:* https://iupac.org/

Japan Society of Mechanical Engineers (JSME): https://www.jstage.jst.go.jp/browse/mej

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Gobierno de España. Calidad y evaluación ambiental: http://www. mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/

MAN Diesel & Turbo: http://marine.man.eu/two-stroke/technical-papers

Marine Propulsion & Auxiliary Machinery: http://www.mpropulsion.com/features /emissions.htm

United States Environmental Protection Agency (*USEPA-EPA*): https://www.epa.gov/

Wärtsilä Corporation: https://www.wartsila.com/marine

6.3. FIGURAS

FIGURA 1.1. COMPOSICIÓN AIRE ATMOSFÉRICO (EN VOLUMEN) 14

Fuente: elaboración propia a partir de los datos obtenidos en *NASA Earth Fact Sheet, 2007.*

FIGURA 1.2. REACCION EXOTÉRMICA 18

Fuente: varias fuente. Elaboración propia.

FIGURA 2.1. TAMAÑO COMPARADO DEL MATERIAL PARTICULADO 27

Fuente: *EPA.* https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM.

FIGURA 2.2. DISTRIBUCIÓN DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS EN FUNCIÓN DE SU DIÁMETRO 29

Fuente: Viana (2003), a su vez de *EPA* 1996.

FIGURA 2.3. EVOLUCIÓN MEDIAS ANUALES DE NO_2 POR TIPO DE ESTACIÓN Y ÁREA. 43

Fuente: MAPAMA (2015).

FIGURA 2.4. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO..... 52

Fuente: Arnaiz y Díaz (2008).

FIGURA 2.5. ESQUEMA RADIATIVO SOL/TIERRA..... 53

Fuente: Mota (2011).

FIGURA 2.6. BALANCE ENERGÉTICO DEL PLANETA TIERRA..... 54

Fuente: Mota (2011).

FIGURA 2.7. PROCESOS DE FLUJO Y COMPOSICIÓN TÍPICA DE LOS GASES DE ESCAPE EN UN MOTOR DE 2T 60

Fuente: MAN B&W. 2004.

FIGURA 3.1. FASES DE LA COMBUSTIÓN EN UN MEC 66

Fuente: Álvarez et al (2015).

FIGURA 3.2. PRESIONES DE COMBUSTIÓN PARA DISTINTOS AVANCES A LA INYECCIÓN 67

Fuente: Álvarez et al (2015).

FIGURA 3.3. AVANCE A LA INYECCIÓN *VS* CONSUMO 68

Fuente: Buyukkaya y Cerit (2007).

FIGURA 3.4. CHORRO DE INYECCIÓN 75

Fuente: Neerinckx y Polfliet (2015). modificada.

FIGURA 3.5. ATOMIZACIÓN PRIMARIA DEL COMBUSTIBLE EN LAS PROXIMIDADES DE LA TOBERA 77

Fuente: Mollenhauer y Tschöke (2010).

FIGURA 3.6. ZONAS DE LLAMA Y DE FORMACIÓN DE CONTAMINANTES 78

Fuente: Neerinckx y Polfliet (2015), modificada.

FIGURA 3.7. IGNICIÓN Y PRIMERAS FASES DE LA COMBUSTIÓN HASTA LA ESTABILIZACIÓN DE LA LLAMA CON TRES TIPOS DE TOBERAS 79

Fuente: Som et al. (2010), modificada.

FIGURA 3.8. PERFIL DE INYECCIÓN MULTIETAPA 83

Fuente: Mohan, Yang y Chou (2013), modificada.

FIGURA 3.9. DISTRIBUCIÓN TIPO MILLER CON DIFERENTES TIEMPOS DE CIERRE DE LA VÁLVULA DE ESCAPE 86

Fuente: Feng et al. (2016), modificada.

FIGURA 3.10. VARIACIÓN PRESIÓN AIRE DE ALIMENTACIÓN PARA LOS DIFERENTES TIEMPOS DE CIERRE DE LA VÁLVULA DE ESCAPE 86

Fuente: Feng et al. (2016), modificada.

FIGURA 3.11. INYECCIÓN DIRECTA DE AGUA CON INYECTOR DOBLE 89

Fuente: Woodyard (2004) y este de Wärtsilä Corporation.

FIGURA 3.12. FASES INYECCIÓN ESTRATIFICADA AGUA/COMBUSTIBLE 89

Fuente: Bedford et al. (2000), modificada.

FIGURA 3.13. SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN DE AIRE DE ALIMENTACIÓN (*HAM*) 92

Fuente: MAN PrimeServ (2014), modificada.

FIGURA 3.14. DIFERENTES DISPOSICIONES DEL SISTEMA *EGR*..... 95

Fuente: MAN B&W (1996), modificada.

FIGURA 3.15. SISTEMA *EGR* CON TORRE DE LAVADO DE GASES..... 95

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2014), modificada.

FIGURA 3.16. INYECCIÓN DE AMONIACO ACUSO Y DE SOLUCIÓN DE UREA 100

Fuente: Fernández Díaz, 2000, modificada.

FIGURA 3.17. DISPOSICIÓN GENERAL SISTEMA *SCR DE* BAJA PRESIÓN 102

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2016b), modificada.

FIGURA 3.18. ESQUEMA SIMPLIFICADO SISTEMA *SCR* DE BAJA PRESIÓN 103

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2016a), modificada.

FIGURA 3.19. ESQUEMA SIMPLIFICADO SISTEMA *SCR* DE ALTA PRESIÓN 104

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2016a), modificada.

FIGURA 3.20. EVOLUCIÓN LÍMITES MARPOL DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES..... 106

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2016a), modificada.

FIGURA 3.21. TORRE DE LAVADO DE GASES DE ESCAPE EN CIRCUITO CERRADO 109

Fuente: MAN Diesel & Turbo (2016a), modificada.

FIGURA 5.1. LIMITE NO_X CON REVOLUCIONES DEL MOTOR (ARRIBA) 123

Fuente: MAN Diesel & Turbo 2016c, modificada.

6.4. TABLAS

TABLA 3-1. MEDICIONES DE NO_X CON CARGAS PARCIALES EN CUATRO MMAA ... 71

Fuente: Moreno et al. (2006).

TABLA 3-2. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS DISTINTOS CICLOS MILLER . 87

Fuente: Feng et al. (2016).

TABLA 3-3. RELACIÓN ENTRE CONTENIDOS DE AZUUFRE EN COMBUSTIBLE Y EMISIONES RELATIVAS DE SO_2/CO_2 107

Fuente: MEPC.184(59) de la OMI (MARPOL). http:// www.imo.org/blast/blastDataHelper.asp?data_id=26469 &filename=184(59).pdf

TABLA 3-4. COMPARACIÓN MATERIAL PARTICULADO EN FUNCIÓN DEL COMBUSTIBLE.....112

Fuente: PARO, D. 2001. Development of the sustainable engine. *Internacional Council on combustión engines,* CIMAC. II A-13.

6.5. NORMATIVA

- Anexo VI del Convenio *MARPOL* 73/78, que incluye las reglas para prevenir la contaminación atmosférica.

- 40 CFR Parts 80, 85, 86, et al. Control of Emissions From New Marine Compression-Ignition Engines at or Above 30 Liters per Cylinder.

- 40 CFR Parts 9, 85, et al. Control of Emissions of Air Pollution From Locomotive Engines and Marine Compression-Ignition Engines Less Than 30 Liters per Cylinder.

- ISO 8178-5:2015. Reciprocating internal combustion engines. Exhaust emission measurement. Part 5: Test fuels.

- ISO 8217:2017**.** Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels.

- ISO 18611-1:2014. Ships and marine technology. Marine NOx reduction agent AUS 40. Part 1: Quality requirements.

Aviso responsabilidad UC

Este documento es el resultado del Trabajo Fin de Grado de un alumno, siendo su autor responsable de su contenido.

Se trata por tanto de un trabajo académico que puede contener errores detectados por el tribunal y que pueden no haber sido corregidos por el autor en la presente edición.

Debido a dicha orientación académica no debe hacerse un uso profesional de su contenido.

Este tipo de trabajos, junto con su defensa, pueden haber obtenido una nota que oscila entre 5 y 10 puntos, por lo que la calidad y el número de errores que puedan contener difieren en gran medida entre unos trabajos y otros,

La Universidad de Cantabria, la Escuela Técnica Superior de Náutica, los miembros del Tribunal de Trabajos Fin de Grado así como el profesor tutor/director no son responsables del contenido último de este Trabajo.”