

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

MODELADO DE LA OXIDACIÓN DEL HOLLÍN EN  
FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

D. Enrique José Sanchis Pacheco

Dirigida por:

Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera

Valencia, abril de 2019



## TESIS DOCTORAL

### MODELADO DE LA OXIDACIÓN DEL HOLLÍN EN FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL

Realizada por: D. Enrique José Sanchis Pacheco  
Dirigida por: Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera

#### TRIBUNAL CALIFICADOR:

Presidente: Dr. D. José María Desantes Fernández  
Secretario: Dr. D. José Rodríguez Fernández  
Vocal: Dr. D. Francisco Vera García

Valencia, abril de 2019



## Resumen

El continuo endurecimiento de las normativas que regulan las emisiones contaminantes de los motores de combustión ha obligado a su desarrollo ininterrumpido, buscando mejorar su consumo y reducir su impacto medioambiental. Esto ha provocado la introducción progresiva de sistemas de post-tratamiento de gases de escape en los motores de combustión a fin de limitar la emisión de sustancias contaminantes a la atmósfera. En el caso concreto de la emisión de partículas, se ha estandarizado el empleo de filtros de partículas de flujo de pared como solución tecnológica para el cumplimiento de las normativas vigentes tanto en motores diésel (DPF) como gasolina (GPF).

Por el propio mecanismo de funcionamiento de estos filtros se produce una acumulación de hollín dentro y sobre sus paredes porosas. Esta acumulación tiene un gran efecto sobre el comportamiento fluidodinámico del filtro, afectando a la pérdida de presión y, de ahí, aumentando el consumo específico del motor. Por este motivo, y dada la limitada capacidad de acumulación del filtro, se realizan procesos de regeneración para eliminar las partículas de hollín almacenadas. Se recurre para ello a dos estrategias complementarias. Por un lado, se tienen las estrategias de regeneración activa, que se realizan de forma periódica, mediante un aporte externo de energía. De entre estas estrategias, el método más habitual es el uso de post-inyecciones de combustible. Por otro lado, existen estrategias pasivas, que conducen a la oxidación del hollín sin fuentes de energía externa y reducen la frecuencia de los eventos de regeneración activa. La definición de dichas estrategias, así como su control, requieren del uso de herramientas computacionales para lograr una mayor comprensión y permitir la optimización de estos procesos.

En este contexto, la presente tesis doctoral ofrece una contribución al modelado de los procesos de regeneración. Parte importante de este trabajo ha consistido en el desarrollo y validación de un modelo de regeneración que se ha implementado en un modelo termofluidodinámico 1D de DPF ya existente. Esta herramienta se ha desarrollado proponiendo una definición detallada del mecanismo de oxidación de hollín, presentándose un análisis del efecto de las etapas que lo componen.

El modelo propuesto también se ha adaptado para su uso en un modelo de valor medio de DPF, que junto al modelo de reactividad química de catalizadores de oxidación desarrollado en el contexto de esta tesis, ha sido empleado en el análisis de la influencia de la variación de los parámetros básicos de la estrategia de post-inyección sobre la regeneración del DPF. Por otra parte, es sabido que el balance entre las etapas de carga y regeneración del filtro determina la distribución de las partículas en su interior. Así, esta tesis se completa con un estudio acerca del efecto de la distribución de las partículas sobre el comportamiento del DPF y cómo la distribución no homogénea de las partículas en el filtro condiciona el proceso de regeneración activa, afectando también a las hipótesis a considerar para su correcto modelado.

Como consecuencia de estos trabajos se ha definido un conjunto de herramientas computacionales que facilitan la comprensión de los procesos de regeneración y que son aplicables al amplio rango de casos de estudio considerados.



## Resum

El continu enduriment de les normatives que regulen les emissions contaminants dels motors de combustió ha obligat al seu desenvolupament ininterromput, buscant millorar el seu consum i reduir el seu impacte mediambiental. Açò ha provocat la introducció progressiva de sistemes de post-tractament de gasos de fuga en els motors de combustió a fi de limitar l'emissió de substàncies contaminants a l'atmosfera. En el cas de l'emissió de partícules, s'ha estandarditzat l'utilització de filtres de partícules de flux de paret com a solució tecnològica per al compliment de les normatives vigents tant en motors dièsel (DPF) com gasolina (GPF).

Pel propi mecanisme de funcionament estos filtres es produïx una acumulació de sutja dins i sobre les seues parets porosas. Esta acumulació té un gran efecte sobre el comportament fluidodinàmic del filtre, afectant la pèrdua de pressió i, d'ací, augmentant el consum específic del motor. Per este motiu, i per la limitada capacitat d'acumulació del filtre, es realitzen processos de regeneració per a eliminar les partícules de sutja emmagatzemades. Es recorre per a això a dos estratègies complementaries. Per una banda, es tenen les estratègies de regeneració activa, que es realitzen de forma periòdica, per mitjà d'una aportació externa d'energia. D'entre estes estratègies, el mètode més habitual es l'ús de post-injeccions de combustible. D'altra banda, hi ha estratègies passives, que conduïxen a l'oxidació de la sutja sense fonts externes d'energia i reduïxen la freqüència dels esdeveniments de regeneració activa. La definició de les estratègies, així com el seu control, requereixen de l'ús de ferramentes computacionals per a aconseguir una mitjor comprensió i permetre l'optimització d'estos processos.

En este context, la present tesi doctoral oferix una contribució al modelatge dels processos de regeneració. Part important d'este treball ha consistit en el desenvolupament i validació d'un model de regeneració que s'ha implementat en un model termofluidodinàmic 1D de DPF ja existent. Esta ferramenta s'ha desenvolupat proposant una definició detallada del mecanisme d'oxidació de sutja, presentant-se una anàlisi de l'efecte de les etapes que ho componen.

El model proposat també s'ha adaptat per al seu ús en un model de valor mitjà de DPF, que junt amb el model de reactivitat química de catalitzadors d'oxidació desenvolupat en el context d'esta tesi, ha sigut empleat en l'anàlisi de la influència de la variació dels paràmetres bàsics de l'estratègia de post-injecció sobre la regeneració del DPF. D'altra banda, és sabut que el balanç entre les etapes de càrrega i regeneració del filtre determina la distribució de les partícules en el seu interior. Així, esta tesi es completa amb un estudi sobre l'efecte de la distribució de les partícules sobre el comportament del DPF i com la distribució no homogènia de les partícules en el filtre condiciona el procés de regeneració activa, afectant també les hipòtesis a considerar per al seu correcte modelatge.

Com a conseqüència d'estos treballs s'ha definit un conjunt de ferramentes computacionals que faciliten la comprensió dels processos de regeneració i que són aplicables a l'ampli rang de casos d'estudi considerats.





## Abstract

The continuous tightening of emission regulations for internal combustion engines has forced their uninterrupted development, seeking to improve their fuel consumption and reduce their environmental impact. This fact has led to the progressive introduction of exhaust aftertreatment systems in combustion engines in order to limit the emission of polluting substances into the atmosphere. In the specific case of particle emission, the use of wall flow particle filters has been standardized as a technological solution to comply with current regulations both in diesel (DPF) and gasoline (GPF).

The operating principle of these filters results in an accumulation of soot inside and on their porous walls. This accumulation has an important effect on the fluid-dynamic behavior of the filter, affecting the pressure drop and, hence, increasing the specific consumption of the engine. For this reason, and due to the limited accumulation capacity of the filter, regeneration processes are carried out to remove the stored soot particles, where two main strategies can be found. On the one hand, there are active regeneration strategies, that are performed periodically, through an external supply of energy. Among these strategies, the most common method is the use of post-injections. On the other hand, there are passive strategies that lead to soot oxidation without external energy sources and reduce the frequency of active regeneration events. The definition of the strategies, as well as their control, require the use of computational tools to achieve a comprehensive understanding and optimization of these processes.

In this context, this doctoral thesis offers a contribution to the modeling of regeneration processes. An important part of this work was dedicated to the development and validation of a regeneration model that was implemented in an existing DPF thermofluid dynamic 1D model. This tool proposes a detailed definition of the soot oxidation mechanism, presenting an analysis of the effect of the steps that comprise it.

The proposed model was also adapted for its use in a DPF mean value model and, together with the oxidation catalysts chemical reactivity model developed in the context of this thesis, has been used in the analysis of the influence of variation in the basic parameters of the post-injection strategy. Furthermore, it is known that the balance between the filter loading and regeneration stages determines the soot distribution. Thus, this thesis is completed with a study about the effect of the particle distribution on the behavior of the DPF and how the non-homogeneous distribution of the particles determines the active regeneration process, also affecting the hypotheses to be considered for its correct modeling.

As a result of these studies, a set of computational tools was defined to allow the understanding of regeneration processes that are applicable in the wide range of case studies considered.



*A mis padres,  
y a Verónica.*



## Agradecimientos

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento al director de esta tesis doctoral, Pedro Piqueras, por la dedicación y energía que ha invertido en este trabajo, por todas sugerencias e ideas que ha aportado y por el rigor con el que ha conducido a las mías, sin él este documento no existiría. A continuación, agradecer el apoyo a todo el personal que forma el departamento de Maquinas y Motores Térmicos, empezando por la dirección y secretaría. Gracias también a los profesores, en especial a Antonio Torregrosa, Francisco Arnau, José Ramón Serrano, Vicente Bermudez, Luis Miguel García-Cuevas, Antonio García, Ricardo Novella y Jose Manuel Pastor por todo lo que he aprendido de ellos, y a los técnicos: Bernardo, Fito, Miguel, Valentín, Vicente, Raul y Alejandro, por todo el soporte que me han prestado estos años.

Así mismo, no olvido la inmejorable compañía que he tenido estos años, gracias a Roberto, Alejandro, Lukas, Vishnu, Julián y en especial a Maria José y a Barbara; sin olvidar a aquellos que a mi llegada me brindaron valiosos consejos fruto de su experiencia: Javier, Artem y Emanuele. No puedo dejar de mencionar a los proyectandos con los que he trabajado estos años y que tanto han aportado a esta tesis: Ana, Magdalena, Adrian, Noelia y Francisco.

Pero un trabajo de investigación es también fruto del apoyo que nos ofrecen las personas que nos quieren, sin el cual no tendríamos la fuerza para afrontar los problemas del día a día. Gracias a mis tíos y a primo, a mi abuela Carmen, por su cariño, cuidado y sabiduría; a mi abuela Conchín por su entereza; a mis abuelos, cuyo recuerdo será siempre un ejemplo para mi; a mi tío Pedro, por su extraordinaria generosidad y, en especial, a mis padres, que son mi modelo a seguir y que me han enseñado a aprender y a trabajar todos los días, sin su cariño y sacrificio ninguno de mis logros habría sido posible.

Gracias a Ereo y M<sup>a</sup> Carmen, en cuya casa se ha escrito gran parte de este trabajo; a Pablo, por estar en momentos difíciles; a Antonio y a Ana Jesús, por preocuparse siempre por mi y a mis otros compañeros de carrera y amigos, a los que veo menos de lo que querría.

Por último, y muy especialmente, quiero darle las gracias Verónica, por su enorme paciencia, generosidad, interés e inteligencia. Por todo el tiempo y esfuerzo que ha dedicado a este trabajo y por todo el tiempo que su realización nos ha robado. Sin su apoyo esta tesis nunca se habría escrito y, por eso, es tan suya como mía.



## Lista de publicaciones

Los siguientes trabajos forman la base de esta tesis:

- V. Bermúdez, J.R. Serrano, P. Piqueras y **E.J. Sanchis**, On the impact of particulate matter distribution on pressure drop of wall-flow particulate filters, *Applied Sciences* 7, 234, 2017.
- V. Macián, J.R. Serrano, P. Piqueras y **E.J. Sanchis**, Impact of internal pore diffusion and adsorption in the modelling of soot oxidation in wall-flow particulate filters, *Energy*, Enviado en enero de 2019.
- J. Martín, P. Piqueras, L.M. García-Cuevas y **E.J. Sanchis**, Lumped DOC modelling approach for fluid-dynamic simulation under engine dynamic operation, 15th EAEC European Automotive Congress, Leganés, España, 2017.

A su vez, durante el período de investigación, el autor de este documento ha colaborado en la elaboración de las publicaciones que se detallan a continuación. Aunque no forman parte directa de este documento, han proporcionado una comprensión más profunda del modelado de los sistemas de post-tratamiento de gases de escape.

- A. Torregrosa, F. Arnau, P. Piqueras, **E.J. Sanchis** y H. Tartoussi, Phenomenological methodology for assessing the influence of flow conditions on the acoustic response of exhaust aftertreatment systems, *Journal of Sound and Vibration* 396, 289-306, 2017.
- A. Torregrosa, P. Piqueras, **E.J. Sanchis**, S. Guilain y M. Dubarry, Assessment of acoustic reciprocity and conservativeness in exhaust aftertreatment systems, *Journal of Sound and Vibration* 436, 46-61, 2018.

Todas las publicaciones indicadas se han realizado en colaboración con otros investigadores. El orden de firma se ha establecido siguiendo un criterio de antigüedad. El autor de esta tesis participó en las realización de las medidas experimentales, en su post-procesado y en el desarrollo de los modelos empleados. El planteamiento de estos trabajos y la discusión de resultados se realizó en colaboración con su supervisor, el Dr. Pedro Piqueras, así como con el resto de co-autores.





# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación del estudio . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	3
1.3. Antecedentes . . . . .	5
1.4. Metodología . . . . .	7
Bibliografía . . . . .	9
<b>2. Revisión bibliográfica</b>	<b>13</b>
2.1. Introducción . . . . .	14
2.2. Emisiones contaminantes en MEC . . . . .	15
2.2.1. Monóxido de carbono . . . . .	15
2.2.2. Hidrocarburos inquemados . . . . .	18
2.2.3. Óxidos de nitrógeno . . . . .	20
2.2.4. Material particulado . . . . .	23
2.3. Normativa de emisiones contaminantes . . . . .	26
2.3.1. Primeros catalizadores y mejora de combustibles . . . . .	27
2.3.2. Primeros sistemas de-NOx y mejora del catalizador . . . . .	28
2.3.3. Generalización del DPF y de sistemas de-NOx . . . . .	29
2.4. Filtros de partículas de flujo de pared . . . . .	31
2.4.1. Descripción general del equipo . . . . .	34
2.4.2. Parámetros geométricos y propiedades del medio poroso . . . . .	36
2.4.3. Pérdida de presión en el filtro de partículas . . . . .	38

2.4.4.	Proceso de filtrado . . . . .	40
2.4.5.	Proceso de regeneración . . . . .	42
2.4.5.1.	Estrategias de regeneración . . . . .	44
2.4.5.2.	Modelos de regeneración de DPF . . . . .	49
2.4.5.3.	Modelado de la cinética de combustión del hollín	54
2.5.	Catalizador de oxidación diésel . . . . .	62
2.5.1.	Modelado de la reactividad química del DOC . . . . .	70
2.6.	Resumen . . . . .	72
	Bibliografía . . . . .	73
<b>3.</b>	<b>Modelado de los procesos de regeneración en DPFs</b>	<b>93</b>
3.1.	Introducción . . . . .	93
3.2.	Modelo de filtro de partículas de flujo de pared . . . . .	94
3.3.	Submodelo de regeneración para DPFs . . . . .	98
3.3.1.	Proceso de adsorción . . . . .	103
3.3.2.	Proceso de difusión . . . . .	105
3.3.3.	Resolución del transporte de especies químicas en el me- dio poroso . . . . .	109
3.4.	Discusión de resultados . . . . .	111
3.4.1.	Montaje experimental y ensayos . . . . .	111
3.4.2.	Validación experimental . . . . .	113
3.4.3.	Efecto de la difusión sobre la reactividad química . . . . .	120
3.4.4.	Efecto de la adsorción sobre la reactividad química . . . . .	122
3.5.	Resumen . . . . .	127
	Bibliografía . . . . .	130
<b>4.</b>	<b>Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración activa</b>	<b>135</b>
4.1.	Introducción . . . . .	135
4.2.	Modelos de valor medio para sistemas DOC y DPF . . . . .	138
4.2.1.	Adaptación del submodelo de regeneración de DPF . . . . .	138
4.2.2.	Modelado de la reactividad química en DOCs . . . . .	141

---

4.2.2.1. Tasa de reactividad química . . . . .	145
4.2.3. Calibración de los modelos de reactividad . . . . .	149
4.2.3.1. Descripción de los ensayos experimentales . . .	150
4.2.3.2. Calibración del modelo de reactividad de DOC	152
4.2.3.3. Calibración del modelo de DPF . . . . .	158
4.3. Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración de DPFs	162
4.3.1. Definición del estudio . . . . .	163
4.3.2. Discusión de resultados . . . . .	165
4.4. Resumen . . . . .	188
Bibliografía . . . . .	191
<b>5. Efecto de la distribución del hollín</b>	<b>195</b>
5.1. Introducción . . . . .	195
5.2. Descripción de los ensayos . . . . .	197
5.3. Discusión de resultados . . . . .	198
5.3.1. Pérdida de presión . . . . .	198
5.3.2. Eficiencia de filtrado y regeneración . . . . .	212
5.4. Transporte de masa por difusión en el medio poroso . . . . .	217
5.4.1. Efecto de la difusión en el medio poroso . . . . .	221
5.5. Resumen . . . . .	228
Bibliografía . . . . .	230
<b>6. Conclusiones y trabajos futuros</b>	<b>231</b>
6.1. Principales aportaciones y conclusiones . . . . .	231
6.1.1. Desarrollo de un modelo de regeneración de filtros de partículas . . . . .	232
6.1.1.1. Modelo de regeneración de filtros de partículas	232
6.1.1.2. Análisis de los procesos de regeneración . . . . .	233
6.1.2. Efecto de la estrategia de regeneración activa . . . . .	235
6.1.2.1. Modelos de valor medio . . . . .	235
6.1.2.2. Impacto de la estrategia de post-inyección . . . . .	235

6.1.3. Importancia de la distribución de hollín en los canales . . . . .	236
6.1.3.1. Pérdida de presión y eficiencia de filtrado del DPF . . . . .	236
6.1.3.2. Transporte por difusión en la regeneración con distribución no homogénea de hollín . . . . .	237
6.2. Trabajos futuros . . . . .	238
Bibliografía . . . . .	241
<b>Índice Bibliográfico</b>	<b>243</b>

# Tabla de símbolos

## Latinos

$A$	factor preexponencial de la reacción de adsorción
$B$	factor preexponencial de la reacción de desorción
$A_f$	área de filtrado del monolito
$A_n$	factor preexponencial de la reacción $n$ o de la reacción de oxidación del hollín con la especie $n$
$c_g$	concentración molar del gas
$c_p$	para un gas, calor específico a presión constante
$c_p$	para un sólido, capacidad calorífica
$d_c$	diámetro de la unidad colectora
$d_{cell}$	diámetro de la unidad celular
$d_p$	diámetro medio de poro
$d_{part}$	diámetro de la partícula
$D$	diámetro del monolito o de un elemento 1D
$D_{c,n}$	difusividad configuracional de la especie $n$
$D_{ef,n}$	difusividad efectiva de la especie $n$
$D_{k,n}$	difusividad de Knudsen de la especie $n$
$D_{m,n}$	difusividad molecular de la especie $n$
$e$	en las ecuaciones de conservación energía interna específica
$E_f$	eficiencia de filtrado
$E_{a_n}$	energía de activación de la reacción $n$ o de la reacción de oxidación del hollín con la especie $n$
$f(\varepsilon_w)$	factor hidrodinámico de Kuwabara
$f_{sp}$	fracción de pared saturada
$f_z$	variación en el área de filtrado en sentido transversal del medio poro
$F$	área de la sección transversal de un conducto/canal en el sistema de ecuaciones de conservación
$G_{ox}$	término de inhibición de la reacción de oxidación
$h$	entalpía específica
$H_f$	entalpía de formación
$H_S$	entalpía de la reacción de adsorción
$j$	en las ecuaciones de conservación del DPF indica el tipo de canal (0 = salida y 1 = entrada)

$k$	permeabilidad
$k_n$	constante cinética de la reacción $n$ o de la reacción de oxidación del hollín con la especie $n$
$k_m$	coeficiente de transferencia de masa
$K_a$	constante para el cálculo del término de inhibición
$K_n$	número de Knudsen
$K_S$	constante de adsorción
$L$	longitud de un elemento 1D
$m$	masa
$m$	orden de reacción del sistema
$\dot{m}$	flujo másico
$m_s$	masa de hollín
$M_n$	masa molecular de la especie $n$
$\bar{M}$	masa molecular promedio de mezcla de gas
$n$	orden de reacción
$n_{eq}$	orden de reacción equivalente
$n_n$	cantidad de la especie $n$
$n_{T,g}$	número total de moles en fase gas
$p$	presión
$p_n$	presión parcial de la especie $n$
$\dot{q}_{reg}$	calor liberado por unidad de tiempo en el proceso de regeneración
$\dot{q}''_{reg}$	calor liberado por unidad de volumen y de tiempo en el proceso de regeneración
$Q$	Flujo volumétrico
$r_{p,s}$	radio de poro de la partícula de hollín
$r_{p,cat}$	radio de poro en el catalizador
$\mathcal{R}$	constante del gas
$\dot{R}$	tasa de reacción
$R_{n,r}$	tasa de generación/consumo de la especie $n$ en la reacción $r$
$Re$	número de Reynolds
$S_c$	coeficiente de adherencia
$S_p$	superficie específica
$S_{cat}$	superficie del catalizador
$Sc$	número de Schimdt
$SCF$	Factor corrector de Stokes-Cunningham
$Sh$	número de Sherwood
$t$	coordenada temporal
$T$	temperatura
$u$	velocidad del fluido
$u_w$	velocidad de filtrado o velocidad a través del medio poroso
$v_{n,r}$	coeficiente estequiométrico de la especie $n$ en la reacción $r$
$V_{gas}$	volumen de gas en el monolito de un catalizador
$V_{wc}$	volumen del recubrimiento catalítico
$w_{pl}$	espesor de la capa de partículas

$w_w$	espesor de la pared porosa
$x$	coordenada axial en conductos y canales
$X_n$	fracción molar de la especie $n$
$Y$	fracción másica de la especie $n$
$z$	coordenada en la dirección perpendicular al medio poroso

**Griegos**

$\alpha$	lado del canal
$\alpha_n$	índice de completitud de la reacción de oxidación del hollín con la especie $n$
$\gamma_{CO/CO_2}$	ratio de generación de CO y CO <sub>2</sub>
$\delta_{pl}$	inicio de la distribución de hollín
$\Delta$	incremento de una variable
$\varepsilon$	porosidad
$\eta_{DRI}$	eficiencia de filtrado de una unidad colectora aislada
$\eta_{int}$	rendimiento de la difusión
$\theta$	recubrimiento de la superficie calculado por medio de la isoterma de Langmuir
$\kappa$	conductividad térmica
$\lambda$	camino libre medio
$\mu$	viscosidad dinámica del fluido
$\rho$	densidad
$\sigma_n$	volumen de difusión de la especie $n$
$\sigma$	densidad de celdas
$\tau$	tortuosidad
$\tau$	velocidad de reacción del hollín normalizada
$\Psi$	capacidad total de acumulación del sustrato
$\varphi$	Módulo de Thiele
$\chi$	factor de forma
$\dot{\omega}_n$	tasa de reacción del reactivo $n$ en la oxidación del hollín

**Subíndices**

<i>ads</i>	referido a la adsorción
<i>C</i>	referido al carbono o al grafito
<i>c</i>	referido a la unidad colectora
<i>cat</i>	referido al catalizador
<i>cell</i>	referido a la unidad celular
<i>CO/CO<sub>2</sub></i>	en las reacciones de oxidación de hollín, diferencia entre los parámetros cinéticos de las reacciones que producen CO y CO <sub>2</sub>
<i>des</i>	referido a la desorción
<i>DPF</i>	filtro de partículas
<i>ef</i>	acompañado de $L$ , referido a la longitud efectiva del monolito
<i>eq</i>	acompañado de $S_p$ , referido a la superficie específica equivalente del hollín

<i>ext</i>	acompañado de $S_p$ , referido a la superficie específica externa del hollín
<i>g</i>	gas
<i>in</i>	acompañado de $L$ , referido a la longitud del canal de entrada
<i>in</i>	entrante a un elemento
<i>int</i>	acompañado de $S_p$ , referido a la superficie específica interna del hollín
<i>j</i>	en las ecuaciones de conservación del DPF indica el tipo de canal (0 = salida y 1 = entrada)
<i>k</i>	referido a las especies químicas gaseosas
<i>l</i>	en el submodelo de regeneración, índice que identifica el nodo de cálculo en la dirección tangencial
<i>mon</i>	referido al monolito
<i>n</i>	referido a los reactivos gaseosos
<i>out</i>	saliente a un elemento
<i>ox</i>	referido a las propiedades de las reacciones de oxidación
<i>p</i>	relativo a los productos de reacción
<i>p</i>	relativo a la partícula primaria
<i>pl</i>	relativo a la capa de partículas
<i>plug</i>	relativo al sellado de los canales del DPF
<i>reg</i>	relativo a la regeneración del filtro de partículas
<i>s</i>	relativo al hollín
<i>S</i>	acompañando a $X_n$ , concentración de la especie $n$ sobre la superficie del catalizador
<i>w</i>	relativo al medio poroso; en algunos contextos puede referirse únicamente a la pared porosa
<i>wc</i>	relativo al recubrimiento catalítico
<i>w<sub>0</sub></i>	relativo a la pared porosa limpia

### Superíndices

<i>t</i>	coordenada temporal
----------	---------------------

### Siglas

0D	cero-dimensional
1D	uni-dimensional
2D	bi-dimensional
ASC	Ammonia Slip Catalyst
ATDC	After Top Dead Center
CAD	Crank Angle Degree
CCRT	Catalyzed Continuos Regeneration Trap
CDPF	Catalyzed Diesel Particulate Filter
CFD	Computational Fluid Dynamics
CRT	Continuos Regeneration Trap
CSF	Catalysed Soot Filter
DPF	Diesel Particulate Filter (filtro de partículas Diesel de flujo de pared)
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
EATS	Exhaust Aftertreatment System



---

EGR	Exhaust Gas Recirculation
FBC	Fuel Borne Catalysts
FCT	Flux Corrected Transport
F-TIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
GPF	Gasoline Particulate Filter
LNT	Lean NO <sub>x</sub> Trap
PID	Proporcional, Integral y Derivativo
PM	materia particulada
PNA	Passive NO <sub>x</sub> Adsorber
MCIA	Motor de Combustión Interna Alternativo
MEC	Motor de Encendido por Compresión
MEP	Motor de Encendido Provocado
NEDC	New European Driving Cycle
PEMS	Portable Emissions Measurement System
RDE	Real Driving Emissions
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SCR	Selective Catalytic Reduction
SCRf	Selective Catalytic Reduction Filter
RK4	Runge-Kutta de 4° orden
SOF	Soluble Organic Fraction
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
TGV	Turbo de Geometría Variable
THC	Total Hydrocarbon
WAM	Wave Action Model
WLTC	Worldwide harmonized Light-duty vehicles Test Cycle
WLTP	Worldwide harmonized Light-duty vehicles Test Procedure



# Capítulo 1

## Introducción

### Índice General

---

1.1. Motivación del estudio . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	3
1.3. Antecedentes . . . . .	5
1.4. Metodología . . . . .	7
Bibliografía . . . . .	9

---

### 1.1. Motivación del estudio

Los motores de combustión interna alternativos (MCIA en adelante) son, a día hoy, el sistema de propulsión más extendido en medios de transporte terrestres y acuáticos. Estos motores han sido objeto de un enorme trabajo de investigación y desarrollo desde su invención, a finales del siglo XIX, hasta la actualidad. De entre los MCIA, los motores de encendido por compresión (MEC) siempre han destacado por su alto rendimiento, a pesar de que durante gran parte del siglo XX han resultado toscos, por lo que se veían relegados a aplicaciones industriales y de transporte de mercancías. El esfuerzo puesto en la mejora de los MEC desde finales del siglo pasado se ha traducido en el desarrollo de motores robustos, eficientes y de altas prestaciones, habiendo aumentado de manera notable su aceptación en el mercado de vehículos ligeros hasta mediados de la presente década [1]. Esta evolución en los MEC se corresponde con grandes avances en los sistemas de inyección y combustión,

sobrealimentación o control electrónico, sin olvidar el enorme desarrollo de la tecnología para el control de las emisiones contaminantes.

La toma de conciencia por parte de la sociedad del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y del incremento de la contaminación de origen antropogénico se ha visto reflejada en la aprobación de diversas leyes y normativas que buscan el desarrollo de motores más eficientes y limpios. Esto ha condicionado enormemente la evolución de los MCIAs, siendo los aspectos más relevantes para su desarrollo actual la reducción de su consumo y de sus emisiones contaminantes. En el caso de los MEC, la problemática más importante radica en las emisiones de partículas y de óxidos de nitrógeno, tal como se desprende del análisis de las sucesivas normativas europeas de emisiones.

A fin de reducir estas emisiones contaminantes, se han producido notables mejoras en los sistemas ya mencionados (inyección, sobrealimentación y control electrónico) y se ha recurrido al empleo de técnicas como la recirculación de gases de escape (EGR<sup>1</sup>). Sin embargo, el carácter cada vez más restrictivo de las normativas ha hecho que se sobrepase el límite tecnológico de las soluciones anteriores, obligando al empleo de sistemas de post-tratamiento de gases de escape para garantizar su cumplimiento.

En la actualidad, existen dos sistemas de post-tratamiento elementales para reducir la concentración de NOx en gases de escape. Por un lado, los sistemas SCR<sup>2</sup>, que alcanzan altas tasas de conversión al emplear urea como aditivo para la reducción de los NOx. La otra solución, comúnmente empleada en los motores de menor cilindrada, pero actualmente extendida para controlar las emisiones a baja temperatura, es el uso de trampas de NOx o LNT<sup>3</sup>. Ambos sistemas son complementarios a las técnicas que permiten reducir la emisión de NOx desde la fuente y compatibles entre sí, dando lugar a líneas de escape con diversos sistemas de eliminación de NOx para cubrir con elevada eficacia todo el rango de temperaturas en las que opera el motor.

En el caso de las emisiones de partículas, los filtros de partículas diésel de flujo de pared (DPF<sup>4</sup>) son un sistema post-tratamiento, de uso completamente estandarizado a día de hoy, implantado para evitar su liberación a la atmósfera. Si bien esta tecnología comenzó a desarrollarse en los años 80 del siglo pasado [2], su implantación masiva se produjo con la entrada en vigor de normativas de emisiones más estrictas, como fue, en el caso concreto de Europa, la normativa Euro 5 en 2009. El enorme esfuerzo invertido en

---

<sup>1</sup>Del inglés *Exhaust Gas Recirculation*.

<sup>2</sup>Del inglés *Selective Catalytic Reduction*.

<sup>3</sup>Del inglés *Lean NOx Trap*.

<sup>4</sup>Del inglés *Diesel Particulate Filter*.

la investigación y desarrollo de estos sistemas ha permitido la mejora de sus prestaciones y la reducción de su impacto sobre el funcionamiento del motor. Con respecto a esto último, la instalación de un DPF en la línea de escape implica un aumento de la contrapresión, especialmente a medida que lo hace la cantidad de hollín acumulado en el monolito. A fin de limitar el aumento de la contrapresión de escape y para evitar la obstrucción del DPF debe eliminarse el hollín acumulado. Esto se realiza promoviendo la oxidación del hollín durante los denominados procesos de regeneración del filtro.

La regeneración es un aspecto crítico para el correcto funcionamiento de los DPFs, motivo por el cual han sido objeto de un intenso trabajo de investigación en busca de soluciones que garanticen la integridad del equipo con un menor impacto sobre el consumo de combustible. Fruto de este trabajo se ha producido la mejora de las estrategias de regeneración tanto activas como pasivas, enfoques que combinados proporcionan el mejor resultado desde un punto de vista de consumo de combustible y durabilidad.

En este contexto el empleo de herramientas computacionales es necesario para comprender los fenómenos que se producen en el DPF durante los procesos de regeneración y para optimizar el diseño y control de este equipo. En la actualidad, estas herramientas resultan de mayor importancia a la hora de evaluar la integración del DPF en la línea de escape del motor [3] y su interacción con otros sistemas de post-tratamiento, como el catalizador de oxidación diésel (DOC<sup>5</sup>) [4], situado habitualmente aguas arriba del DPF y de gran impacto en los procesos de regeneración. Además de lo anterior, los desarrollos actuales, en los que se combinan diversas funciones de reducción de emisiones contaminantes en un mismo soporte monolítico [5], requieren de modelos detallados de reactividad química que contribuyen a estudiar posibles interacciones que condicionen su funcionamiento.

## 1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el desarrollo de herramientas computacionales para la predicción y el análisis del comportamiento de filtros de partículas durante procesos de regeneración. Con este fin, se presenta la definición teórica de un modelo de regeneración de DPFs centrado en la descripción detallada de la cinética química de las reacciones de oxidación de hollín y en su adaptación a diferentes casos de estudio. Debido a lo amplio

---

<sup>5</sup>Del inglés *Diesel Oxidation Catalyst*.

del objetivo planteado se ha optado por dividir el trabajo realizado en los siguientes objetivos parciales:

1. *Identificar el estado del arte en el modelado de la regeneración de filtros de partículas diésel.* Tomando como referencia los principales fenómenos que condicionan la regeneración de filtros de partículas, se estudian modelos computacionales que describen detalladamente el mecanismo de combustión del hollín. Dada la importancia que la presencia de los catalizadores de oxidación tiene sobre los procesos de regeneración, el estudio bibliográfico se completa con un breve análisis de diferentes modelos de reactividad química de DOC.
2. *Determinación del impacto de las etapas que definen el mecanismo de reacción sobre la dinámica del proceso de regeneración.* Una vez identificadas las principales etapas que determinan el mecanismo de combustión de las partículas de hollín, se ha desarrollado un modelo de regeneración de filtros de partículas. Este modelo de regeneración ha sido definido de forma que permita su integración en el modelo uni-dimensional de filtros de partículas diésel que forma parte del software OpenWAM. Con la incorporación del modelo de regeneración se obtiene un modelo integral para el cálculo termofluidodinámico de filtros de partículas. En el marco de la presente tesis doctoral este modelo se utiliza como herramienta de análisis y sirve de referencia para el resto desarrollos.

El modelo propuesto se ha calibrado frente a ensayos de regeneración activa y pasiva buscando definir los parámetros cinéticos de la oxidación del hollín frente a  $O_2$  y  $NO_2$  y describir las fases características de los procesos de regeneración activa en base al análisis de la tasa de consumo de hollín. Los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas se han empleado para identificar la influencia de la etapa de difusión de los reactivos gaseosos en la partícula de hollín y de la etapa de adsorción de los reactivos sobre la superficie de hollín.

3. *Evaluación del efecto de las estrategias de regeneración activa basadas en post-inyección.* Uno de los objetivos de esta tesis es comprender el efecto de los principales parámetros de la estrategia de post-inyección sobre la velocidad del proceso de regeneración y sobre el consumo del motor. El trabajo de simulación realizado a este fin, necesita del empleo de un modelo de motor que permita determinar el efecto de la variación de los parámetros básicos de la post-inyección sobre las propiedades del gas aguas abajo de la turbina.

Para la concreción de este objetivo se plantea un estudio de modelado que combine un motor con un sistema de post-tratamiento formado por un DOC y un DPF con el objetivo de analizar los procesos químicos que tienen lugar durante el proceso de regeneración. Debido al gran número de simulaciones consideradas y por su alto tiempo característico, se ha optado por desarrollar modelos de valor medio que proporcionan gran velocidad de cálculo.

4. *Comprensión de la influencia de la distribución de hollín a lo largo del canal de entrada del monolito sobre las prestaciones del DPF.* La distribución del hollín a lo largo del canal de entrada del monolito es un parámetro dependiente del flujo másico de gases de escape y su temperatura, que condicionan el perfil de velocidad de filtrado a lo largo del canal de entrada. Como resultado, en aplicaciones reales existe una gran variabilidad en el comportamiento del DPF a igualdad de carga de hollín. A fin de comprender el efecto que esta propiedad puede llegar a tener sobre la pérdida de presión y la capacidad de filtrado y regeneración del filtro de partículas se recurre, en particular, al análisis de resultados obtenidos en ensayos de inyección de agua a la entrada del DPF, técnica que causa una reordenación del hollín en el filtro.

Cuando la carga de hollín no es homogénea a lo largo del canal, el modelo de regeneración uni-dimensional (1D) propuesto presenta limitaciones durante el cálculo de la tasa de consumo de hollín debido a la aparición de zonas con baja concentración local de oxígeno. Esta fenomenología subraya la importancia de transporte por difusión de oxígeno en dirección tangencial.

### 1.3. Antecedentes

El modelo de DPF sobre el que se apoyan los desarrollos propuestos en esta tesis, tiene origen en el trabajo presentado en la tesis de Piqueras [6], en el que se desarrolla un modelo de filtro de partículas con capacidad de predicción de la pérdida de presión y transmisión de calor. Este modelo parte de la propuesta de Bisset [7], que asume que el flujo es no homoentrópico, uni-dimensional (1D), estacionario y compresible, y por medio de una formulación alternativa de las ecuaciones de conservación permite resolver flujo no estacionario. Dicho trabajo se amplió en la tesis de Garcia-Afonso incluyendo el modelado de la pérdida de presión de un filtro de partículas con carga de hollín [8]. Finalmente, en la tesis de Angiolini [9], se estudia la eficiencia de filtrado de los

filtros de partículas y la evolución de las propiedades fluido-dinámicas durante el proceso de acumulación de hollín [10].

En los últimos años se han desarrollado numerosos trabajos de modelado de los eventos de regeneración, tanto activos como pasivos. En este contexto se sitúan los trabajos de Tieghe [11], Stanmore [12] o Zouaoui *et al.* [13], donde se describen las reacciones de oxidación de hollín por parte de las especies presentes en el gas de escape. En este mismo sentido, el trabajo presentado por Koltsakis *et al.* [14] permite una descripción más precisa de la reactividad química con respecto al modelo de Bisset [7], al considerar las reacciones de combustión incompleta del hollín.

Así mismo, el modelo cinético adecuado para representar el complejo mecanismo de oxidación de las partículas de carbón se ha discutido en numerosos trabajos de manera indirecta [15]. En este sentido, existen múltiples evidencias experimentales y teóricas que señalan la adsorción de los reactivos gaseosos en la superficie de la partícula antes de la reacción [16], constituyendo el empleo de isotermas de adsorción una aproximación sólida para evaluar el efecto de esta etapa [17]. Este enfoque ha sido aplicado tanto por Essenhigh [18] como por Messerer *et al.* [19] para modelar la oxidación de partículas de carbón en reactivos químicos en presencia de  $O_2$  y de hollín diésel en presencia de  $NO_2$ , respectivamente. Por otra parte, aunque la etapa de difusión en los poros de la partícula primaria de hollín no se suele considerar a la hora de describir los procesos de regeneración de DPFs, este fenómeno ya ha sido discutido en otras aplicaciones [20], relacionando este concepto con el grado de penetración de las especies oxidantes y con la superficie reactiva de la partícula. A este respecto, tanto Kandas *et al.* [21], en el análisis de la evolución de la superficie de varias muestras de hollín durante el proceso de oxidación, como Song *et al.* [22], en la aplicación de TEM<sup>6</sup> para analizar la microestructura en diferentes etapas de oxidación de partículas primarias de hollín generadas por varios combustibles diésel, obtuvieron resultados que evidencian una variación la estructura interna de la partícula y, por tanto, la difusión de los reactivos gaseosos dentro de la partícula promoviendo su oxidación.

Por último, dada la influencia que los DOCs pueden tener sobre la composición y temperatura del gas que llega a la entrada del DPF, es necesaria la consideración de los mecanismos de reacción en estos catalizadores para el correcto modelado de la regeneración. Esto es así tanto en procesos de regeneración activa, realizados habitualmente por medio de post-inyecciones de combustible [23] que al oxidarse en el DOC aumenta la temperatura del

---

<sup>6</sup>Del inglés *Transmission Electron Microscopy*.

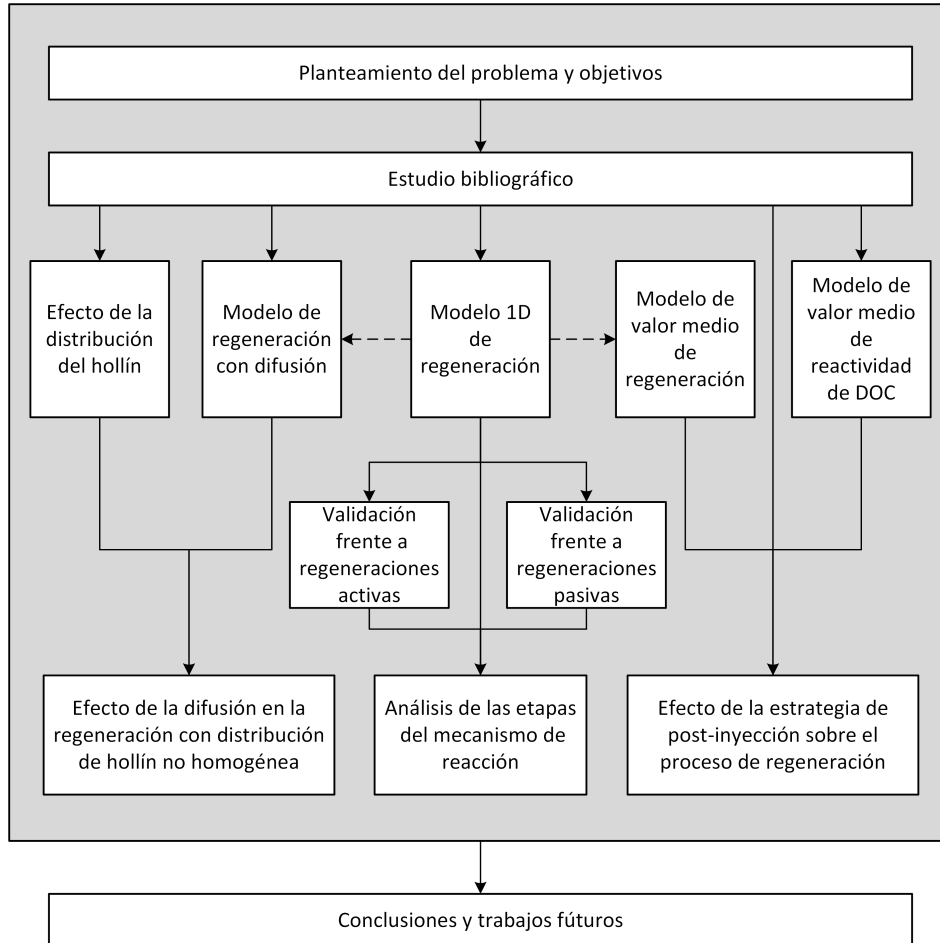


gas [24], como en procesos de regeneración pasiva, donde la composición de los NOx a la entrada del DPF depende de su reactividad en el DOC [25].

Los trabajos realizados en esta tesis sobre la influencia de la distribución de las partículas en los canales del filtro y su efecto en la pérdida de presión y el proceso de regeneración parten de los estudios de caracterización de la técnica de inyección de agua a la entrada del DPF [26]. En estos trabajos se demostró que el empleo de inyecciones de agua a la entrada del DPF permitía limitar la pérdida de presión del filtro [27], sin disminuir su eficiencia de filtrado [28]. De esta forma, la comprensión de las causas de la reducción de la pérdida de presión debida a la inyección de agua y sus efectos sobre la dinámica del proceso de regeneración tiene un gran interés como paso previo a la optimización y control de esta técnica.

## 1.4. Metodología

El plan de trabajo seguido durante la realización de esta tesis se resume en la Figura 1.1. Una vez definida la temática del trabajo, conocidos los antecedentes y concretados los objetivos a alcanzar, la primera tarea que se ha abordado es la elaboración de un estudio bibliográfico acerca del estado del arte en los procesos de regeneración de filtros de partículas, que puede consultarse en el Capítulo 2 de este documento. Este capítulo busca dar una visión general de los principales contaminantes producidos por los MCIAs y de la evolución de las normativas aprobadas para limitar su emisión a la atmósfera por parte de los vehículos ligeros. También se identifican los parámetros básicos que definen el funcionamiento de los filtros de partículas de flujo de pared y sus diferentes regímenes de funcionamiento, centrandose la discusión en los procesos de regeneración, aspecto central de la tesis. A continuación, se realiza una descripción de los principales modelos de regeneración de filtros de partículas presentes en la literatura, con el fin de identificar los principales aspectos necesarios a la hora de simular estos procesos y que servirán como base para la concepción del modelo propuesto. Así mismo, se realiza un análisis de diferentes trabajos en los que se hace una descripción detallada del mecanismo de combustión de las partículas de hollín. El objetivo es determinar aquellos fenómenos de importancia a la hora de definir la cinética de las reacciones de oxidación, que se incorporarán en el modelo desarrollado. Por último, por su relación con los procesos de regeneración, se realiza una descripción general de los catalizadores de oxidación con especial énfasis en el modelado de su reactividad química.



**Figura 1.1.** Metodología de trabajo de la tesis doctoral.

El Capítulo 3 se dedica al desarrollo del modelo de regeneración, que se integra en el modelo 1D de DPF que forma parte del software OpenWAM. Éste servirá como referencia para el resto de estudios realizados en el marco de esta tesis doctoral. En particular, el modelo se ha validado frente a datos experimentales correspondientes a regeneraciones activas y pasivas. El modelo propuesto incluye una descripción detallada de la cinética de oxidación del hollín en la definición de la tasa de consumo de las especies químicas. Por ello, en este capítulo se analiza la evolución de los parámetros característicos del DPF durante el proceso de regeneración y la importancia relativa de las etapas del mecanismo de la reacción de oxidación del hollín.

El modelo de regeneración de filtros de partículas propuesto se adapta en el Capítulo 4 a una concepción de valor medio y bajo coste computacional. En primer lugar, se lleva a cabo un estudio comparativo entre los modelos 1D y de valor medio con el fin de identificar las limitaciones asociadas a este último. De igual manera, se propone un modelo de reactividad química de CO y HC en catalizadores de flujo continuo. Ambos modelos se emplean en el estudio del impacto de la estrategia de inyección sobre la regeneración del filtro de partículas, realizado a partir de datos obtenidos de un modelo de motor implementado en GT-POWER. La realización de este estudio permite conocer la influencia de la interacción entre el motor y los sistemas de post-tratamiento durante los procesos de regeneración activa del DPF y pone de relevancia la importancia de disponer de modelos de bajo coste computacional como herramienta en trabajos de diseño y optimización.

En el Capítulo 5 se discute la importancia del transporte difusivo de los reactivos gaseosos a través de la pared porosa, completando la concepción del modelo considerado en capítulos previos. La necesidad de considerar el transporte difusivo bajo ciertas condiciones de operación se evidencia en el análisis de los resultados obtenidos en estudios previos acerca de la técnica de inyección de agua a la entrada del DPF. Se analiza el efecto que la distribución de hollín tiene sobre el funcionamiento del filtro en términos de pérdida de presión, eficiencia de filtrado y capacidad de regeneración. En el transcurso de este estudio se identificaron limitaciones del modelo de regeneración sin transporte difusivo, debido a la aparición de condiciones locales con una baja disponibilidad de oxígeno a lo largo de la pared porosa. Estos elevados gradientes de concentración requieren tener en cuenta el transporte por difusión. La consideración de este fenómeno de transporte en la regeneración con una distribución no homogénea de hollín a lo largo del canal permite una mejor predicción de la respuesta del DPF, facilitando una mayor comprensión de los fenómenos involucrados.

En último lugar, en el Capítulo 6 se presenta un resumen de las principales contribuciones de este trabajo y de las conclusiones alcanzadas durante su elaboración. Partiendo de ello, se proponen diversos trabajos futuros para dar continuidad y ampliar la línea de investigación centrada en la reactividad química de los sistemas de post-tratamiento de gases de escape iniciada en esta tesis.

Con el fin de facilitar la consulta de la bibliografía empleada en el presente tesis doctoral, ésta se recoge al final de cada capítulo siguiendo el orden de aparición, y al final del documento, donde se clasifica por orden alfabético e indicando el número de página en el que cada referencia es citada.

## Bibliografía

- [1] Eurostat Regional Yearbook: 2017 Edition. “Passenger cars in the EU”, April 2017.
- [2] Howitt J. y Montierth M. “Cellular ceramic diesel particulate filter”. *SAE Technical Paper 81104*, 1981.
- [3] Payri F., Arnau F.J., Piqueras P., y Ruiz M.J. “Lumped approach for flow-through and wall-flow monolithic reactors modelling for real-time automotive applications”. *SAE Technical Paper 2018-01-0954*, 2018.
- [4] Koltsakis G.C., Kandylas I. y Gulakhe V. “Synergetic DOC-DPF system optimization using advanced models”. *SAE International Journal of Engines*, Vol. 10, pp. 81–94, 2017.
- [5] Johnson T.V. y Joshi A. “Review of vehicle engine efficiency and emissions”. *SAE Technical Paper 2017-01-0907*, 2017.
- [6] Galindo J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O. “Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters”. *Energy*, Vol. 43, pp. 201–213, 2012.
- [7] Bissett E.J. y Shadman F. “Thermal regeneration of diesel-particulate monolithic filters”. *AIChE Journal*, Vol. 31 n° 5, pp. 753–758, 1985.
- [8] García-Afonso O. *Análisis teórico-experimental de la arquitectura pre-turbo de sistemas de post-tratamiento en MCI*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2013.
- [9] Angiolini E. *Contribution to the understanding of filtration and pressure drop phenomena in wall-flow DPFs*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2017.
- [10] Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E. “Analysis of fluid-dynamic guidelines in diesel particulate filter sizing for fuel consumption reduction in post-turbo and pre-turbo placement”. *Applied Energy*, Vol. 132, pp. 507–523, 2014.
- [11] Tighe C.J., Twigg M.V., Hayhurst A.N. y Dennis J.S. “The kinetics of oxidation of diesel soots by NO<sub>2</sub>”. *Combustion and Flame*, Vol. 159 n° 1, pp. 77–90, 2012.
- [12] Stanmore B.R., Tschamber V. y Brillhac J.F. “Oxidation of carbon by NO<sub>x</sub>, with particular reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O”. *Fuel*, Vol. 87 n° 2, pp. 131–146, 2008.
- [13] Zouaoui N., Labaki M. y Jeguirim M. “Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism”. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 17, pp. 672–680, 2014.
- [14] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. “Modeling thermal regeneration of wall-flow diesel particulate filters. Reactors, kinetics and catalysis”. *AIChE Journal*, Vol. 42 n° 6, pp. 1662–1672, 1996.
- [15] Hurt R.H. y Haynes B.S. “On the origin of power-law kinetics in carbon oxidation”. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30 n° 2, pp. 2161–2168, 2005.
- [16] Wang H., Dlugogorski B. Z. y Kennedy E. M. “Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling”. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29 n° 6, pp. 487–513, 2003.
- [17] Murphy J.J. y Shaddix C.R. “Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments”. *Combustion and Flame*, Vol. 144 n° 4, pp. 710–729, 2006.
- [18] Essenhigh R.H. “Influence of initial particle density on the reaction mode of porous carbon particles”. *Combustion and Flame*, Vol. 99 n° 2, pp. 269–279, 1994.

- 
- [19] Messerer A., Niessner H. y Pöschl U. “Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters”. *Carbon*, Vol. 44, pp. 307–324, 2006.
- [20] Smith I.W. “The combustion rate of coal chars: a review”. *Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 1045–1065, 1982.
- [21] Kandas A.W., Senel I.G., Leventis Y. y Sarofim A.F. “Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO<sub>2</sub> adsorption”. *Carbon*, Vol. 43 n<sup>o</sup> 2, pp. 241–251, 2005.
- [22] Song J., Alam M., Boehman A.L y Kim U. “Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot”. *Combustion and Flame*, Vol. 146 n<sup>o</sup> 4, pp. 589–604, 2006.
- [23] Beatrice C., Di Iorio S., Guido C. y Napolitano P. “Detailed characterization of particulate emissions of an automotive catalyzed DPF using actual regeneration strategies”. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 39, pp. 45–53, 2012.
- [24] Tanaka Y., Hihara T., Nagata M., Azuma N. y Ueno A. “Modeling of diesel oxidation catalyst”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n<sup>o</sup> 22, pp. 8205–8212, 2005.
- [25] Schejbal M., Marek M., Kubicek M. y Koci P. “Modelling of diesel filters for particulates removal”. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 219–230, 2009.
- [26] Desantes J.M., Payri F., Piqueras P. y Serrano J.R. “Sistema de filtro de partículas para motor y método de reducción de pérdida de presión de dicho filtro”, Patente Española ES2408243(B1), 2013.
- [27] Serrano J.R., Bermudez V., Piqueras P. y García-Afonso O. “Pre-DPF water injection technique for loaded DPF pressure drop reduction and control”. *Applied Energy*, Vol. 140, pp. 234–245, 2015.
- [28] Bermúdez V., Serrano J.R., Piqueras P. y Campos D. “Analysis of the influence of pre-DPF water injection technique on pollutants emission”. *Energy*, Vol. 89, pp. 778–792, 2015.



# Capítulo 2

## Revisión bibliográfica

### Índice General

---

<b>2.1. Introducción</b>	<b>14</b>
<b>2.2. Emisiones contaminantes en MEC</b>	<b>15</b>
2.2.1. Monóxido de carbono	15
2.2.2. Hidrocarburos inquemados	18
2.2.3. Óxidos de nitrógeno	20
2.2.4. Material particulado	23
<b>2.3. Normativa de emisiones contaminantes</b>	<b>26</b>
2.3.1. Primeros catalizadores y mejora de combustibles	27
2.3.2. Primeros sistemas de-NOx y mejora del catalizador	28
2.3.3. Generalización del DPF y de sistemas de-NOx	29
<b>2.4. Filtros de partículas de flujo de pared</b>	<b>31</b>
2.4.1. Descripción general del equipo	34
2.4.2. Parámetros geométricos y propiedades del medio poroso	36
2.4.3. Pérdida de presión en el filtro de partículas	38
2.4.4. Proceso de filtrado	40
2.4.5. Proceso de regeneración	42
2.4.5.1. Estrategias de regeneración	44
2.4.5.2. Modelos de regeneración de DPF	49
2.4.5.3. Modelado de la cinética de combustión del hollín	54
<b>2.5. Catalizador de oxidación diésel</b>	<b>62</b>
2.5.1. Modelado de la reactividad química del DOC	70

---

<b>2.6. Resumen . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>73</b>

---

## 2.1. Introducción

El desarrollo de los MCIAs durante el siglo XX ha conducido a una revolución en el sector del transporte, con un enorme crecimiento en el parque de vehículos automóviles desde mediados del siglo XX hasta la actualidad [1]. La principal razón se encuentra en el hecho de que los MCIAs permiten obtener una gran potencia y autonomía de uso [2].

El funcionamiento de los MCIAs se basa en la transformación de energía química en energía mecánica [3]. Sin embargo, durante el proceso de combustión necesario para lograr dicha conversión de energía pueden generarse algunos productos de reacción que, una vez emitidos a la atmósfera, tienen efectos perjudiciales sobre la salud humana y sobre el medio ambiente [4]. Por este motivo, y debido a lo extendido de este tipo de motores, se ha producido una creciente sensibilización acerca de las emisiones contaminantes generadas durante su funcionamiento [5]. Esto ha desembocado en la aprobación de medidas de carácter restrictivo con la finalidad de limitar el impacto medioambiental de dichos motores [6].

En función de cómo se produce la combustión de la mezcla aire-combustible se pueden distinguir motores de encendido provocado (MEP) y motores de encendido por compresión [2]. Estos últimos han alcanzado una alta cuota de mercado en el transporte terrestre, en la mayoría de países europeos, desde finales del siglo XX hasta la actualidad [7].

Los MEC destacan frente a los MEP por su mayor eficiencia energética, lo que se traduce en una mayor economía de uso y en una menor emisión de  $\text{CO}_2$  [2]. Sin embargo, los MEC producen una cantidad no despreciable de emisiones contaminantes, siendo especialmente críticas las emisiones de  $\text{NO}_x$  y de partículas [8] a causa de las características del proceso de combustión.

Debido a la presión ejercida por la legislación, ha sido necesario realizar un proceso de mejora continua sobre los MEC de forma que se reduzcan sus emisiones sin afectar a su eficiencia energética y prestaciones. En este sentido, se han producido enormes avances en los procesos de gestión y control de las reacciones de combustión [9] que, unidos al empleo de sobrealimentación [10] y al desarrollo de sistemas de recirculación de gases de escape [11], han contribuido a la reducción de la formación de emisiones contaminantes.



Sin embargo, el carácter cada vez más restrictivo de las normativas de emisiones contaminantes ha obligado a los fabricantes e investigadores a incluir sistemas de tratamiento de gases en la línea de escape de los motores. Estos sistemas se han mostrado como una solución tecnológica imprescindible para el cumplimiento de las normativas actuales y de futura entrada en vigor [12].

En el presente capítulo se van a describir brevemente las características de las diversas sustancias consideradas emisiones contaminantes en los motores diésel, así como la evolución de las diferentes normativas de emisiones contaminantes que afectan a este tipo de motores. A continuación, se realizará una revisión de los principios de operación de dos de los sistemas de post-tratamiento de gases de escape o EATS<sup>1</sup> empleados en motores de encendido por compresión. En primer lugar se describirán los filtros de partículas diésel, centrando la discusión en los sistemas de monolito cerámico de flujo de pared o DPF, dado que es la tipología de uso más extendido, y en especial en el proceso de regeneración, temática básica de esta tesis doctoral. Por último, se presentará el catalizador de oxidación diésel o DOC, con énfasis en la descripción de los parámetros que afectan a la reactividad química de este equipo y en su modelado, dado el impacto que tiene sobre el proceso de regeneración del DPF.

## 2.2. Emisiones contaminantes en MEC

En este apartado se va a realizar una descripción de las principales emisiones contaminantes producidas por los motores de encendido por compresión: el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos inquemados (HC), las partículas (PM)<sup>2</sup> y los óxidos de nitrógeno (NOx).

Estas sustancias se generan en el cilindro durante los procesos de combustión, según se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1, y tienen graves efectos sobre la salud y el medio ambiente. Ello ha dado lugar a la aprobación de leyes para limitar su emisión y ha favorecido el estudio de medidas para reducir su liberación a la atmósfera.

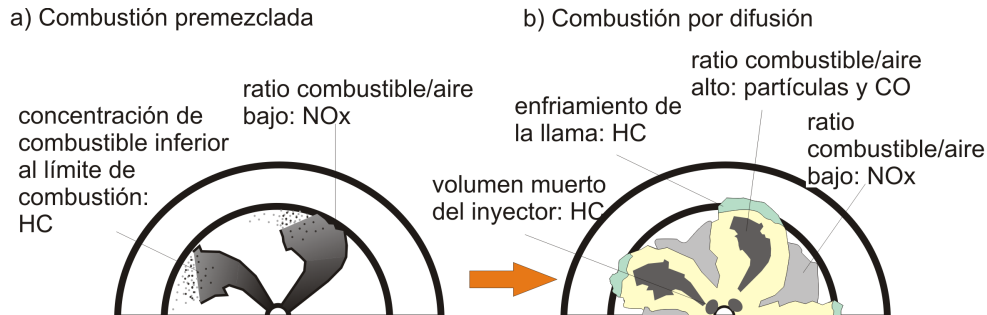
### 2.2.1. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es una sustancia gaseosa y de carácter altamente tóxico [13] e inflamable, siendo su oxidación a dióxido de carbono muy

---

<sup>1</sup>Del inglés *Exhaust Aftertreatment Systems*.

<sup>2</sup>Del inglés *Particulate Matter*.



**Figura 2.1.** Representación de los principales fenómenos generadores de emisiones contaminantes en el cilindro de un MEC durante: (a) combustión premezclada y (b) combustión por difusión. Adaptada de [3].

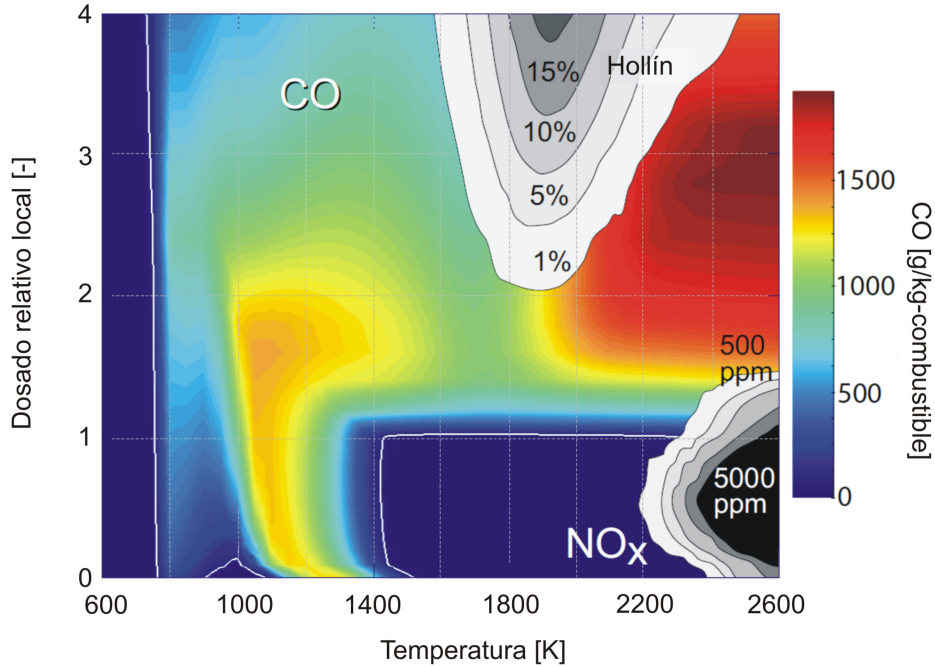
exotérmica [14]. Su formación está asociada a la oxidación incompleta de combustibles que contengan carbono en su composición elemental.

La formación de CO en los MCI se produce por limitaciones en la combustión del hidrocarburo, estando fuertemente relacionada con la relación aire/combustible y la temperatura que se alcanza dentro del cilindro, según lo representado en la Figura 2.2 [15].

Tal y como queda reflejado en la Figura 2.2, la región de formación de CO se encuentra comprendida entre los 600 °C y 1400 °C, temperatura a la que se produce la oxidación del CO generado [16]. En cuanto a la importancia de la relación aire/combustible, la formación de CO se ve favorecida por condiciones de mezcla rica [15].

Debido a que los motores de encendido por compresión operan fundamentalmente en condiciones de mezcla pobre, las emisiones de CO suelen ser inferiores a las un MEP equivalente [3]. No obstante, en condiciones de altos requerimientos de potencia, tales como aceleraciones, la formación de CO puede verse favorecida [17]. Este fenómeno se relaciona con la aparición de condiciones de mezcla rica de forma local [18] en el interior del cilindro. Ello favorece la aparición de CO, que luego no puede oxidarse completamente por limitaciones cinéticas del proceso de oxidación [19]. Este es el motivo fundamental por el que circunstancias que dificultan la mezcla entre combustible y aire, tales como la presencia de gotas de combustible de gran tamaño o poca turbulencia en el cilindro [20], provocan un aumento de las emisiones de CO.

El CO emitido a la atmósfera tiene cierto impacto en el medio ambiente y, sobretodo, en la salud humana. Desde el punto de vista medioambiental, el mayor impacto del CO es su contribución al cambio climático [21]. Aunque



**Figura 2.2.** Mapa de las condiciones de temperatura y dosado relativo local en las que se generan las principales emisiones gaseosas de los MEC. Adaptada de [15].

el CO es un gas con bajo potencial de absorción de radiación infrarroja [22], y por lo tanto no puede englobarse en los gases de efecto invernadero, sí que contribuye al calentamiento global por dos vías.

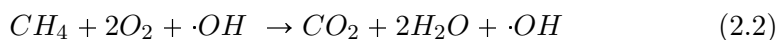
En la primera de estas vías, el CO emitido a la atmósfera sufre reacciones de oxidación, siendo la principal de ellas la descrita en la Ecuación 2.1.



Tal y como queda reflejado en la Ecuación 2.1, esta reacción conlleva el consumo de una molécula de CO para formar una molécula de CO<sub>2</sub>, que sí es un gas de efecto invernadero, actuando el CO como promotor del mismo [23].

La segunda vía por la que el CO contribuye al calentamiento global es mediante la inhibición de la oxidación del metano. La reacción descrita por la Ecuación 2.1 implica el consumo de un radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ), siendo este

tipo de radicales catalizadores naturales en la oxidación de metano presente en la atmósfera, según la reacción descrita en la Ecuación 2.2 [24].



Por lo tanto, la reacción de CO con hidroxilo reduce la cantidad de  $\cdot OH$  presente en la atmósfera, con lo cual se dificulta la reacción del mismo con el metano. Este fenómeno implica una mayor cantidad de metano atmosférico, siendo este uno de los gases con mayor potencial de efecto invernadero [21].

Desde el punto de vista de la salud humana, el CO es un gas tóxico que actúa como bloqueador de la hemoglobina debido a la formación de carboxihemoglobina de forma irreversible [25]. La presencia de carboxihemoglobina en la sangre, que es inferior a un 1% del total de hemoglobina en una persona sana [26], tiene graves efectos, tanto sobre la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre como sobre la capacidad de la mioglobina de liberar oxígeno en los músculos [27]. Por este motivo, la exposición a fuentes de CO tiene efectos sobre los sistemas cardiovascular y nervioso.

Debido a los graves problemas que causa la liberación de CO en el ambiente, la normativa es estricta en cuanto a las emisiones permitidas por parte de los MEC. Existen diferentes estrategias para la reducción de las emisiones de CO en el motor. Desde el punto de vista de la combustión, la reducción de CO puede lograrse mediante el uso de geometrías en el cilindro que favorezcan la turbulencia [28], empleando sistemas de inyección que permitan la correcta pulverización del combustible [29] y por medio de una correcta distribución temporal de la inyección de combustible [30].

Una vez formado en el cilindro, la cantidad de CO emitido a la atmósfera puede reducirse empleando sistemas de post-tratamiento de gases de escape. En los motores de encendido por compresión, las emisiones de CO se reducen empleando catalizadores de oxidación diésel. Aunque el funcionamiento detallado de este sistema será explicado en un punto posterior, su función con respecto al CO es favorecer su oxidación a  $CO_2$  con el oxígeno presente en el gas de escape [31]. Esta reacción es fuertemente exotérmica y puede provocar aumentos de temperatura de hasta 90 °C por cada 1% de concentración volumétrica de CO que se oxida en el DOC [17].

### 2.2.2. Hidrocarburos inquemados

Se denominan hidrocarburos inquemados a un conjunto heterogéneo de compuestos orgánicos que pueden ser gaseosos, en el caso de hidrocarburos

ligeros [32], o líquidos a temperatura ambiente, en el caso de hidrocarburos pesados, manifestándose estos últimos en forma de humo en el gas de escape [33].

El conjunto de sustancias englobadas bajo esta denominación se produce por la oxidación incompleta o parcial de los hidrocarburos empleados como combustible en los motores de combustión interna. Dado lo heterogéneo de las especies que componen este grupo, existen notables diferencias en el comportamiento químico de las mismas, hallándose sustancias químicamente inocuas [34] junto con compuestos de carácter carcinógeno [35] o especies promotoras de otros contaminantes atmosféricos [36].

La cantidad y composición de las emisiones de hidrocarburos inquemados está muy influenciada por la composición química del combustible empleado [37] y por el mecanismo de formación de estos contaminantes [38], que viene determinado por el complejo proceso de combustión que se da en los motores de encendido por compresión. La generación de hidrocarburos inquemados ocurre principalmente a través de dos mecanismos que se dan durante la combustión premezclada y durante la combustión por difusión, respectivamente [39].

En el caso de la formación de hidrocarburos inquemados durante la combustión premezclada, esta se produce debido al gradiente de concentración de hidrocarburos que existe en el cilindro antes de que tenga lugar la autoignición, según puede consultarse en la Figura 2.1(a), existiendo regiones con una concentración inferior al límite de combustión [3]. Los hidrocarburos situados en estas zonas sufren un proceso de oxidación térmica, lo que produce una lenta degradación de los mismos [40]. La cantidad de HC que se genera durante esta fase se relaciona con la cantidad de combustible inyectado antes de la ignición y con su capacidad de mezcla con el aire durante este periodo [41].

En cuanto a los HC generados durante la fase de combustión por difusión, estos se forman debido a problemas en la mezcla del combustible con el aire, lo que provoca una oxidación lenta del mismo al no integrarse en la combustión principal [42] (Figura 2.1(b)). El principal fenómeno causante de estos problemas de mezcla es la presencia de combustible en el volumen muerto del inyector una vez finaliza la inyección. Este combustible se evapora debido a la alta temperatura del cilindro, entrando a baja velocidad en el mismo, lo que da lugar a una mezcla poco eficiente y dificulta la oxidación [43].

A estos dos mecanismos principales de formación de HC hay que añadir el que se produce por enfriamiento de la mezcla aire/combustible y que puede llegar a extinguir la llama (Figura 2.1(b)). Este fenómeno tiene lugar en las regiones cercanas a la pared del cilindro y es especialmente importante durante

el arranque del motor, cuando la temperatura del bloque, aceite y refrigerante es mínima [44].

De los compuestos presentes entre los HC inquemados, destacan por sus efectos nocivos sobre la salud humana algunas especies que contienen grupos carbonilos, debido a su carácter irritante [45], y los hidrocarburos aromáticos, como el benceno y algunos derivados del mismo, por ser potentes agentes carcinógenos [46].

En cuanto a su efecto sobre el medio ambiente, los hidrocarburos inquemados tienen un gran impacto como precursores del denominado smog fotoquímico [47].

Debido al efecto que la liberación de HC a la atmósfera tiene sobre la salud humana, el medio ambiente y la generación de contaminantes secundarios existen normativas que limitan su emisión. Fruto de ello es el esfuerzo invertido en la optimización de los procesos de combustión. En este sentido se han realizado esfuerzos para conseguir disminuir el retraso de la ignición [48] y mejorar la capacidad de mezclado [49], reduciendo la cantidad de hidrocarburos inquemados que la combustión premezclada produce [3]. Se ha mejorado el diseño de los inyectores, reduciéndose el volumen muerto [50], optimizándose también las estrategias de control del motor, permitiendo un aumento rápido de la temperatura tras el arranque, lo que estabiliza la combustión [20].

Una vez formadas las emisiones de HC, puede recurrirse a un DOC para su eliminación antes de la salida del gas de escape a la atmósfera [51]. Este sistema tiene dos formas de reducir la concentración de HC en el gas: mediante su retención cuando el substrato cerámico está frío, por medio de su adsorción sobre una zeolita [52], y oxidándolos, cuando la temperatura es superior a su temperatura de activación [53]. Estos procesos se explicarán con mayor detalle en el Apartado 2.5.

Las reacciones de oxidación de HC en el DOC son altamente exotérmicas, produciendo un gran incremento en la temperatura del gas a la salida del sistema. Esto hace que su empleo, combinado con estrategias de inyección que produzcan gran cantidad de HC en el gas de escape, resulte fundamental para la regeneración de los filtros de partículas cuando se emplean estrategias de regeneración activa.

### 2.2.3. Óxidos de nitrógeno

En la categoría de NO<sub>x</sub> se agrupan todos los óxidos binarios de nitrógeno producidos en los procesos de combustión. Entre estos óxidos las especies

mayoritarias son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), encontrándose también otras especies como el monóxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O) en cantidades significativamente inferiores [54].

Los óxidos de nitrógeno son una de las emisiones más importantes de los MEC. Ello se debe a las condiciones favorables para la oxidación del nitrógeno atmosférico, que se produce bajo condiciones de alta presión y temperatura en mezcla pobre, muy habituales durante la combustión en los MEC [3].

La alta energía que se requiere para formar NO<sub>x</sub> a partir de moléculas de nitrógeno atmosférico está relacionada con el triple enlace que une los átomos de nitrógeno [55]. Por este motivo, la disociación del N<sub>2</sub> solo es significativa a temperaturas superiores a 1600 K [56], rango en el que la formación de NO está favorecida frente a la de NO<sub>2</sub> [57] debido a las características del equilibrio químico que controla la interconversión de estas especies [58].

El mecanismo químico que explica la producción de NO<sub>x</sub> de forma térmica fue propuesto por Zeldovich [59]. Está basado en la reacción de N<sub>2</sub> con oxígeno molecular catalizado por radicales oxígeno. Dicho mecanismo consta de dos reacciones. En la primera de ellas el N<sub>2</sub> reacciona con el radical oxígeno y produce monóxido de nitrógeno y radicales nitrógeno. En la segunda reacción, los radicales nitrógeno reaccionan con oxígeno molecular, produciendo monóxido de nitrógeno y regenerando el radical oxígeno consumido en la primera reacción. Como consecuencia se generan de forma neta dos moléculas de NO con el consumo de una molécula de N<sub>2</sub> y una de O<sub>2</sub>, según lo mostrado en la Ecuación 2.3 que representa la reacción global.



De forma adicional existe una reacción del N<sub>2</sub> con radicales hidroxilo que justifica la producción de NO en las regiones con mezcla rica y que se ha demostrado necesaria para justificar la cantidad total de NO<sub>x</sub> producida en los MEC [3].

Cabe destacar que existe una reacción redox que permite la conversión de NO en NO<sub>2</sub> de forma reversible [60]. Esta reacción está desplazada hacia la producción de NO a alta temperatura, lo que hace que solo se genere NO<sub>2</sub> de forma neta cuando el gas se enfría lo suficiente para que la termodinámica de la reacción favorezca la formación de NO<sub>2</sub>, pero no demasiado para evitar que su cinética sea excesivamente lenta. La baja velocidad de esta reacción a la temperatura del gas de escape es la razón por la que el NO<sub>2</sub> solo representa del 10% al 30% del total de NO<sub>x</sub> [61] emitidos por el motor, cifra inferior

a la que correspondería si se alcanzase el equilibrio termodinámico en esas condiciones [62].

Existen varias vías por las cuales los óxidos de nitrógeno pueden causar perjuicios a la salud humana, tanto de forma directa como por la generación de contaminantes secundarios. Las distintas especies englobadas dentro de NO<sub>x</sub> como contaminantes primarios incrementan las afecciones pulmonares y los ingresos por enfermedades como asma y bronquitis [63]. En cuanto al comportamiento de los NO<sub>x</sub> como precursores de otras especies contaminantes, su presencia, en especial la de NO<sub>2</sub>, es necesaria para la formación de ozono (O<sub>3</sub>) troposférico (smog fotoquímico) [47]. Además de lo anterior, la presencia de NO<sub>x</sub> en la atmósfera tiene un gran impacto en la generación de partículas de tamaño inferior a 2.5 μm, denominadas PM2.5, debido a la tendencia de los óxidos de nitrógeno a formar nitratos, que precipitan como partículas [64].

El principal impacto directo de la emisión de NO<sub>x</sub> es la producción de ácido nítrico, siendo esta sustancia uno de los principales causantes de la lluvia ácida, fenómeno que produce daños a especies vegetales y animales, además de ser uno de los responsables de los procesos de acidificación de medios acuáticos [65]. Así mismo, los nitratos generados por este proceso causan la eutrofización de ambientes acuáticos [66].

Existen diferentes medidas para reducir la formación de óxidos de nitrógeno durante el proceso de combustión. Entre las principales técnicas se encuentra la recirculación de gases de escape [11] a la que se unen actuaciones sobre la inyección [67, 68] o, en paralelo, el desarrollo de nuevas estrategias de combustión a baja temperatura [69].

Además de las técnicas indicadas, las restricciones impuestas por las normativas vigentes y de futura entrada en vigor hacen necesario el empleo de EATS para no exceder la cantidad de emisiones de NO<sub>x</sub> permitidas. Existen dos sistemas de post-tratamiento para la eliminación de NO<sub>x</sub> en los gases de escape de los MEC. Por un lado se tiene la tecnología de reducción catalítica selectiva o SCR, usada habitualmente en motores de gran cilindrada. El SCR posibilita la reducción de los NO<sub>x</sub> empleando inyecciones de urea [70, 71], lo que permite alcanzar altas cotas de rendimiento a costa de un mayor coste y un mantenimiento complejo [69]. El otro sistema existente son las trampas de NO<sub>x</sub> o LNT, que se empleaban de forma aislada en motores pequeños. El LNT almacena por adsorción sobre óxidos metálicos los NO<sub>x</sub> emitidos por el motor, siendo por ello necesario que se den etapas que permitan la reducción de los NO<sub>x</sub> acumulados. Para ello se emplean especies reductoras presentes en el gas de escape por medio de eventos de regeneración controlada en los que se produce una mayor cantidad de CO y HC [72]. Muchos de los MEC



producidos en la actualidad emplean combinaciones de estas dos tecnologías, a fin de garantizar la baja emisión de NOx durante todo el rango de operación del motor [73].

En los últimos tiempos, y ante la necesidad de cumplir con normativas más restrictivas que conducen a la instalación de más sistemas de post-tratamiento de gases de escape, se ha propiciado la combinación de diversas funciones de eliminación de emisiones en un mismo equipo, como es el caso de los sistemas SCRF<sup>3</sup>, que permiten reducir las emisiones de NOx y partículas al combinar las funciones de un SCR y DPF.

#### 2.2.4. Material particulado

Se engloban en el término material particulado a todas aquellas partículas sólidas de pequeño tamaño que forman un aerosol en el aire [74]. Durante los procesos de combustión se generan partículas de muy distinta naturaleza que pueden clasificarse, en función de su composición química, en dos clases diferentes. Por un lado, se producen cenizas [75], partículas compuestas en su mayoría por sales y óxidos inorgánicos [76], y por el otro partículas de hollín, formadas principalmente por carbono en forma de grafito [77].

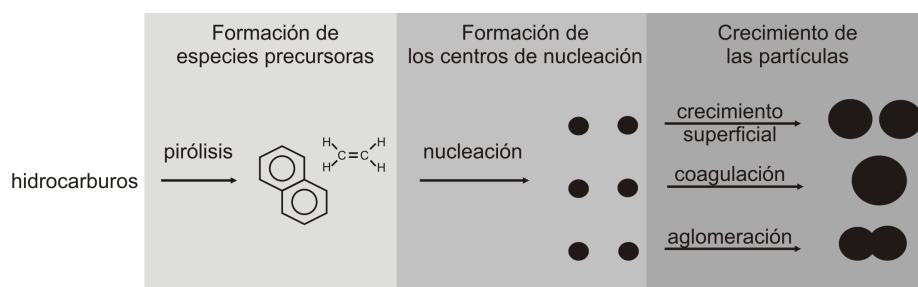
La emisiones de material particulado de los MEC están compuestas fundamentalmente por partículas de hollín [78] produciéndose también ceniza debido a la combustión de aditivos presentes en el lubricante [79] y en el combustible [80]. En cuanto a la naturaleza de las partículas de hollín generadas, está muy condicionada por el combustible y por el desarrollo de proceso de combustión.

Entrando en el detalle de la composición de las partículas de hollín es posible describir las mismas como un aglomerado de pequeñas partículas primarias de grafito unidas con una estructura más o menos ordenada [81] y que presenta distintas tipologías. Debido a esto es posible describirlas según modelos fractales que permiten definir sus dimensiones y características [82]. Adsorbidos sobre las partículas de hollín es posible hallar diversos hidrocarburos condensados [83]. A estos compuestos se les llama fracción orgánica soluble (SOF por sus siglas en inglés) [84], ya que puede ser extraída empleando disolventes orgánicos líquidos y puede alcanzar hasta un 10% de la masa de la partícula [85]. Además de lo anterior es posible encontrar compuestos inorgánicos, tales como sulfatos u óxidos metálicos [86].

La formación del hollín se ve favorecida si durante la combustión existen regiones con un ratio combustible/aire muy alto, normalmente en las zonas

<sup>3</sup>Del inglés *Selective Catalytic Reduction Filter*.

centrales de los chorros de combustible [87], y en momentos con elevada presión y temperatura, según puede consultarse en la Figura 2.1(b). La formación de las partículas de hollín es un proceso que puede dividirse en diferentes etapas que involucran distintos procesos químicos y físicos [88]. Estas etapas están representadas en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Esquema del proceso de formación de las partículas quemadas en los MEC incluyendo los distintos mecanismos que permiten su crecimiento.

En primer lugar se forman las especies precursoras del hollín. En toda reacción de combustión de hidrocarburos se produce un proceso de pirólisis de las moléculas de combustible donde estas modifican su estructura para producir cadenas más cortas, según puede observarse en la Figura 2.3 [89]. Entre las moléculas que se obtienen de esta manera se encuentran hidrocarburos insaturados como el acetileno y otras moléculas equivalentes poliinsaturadas de mayor tamaño, que actúan como precursores de la formación de hollín [90]. Las reacciones entre estas moléculas en las regiones con altos ratios de combustible, y por lo tanto alta concentración de especies precursoras, producen compuestos fenólicos, también precursores de hollín, capaces de experimentar reacciones de adición [91] que permiten su crecimiento para formar especies policíclicas pesadas [88].

Tras la formación de las especies policíclicas pesadas, y como consecuencia de su alta concentración en las regiones centrales de chorros [92], se produce su condensación física, dando lugar a multitud de pequeñas partículas de poca masa que servirán de centro de nucleación para el crecimiento de las partículas de hollín, según lo recogido en la Figura 2.3. Estas partículas aún conservan hidrógeno en su composición, siendo consideradas hidrocarburos [3].

Una vez se han generado los centros de nucleación de las partículas de hollín se produce el crecimiento de los mismos mediante tres fenómenos diferentes: el crecimiento superficial, la coagulación y la aglomeración [3].

Cuando las partículas abandonan el cilindro se produce una disminución en la temperatura de las mismas, lo que da lugar a un proceso de adsorción-condensación [85], que consiste en la unión de hidrocarburos inquemados a las partículas de hollín por medio de enlaces de Van der Waals.

Las partículas emitidas a la atmósfera tienen un gran efecto sobre la salud pública, relacionado fundamentalmente con su forma y tamaño. De entre ellas, las que suponen un mayor riesgo para la salud son las de menor tamaño, estas son las PM10 (2.5-10  $\mu\text{m}$ ) [93] y las PM2.5 (menores de 2.5  $\mu\text{m}$ ) [94]. Estas últimas pueden penetrar hasta las cavidades alveolares, donde quedan depositadas, aumentando sus efectos perjudiciales [95].

Existe numerosa literatura sobre el efecto de la exposición a partículas del tamaño indicado, concluyéndose que a largo plazo las partículas de PM2.5 aumentan significativamente la probabilidad de muerte por problemas respiratorios [96].

Por otra parte, las partículas formadas en los procesos de combustión en motores diésel son especialmente peligrosas por su particular composición química, ya que al llevar adsorbidos hidrocarburos inquemados pueden contener compuestos aromáticos cancerígenos. De ahí que la exposición a estas partículas contribuye a aumentar el riesgo de sufrir cáncer de pulmón [97]. En conjunto, se puede establecer una relación directa entre el aumento de mortalidad [98] y de las afecciones respiratorias [99] con la exposición a estas partículas.

En cuanto a su efecto sobre el medio ambiente, las partículas impactan de manera negativa sobre el crecimiento de vegetales y el clima, influyendo sobre los patrones de precipitaciones y modificando la relación entre radiación solar incidente y reflejada [100].

La reducción de las emisiones de partículas en MEC se ha visto altamente favorecida por la mejora de los sistemas y patrones de inyección [67], junto con el desarrollo del control electrónico. Sin embargo, estos enfoques han resultado insuficientes por sí mismos para reducir la emisión de partículas a los niveles requeridos por la normativa. Es por este motivo por lo que se recurre a EATS como solución tecnológica para cumplir esta necesidad.

Los sistemas de post-tratamiento responsables de la reducción de partículas en MEC son los DPFs [101]. Dado que las partículas de hollín son sólidas se hace imprescindible el uso de medios físicos como los filtros de partículas para separarlas de los gases de escape. Los DPFs son sistemas que retienen y almacenan partículas en su interior, haciéndose necesario llevar a cabo regeneraciones periódicas para evitar efectos adversos tales como pérdida de presión excesiva o procesos de oxidación descontrolados.

### 2.3. Normativa de emisiones contaminantes

Los inicios de la investigación sobre los efectos de la contaminación atmosférica de origen antropogénico datan de mediados del siglo XX [102]. En esta época comenzó a hacerse evidente el deterioro de la calidad del aire en grandes ciudades de Estados Unidos debido, en gran medida, a las emisiones contaminantes de las industrias locales [103]. Los resultados de estos estudios desembocaron en la tramitación por parte del Congreso de EE.UU. de la Air Pollution Control Act en 1955, siendo la primera ley de carácter nacional en la que se limitaba la emisión de contaminantes por parte de la industria [104]. En paralelo, la popularización del automóvil causó un aumento en el cómputo de las emisiones contaminantes, manifestándose en el fenómeno de smog fotoquímico sobre la ciudad de Los Angeles [105]. Este hecho supuso la aprobación de la L.A. County Air Pollution Control District, en la que se proponían medidas para la reducción de emisiones contaminantes por parte de los medios de transporte [106].

La magnitud de los problemas derivados de la contaminación atmosférica causó la entrada en vigor de la Motor Vehicle Air Pollution Control Act por parte del Congreso de EEUU en 1965, siendo la primera ley federal donde se limitaban las emisiones contaminantes de vehículos automóviles [107]. La preocupación por la contaminación desembocaría en la creación de la Agencia de Protección Medioambiental y la aprobación de normativas cada vez más restrictivas sobre las emisiones contaminantes [108].

De un modo similar, problemas derivados de la contaminación atmosférica en ciudades europeas [109] llevaron a la aparición de diversas leyes en diferentes países para limitar las emisiones de contaminantes de la industria y los medios de transporte. Las diferentes medidas acabaron desembocando en la aprobación de la normativa europea sobre emisiones de 1988, conocida como Euro 0, que limitaba las emisiones contaminantes de vehículos pesados. Posteriormente, en 1991, se aprobó la normativa Euro 1 para turismos, cuyos límites a las emisiones contaminantes de NO<sub>x</sub>, HC y PM se muestran en la Tabla 2.1.

El cumplimiento de las sucesivas normativas ha obligado a una evolución continua de los MEC, buscando aunar una mejora de rendimiento y una reducción de las emisiones contaminantes. Sin embargo, el carácter cada vez más restrictivo de estas normativas ha hecho que se sobrepase el límite tecnológico de soluciones basadas en la reducción en fuente, lo que ha conducido a la introducción de distintos sistemas de post-tratamiento de gases de escape [110]. A continuación se describe la evolución de la normativa de emisiones en Europa

**Tabla 2.1.** Cuadro resumen con los límites de emisiones MEP y MEC para la normativa Euro 1.

Emisión	MEP	MEC
	Euro 1	
CO [g/km]	2.72	2.72
HC+NO <sub>x</sub> [g/km]	0.97	0.97
PM [g/km]	-	0.14

para vehículos ligeros y las innovaciones introducidas en cuanto a sistemas de tratamiento de gases de escape para el cumplimiento de las mismas.

### 2.3.1. Primeros catalizadores y mejora de combustibles

La normativa Euro 1, aprobada en 1991 y de obligado cumplimiento desde 1993, impuso restricciones a las emisiones de vehículos diésel y gasolina [111], provocando la generalización de los convertidores catalíticos en todos ellos [112].

El funcionamiento de estos equipos, explicado con más detalle en el Apartado 2.5, permite reducir la emisión de HC y CO por medio de su oxidación. Estos sistemas se componen de un soporte que puede estar fabricado en material cerámico o metálico sobre el que se impregna un material cerámico (washcoat) en el que se depositan metales nobles<sup>4</sup> que actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación cuando se ha alcanzado la temperatura adecuada.

La implantación de estos sistemas supuso un motivo adicional para la mejora de los combustibles, debido a que diversas sustancias presentes en estos, además de ser contaminantes, producían una reducción en la vida útil de los catalizadores. En el caso de los MEP, el uso de tetraetilo de plomo como aditivo antidetonante suponía la emisión de cantidades no despreciables de partículas de plomo metálico a la atmósfera [113] así como el envenenamiento de los metales nobles empleados en el catalizador [114].

En el caso de vehículos equipados con MEC, la presencia de compuestos sulfurados en el combustible causa la liberación de óxidos de azufre a la atmósfera. Los óxidos de azufre son compuestos contaminantes que, entre otros efectos, contribuyen a la generación de lluvia ácida al reaccionar con el agua presente en la atmósfera [115]. Los óxidos de azufre también producen el envenenamiento de los metales nobles al adsorberse de forma irreversible sobre los mismos [116].

<sup>4</sup>Tales como platino, paladio y rodio.

### 2.3.2. Primeros sistemas de-NOx y mejora del catalizador

La normativa Euro 2, de obligado cumplimiento para los vehículos matriculados a partir de enero de 1997, supuso la primera diferenciación entre los límites de emisiones tolerados para vehículos con MEP y MEC, tal y como puede observarse en la Tabla 2.2 [117].

La mayor limitación a la emisión de NOx+HC en MEC impuesta por la normativa Euro 2 supuso la popularización del EGR como método para evitar la generación de NOx [118]. La introducción de la normativa Euro 3, en enero de 2001, que añadió un límite de emisiones de NOx separado del límite conjunto de NOx+HC [119], implicó a su vez el uso de sistemas de EGR refrigerados en los motores de mayor tamaño [120]. Estos sistemas se generalizaron con la entrada en vigor de la normativa Euro 4, en enero de 2006 [121].

Para garantizar el cumplimiento de esta última normativa algunos fabricantes empezaron a emplear, de forma alternativa al EGR refrigerado, un sistema de post-tratamiento de gases de escape para eliminar los NOx generados en MEC. Se trataba del SCR [70, 101], que emplea urea como aditivo para reducir los NOx generados a N<sub>2</sub> [71].

Por otra parte, la progresiva reducción en los límites de emisiones de CO y HC impuesta por la evolución de las normativas, implicó la necesidad de mejorar y optimizar los sistemas de catálisis oxidativa y su control electrónico. En este sentido, la mayor mejora se produjo en la reducción de la temperatura de activación de estos equipos y en su gestión en condiciones de arranque en frío [122].

**Tabla 2.2.** Cuadro resumen con los límites de emisiones en MEP y MEC para las normativas Euro 2, Euro 3, Euro 4.

Emisión	MEP	MEC	MEP	MEC	MEP	MEC
	Euro 2		Euro 3		Euro 4	
CO [g/km]	2.2	1.0	2.3	0.66	1.0	0.50
HC+NOx [g/km]	0.5	0.7	-	0.56	-	0.30
THC [g/km]	-	-	0.20	-	0.10	-
NOx [g/km]	-	-	0.15	0.50	0.08	0.25
PM [g/km]	-	0.08	-	0.05	-	0.025

Ante la generalización del uso de catalizadores y sistemas que requerían control electrónico, la normativa Euro 4 también incluyó por primera vez la

obligatoriedad de introducir sistemas de diagnosis en el vehículo (OBS<sup>5</sup>) que garantizaran el correcto funcionamiento de todos los sistemas [123].

### 2.3.3. Generalización del DPF y de sistemas de-NOx

La entrada en vigor de la normativa Euro 5 en enero de 2011 redujo el límite de emisiones de material particulado a la quinta parte de lo estipulado por la norma Euro 4, según se muestra en la Tabla 2.3 [124]. Además se incluyó un límite al número de partículas en MEC. Para el cumplimiento de esta normativa fue necesario introducir un sistema de post-tratamiento que permitiese en exclusiva la eliminación de dicho contaminante. Se trata del filtro de partículas diésel, que retira las partículas en suspensión en el gas de escape empleando medios físicos. Este sistema será tratado en detalle en el Apartado 2.4.

**Tabla 2.3.** Cuadro resumen con los límites de emisiones en MEP y MEC para la normativa Euro 5.

Emisión	MEP	MEC
	Euro 5	
CO [g/km]	1.00	0.50
HC+NOx [g/km]	-	0.23
THC [g/km]	0.10	-
HC no metano [g/km]	0.066	-
NOx [g/km]	0.06	0.18
PM [g/km]	0.005	0.005
PN [# /km]	-	$6 \times 10^{11}$

El principal cambio para motores MEC entre las normativas Euro 5 y Euro 6, de entrada en vigor en septiembre de 2015, fue la reducción drástica de los límites de emisiones de NOx hasta los 0.08 g/km [124], como se puede observar en la Tabla 2.4. Para poder cumplir con esta limitación ha sido necesario emplear sistemas post-tratamiento de gases de escape que complementen los sistemas de EGR [101].

Estos sistemas, ya introducidos en el Apartado 2.2.3, son el SCR, cuyo uso resultaba imprescindible para el cumplimiento de esta normativa en motores de gran cilindrada y el LNT, que acumula NOx dentro del substrato reduciéndolos

<sup>5</sup>Del inglés *On-Board Systems*.

**Tabla 2.4.** Cuadro resumen con los límites de emisiones en MEP y MEC para la normativa Euro 6.

Emisión	MEP	MEC
	Euro 6	
CO [g/km]	1.00	0.50
HC+NOx [g/km]	-	0.17
THC [g/km]	0.10	-
HC no metano [g/km]	0.066	-
NOx [g/km]	0.06	0.08
PM [g/km]	0.005	0.005
PN [# /km]	$6 \times 10^{11}$	$6 \times 10^{11}$

por medio de procesos periódicos en los que se genera en el gas de escape una alta concentración de especies reductoras.

Otro cambio introducido por la normativa Euro 6 es la extensión de la limitación en cuanto a emisión de número de partículas a los MEP de inyección directa. Este aumento en la restricción de las emisiones por parte de los motores de gasolina de inyección directa ha llevado a la generalización del empleo de filtros de partículas de gasolina (GPF<sup>6</sup>) [125].

**Tabla 2.5.** Comparativa entre NEDC y WLTC.

	NEDC	WLTC
Duración [s]	1180	1800
Longitud [km]	11.007	23.260
Tiempo al ralentí [%]	21.8	13
Velocidad máxima [km/h]	120	131.6
Velocidad media [km/h]	33.6	46.3
Aceleración máxima [m/s <sup>2</sup> ]	1	1.6

En septiembre de 2017 entró en vigor la norma Euro 6d-TEMP que implica un cambio en el protocolo de homologación, introduciendo el *Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures* (WLTP) en vehículos de transporte ligero [101]. Este nuevo procedimiento busca armonizar los diversos protocolos de homologación a nivel mundial. Se reemplaza el ciclo NEDC por un nuevo ciclo de homologación, denominado *Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle* (WLTC), con un carácter más dinámico, como se puede apreciar en la

<sup>6</sup>Del inglés *Gasoline Particulate Filter*.



comparativa de la Tabla 2.5, que permite reproducir de forma más veraz el funcionamiento del motor en situaciones de uso habitual [126]. Además de lo anterior, se incluyen ensayos en condiciones de conducción real (RDE<sup>7</sup>), siendo esta una prueba complementaria al WLTC [127]. Los ensayos RDE son pruebas realizadas en la vía pública en las que se registran las emisiones de los vehículos en condiciones de uso normal por medio de sistemas portátiles de medida de emisiones (PEMS<sup>8</sup>). Estos ensayos incorporan fases de conducción urbana, rural y en autopista en un amplio rango de condiciones ambientales, tal y como se indica en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** *Condiciones de homologación para la normativa Euro 6d-TEMP.*

Prueba de homologación	RDE+WLTC
Rango de temperaturas (RDE)	-7/35 °C
Altitud (RDE)	<1300 m
Velocidad máxima (RDE)	145 km/h

En la actualidad, para garantizar el cumplimiento de la normativa vigente se ha estandarizado el uso conjunto de SCR y LNT para la reducción de NOx en todas las condiciones de funcionamiento del motor [73]. A su vez, también se ha extendido el uso combinado de DPFs y SCRs en un mismo sistema de post-tratamiento, que permita la reducción de las emisiones de NOx y PM de forma simultánea. Este tipo de sistemas requiere de cambios en la formulación de los catalizadores empleados de forma que se preserve una elevada tasa de conversión de los NOx en presencia de hollín [73].

## 2.4. Filtros de partículas de flujo de pared

De entre los diversos sistemas de post-tratamiento de gases de escape, el filtro de partículas es el dispositivo empleado para eliminar las partículas generadas en el interior del cilindro [128]. Este sistema se basa en el empleo de medios físicos para separar las partículas sólidas de la corriente de gas, quedando dichas partículas retenidas en su interior [129].

Para que este sistema sea apto para su aplicación debe producir una pérdida de presión lo más reducida posible y garantizar una alta eficiencia de filtrado en condiciones limpias y de acumulación [130]. A su vez, el filtro empleado debe garantizar un largo tiempo de vida útil en condiciones de alta

<sup>7</sup>Del inglés *Real Driving Emissions*.

<sup>8</sup>Del inglés *Portable Emissions Measurement System*.

temperatura, presentando una gran resistencia ante choques térmicos así como una buena integridad mecánica [131]. Otro aspecto de interés es una elevada estabilidad química, de forma que no se produzca degradación que pudiera dar lugar a la emisión de contaminantes secundarios [132]. Por último, estos sistemas deben tener un coste de producción reducido y un mantenimiento sencillo, por lo que resulta conveniente que sean compatible con el uso de diferentes estrategias que faciliten la regeneración del sistema [133].

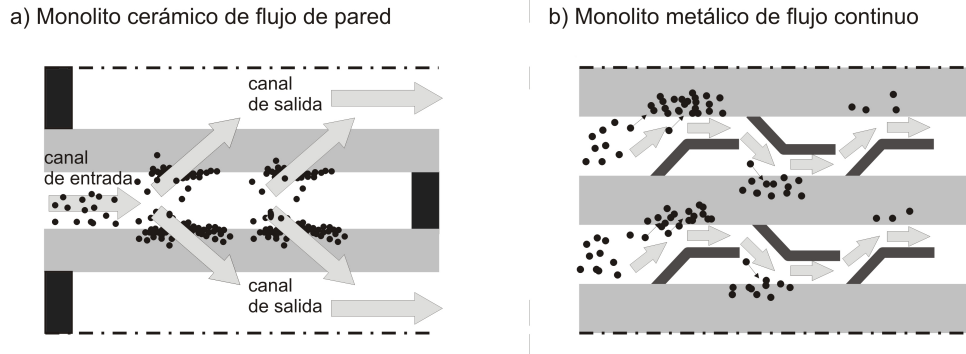
Además de los filtros, existen diferentes sistemas basados en distintos principios físicos que permiten separar las partículas de una corriente de gas. Se trata, principalmente, de los sistemas de asentamiento por gravedad [134], los equipos de deposición electrostática [135] y los sistemas ciclónicos de separación centrífuga [136]. Sin embargo, ya sea por el gran tamaño de estos equipos o por el tiempo que requieren para separar partículas del tamaño de las emitidas por un MCI, su uso no es posible en aplicaciones de transporte.

De esta forma, los únicos dispositivos cuyo uso es adecuado para este fin son los filtros de partículas, sistemas que fuerzan el paso del gas por una región que presente una alta tortuosidad, lo que causa que las partículas queden atrapadas [137]. Con la finalidad de lograr el mejor equilibrio entre las características indicadas, y teniendo en cuenta que existen diversos fenómenos físicos que permiten la separación de las partículas del gas [138], se han evaluado diversas tipologías de filtros de partículas, que emplean distintos materiales, cuyas propiedades son ampliamente descritas en la literatura, tales como filtros de partículas de flujo de pared [139], espumas cerámicas [140] o espumas y substratos de tipo metálico [141].

En la Figura 2.4 se presentan dos de las tipologías más comunes para estos equipos: un filtro de partículas de monolito cerámico de flujo de pared (Figura 2.4(a)) [142] y un filtro de partículas de flujo continuo y monolito metálico (Figura 2.4(b)) [143].

Desde principios de siglo los filtros de partículas diésel de flujo de pared gozan de una posición hegemónica en el mercado [144]. Dicha consideración se debe a su mejor equilibrio entre pérdida de presión y eficiencia de filtrado con un bajo volumen dedicado [145]. A su optimización ha contribuido una extensa actividad investigadora, comprendiéndose entre estos esfuerzos el desarrollo de herramientas de cálculo computacional entre las que forma parte el trabajo presentado en esta tesis doctoral.

Los filtros de partículas diésel de flujo de pared se componen de estructuras monolíticas porosas, que presentan gran número de pequeños canales paralelos que atraviesan el monolito en dirección axial y cuyos extremos de entrada y salida se encuentran alternativamente sellados. Esta estructura fuerza a que



**Figura 2.4.** Morfología y representación del principio de funcionamiento de (a) un filtro de partículas de monolito cerámico de flujo de pared y (b) un filtro de partículas de monolito metálico de flujo continuo.

la corriente de gas atraviese el medio poroso dejando retenidas las partículas en él, según se observa en la Figura 2.4(a).

Estos filtros presentan una alta superficie de filtrado y un medio poroso muy regular, con porosidades comprendidas entre el 35%-50% y diámetros de poro de 10 a 25  $\mu\text{m}$  [146]. Estas características justifican la alta eficiencia de filtrado y su baja pérdida de presión [147].

También es característico de estos equipos el hecho de que la capacidad de filtrado global dependa de dos procesos diferentes: el filtrado en lecho profundo y el filtrado superficial. El filtrado en lecho profundo es el proceso controlante cuando el filtro contiene una baja cantidad de hollín acumulado, de modo que la deposición de hollín se da en el interior de las paredes porosas. A medida que aumenta la acumulación de partículas se llega a un punto en el que se satura la pared y aparece una capa de partículas sobre la superficie misma en el canal de entrada. La formación de la capa de partículas da lugar al filtrado en régimen superficial [146].

Lo descrito en el párrafo anterior supone que las condiciones de funcionamiento del filtro están muy influidas por la cantidad de hollín acumulado en el interior del mismo, lo que afecta a la estructura del medio poroso. Esta influencia se evidencia en el aumento de la eficiencia de filtrado conforme aumenta la carga de hollín pero también en un aumento de la pérdida de presión del sistema. Para controlar esta pérdida de presión y evitar la obstrucción del equipo es necesario realizar procesos de regeneración para eliminar el hollín acumulado [148]. El correcto diseño del equipo y el adecuado control de es-

tos procesos de regeneración son necesarios para garantizar un funcionamiento apropiado del filtro.

#### 2.4.1. Descripción general del equipo

El filtro de partículas de monolito cerámico de flujo de pared o DPF es el objeto del trabajo de investigación que se presenta en esta tesis doctoral, por lo que se va a dedicar este apartado a aportar información general del equipo y su desarrollo hasta la actualidad.

La tecnología empleada en los DPFs comenzó su desarrollo en investigaciones realizadas durante los años ochenta del siglo pasado, estando fechada la primera patente de este tipo de filtro en el año 1981 [149]. Los primeros diseños de DPFs derivan de los desarrollos de monolitos cerámicos para soporte de catalizadores utilizados en la industria del automóvil, empleando estructuras análogas a los mismos, con la salvedad de que los extremos de entrada y de salida de los canales están cerrados de forma alterna entre canales adyacentes.

Como consecuencia de lo anterior, los primeros monolitos cerámicos empleados en DPFs usaban la cordierita como material de fabricación, al igual que los monolitos usados en los catalizadores de oxidación [128]. La cordierita es un material cerámico formado por silicato de hierro y aluminio, cuyo empleo como soporte para catalizadores situados en la línea de escape de MCI está justificado debido a su baja expansión térmica y a su alta resistencia al choque térmico [150].

A partir de estos primeros diseños, este tipo de sistemas ha sido sometido a procesos de mejora continua con el fin de limitar su impacto sobre las prestaciones del motor. Fruto de esto, cuando se produjo la implementación generalizada de los filtros de partículas a principios del siglo XXI para cumplir las restricciones a la emisión de partículas de las nuevas normas de emisiones contaminantes [124, 151], se introdujo el carburo de silicio como material de fabricación de los monolitos cerámicos de los DPFs [152]. El carburo de silicio es un material altamente poroso con una gran resistencia a la temperatura que, aplicado a la fabricación de monolitos cerámicos para DPFs, provoca una menor pérdida de presión que la cordierita, sin afectar a la eficiencia de filtrado [153]. La principal desventaja técnica de este material frente a la cordierita es su mayor índice de dilatación térmica. Sin embargo, este problema puede solventarse fabricando el monolito por medio de la unión de diferentes segmentos monolíticos de menor tamaño [154].

La influencia sobre el consumo de los MCIAs que tiene el DPF y las etapas de regeneración necesarias para su mantenimiento, han propiciado el desarrollo de métodos destinados a reducir la acumulación de partículas en el mismo, disminuyendo la pérdida de presión provocada y espaciando más los eventos de regeneración activa en el tiempo. El fruto de dicha investigación fue la introducción de los CDPF<sup>9</sup>, filtros de partículas con recubrimiento catalítico que aceleran la oxidación del hollín en el filtro por parte del NO<sub>2</sub> presente en el gas de escape [155].

En este mismo sentido, ciertos fabricantes emplean aditivos basados en el óxido de cerio durante la combustión, los cuales hacen que el hollín acumulado en el DPF se oxide con más facilidad [156]. Sin embargo, este método, además de requerir un mayor mantenimiento, ha demostrado generar una mayor cantidad de ceniza [157].

La experiencia adquirida con los recubrimientos catalíticos en el filtro de partículas para fomentar la oxidación del hollín ha provocado un gran interés por integrar diversos catalizadores para la reducción de emisiones de contaminantes gaseosos en el propio DPF, con la consiguiente reducción de coste y volumen de los sistemas de post-tratamiento. En este sentido se han realizado estudios comparativos sobre la eficiencia de oxidación de HC y CO de un DPF con recubrimiento catalítico frente a la habitual combinación de DOC y DPF [158]. Por otra parte, según se ha indicado anteriormente, se han combinado sistemas de reducción catalítica selectiva de NOx con las funciones de DPF; este tipo de sistemas han sido investigados de forma extensiva, incluyendo el efecto de la presencia de hollín sobre la eficiencia de conversión de los NOx [159].

También resulta especialmente crítico el comportamiento térmico del DPF, puesto que influye en los procesos de regeneración [160]. Al respecto, el intercambio de calor del gas de escape con el filtro y la capacidad de acumulación de energía térmica de este último condicionan la temperatura que alcanza el sustrato poroso y, de ahí, la cinética de las reacciones de oxidación del hollín. En este sentido, sistemas con una baja inercia térmica garantizan procesos de regeneración más homogéneos y permiten reducir la duración del transitorio térmico [161]. Por ello resulta de gran importancia el aislamiento térmico del DPF dado que contribuye a reducir las pérdidas de calor con el exterior y el gradiente de temperatura en dirección radial [162]. Un gradiente muy acusado conduce a procesos de regeneración no homogéneos [163].

Un último aspecto que resulta fundamental a este respecto es la influencia del calor liberado por las reacciones de oxidación del hollín. Este calor contri-

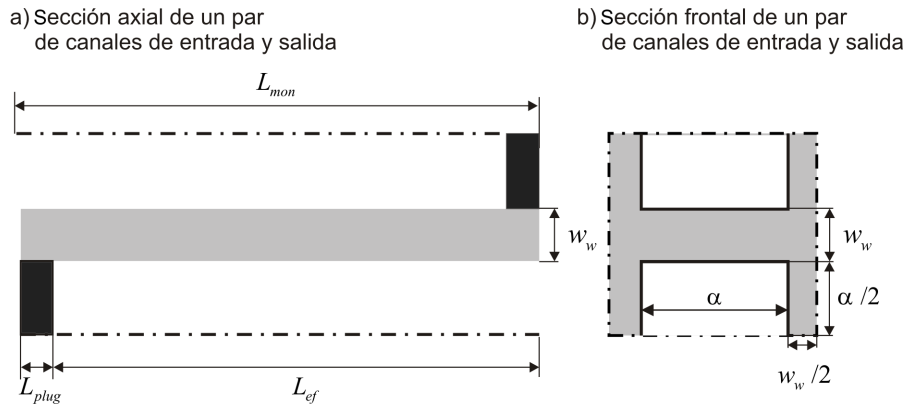
---

<sup>9</sup>Del inglés *Catalyzed Diesel Particulate Filters*.

buye a aumentar la temperatura del substrato poroso así como la temperatura de salida del gas [164]. Este aumento de la temperatura del substrato poroso contribuye a su vez al aumento de la tasa de oxidación del hollín, siendo este un proceso que se autoalimenta y puede desembocar en una regeneración descontrolada del filtro y en la aparición de puntos calientes [165]. Esto resulta un aspecto crítico para el diseño del DPF y para la definición de las estrategias de regeneración [166].

### 2.4.2. Parámetros geométricos y propiedades del medio poroso

Las prestaciones del DPF están determinadas por los parámetros estructurales del mismo, abarcando las escalas macro, meso y microscópicas.



**Figura 2.5.** Principales parámetros estructurales para la definición de la geometría del canal en filtro de partículas de flujo de pared representados desde: (a) una perspectiva axial y (b) una perspectiva frontal.

En cuanto a los parámetros geométricos macroscópicos, el volumen del DPF esta condicionado por la aplicación para la que se haya diseñado el equipo. El tamaño del DPF es un parámetro que intenta minimizarse, siempre buscando un compromiso con el aumento de la pérdida de presión que dicha reducción causa. Usualmente el volumen del DPF es entre 1.5 y 2.5 veces superior al volumen desplazado por el motor [167].

Dentro de los parámetros mesogeométricos del DPF se encuentra la definición de la tipología de los canales del mismo, representada en la Figura 2.5 para el caso de canales cuadrados simétricos. La geometría de los canales viene definida por tres parámetros independientes: el lado del canal ( $\alpha$ ), el espesor de la pared porosa ( $w_w$ ) y el largo del canal ( $L_{ef}$ ), siendo este último igual a

la longitud del monolito ( $L_{mon}$  en la la Figura 2.5) menos la longitud del sello del canal ( $L_{plug}$ ). De entre estos parámetros, el espesor de pared y el lado del canal condicionan el área frontal de los canales, lo que determina el número de canales por unidad de área frontal.

Además de condicionar el número de canales por unidad de área frontal, el lado del canal y el espesor de la pared porosa definen la resistencia mecánica y térmica del DPF, e influyen en el comportamiento térmico del filtro. Este último resulta de gran importancia cuando se inician los eventos de regeneración, debido a la necesidad de vencer la inercia térmica del monolito, y determina en gran medida la distribución de temperaturas durante el proceso [168].

Asimismo, existen diversos tipos de secciones de canal, algunas de las cuales buscan una asimetría entre los canales de entrada y salida [169], con el objetivo de obtener mayores áreas de filtrado en los canales de entrada y, por tanto, una mayor capacidad de acumulación de partículas.

Los parámetros microscópicos son aquellos que definen la geometría interna de la pared porosa del filtro. Tienen gran influencia sobre el comportamiento fluidodinámico del DPF y su eficiencia de filtrado. Los principales parámetros relacionados con la estructura del medio poroso son: la porosidad ( $\varepsilon_w$ ), cuyos valores típicos oscilan entre 40% y 60% [170] y el diámetro medio de poro ( $d_{p,w}$ ), con valores comprendidos entre 10 y 25  $\mu\text{m}$  [146].

Estos parámetros afectan a la resistencia mecánica y térmica del filtro. Al reducir su valor se obtienen monolitos con mayor resistencia mecánica y mayor inercia térmica. En consecuencia, se limitan los valores máximos que pueden tener porosidad y diámetro medio de poro para garantizar la durabilidad del equipo y evitar que se reduzca su eficiencia de filtrado.

En el caso de DPFs catalizados, los valores de porosidad pueden disminuir hasta un 20% y el diámetro medio de poro reducirse a la mitad respecto a los valores del monolito sin imprimir, en función de la cantidad de recubrimiento catalítico empleado [171] y la técnica seleccionada para realizar la imprimación [172], algunas de las cuales se indicarán en el Apartado 2.5.

A su vez, el efecto combinado de estos dos parámetros microgeométricos tiene una gran influencia sobre la pérdida de presión del filtro y sobre la eficiencia de filtrado. Porosidad y diámetro medio de poro bajos hacen que el sistema presente una elevada eficiencia de filtrado, pero conducen a una mayor pérdida de presión. Por el contrario, cuando se aumenta el valor de la porosidad y el diámetro medio de poro se minimiza la pérdida de presión a costa de reducir la eficiencia de filtrado.

Estos efectos sobre la pérdida de presión del DPF se relacionan con los parámetros microscópicos a través del concepto de permeabilidad. El término de permeabilidad se refiere a la conductividad de un medio poroso y depende de las características del medio, pero también de las del fluido que atraviesa dicho medio [173], tal y como se pone de manifiesto en la fórmula general de cálculo de la permeabilidad, presentada en la Ecuación 2.4.

$$k_w = f(\varepsilon_w) \left( \frac{3(1 - \varepsilon_{w0})}{2\varepsilon_{w0}} d_{p,w} \right)^2 SCF_w \quad (2.4)$$

En la Ecuación 2.4 el término  $d_{p,w}$  es el diámetro de poro medio y el término  $f(\varepsilon_w)$  es función del factor hidrodinámico de Kuwabara, que depende de la porosidad ( $\varepsilon_w$ ) del medio poroso [173].

$$f(\varepsilon_w) = 0.02 \frac{2 - \frac{9}{5}(1 - \varepsilon_w)^{\frac{1}{3}} - \varepsilon_w - \frac{1}{5}(1 - \varepsilon_w)^2(\varepsilon_w)}{1 - \varepsilon_w} \quad (2.5)$$

El término  $SCF_w$  de la Ecuación 2.4 representa la corrección de Stokes-Cunningham, que tiene en cuenta que para medios porosos la velocidad del fluido en las paredes no es cero. El factor  $SCF_w$  es función del número de Knudsen en el medio poroso, que puede expresarse como

$$K_n = \frac{2\lambda}{d_{c,w}}, \quad (2.6)$$

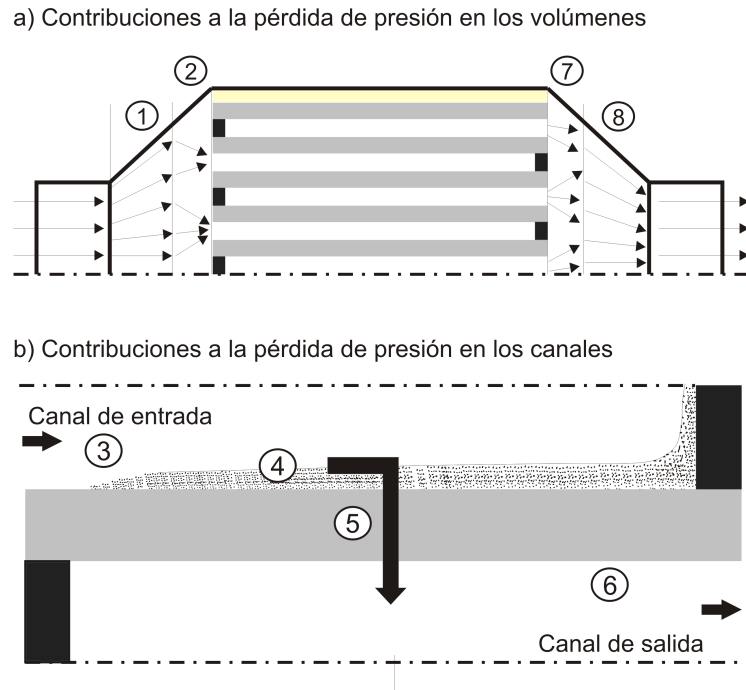
siendo este término función del camino libre medio de las moléculas que componen el gas ( $\lambda$ ) y del diámetro de la unidad colectora ( $d_{c,w}$ ).

### 2.4.3. Pérdida de presión en el filtro de partículas

Según se ha comentado, el filtro de partículas diésel es un elemento que provoca una restricción al paso del gas de escape. Esta restricción causa una pérdida de presión en el fluido, lo que se traduce en un aumento de la contrapresión de escape del motor.

La pérdida de presión generada es fruto de diversas contribuciones debidas a la interacción del flujo con el monolito y los volúmenes de entrada y salida del DPF. Las principales contribuciones a la pérdida de presión se dan en los conos de entrada y salida, representadas en la Figura 2.6(a), y en los canales del DPF, representadas en la Figura 2.6(b).





**Figura 2.6.** Principales procesos de pérdida de presión en (a) los volúmenes del DPF y (b) los canales del monolito.

Las contribuciones que tienen lugar en los conos del equipo se relacionan con las pérdidas de presión inerciales debidas a la expansión de la vena fluida en el cono de entrada del equipo (Figura 2.6(a), número 1) y a la contracción de la vena fluida en el cono de salida (Figura 2.6(a), número 8). Las contribuciones a la pérdida de presión en el monolito se distribuyen entre: las pérdidas de presión inerciales debidas a la contracción de la vena fluida a la entrada de los canales de entrada al monolito (Figura 2.6(a), número 2), las pérdidas de presión inerciales causadas por la expansión de la vena fluida a la salida de los canales de salida del monolito (Figura 2.6(a), número 7) y las pérdidas de presión en los canales del monolito. Las pérdidas de presión en los canales son causadas por la fricción entre el fluido y las paredes de los canales de entrada y salida (Figura 2.6(a), números 3 y 6) y por el paso del fluido a través del medio poroso (Figura 2.6(a), números 4 y 5).

La pérdida de presión producida por el paso del gas en un medio poroso limpio comprende dos contribuciones diferentes: por un lado, la debida a la ley de Darcy [174]; y por otro, la contribución del efecto Forchheimer que, solo

es relevante cuando la velocidad de filtrado es muy elevada [175]. De hecho, esta última contribución es comúnmente despreciada en el modelado de DPFs.

En cuanto a la pérdida de presión debida a la ley de Darcy, presenta una fuerte dependencia con la permeabilidad del medio poroso, parámetro descrito en el apartado anterior. De hecho, es posible realizar la caracterización de la microgeometría del equipo a partir de la medida y análisis de las diferentes contribuciones a la pérdida de presión en diversos puntos de funcionamiento [176].

Tal y como se ha descrito en secciones previas, la presencia de hollín en el filtro tiene un gran efecto sobre la pérdida de presión del mismo. Como se ha indicado, la deposición y acumulación de hollín en el filtro tiene lugar en dos regímenes diferentes de funcionamiento, el filtrado en lecho profundo y el filtrado superficial.

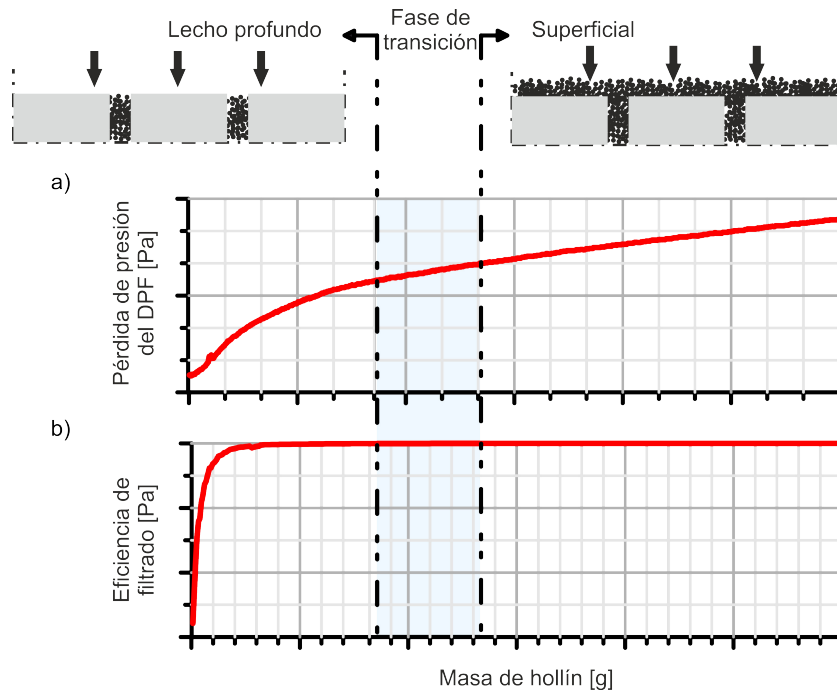
El filtrado en lecho profundo conlleva la acumulación de partículas en el interior de la pared, lo que se traduce en cambios en su microgeometría y en una reducción de la permeabilidad de la misma. La cuantificación de los cambios producidos por esta acumulación de hollín suele evaluarse mediante la aplicación de la teoría de lecho de partículas esféricas y el aumento del tamaño de las unidades colectoras que lo componen [138, 177].

Cuando el sistema funciona en régimen de deposición superficial, se genera un nuevo medio poroso, la capa de partículas, cuyo espesor depende de las características geométricas del filtro y de las propiedades y cantidad de hollín acumulado en la superficie. La aparición de esta capa tiene un efecto doble sobre la pérdida de presión. En primer lugar, afecta al tamaño de la sección transversal de los canales de entrada y provoca un aumento de la pérdida de presión por fricción. En segundo lugar, la capa de partículas supone un nuevo medio poroso que el gas debe atravesar. Esta contribución a la pérdida de presión se evalúa aplicando la ley de Darcy con una permeabilidad obtenida de la aplicación de la teoría de lechos de partículas esféricas a la capa de partículas [177].

#### 2.4.4. Proceso de filtrado

Tal y como se ha indicado en secciones anteriores, el filtro puede operar en dos regímenes de funcionamiento: filtrado en lecho profundo y filtrado superficial. Estos dos tipos de regímenes pueden darse a la vez, imperando uno u otro según las condiciones de acumulación del DPF [138]. En el régimen de filtrado en lecho profundo, las partículas quedan atrapadas en el interior de la pared porosa, mientras que, en el régimen de filtrado superficial, el hollín queda atrapado sobre la superficie de la capa de partículas.

La existencia de los dos regímenes de filtrado mencionados se pone en evidencia al analizar la evolución característica de la pérdida de presión del equipo frente a la masa de hollín acumulado, partiendo de un sistema inicialmente limpio, según se representa en la Figura 2.7(a).



**Figura 2.7.** Evolución de a) la pérdida de presión y (b) de la eficiencia de filtrado durante un proceso de filtrado con indicación y representación gráfica de los dos regímenes de filtrado.

La Figura 2.7(a) muestra dos fases de funcionamiento con tendencias diferentes y una fase de transición entre ambas. La primera fase se da desde que el filtro se encuentra limpio hasta que alcanza cierta cantidad de hollín acumulado, siendo el régimen de filtrado imperante el filtrado en lecho profundo. Esta fase se caracteriza por un aumento abrupto de la pérdida de presión del DPF en los primeros compases, y tiende a atenuarse a medida que aumenta la cantidad de hollín depositado. La causa de este comportamiento hay que buscarla en una reducción muy acusada de la permeabilidad de la pared porosa cuando la masa de hollín es pequeña, siendo la tasa de reducción menor conforme la pared se encuentra más saturada [177].

Al emplear la teoría de lecho de partículas esféricas, esto se justifica por el crecimiento de las unidades colectoras es más acusado cuando la cantidad de hollín es pequeña debido a que la deposición es más irregular. A medida que la cantidad de hollín depositado aumenta, el crecimiento es más ordenado, causando que el incremento del tamaño de la partícula sea más paulatino [177]. El aumento del diámetro de las unidades colectoras también se manifiesta en el crecimiento de la eficiencia de filtrado, según se observa a la izquierda de la línea divisoria en la Figura 2.7(b).

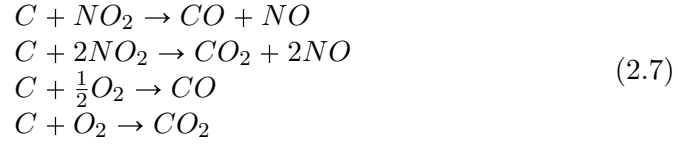
Otro parámetro de gran importancia para determinar la pérdida de presión y la eficiencia de filtrado en el régimen de lecho profundo es la penetración del hollín en la pared porosa. Diversos estudios que combinan el trabajo experimental con el de modelado han demostrado que, aunque el valor de la penetración varía con las condiciones fluidodinámicas del proceso de filtrado, este es siempre reducido [138].

Cuando el régimen imperante es el de filtrado superficial (derecha de la línea divisoria en la Figura 2.7), la pérdida de presión del sistema crece de forma lineal a medida que aumenta la masa de hollín acumulada en el filtro. Este crecimiento constante de la pérdida de presión se relaciona con el aumento regular del espesor de la capa de partículas, cuando la cantidad de hollín acumulada en la misma no es muy alta. Los parámetros que afectan al comportamiento del filtro, cuando opera en este régimen, están relacionados con las propiedades de la microestructura de la capa de partículas, en concreto de la porosidad y el tamaño de partícula medio, que determinan la permeabilidad de este medio poroso [138].

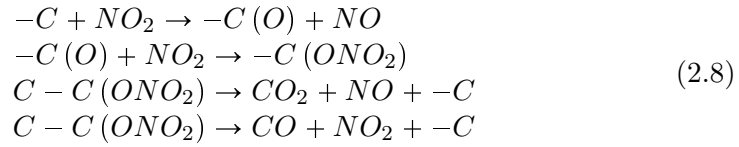
#### 2.4.5. Proceso de regeneración

La acumulación tiene un gran efecto en el comportamiento fluidodinámico del filtro, produciendo, en última instancia, el aumento del consumo específico del motor [148]. Por este motivo, y dada la limitada capacidad de almacenamiento de hollín en el DPF, es necesario realizar procesos de regeneración periódicos para eliminar las partículas de hollín contenidas en el filtro [178].

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en el DPF implican a las especies oxidantes presentes en el gas de escape, siendo las principales el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_2$  [179].

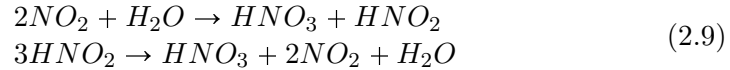


El proceso de oxidación de hollín por parte de las especies indicadas es complejo, debido a su naturaleza en fase heterogénea e implica diversas especies que actúan como intermedios de reacción. Tal es el caso del mecanismo de reacción que implica la reacción del hollín con  $NO_2$  [180],



en el que se observa la formación de especies intermedias sobre la superficie del hollín.

En el gas de escape existen especies que pueden modificar la reactividad de las sustancias oxidantes. El vapor de agua tiene especial importancia dado que permite la formación de ácido nitroso y nítrico, especies de mayor reactividad [180, 181]:



Las reacciones con  $NO_2$  tienen una energía de activación inferior a las que implican únicamente oxígeno, lo que unido a las reacciones catalizadas por agua hacen que esta especie reaccione a temperaturas bajas (a partir de 250 °C) con el hollín [155]. Sin embargo, las bajas concentraciones de  $NO_x$  presentes en el gas de escape limitan la tasa de regeneración con esta especie. Por otra parte, las moléculas de  $NO$ , especie que también forma parte de los  $NO_x$ , pueden oxidar las partículas de hollín, pero esta reacción requiere de temperaturas superiores a 600 °C [182].

El oxígeno es una especie presente en mayor concentración en el gas de escape pero, debido a la mayor energía de activación de la reacción de combustión con este gas, es necesario alcanzar temperaturas superiores a 600 °C para que su tasa de reacción sea relevante [183]. Estas temperaturas que permitirían la regeneración espontánea del filtro, no son habituales en los gases a la salida de la turbina en motores diésel.

Lo anteriormente descrito obliga a desarrollar estrategias que favorezcan los procesos de oxidación de las partículas de hollín aprovechando las características de las reacciones con ambas especies oxidantes de forma que se limite la penalización sobre el rendimiento y eficiencia del motor.

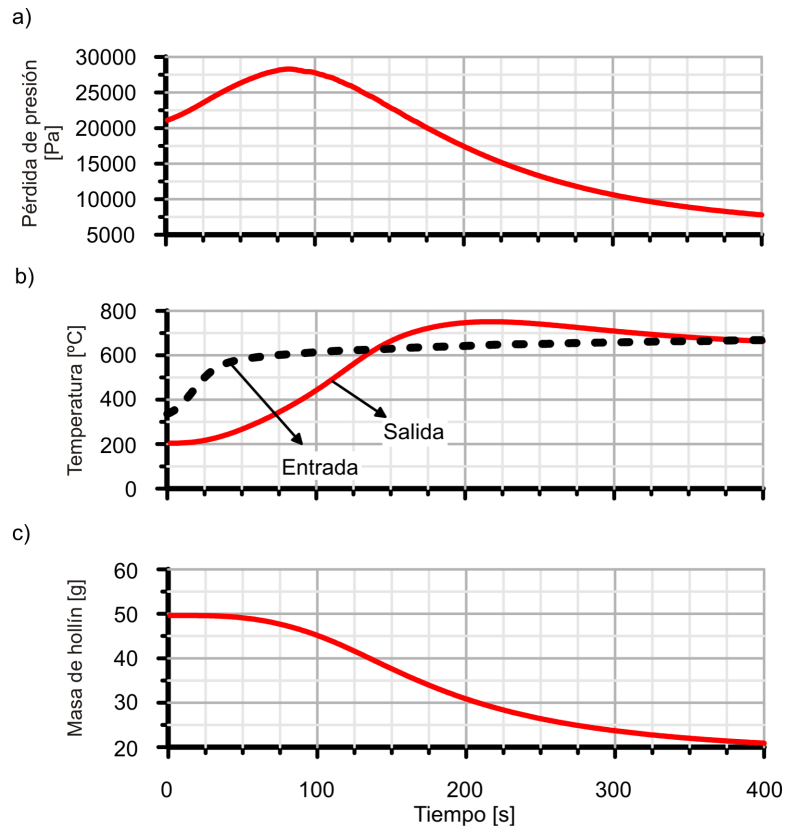
#### 2.4.5.1. Estrategias de regeneración

Las estrategias empleadas pueden ser de dos tipos. Por un lado se tienen estrategias de regeneración activa, en las que se produce un aporte externo de energía con la finalidad de aumentar la temperatura del gas de escape. Por otro lado, existen estrategias de regeneración pasiva, que son aquellas que favorecen la oxidación del hollín sin que implique un aporte externo de energía; para ello se cambian las propiedades del gas para favorecer la presencia de otros agentes oxidantes, o bien se reduce la energía de activación de las reacciones de oxidación.

**Estrategias de regeneración activa:** El fin de este tipo de estrategias es alcanzar alta temperatura, habitualmente superior a 600 °C, para promover de esta forma la oxidación de las partículas por parte del oxígeno presente en los gases de escape [183]. Esto puede darse en puntos de funcionamiento a alta carga, pero lo habitual es emplear diversas técnicas que permitan realizar un aporte de energía al gas de escape para alcanzar la temperatura indicada. En la Figura 2.8 se muestra la evolución de la pérdida de presión, la temperatura del gas y la masa de hollín de un DPF durante un proceso de regeneración activa [184].

El empleo de alta temperatura conlleva un aumento inicial de la pérdida de presión, como se muestra en la Figura 2.8(a). Este proceso está relacionado con el aumento del flujo volumétrico causado por la menor densidad del gas. Una vez que el sistema alcanza temperatura suficiente se produce la combustión del hollín contenido en el mismo, tal y como se observa en la Figura 2.8(c). Este proceso tiene como consecuencia la reducción de la pérdida de presión (Figura 2.8(a)) y un aumento de temperatura del monolito, que suele manifestarse en el aumento de la temperatura de salida del gas sobrepasando a la de entrada, según se muestra en la Figura 2.8(b).

Se han realizado diversos estudios acerca de la estructura general de los procesos de regeneración activa, siendo pionero el trabajo presentado por Bisset [184]. En este estudio se consideraban cuatro etapas diferentes en un proceso de regeneración: el precalentamiento, cuando la temperatura interna del monolito es menor que la del gas de entrada y no se produce reactividad química; la ignición, cuando comienzan las reacciones de combustión y la tem-



**Figura 2.8.** Evolución de las propiedades del filtro durante un proceso de regeneración activa: (a) evolución de la pérdida de presión, (b) evolución de la temperatura de entrada y salida durante el proceso y (c) evolución de la masa de hollín acumulada.

peratura interna del equipo supera a la del gas de entrada; la etapa de máxima reactividad, durante la cual se produce la mayor variación en la cantidad de hollín acumulada; y el final de la regeneración, fase en la que la temperatura de salida del gas tiende a la de entrada.

El método más habitual para aumentar la temperatura del gas de escape antes de su paso por el DPF es modificar la estrategia de inyección llevando a cabo post-inyecciones de combustible [185]. La post-inyección se define de forma que aumente en gran medida la concentración de hidrocarburos en el gas de escape [186]. Los hidrocarburos contenidos en el gas se oxidan en el catalizador de oxidación, por medio de una reacción fuertemente exotérmica que eleva la temperatura del gas de salida de este elemento [187]. Dado que

el DPF se encuentra aguas abajo del DOC y muy próximo a él, este aumento de temperatura causado por la oxidación de los hidrocarburos permite que se produzca la regeneración del hollín acumulado en el DPF.

Ante este tipo de estrategias de regeneración resulta de gran importancia la definición de las post-inyecciones de combustible. La variación en parámetros tales como el retraso en la post-inyección respecto a la inyección principal [188] o la cantidad de combustible inyectada [189], condicionan la temperatura del gas y la cantidad de hidrocarburos que llegan al catalizador [190]. Son estas variables las que permiten definir la estrategia de post-inyección que más interesa en cada caso, en función de la temperatura a la que se encuentre la línea de escape [191]. El empleo de post-inyecciones puede complementarse con otras actuaciones sobre el motor, siendo habitual el cierre de la válvula de EGR durante los eventos de regeneración, con el fin de elevar la temperatura de escape [192], y el empleo de una válvula de mariposa en la admisión, de forma que se limite la entrada de gas al cilindro, obteniendo una mezcla más rica durante la combustión [193].

Otra manera de lograr un aumento de la temperatura del gas de escape es mediante la instalación de un inyector de combustible previo al DOC. La oxidación de combustible inmediatamente aguas arriba del DPF tiene un efecto análogo al conseguido mediante el uso de post-inyecciones, consiguiéndose temperatura suficiente para iniciar los procesos de regeneración [194]. El principal problema de este planteamiento es que requiere de la instalación de sistemas adicionales en la línea de escape.

Una última forma de lograr la regeneración del DPF es mediante el uso de dispositivos eléctricos, ya sea en forma de resistencias eléctricas situadas aguas arriba del DPF [195] o por medio de generadores de microondas [196]. Estos sistemas se enfrentan a la misma problemática que los inyectores, al requerir de la instalación de un dispositivo adicional en la línea de escape. Además, en el caso de las resistencias, se han mostrado muy ineficientes al requerir de una gran cantidad de energía para cumplir su función de elevar la temperatura de escape lo suficiente para que se produzca la oxidación del hollín.

El correcto control de los eventos de regeneración resulta crítico para limitar el consumo de combustible y garantizar la integridad estructural del monolito, habiéndose realizado diversos estudios acerca del punto óptimo de carga del filtro antes de proceder a la regeneración. Allansson *et al.* [133] realizaron trabajos de optimización del proceso de regeneración activa de filtros de partículas catalizados considerando una carga de 6 g/l como adecuada para iniciar este proceso. Así mismo, Singh [197] presentó un estudio del proceso de regeneración de esa misma clase de equipos con cargas de 1.1, 3.2 y



4.1 g/l, determinando que el mayor rendimiento energético se obtiene en este último caso. Con la intención de evitar problemas de durabilidad del DPF y limitar la aparición de puntos calientes, Koltsakis *et al.* [166] determinaron que la carga máxima del equipo no debía exceder los 8 g/l. En este mismo sentido, Boger *et al.* [160] presentaron una recopilación de diversos estudios de regeneración con cargas iniciales comprendidas entre los 6 g/l y los 12 g/l, relacionando el aumento de la masa inicial de hollín con el incremento de la temperatura máxima alcanzada durante la regeneración.

**Estrategias de regeneración pasiva:** Las estrategias que emplean este enfoque se basan en promover la oxidación de las partículas de hollín a la temperatura típica de los gases de escape del motor durante un ciclo de conducción normal, sin aporte externo de energía. Estos procesos tienen el objetivo de reducir en lo posible la acumulación de hollín en el filtro de partículas durante el funcionamiento normal del motor [198].

Un método común para reducir la acumulación de hollín en el filtro es situar el mismo aguas abajo del DOC. Este es el principio de operación de sistemas conjuntos de DOC y DPF conocidos como CRTs<sup>10</sup>, en los que el objetivo principal es aumentar la cantidad de NO<sub>2</sub> que llega al filtro. El catalizador de oxidación situado aguas arriba del filtro produce cambios en la composición de los NO<sub>x</sub> del gas de escape, promoviendo un aumento de la concentración de NO<sub>2</sub>. El NO<sub>2</sub> es un gas de carácter oxidante cuya reacción con el hollín tiene una energía de activación más baja que la de la reacción que se produce con oxígeno, por lo que tiene lugar a temperatura más baja permitiendo la regeneración continua del filtro [199].

Para el empleo de este tipo de estrategia el tiempo de residencia del gas de escape en el catalizador y la cinética del proceso de oxidación del NO son parámetros críticos que afectan a la capacidad de regeneración del filtro [200]. En este sentido, el empleo de catalizadores de oxidación con altas cantidades de platino incrementan en mayor medida la cantidad de NO<sub>2</sub> presente en el gas de entrada al DPF [201]. La proporción de NO<sub>2</sub> que puede formarse en el DOC está limitada por la termodinámica del proceso de oxidación del NO y la descomposición térmica del NO<sub>2</sub>, que en el caso de los MEC limita la relación de NO<sub>2</sub> máxima al 70%-90% del total de los NO<sub>x</sub> cuando la temperatura que se alcanza en el DOC es de 300 °C [62].

Otra estrategia habitual, que puede combinarse con la anterior, es el uso de recubrimientos catalíticos en el propio DPF, dando lugar a un sistema denominado CDPF o CSF<sup>11</sup> impregnando la pared porosa con metales nobles [202].

<sup>10</sup>Del inglés *Continuous Regeneration Trap*.

<sup>11</sup>Del inglés *Catalyzed Soot Filter*.

Se ha determinado que la presencia de catalizadores en el filtro favorece la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> dentro del propio sistema [203] además de aumentar la reactividad de las partículas que están en contacto con el catalizador [204]. Por estos motivos, el uso de recubrimientos catalíticos favorece la regeneración continua reduciendo la acumulación de partículas en comparación con un filtro convencional sin catalizador.

La combinación de esta última estrategia con el uso de un catalizador aguas arriba del filtro da lugar a los sistemas conocidos como CCRT<sup>12</sup>. Estos sistemas presentan los beneficios de estas dos técnicas optimizando el empleo de los NO<sub>x</sub> en cuanto a capacidad de regeneración [205]. El principal problema de este tipo de equipos, además de su mayor coste, es el aumento de la cantidad de NO<sub>2</sub> a la salida del DPF; esto puede ser resuelto mediante el uso de una composición y una distribución de catalizador optimizada [206].

Dentro de las estrategias de regeneración pasiva se engloba el empleo de óxidos metálicos como aditivos durante el proceso de combustión del motor (FBC<sup>13</sup>). La presencia de estos aditivos dentro de la cámara de combustión hace que las partículas de hollín generadas incorporen estas sustancias dentro de su estructura [207]. Estos óxidos metálicos favorecen la formación de nitratos superficiales en el hollín y la acumulación de oxígeno sobre los sitios activos del aditivo [208], facilitando la oxidación por parte de O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> [209], y permitiendo reducir la temperatura de oxidación del hollín hasta valores inferiores a los 260 °C [183]. La relación de la actividad catalítica con las propiedades superficiales del aditivo hace que su efecto sea muy dependiente de la superficie específica, a lo que afecta su método de preparación y su composición [210].

Pese a que esta estrategia permite reducir la temperatura de oxidación del hollín [207], presenta dos problemas fundamentales. Por un lado, la necesidad de inyectar el aditivo en el cilindro supone la instalación de un depósito y de un sistema de inyección adicional, además de requerir de la reposición del catalizador. El otro problema, es que el uso de FBC aumenta la acumulación de cenizas en el DPF [157].

Es habitual el uso conjunto de estrategias activas y pasivas para garantizar los mejores resultados desde un punto de vista de consumo de energía y durabilidad del DPF. El empleo de estrategias de regeneración activa permite la eliminación completa del hollín [211], mientras que si estas están asistidas por estrategias de regeneración pasivas puede limitarse la frecuencia de los eventos de regeneración activa y, de esta forma, reducirse el aumento de consumo que conllevan.

---

<sup>12</sup>Del inglés *Catalyzed Continuous Regeneration Trap*.

<sup>13</sup>Del inglés *Fuel Borne Catalyst*.

Los procesos de regeneración indicados se encuentran altamente influenciados por las condiciones termofluidodinámicas del gas de escape y por su composición química. Así mismo, la evolución de la reactividad química durante la regeneración contribuye a elevar la temperatura en el filtro, aumentando el riesgo de rotura del monolito, especialmente cuando se aplican estrategias de regeneración activa [212]. Esto condiciona enormemente el desarrollo de estrategias de control del proceso de regeneración. En este contexto, el modelado de los procesos de regeneración resulta imprescindible, al ser una herramienta de gran utilidad en el proceso de optimización, tanto del diseño del filtro como de sus estrategias de control.

#### 2.4.5.2. Modelos de regeneración de DPF

El modelado de los procesos de regeneración muestra una gran dependencia del campo termofluidodinámico del filtro y de la propia reactividad química del hollín. Entre los primeros trabajos de modelado de los procesos de regeneración se encuentra el trabajo de Bisset [164], que presentaba un modelo matemático basado en la resolución de las ecuaciones de conservación de la masa, cantidad de movimiento y energía a lo largo de los canales del monolito cerámico, considerando flujo cuasi-estacionario, uni-dimensional e incompresible a lo largo de los canales. Este modelo resuelve un par de canales de entrada y salida como representativos del comportamiento del monolito.

Para cerrar el sistema de ecuaciones de conservación, el modelo de Bisset considera la resistencia del flujo a través del medio poroso, determinado por las leyes de Darcy y el efecto Forchheimer, así como la acumulación de calor en el medio poroso, considerando el intercambio de calor con el gas, la transmisión de calor por conducción en sentido axial y el calor liberado durante el proceso de regeneración.

El submodelo de regeneración incluido en el modelo de Bisset, desarrollado en detalle en [184], permite evaluar la variación del espesor de la capa de partículas a partir de la resolución de la ecuación de conservación del oxígeno a lo largo de la capa de partículas, considerando que la variación de masa del gas a lo largo de la capa y la variación de la sección transversal son despreciables.

Asumiendo que la reacción de oxidación presenta una cinética heterogénea de primer orden y que el transporte por difusión a lo largo de la pared es despreciable frente a la convección, el balance de oxígeno viene dado por la Ecuación 2.10,

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_w Y_{O_2}) = -S_p k_{O_2} \rho_g Y_{O_2}, \quad (2.10)$$

donde el término  $\rho_g$  representa la densidad del gas,  $u_w$  es la velocidad de filtrado,  $Y_{O_2}$  representa la fracción másica de  $O_2$  en el gas,  $S_p$  es la superficie específica del hollín y  $k_{O_2}$  es la constante cinética de la reacción de oxidación, calculada en este modelo por medio de la ecuación de Arrhenius. Integrando la Ecuación 2.10 para la longitud de la capa de partículas es posible obtener la variación en la fracción másica de  $O_2$  a lo largo de la misma en el instante considerado como

$$Y_{O_2, z=w_{pl}} = Y_{O_2, z=0} e^{-S_p k_{O_2} w_{pl}/u_w}, \quad (2.11)$$

donde los términos  $Y_{O_2, z=0}$  y  $Y_{O_2, z=w_{pl}}$  representan la fracción másica de  $O_2$  a entrada y salida de la capa de partículas respectivamente y  $w_{pl}$  es el espesor de la capa de partículas.

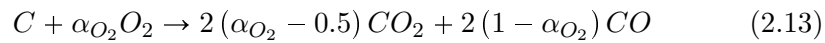
Por otra parte, en el modelo de Bisset la relación entre la variación del espesor de la capa de partículas y la variación de la fracción másica del oxígeno puede calcularse en cada instante de tiempo según la Ecuación 2.12, aplicando el balance estequiométrico de la reacción completa de oxidación del carbono con el oxígeno.

$$\rho_{pl} \frac{\partial(w_{pl})}{\partial t} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} \rho_g u_w \left(1 - e^{-S_p k_{O_2} w_{pl}/u_w}\right) \quad (2.12)$$

En la Ecuación 2.12 el término  $\frac{M_C}{M_{O_2}}$  representa el cociente entre los pesos moleculares del carbono y del  $O_2$ .

El modelo propuesto en estos trabajos fue validado frente a resultados experimentales relativos a procesos de regeneración activa empleando un quemador para regular las condiciones de entrada del gas al DPF, sirviendo de base para los sucesivos modelos desarrollados por otros autores.

Entre las limitaciones del modelo de Bisset está el hecho de que predice únicamente la oxidación de C a  $CO_2$  por parte del oxígeno. Sin embargo, numerosas evidencias experimentales ponen de manifiesto que la regeneración produce una cantidad no despreciable de CO [213]. En este sentido, el trabajo presentado por Koltsakis *et al.* [214] introdujo el término índice de completitud ( $\alpha_{O_2}$ ) para tener en cuenta la oxidación incompleta del hollín por parte del  $O_2$ , con lo que la ecuación de la reacción del carbono con el oxígeno pasaría a escribirse de la siguiente manera:



En este trabajo se emplea un modelo de valor medio para representar el comportamiento del DPF; en particular, se considera que el hollín presenta una distribución homogénea a lo largo de los canales del monolito. El espesor de la capa de partículas se reduce de forma uniforme durante el proceso regeneración, basándose en la ecuación de conservación del oxígeno con transporte por convección a lo largo de la capa de partículas, representada en la Ecuación 2.14:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_w Y_{O_2}) = -S_p k_{O_2} \alpha_{O_2, z=0} \rho_g Y_{O_2} \quad (2.14)$$

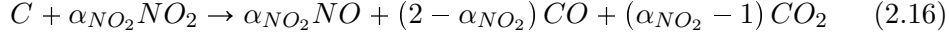
La Ecuación 2.14 resulta análoga a la Ecuación 2.10 empleada en el modelo de Bisset, ya que parte de las mismas hipótesis, con la salvedad de que permite considerar el efecto de la reacción incompleta del hollín con el oxígeno. Operando de manera análoga a la indicada en el trabajo de Bisset es posible obtener la Ecuación 2.15 para el cálculo del espesor de la capa de partículas.

$$\rho_{pl} \frac{dw_{pl}}{dt} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} Y_{O_2} \rho_g u_w \left(1 - e^{-S_p k_{O_2} \alpha_{O_2} w_{pl}/u_w}\right) \frac{1}{\alpha_{O_2}} \quad (2.15)$$

La comparativa entre los resultados ofrecidos por el modelo y los resultados experimentales presentados en el trabajo de Koltsalkis ponían de manifiesto las limitaciones existentes en el modelo a la hora de predecir el comportamiento del filtro cuando existían gradientes de temperatura relevantes en el monolito. Para corregir esto, los mismos autores presentaron una versión del modelo permitiendo el cálculo con discretización axial y radial asumiendo flujo incompresible. El objetivo era el aumento de la precisión de modelado y la obtención de la distribución de las variables a lo largo del filtro [215], aplicando el modelo de regeneración descrito anteriormente a cada uno de los nodos de cálculo considerados.

Aunque la reacción del carbono con el oxígeno es la que gobierna los procesos de regeneración térmica, la reactividad del carbono con  $\text{NO}_2$  no es despreciable [216], tal y como se ha indicado en el Apartado 2.4.5, siendo la controlante del proceso de regeneración a baja temperatura [217]. En este sentido, el modelo presentado por Kandylas *et al.* [199], como ampliación del modelo de regeneración con discretización axial presentado por Koltsakis, permite el modelado de equipos CRT [218] al tener en cuenta la reactividad del carbono con el  $\text{NO}_2$ . El modelo descrito en este trabajo permite considerar la reacción de oxidación incompleta con  $\text{NO}_2$  en base a la definición de un nuevo índice de completitud relativo al  $\text{NO}_2$  ( $\alpha_{\text{NO}_2}$ ), según la Ecuación 2.16,

sin tener en cuenta de forma explícita los efectos de las reacciones simultáneas de  $\text{NO}_2$  con otras especies.



En este modelo, la tasa de reducción del hollín se calcula aplicando la Ecuación 2.17, obtenida empleando las mismas hipótesis que en el trabajo de Koltzakis. En este caso permite considerar la variación del espesor causada por las reacciones de oxidación completa e incompleta del hollín con  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_2$ , empleándose para analizar el comportamiento de sistemas CRT.

$$\rho_{pl} \frac{\partial w_{pl}}{\partial t} = - \sum_{n=1}^2 \frac{M_C}{M_n} \rho_g u_w Y_{n,z=w_{pl}} \frac{1}{\alpha_n} \left( 1 - e^{\frac{-S_p k_n w_{pl} \alpha_n}{u_w}} \right) \quad (2.17)$$

En la Ecuación 2.17, el subíndice  $n$  hace referencia a las dos especies reactivas,  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_2$ .

Dado que durante el proceso de regeneración se producen gradientes de concentración de las especies reactivas, la consideración de la difusión de las especies químicas a lo largo del medio poroso puede resultar de importancia. En este sentido, Haralampous *et al.* [165] presentaron un modelo de regeneración que consideraba el transporte difusivo de las especies en dirección axial y a lo largo del medio poroso, por medio de la resolución de la ecuación de conservación del oxígeno con transporte convectivo-difusivo y reactividad química, definida esta última por la tasa de reacción del oxígeno ( $\dot{\omega}_{\text{O}_2}$ ) y la concentración molar del gas ( $c_g$ ).

$$u_w \frac{\partial Y_{\text{O}_2}}{\partial z} - D_{ef,\text{O}_2} \frac{\partial}{\partial z} \left( f_z \frac{\partial Y_{\text{O}_2}}{\partial z} \right) = \frac{f_z}{c_g} \dot{\omega}_{\text{O}_2} \quad (2.18)$$

La Ecuación 2.18 resulta análoga a la Ecuación 2.14 con dos salvedades. La primera es que la Ecuación 2.18 permite considerar la variación en el área de filtrado en sentido transversal del medio poroso por medio de la función  $f_z$ . En segundo lugar, es que esta ecuación incluye el término de transporte difusivo, que se calcula a partir de la derivada del gradiente de concentraciones de oxígeno a lo largo del medio poroso y su difusividad en el medio considerado ( $D_{ef,\text{O}_2}$ ). Para la resolución de la Ecuación 2.18 se emplea el método de diferencias finitas implícito y unas condiciones de contorno que permiten

acoplar los fenómenos de transporte que se dan en el medio poroso con los que se dan en los canales de entrada y salida.

El empleo de modelos que permiten considerar la influencia de la difusión en el proceso de regeneración resulta de utilidad a la hora de cuantificar la importancia relativa de los diversos fenómenos de transporte ante diversas condiciones de funcionamiento del motor. En el trabajo presentado por Haralampous *et al.* [165] se llegó a la conclusión de que la difusión del  $O_2$  es despreciable en el caso de regeneraciones controladas. Sin embargo, reviste cierta importancia para regeneraciones incontroladas, ya que contribuye a que se produzcan picos de temperatura en las zonas calientes del filtro al aumentar la concentración de oxígeno presente en las mismas.

En este mismo sentido, el uso de modelos basados en la resolución de la ecuación de conservación de las especies químicas con transporte convectivo-difusivo es fundamental para el correcto modelado de sistemas CDPF. En estos sistemas se produce  $NO_2$  en la pared porosa catalizada, estando el catalizador situado en una región inferior a la capa de hollín. El aumento de reactividad observado en estos sistemas a temperaturas inferiores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  se debe a la difusión del  $NO_2$  desde la pared porosa hacia la capa de partículas en contra del transporte convectivo del flujo del gas [219]. Por lo tanto, esta vía de reacción requiere el uso de modelos que permitan calcular el efecto de la difusión.

Estas consideraciones han demostrado ser aplicables en los rangos de trabajo en los que operan los MCIAs, tal y como han puesto de manifiesto trabajos teórico-experimentales que emplean modelos análogos, como el presentado por Schejbal *et al.* [182]. El efecto de la presencia de catalizadores sobre la regeneración pasiva se analiza en [205] donde se presenta un modelo de regeneración aplicable a DPF, CRT y CDPF.

El modelado de FBC requiere del empleo de mecanismos de reacción más complejos y que consideren la existencia de dos fases sólidas con comportamiento diferente: el hollín y el catalizador. En este sentido, Gross *et al.* [220] presentaron un modelo de oxidación en el que se tienen en cuenta los diferentes pasos de reacción y la formación de especies intermedias oxigenadas.

Por último, tal y como se ha comentado en el Apartado 2.3.3, tras la entrada en vigor de las últimas normativas de emisiones contaminantes se ha planteado la introducción de sistemas de eliminación de  $NO_x$ , tales como los SCR, en los DPFs. La aparición de sistemas combinados DOC+SCR plantea nuevos retos en cuanto al modelado de la actividad catalítica del sistema debido a la influencia que puede tener sobre la misma la presencia de hollín. En la literatura existen modelos para estos sistemas, como son los presentados por Park *et al.* [221], Yang *et al.* [222] y Schrade *et al.* [223]. A su vez, se

han llevado a cabo trabajos de modelado para evaluar la influencia del grado de carga del filtro sobre el comportamiento del sistema ante los  $\text{NO}_x$  [224]. En sentido opuesto, otros estudios han abordado el efecto de la presencia del catalizador sobre las etapas de regeneración de sistemas DOC+DPF [159].

### 2.4.5.3. Modelado de la cinética de combustión del hollín

Los trabajos de modelado de los procesos de regeneración de filtros de partículas emplean modelos cinéticos simplificados de los procesos de gasificación y combustión de las partículas de carbono por parte de oxidantes gaseosos. La teoría acerca de las reacciones de oxidación de carbón sólido postula un mecanismo de reacción que comprende varias etapas hasta alcanzar la formación de los productos de oxidación [225]. Las principales etapas son:

1. Difusión de la especie oxidante desde el seno de la fase gas hasta la superficie de reacción.
2. Adsorción de la especie oxidante y formación de los intermedios de reacción.
3. Reordenación de las especies intermedias y reacción de oxidación.
4. Desorción del producto de la oxidación, siendo esta una etapa rápida y que tiene poco impacto en la cinética global de la reacción [226].

Existen en la literatura numerosos estudios que abordan estos fenómenos y su influencia sobre la cinética global de la reacción. Estos estudios parten habitualmente de resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas termogravimétricas (TGA<sup>14</sup>). Estas técnicas se basan en la medida precisa de la pérdida de masa de una muestra en función del tiempo y la temperatura de ensayo. Otros estudios realizan ensayos en reactores continuos, donde se analizan las concentraciones de los productos de combustión con el fin de determinar la reactividad de la sustancia. A partir de los resultados obtenidos en este tipo de ensayos se pueden determinar diferentes características del mecanismo de reacción y parámetros cinéticos de la muestra.

En el trabajo de Smith [227] se encuentra una primera aproximación al efecto de la difusión del oxidante desde el seno del gas hasta la superficie exterior de la partícula de carbón y en el interior de sus poros. Según este estudio es posible clasificar las reacciones de oxidación en función del grado

<sup>14</sup>Del inglés *Thermal Gravimetric Analysis*.



de penetración de la especie oxidante en los poros de la partícula de carbón, lo que afecta a la superficie específica de carbón que puede reaccionar. Con respecto a la oxidación de las partículas de hollín, distintos trabajos indican que puede existir una limitación en la penetración del oxígeno dentro de los poros en condiciones de alta temperatura [228, 229].

Relacionado con la difusión del oxidante en los poros de la partícula de hollín, Tighe [230] relaciona la penetración de los reactivos gaseosos con la forma en la que se queman las partículas de hollín, proponiendo dos opciones diferentes. La primera de ellas es que las partículas primarias no son permeables a los reactivos gaseosos, por lo que la combustión tiene lugar sobre la superficie de las mismas; de forma complementaria, la segunda posibilidad es que los reactivos gaseosos penetran en el interior de las partículas de hollín produciéndose la combustión sobre la superficie externa y en el interior de las mismas.

El mecanismo de combustión interno del hollín se ha visto respaldado por el análisis estructural empleando TEM de las partículas de hollín a diferentes niveles de combustión. En estos estudios se observó una variación en la estructura interna del hollín producido en la combustión de biodiésel [231]. De igual manera, los estudios realizados por Ishiguro [232], empleando técnicas de adsorción, y más recientemente por Kandas [233], por medio de técnicas de adsorción  $\text{CO}_2$  y SAXS<sup>15</sup>, muestran variaciones de la superficie específica de hollín generado durante la combustión diésel. Estas variaciones son consistentes con el hecho de que se produce una combustión inicial en el exterior de la partícula que desbloquea los poros internos, haciendo que la combustión tenga lugar también en el interior de la misma.

La forma más habitual de computar las limitaciones a la reactividad que se producen en estos casos es por medio del concepto de eficiencia de la difusión propuesto por Thiele mediante el uso del número adimensional que lleva su nombre. Existen diversos trabajos en los cuales se ha propuesto un rendimiento de la etapa de difusión empleando este concepto, entre ellos el presentado por Hong [234], y empleado por Kajitani [235] para modelar la cinética de gasificación del hollín. Esta metodología ha sido también aplicada por Song para el cálculo de la eficiencia de la difusión interna en la combustión de partículas de hollín diésel [236].

El proceso de difusión es dependiente de la difusividad efectiva, que es fruto de diversos fenómenos de transporte que tienen lugar de forma simultánea [237]. Los más determinantes para las condiciones que se dan en las partículas de carbón son el régimen de difusión de Knudsen [238], siendo este el mecanismo

---

<sup>15</sup>Del inglés *Small-Angle X-ray Scattering*.

de difusión considerado por Song [236], y la difusión configuracional, siendo esta última la más limitante para la difusión en los microporos de las partículas de carbón [239].

Por otra parte, las etapas de adsorción y formación de intermedios de reacción han sido analizadas en diversos trabajos [225, 240, 241] donde se discute acerca del orden de reacción respecto de la especie oxidante. Esta etapa está íntimamente ligada a la etapa de reordenación de reactivos y formación de productos con influencia sobre el orden de reacción necesario para representar la cinética de la oxidación. Teniendo en cuenta estos procesos, se han propuesto diferentes modelos cinéticos como característicos de la oxidación de hollín. Los parámetros cinéticos obtenidos en los trabajos de investigación consultados se listan en la Tabla 2.7.

En la mayoría de los estudios se emplea una cinética de primer orden respecto al agente oxidante como característica del proceso conjunto de adsorción y reacción. Es el caso del estudio acerca de la oxidación de hollín producido en motores diésel presentado por Marcuccilli [242], en el que se realizó un trabajo de modelado de procesos de regeneración de filtros de partículas en un rango de temperaturas de entre 600 °C y 800 °C. El trabajo presentado por Gilot [228] llega a una conclusión similar para el rango de temperaturas comprendido entre 600 °C y 900 °C, proponiendo una energía de activación para la oxidación en presencia de O<sub>2</sub> de 103 kJ/mol, modificándose para temperaturas superiores a 700 °C para reflejar el efecto de la limitación impuesta por la difusión.

Otros trabajos proponen cinéticas de órdenes no entero respecto al agente oxidante, inferiores a la unidad, como representativas de la combinación de procesos. El hecho de recurrir a órdenes de reacción no enteros como característicos de esta reacción implica la existencia de un mecanismo de reacción complejo que conlleva varios pasos que pueden influir en la cinética de la reacción [241]. El trabajo presentado por Neeft en 1997 [250], en el que realiza un estudio del proceso de combustión de hollín producido en un motor diésel a 500 °C, halló como representativo un orden de reacción de entre 0.76 y 0.95 en función de la concentración relativa de oxígeno. En el trabajo de Du *et al.* [254] se presenta un estudio en un rango de temperaturas similar (entre 477 °C y 577 °C) al empleado por Neeft. Concluye que el orden de reacción global para la oxidación ante O<sub>2</sub> es de 0.83, relacionando la existencia de un orden no entero con la presencia de reacciones previas de adsorción que pueden ser controlantes de la velocidad de reacción.

Nagle [253] propone el empleo de un orden de reacción variable, con valores comprendidos entre 0 y 1, para la combustión entre los 1000 °C y 2000 °C, en

**Tabla 2.7.** Revisión bibliográfica de parámetros cinéticos referidos a la reacción del hollín con  $O_2$ .

Parámetros cinéticos			Descripción del ensayo	Referencias
Energía de activación	Factor preexponencial	Orden de reacción		
207 kJ/mol	$6.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	Orden 1 respecto al $O_2$	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de hollín de diésel en el rango de temperaturas de 600 °C a 800 °C	[242]
110-115 kJ/mol	$1.5 \times 10^4$ - $2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	Orden 1 respecto al $O_2$	Estudio termogravimétrico: Oxidación de hollín de diésel y hollín de diésel desvolatilizado  Rampa de 30 °C/min desde 30 °C a 700 °C  Proceso isoterma a 700 °C durante 1 hora	[243]
Rango de temperaturas 600-800 °C  103 kJ/mol	Rango de temperaturas 600-800 °C  $2.37 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	Orden 1 respecto al $O_2$	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de negro de carbón en el rango de temperaturas de 600 °C a 900 °C	[228]
Rango de temperaturas 800-900 °C  20 kJ/mol	Rango de temperaturas 800-900 °C  $810 \text{ s}^{-1}$			
126-202 kJ/mol	$9.9 \times 10^2$ - $1.9 \times 10^5 \text{ Pa}^{-1}\text{min}^{-1}$	Orden 1 respecto al $O_2$	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de carbón en el rango de temperaturas de 575 °C a 775 °C	[244]

Parámetros cinéticos			Descripción del ensayo	Referencias
Energía de activación	Factor preexponencial	Orden de reacción		
146 kJ/mol	-	Orden 1 respecto al O <sub>2</sub>	Modelado de un ensayo de regeneración térmica de un filtro de partículas de flujo de pared con O <sub>2</sub> y temperaturas de entrada comprendidas entre 623°C a 673 °C	[184]
150 kJ/mol	-	Orden 1 respecto al O <sub>2</sub>	Modelado de un ensayo de regeneración térmica de un filtro de partículas de flujo de pared con O <sub>2</sub> y NO <sub>2</sub>  Temperaturas en el ensayo comprendidas entre 425 °C a 775 °C	[214]
87-95 kJ/mol	$3.8 \times 10^2$ - $1.9 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Orden 1 respecto al O <sub>2</sub>	Modelado de un ensayo de regeneración térmica de un filtro de partículas de flujo de pared con O <sub>2</sub>  Temperaturas en el ensayo comprendidas entre 30 °C a 650 °C	[245]

Parámetros cinéticos			Descripción del ensayo	Referencias
Energía de activación	Factor preexponencial	Orden de reacción		
Rango de temperaturas 500-600 °C  153-182 kJ/mol	Rango de temperaturas 500-600 °C  $6.2 \times 10^{10}$ - $3.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	Rango de temperaturas 500-600 °C  Orden 0.5 respecto al O <sub>2</sub>	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de carbón y biomasa desvolatilizados en el rango de temperaturas de 500 °C a 1000 °C	[246]
Rango de temperaturas 900-1000 °C  42-75 kJ/mol	Rango de temperaturas 900-1000 °C  $3.9 \times 10^5$ - $4.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	Rango de temperaturas 900-1000 °C  Orden 1 respecto al O <sub>2</sub>		
170 kJ/mol	-	Orden n (parámetro de ajuste) respecto al O <sub>2</sub>	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de hollín de diésel y de hollín de diésel aditivado con cerio en el rango de temperaturas de 450 °C a 750 °C	[247]
106 kJ/mol	$130 \text{ mols}^{-1}\text{g}^{-1}$	Orden variable  Empleo de ecuación de Langmuir-Hinshelwood	Estudio en reactor de flujo continuo con análisis de los productos de reacción mediante cromatografía de gases equipada con un sensor IR y TCD:  Oxidación de hollín de diésel con rampa de 10 °C/min desde 100 °C a 700 °C	[248]

Parámetros cinéticos			Descripción del ensayo	Referencias
Energía de activación	Factor preexponencial	Orden de reacción		
169 kJ/mol	$1.87 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	Orden variable a lo largo del proceso  Valor comprendido entre 1 y 0.76	Estudio en reactor con análisis de los productos de reacción mediante detección infrarroja no dispersiva  Oxidación isoterma de hollín de diésel en el rango de temperaturas de 521 °C a 455 °C	[249]
10 vol.% O <sub>2</sub> 168 kJ/mol	10 vol.% O <sub>2</sub> $1.26 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	10 vol.% O <sub>2</sub> Orden 0.73 respecto al O <sub>2</sub>	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de carbón y biomasa desvolatilizados en el rango de temperaturas de 500 °C a 1000 °C	[250]
10 vol.% O <sub>2</sub> + 10 vol.% H <sub>2</sub> O 169 kJ/mol	10 vol.% O <sub>2</sub> + 10 vol.% H <sub>2</sub> O $1.87 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	10 vol.% O <sub>2</sub> + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Orden 0.87 respecto al O <sub>2</sub>		
138- 191 kJ/mol	-	Orden variable  Valor comprendido entre 1 y 0.5  Los autores indican que el orden depende de las etapas de adsorción y reacción	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de carbón y carbón aditivado con MoO <sub>3</sub> en el rango de temperaturas de 500 °C a 750 °C	[251]
86- 120 kJ/mol	$2.2 \times 10^2$ - $8.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	Orden 1 respecto al O <sub>2</sub>  Uso de la isoterma de Langmuir respecto a NO <sub>2</sub>	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma y con rampa de temperatura de hollín de diésel con NO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en el rango de temperaturas de 275°C a 450 °C	[252]

Parámetros cinéticos			Descripción del ensayo	Referencias
Energía de activación	Factor preexponencial	Orden de reacción		
138-191 kJ/mol	-	Orden variable  Valor comprendido entre 1 y 0.5  Los autores indican que el orden depende de las etapas de adsorción y reacción	Estudio termogravimétrico: Oxidación isoterma de carbón y carbón aditivado con MoO <sub>3</sub> en el rango de temperaturas de 500 °C a 750 °C	[251]
97 kJ/mol	-	Orden variable  Empleo de ecuación de ecuación análoga a la expresión de Langmuir	Combustión controlada de varillas de carbono y grafito Temperaturas comprendidas entre 1000 °C a 2000 °C	[253]
118 kJ/mol	-	Orden 0.83 Consideración de la cinética de las etapas de adsorción y desorción	Estudio termogravimétrico: Oxidación de hollín de diésel y hollín de diésel aditivado Proceso isoterma a en el rango de temperaturas comprendidas entre 480 °C a 600 °C  Empleo de técnicas de desorción térmica programada	[254]
134-115 kJ/mol	$1.6 \times 10^6$ - $6 \times 10^5$ $\text{g g}^{-1}\text{min}^{-1}$	Empleo de isoterma de Langmuir de segundo orden	Estudio termogravimétrico: Oxidación de carbón Rampa de 150 °C/min hasta 700 °C  Análisis de quimisorción en el rango de temperaturas de 300 °C a 400 °C	[255]

función de las condiciones de presión, temperatura y composición del ensayo. Este resultado concuerda con las conclusiones presentadas en los trabajos de Park [256], donde se observó una dependencia del orden de reacción con la concentración de la especie reactiva, aumentando esta dependencia conforme la temperatura se incrementa. El uso de órdenes de reacción no enteros está fundamentado en múltiples evidencias tanto teóricas como experimentales de la existencia de procesos de adsorción de los reactivos gaseosos sobre la superficie de las partículas de carbón previos a la formación de los productos de reacción [240]. Como alternativa, la influencia de estos procesos sobre la cinética global de la reacción se puede abordar con el empleo de isotermas de adsorción. Esta herramienta proporciona una base mucho más sólida que el uso de órdenes de reacción no enteros [257].

Para modelar los experimentos de oxidación de hollín con oxígeno en un reactor de flujo laminar realizados por Field [258], Essenhigh [259] propone representar el proceso de adsorción empleando la isoterma de Langmuir, de forma que se asume que el orden de reacción es 1 respecto a la concentración superficial de la especie adsorbida.

Este mismo concepto es aplicado también por Messerer para el modelado de la oxidación del carbón con  $\text{NO}_2$  en TGA. En concreto emplea para este último gas la combinación de una ecuación de Arrhenius (Ecuación 2.19) y una isoterma de Langmuir (Ecuación 2.19) para calcular la velocidad de reacción de la oxidación a bajas temperaturas con bajas concentraciones de  $\text{NO}_2$  [252].

$$\frac{dm_s}{dt} = m_s A_{\text{NO}_2} e^{\frac{E_{a\text{NO}_2}}{\mathcal{R}T}} \frac{K_S X_{\text{NO}_2}}{1 + K_S X_{\text{NO}_2}} \quad (2.19)$$

En la Ecuación 2.19, el término  $\frac{dm_s}{dt}$  representa la tasa de oxidación de hollín y se calcula a partir de la masa de carbón en el reactor ( $m_s$ ); de la expresión de Arrhenius, en la que  $A_{\text{NO}_2}$  es el factor preexponencial y  $E_{a\text{NO}_2}$  es la energía de activación de la reacción; y de la isoterma de Langmuir, para incluir el efecto de la concentración superficial de reactivo gaseoso, siendo  $X_{\text{NO}_2}$  la fracción molar de  $\text{NO}_2$  en el gas y  $K_S$  la constante de adsorción.

## 2.5. Catalizador de oxidación diésel

El catalizador de oxidación diésel es el sistema de post-tratamiento de gases de escape cuya función es la reducción de las emisiones de hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono, empleando para este fin la catálisis de la reacción de oxidación de los mismos ante el oxígeno presente en el gas



de escape. Dado que este sistema tiene gran influencia sobre el proceso de regeneración, tanto pasiva como activa, en este apartado se va a realizar una breve descripción del equipo y del modelado de su reactividad química.

La estructura de estos equipos se basa en el empleo de un monolito de panel de abeja como soporte. Puede ser metálico [260], empleando en la mayoría de casos una geometría de celdas sinusoidales, o cerámico, siendo en este caso la geometría más empleada la de celdas cuadradas. En la actualidad, el soporte cerámico es el predominante debido a su menor coste [261], siendo la cordierita el material más utilizado debido a sus buenas propiedades térmicas (bajo coeficiente de expansión y alta estabilidad) y elevada estabilidad química [262]. Las aplicaciones de soportes metálicos quedan reducidas a equipos muy compactos, dado que permiten trabajar con una densidad de celdas mayor que su equivalente fabricado en material cerámico [260].

La baja superficie específica que presentan los materiales empleados en los soportes obliga a introducir un recubrimiento poroso, sobre las paredes internas del monolito, cuya finalidad es aumentar la superficie de contacto con el gas [263]. El recubrimiento puede estar constituido por materiales cerámicos con altos puntos de fusión, tales como la sílice y la alúmina [264], muy empleados por su alta superficie específica [265]. Las propiedades de estos recubrimientos son muy dependientes del proceso de fabricación:

- **Modificación de la estructura del soporte:** El recubrimiento se produce debido a una modificación de la composición del propio material de fabricación del monolito. Existen diversas técnicas que permiten realizar cambios en los materiales de fabricación permitiendo su transformación en medios de alta porosidad; las principales técnicas, en función del material de fabricación del soporte, son:
  - La oxidación anódica, mediante la cual se aplica corriente eléctrica para lograr la oxidación de una especie presente en el soporte. Esta técnica es muy útil para la obtención de alúmina en soportes que contengan aluminio.
  - La oxidación térmica, que se lleva a cabo mediante el calentamiento del soporte en un ambiente oxidante, y que permite la obtención de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a partir de soportes que contengan silicio.
  - El tratamiento químico [266], ya sea mediante la combinación de tratamientos con ácido clorhídrico o nítrico para lograr la oxidación de aluminio a alúmina, o un tratamiento en medio básico para la obtención de  $\text{TiO}_2$  a partir de titanio.

- **Deposición del recubrimiento:** En esta técnica el material que compone el recubrimiento poroso es depositado sobre el soporte. Se emplean diversos procedimientos para este fin en función tanto de las propiedades del soporte como del material empleado para el recubrimiento. Las técnicas de deposición empleando suspensiones del sustrato poroso seguidas de procesos de calcinación resultan de utilidad para la aplicación de recubrimientos de alúmina sobre materiales cerámicos. Una variación de estas técnicas son las que implican la deposición de sustancias precursoras del recubrimiento poroso que, tras una modificación de su composición, permiten obtener estructuras con las propiedades deseadas. Cuando se trabaja con soportes metálicos es posible recurrir a técnicas de electro-deposición, en las cuales se emplea el propio soporte como cátodo introduciéndolo en una disolución en la que la especie metálica, con la que se quiera recubrir el soporte, se encuentre en forma de catión. Esta técnica permite controlar de forma precisa el espesor del recubrimiento y, tras los tratamientos químicos posteriores, permite obtener recubrimientos de muy alta porosidad [267].

Las técnicas de deposición pueden emplearse también en la aplicación del catalizador sobre el recubrimiento poroso, siendo posible recurrir a la combinación de varias de ellas en la preparación de un mismo monolito [265].

En la actualidad se recurre también al empleo de zeolitas como recubrimiento poroso debido a sus propiedades de adsorción de hidrocarburos. Ello resulta de utilidad para que el catalizador de oxidación retenga hidrocarburos antes de que se alcance su temperatura de *light-off* (activación) [53]. La adición de zeolita sobre el soporte puede realizarse empleando técnicas de deposición de recubrimiento a partir de una suspensión de partículas de zeolita, aunque en la actualidad se prefiere el empleo de técnicas de síntesis sobre el propio monolito. Para este fin se emplean sustancias precursoras que con un tratamiento químico adecuado permiten obtener recubrimientos uniformes y completos [268].

Una vez se ha dispuesto el recubrimiento cerámico se dispersa material catalítico sobre el mismo. Es habitual el uso de metales nobles que actúan como centros activos sobre los que se producen las reacciones de oxidación. Las técnicas empleadas para la impregnación de material catalítico son análogas a las técnicas de deposición empleadas en el caso del recubrimiento poroso sobre el soporte [263].

En los catalizadores de oxidación diésel los metales más comunes son el platino y el paladio [269]. El platino es considerado el metal que presenta una

mayor actividad catalítica [270], especialmente en condiciones de baja concentración de oxígeno [271] y ante hidrocarburos de alto peso molecular [272], presentando además una alta resistencia al envenenamiento por azufre [273]. Sin embargo, su coste es elevado y su actividad catalítica se ve afectada por los procesos de envejecimiento por sinterizado, lo que reduce su superficie activa [274].

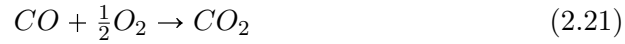
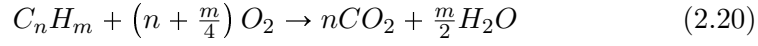
El paladio muestra también una actividad catalítica alta, especialmente frente a CO e hidrocarburos ligeros [275], superando a la del platino en estos casos [276]. Además, el paladio presenta una mayor resistencia al envejecimiento por sinterizado [277]. Un problema de este metal es que su actividad se reduce al aumentar la temperatura y en gases con baja concentración de oxígeno debido a la descomposición de los sitios activos de PdO a paladio metálico, menos reactivo [271].

En la actualidad es habitual el uso de catalizadores bimetálicos Pt/Pd, dado el carácter complementario de estos dos metales y su compatibilidad química. De este modo, mejora la eficiencia de conversión, respecto a su aplicación individual [278], así como la resistencia al envejecimiento y al envenenamiento [279].

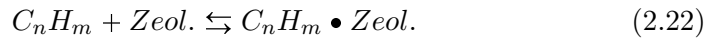
Además de los metales anteriormente indicados, en los catalizadores de oxidación también se emplean rodio, cobalto, cobre y cerio, habiéndose demostrado que la presencia de estos últimos contribuye a reducir la temperatura de activación [280]. La combinación óptima de los distintos metales catalíticos busca una alta eficiencia de conversión, una buena resistencia al envejecimiento y una baja temperatura de activación manteniendo un bajo coste de fabricación.

Como alternativa y complemento de los catalizadores basados en metales nobles es posible recurrir a catalizadores basados en óxidos metálicos, tales como óxido de cobre, óxido de hierro, óxido de cerio y óxido de manganeso. Estos catalizadores son más económicos que los basados en metales nobles exhibiendo una alta capacidad de oxidación [281] e incluso mayor estabilidad térmica [282]. Por contra, los óxidos metálicos tienen una mayor sensibilidad a la presencia de compuestos sulfurados y una mayor temperatura de activación que los metales nobles [270]. Las características de estas sustancias las hace complementarias a los metales nobles. Es el caso de la combinación de óxido de manganeso y paladio, que supera en prestaciones al paladio puro [283].

Las principales reacciones que tienen lugar en el catalizador de oxidación son aquellas que implican la oxidación de CO y HC ante el oxígeno presente en los gases de escape [284].

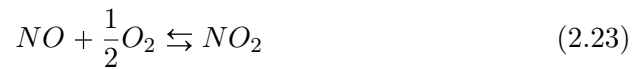


Estas reacciones de oxidación tienen lugar sobre los sitios activos del catalizador, siendo las principales responsables de la reducción de la concentración de CO y HC en los gases de escape, cuando las temperaturas del medio son superiores a la temperatura de activación del DOC. Si el sistema tiene un recubrimiento de zeolita existe otra reacción adicional que afecta a la concentración de hidrocarburos en la fase gas [285]. En la Ecuación 2.22 se describe la reacción de adsorción/desorción de los hidrocarburos sobre la zeolita.



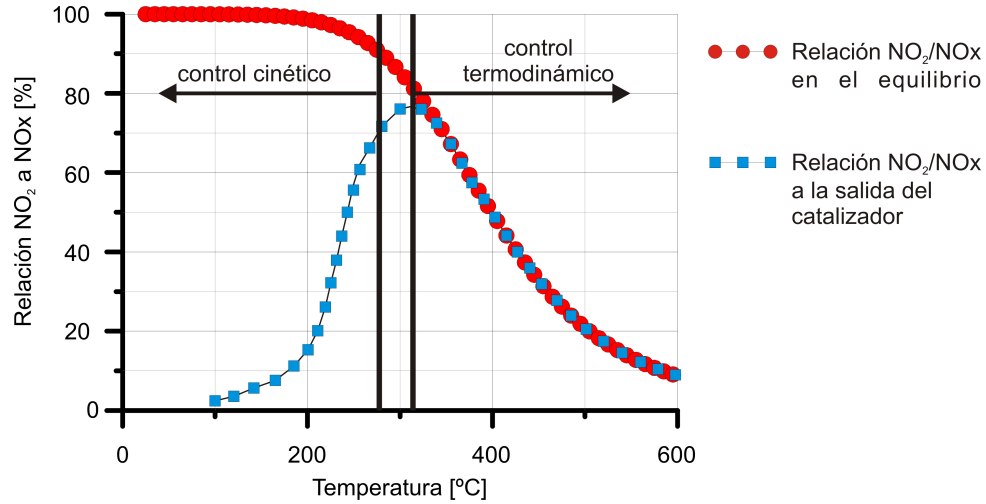
Esta reacción permite reducir la concentración de hidrocarburos en el gas de escape, cuando la temperatura es inferior a la temperatura de activación, por medio de la acumulación sobre la superficie del medio poroso que constituye la zeolita. El hidrocarburo acumulado debe de ser liberado cuando la temperatura sea superior a la temperatura de activación, con el fin de que el hidrocarburo liberado sea oxidado antes de abandonar el DOC [187].

La actividad catalítica del DOC tiene efecto sobre otras especies presentes en el gas de escape, especialmente sobre la reacción redox de interconversión de NOx, representada en la Ecuación 2.23 [199]:



La ecuación anterior representa las reacciones reversibles de oxidación de NO y de reducción de NO<sub>2</sub>. Debido a que habitualmente la cantidad de NO<sub>2</sub> presente en el gas de escape a la salida de los cilindros es inferior a la impuesta por el equilibrio termodinámico [61], la reacción predominante en el DOC es la oxidación de NO.

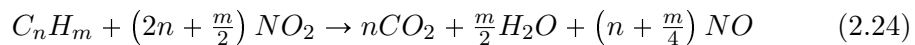
El aumento de concentración de NO<sub>2</sub> en el catalizador es un fenómeno deseado debido a su efecto sobre los sistemas de post-tratamiento situados aguas abajo del DOC. En primer lugar, como se ha descrito anteriormente, el NO<sub>2</sub> es un fuerte agente oxidante que permite la combustión de hollín, a bajas temperaturas, favoreciendo la regeneración pasiva del DPF [155]. Por otra parte, composiciones de NOx ricas en NO<sub>2</sub> favorecen la actividad de los



**Figura 2.9.** Evolución de la relación  $NO_2/NO_x$  con la temperatura y regiones de control cinético y termodinámico del mismo. Adaptada de [62].

sistemas de postratamiento para la eliminación de NO<sub>x</sub> presentes en la línea de escape [286].

Según se muestra en la Figura 2.9, la concentración de NO<sub>2</sub> a la salida del DOC está limitada por la cinética de la reacción de oxidación a baja temperatura y por su termodinámica, a alta temperatura, dado que en estas condiciones se favorece la reducción del NO<sub>2</sub> [286]. De forma adicional, la concentración de NO<sub>2</sub> a la salida del DOC puede verse condicionada por las reacciones de oxidación de los HC y CO ante el NO<sub>2</sub> [264]:



Estas reacciones revisten gran importancia en condiciones de baja concentración de O<sub>2</sub> [264] pero se vuelven poco relevantes a medida que la concentración de oxígeno aumenta.

Las reacciones anteriormente descritas, a excepción de la acumulación de hidrocarburos, implican a especies gaseosas reaccionando sobre los sitios activos de la superficie de un sólido dispersado en un medio poroso, lo que conlleva la existencia de un mecanismo químico complejo.

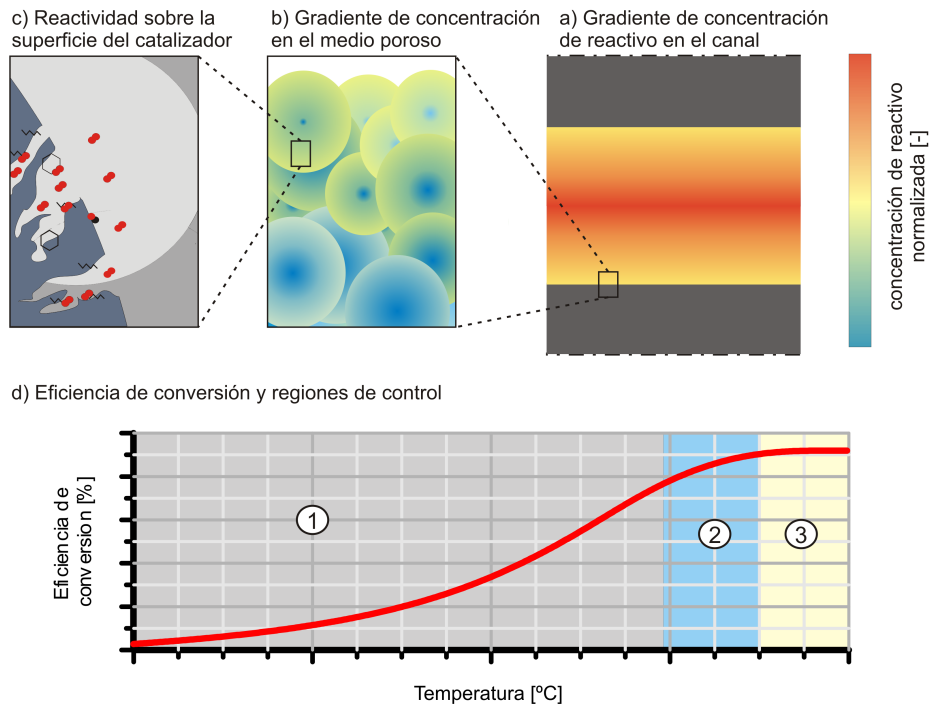
En primer lugar, las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador están afectadas por la presencia de otras especies con afinidad por el catalizador, produciéndose competitividad entre las diferentes especies por los sitios activos del catalizador. Este fenómeno da lugar a la inhibición de las reacciones catalizadas por la presencia de otros reactivos en el medio, según se describe en una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood [287].

En segundo lugar, existen diversos fenómenos fisicoquímicos implicados en la reactividad sobre sustratos con las propiedades anteriormente descritas [288]. Al igual que ocurre en el caso de la regeneración, se ha de considerar la difusión de los reactivos desde el seno del fluido, la difusión de los reactivos en los poros, la adsorción de los reactivos sobre el catalizador, la reacción catalizada, la desorción de los productos, la difusión de los productos en los poros y la difusión de los productos hasta el seno del fluido.

Los fenómenos anteriores generan una relación característica de la eficiencia de conversión de los reactivos con la temperatura del medio para estos sistemas, representada esquemáticamente en la Figura 2.10(d).

En la Figura 2.10 se muestran las regiones de funcionamiento del DOC determinadas por los distintos fenómenos controlantes de la reactividad en función de la temperatura. Es posible distinguir tres regiones diferentes [289]:

- **Región controlada por la reactividad química** (Figura 2.10(d), región 1): en este rango de baja temperatura los fenómenos controlantes son los relacionados con la reactividad química, que abarcan la adsorción de los reactivos, la reacción como tal y la desorción de los productos. Cuando el sistema funciona en este rango de temperaturas, no existe limitación por el transporte de especies químicas, estando la eficiencia de conversión determinada por la propia reactividad química del sustrato.
- **Región controlada por la difusión en los poros** (Figura 2.10(d), región 2): en este rango de temperaturas el fenómeno controlante es la difusión de los reactivos en el medio poroso. Cuando el sistema se encuentra en este régimen de funcionamiento la reactividad química es tan alta que se producen gradientes de concentración debido a limitaciones en el transporte de las especies químicas desde la superficie al poro. Este proceso supone una limitación a la eficiencia de conversión.
- **Región controlada por la difusión en el seno fluido** (Figura 2.10(d), región 3): en el rango de elevada temperatura el fenómeno controlante es la difusión externa o transferencia de masa del seno del fluido al



**Figura 2.10.** Representación de los diferentes fenómenos controlantes de la reactividad química del DOC: (a) difusión en el seno fluido (b) difusión en el medio poroso (c) reactividad química (d) representación de la dependencia de eficiencia de conversión con la temperatura 1- región controlada por la reactividad química, 2- región controlada por la difusión en el medio poroso y 3- región controlada por la difusión del seno fluido al medio poroso.

medio poroso. Cuando el sistema se encuentra en este régimen de funcionamiento la velocidad de la reacción es tan alta que se produce un gradiente de concentración, entre el seno del fluido y la superficie del catalizador, limitando la cantidad de reactivo disponible y con ello la eficiencia de conversión.

Un parámetro relevante para caracterizar el funcionamiento del DOC es la temperatura de activación, que se define con respecto a cada contaminante y que determina la temperatura para la cual se alcanza una eficiencia de conversión del 50% [290]. Es un parámetro que interesa que sea lo más reducido posible, de cara a garantizar una baja emisión de contaminantes a la atmósfera cuando el sistema se encuentra a baja temperatura. Esta característica se

complementa con la ventana de funcionamiento, que define el rango de temperatura para el cual un catalizador resulta útil para reducir la presencia de una sustancia contaminante o para producir un producto deseado [70]. Existen catalizadores que presentan una eficiencia de conversión siempre creciente frente a determinados contaminantes, así como una eficiencia de conversión que presenta un máximo a una determinada temperatura, frente a otras especies [62]. Este último fenómeno suele estar relacionado con las propiedades termodinámicas de estas reacciones, siendo habitual en reacciones exotérmicas reversibles [291] como la interconversión de NOx.

### 2.5.1. Modelado de la reactividad química del DOC

El modelado de la reactividad de los catalizadores de oxidación implica la consideración de los diferentes fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en estos sistemas. Entre los primeros trabajos de modelado se encuentran el modelo uni-dimensional desarrollado por Vardi [292] para el análisis del comportamiento térmico de convertidores catalíticos monolíticos. La influencia de los gradientes de concentración sobre las reacciones de oxidación de CO y HC fue analizada por Kuo [293]. El modelo de Kuo fue modificado por Harned [294], al introducir la influencia del transporte de especies químicas entre el seno del fluido y la superficie del catalizador.

El efecto de la competitividad entre especies debido a los procesos de adsorción de los reactivos fue introducida por Voltz [295], mediante la definición de términos de inhibición entre sustancias. Se demostraba la interacción entre las reacciones de oxidación de HC y CO asumiendo para las reacciones de oxidación una cinética de Langmuir-Hinshelwood.

De esta época data el modelo bi-dimensional (2D) presentado por Young y Finlayson [296], que permitía considerar los gradientes en la dirección radial del monolito además de los generados en la dirección axial de catalizadores monolíticos con canales octogonales.

En 1982 Oh [297] presentó un modelo cuasi-estacionario y uni-dimensional en el que se empleaban los términos de inhibición definidos por Voltz [295]. Este modelo considera las ecuaciones de conservación, tanto del gas que circula por los canales como sobre la superficie del catalizador. De esta forma es posible considerar el efecto del transporte de especies químicas y energía desde el gas a la superficie del catalizador en la evaluación de la eficiencia de conversión.

Siguiendo esta misma filosofía, el modelo de DOC presentado por Kandydas y Koltsakis [199], adaptando los principios de su modelo de catalizador de tres



vías [298], considera las limitaciones por transferencia de masa y por inhibición en la oxidación de HC y CO e incluye la acumulación de hidrocarburos sobre la zeolita y la interconversión de NOx. Este modelo ha sido adaptado por Kryl [58], empleándolo en la comparativa con su modelo bi-dimensional, que permite considerar el efecto del gradiente generado por la reactividad química y la difusión en la dirección tangencial del canal.

En trabajos más recientes, Sampara [299] ha recurrido a un modelo 1D para analizar resultados experimentales obtenidos en reactores químicos, incluyendo fenómenos como la interconversión de los NOx en presencia de especies reductoras y la identificación de temperaturas de activación ante diversas especies de hidrocarburos. Se definen dos grupos principales de hidrocarburos para trabajos de modelado según su tasa de oxidación. En este mismo sentido, el trabajo presentado por Tanaka [300] emplea un modelo bi-dimensional con discretización radial y axial de monolito para el modelado de los fenómenos que afectan a la oxidación y acumulación de diversos hidrocarburos, considerando que su reactividad puede modelarse con una única especie representativa de los mismos.

Otros trabajos de modelado se centran en aspectos relacionados con la inhibición de los catalizadores, tales como el presentado por Bartley *et al.* [301] sobre la histéresis producida por ciclos de calentamiento y enfriamiento debido a la interacción entre reactivos y productos de reacción.

Estudios recientes se centran en el desarrollo de modelos cero-dimensionales (0D) de DOC y en su aplicación al control de este EATS [302]. Modelos 0D, también orientados a tareas de control del DOC [303], resultan de utilidad en trabajos de diagnóstico [304], permitiendo estimar el estado del catalizador. Se ha estudiado la aplicación de modelos de valor medio, enfocados en la comprensión de los fenómenos físicos y químicos, subyacentes al funcionamiento de los sistemas de post-tratamiento, como herramienta que asista en el diseño y optimización de catalizadores de flujo continuo y de monolitos de flujo de pared [305].

Finalmente, diversos autores han modelado el efecto de la interacción entre el catalizador de oxidación y otros sistemas de post-tratamiento. Así, se ha considerado el efecto de la presencia de DOC aguas arriba de un DPF para calcular las condiciones de entrada a este último. Se demuestra que es un parámetro crítico en cuanto a su efecto en la regeneración pasiva, debido al incremento en NO<sub>2</sub> que causa el catalizador de oxidación [215]. También se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento de los sistemas DPF, DOC+DPF y DOC+CDPF frente a regeneraciones activas y pasivas [205]. Se obtuvo como resultado que la presencia del DOC es fundamental para la

regeneración activa del filtro cuando se emplean estrategias basadas en post-inyecciones de combustible, y que el empleo de CDPF mejora la velocidad de la regeneración. Por último se ha demostrado la influencia de los catalizadores de oxidación sobre las condiciones de operación de los sistemas de-NOx debido al diferente comportamiento químico que presentan los diferentes óxidos de nitrógeno y a la sensibilidad de los catalizadores selectivos de reducción ante diferentes composiciones de NOx [306].

## 2.6. Resumen

En el presente capítulo se han expuesto los principios que rigen la formación y efecto de los principales contaminantes generados en los MCIAs, así como un resumen de la evolución de las normativas que han sido aprobadas para su reducción. A continuación, se han descrito los principios de funcionamiento de los filtros de partículas diésel y de los catalizadores de oxidación diésel, sistemas de post-tratamiento de gases de escape que condicionan el proceso de oxidación del hollín acumulado mediante filtrado

En la primera parte de este capítulo se han descrito los principales contaminantes generados en la cámara de combustión de los MCIAs, explicando sus principales mecanismos de formación y las circunstancias que favorecen su aparición. En este apartado también se ha realizado un resumen de los efectos que las sustancias contaminantes tienen sobre el medio ambiente y sobre el organismo cuando se encuentran presentes en la atmósfera. Finalizando esta sección se encuentra una descripción de las principales soluciones tecnológicas para reducir su emisión a la atmósfera, indicando tanto medios para reducir su formación en fuente como sistemas de post-tratamiento.

Una vez se ha explicado el efecto que las sustancias consideradas como contaminantes tienen sobre el medio ambiente y la salud humana, se ha realizado un resumen de la evolución que han seguido las normativas aprobadas para limitar la emisión de estas sustancias por parte de vehículos ligeros, así como los efectos que dicha aplicación ha tenido en cuanto a la aparición de soluciones tecnológicas para garantizar su cumplimiento.

Entre estas soluciones destaca el DPF como sistema para controlar las emisiones de material particulado. En este capítulo se han indicado los parámetros estructurales y los modos de funcionamiento principales del DPF, poniendo énfasis en la descripción del proceso de regeneración y de los trabajos llevados a cabo para su modelado, aspecto central de la presente tesis doctoral. A este respecto, se ha realizado una exposición de las principales estrategias de regeneración activa y pasiva empleadas en filtros de partículas, concluyéndose que

el uso conjunto de ambas estrategias proporciona los mejores resultados desde el punto de vista de consumo y durabilidad del filtro. En cuanto a los modelos desarrollados para el análisis de los procesos de regeneración, se ha efectuado una reseña de los principales trabajos presentes en la literatura destacando los fenómenos y parámetros considerados de importancia a la hora de simular estos procesos.

También se ha llevado a cabo una descripción de la reacción de oxidación del hollín, destacando trabajos que analizan la cinética global de la reacción y aquellos que se centran en comprender el efecto que tiene considerar las diferentes etapas que componen el mecanismo de reacción, con el fin de obtener un conocimiento detallado de los procesos que condicionan la velocidad de oxidación del hollín. Referido a este último punto, se ha concluido que la consideración de etapas previas a la propia oxidación del hollín, tales como la adsorción y la difusión de los reactivos gaseosos en las partículas de hollín, pueden revestir gran importancia y condicionar la cinética de oxidación según sean las condiciones de reacción.

En último lugar, y debido a la influencia de la presencia de DOCs sobre los procesos de regeneración del DPF y sobre las estrategias de regeneración activas y pasivas desarrolladas con este fin, el capítulo se ha completado con un breve análisis acerca de la estructura y funcionamiento de sistemas DOC, describiendo las diferentes composiciones y formas de preparación que se emplean en este sistema de post-tratamiento de gases de escapes. Este apartado se concluye con la descripción de diversos modelos empleados para el análisis del comportamiento de catalizadores de oxidación y que resultan de interés en el ámbito de esta tesis dado que permiten conocer y evaluar la temperatura y composición del gas de entrada al DPF.

## Bibliografía

- [1] Jong G., Fox J., Daly A. y Pieters M. “A comparison of car ownership models”. *Transport Reviews*, Vol. 24, pp. 379–408, 2004.
- [2] Payri F. y Desantes J.M. *Motores de combustión interna alternativos*. Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2011.
- [3] Heywood J.B. *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill, Nueva York, 1988.
- [4] Johnson T.V. “Diesel engine emissions and their control. An overview”. *Platinum Metals Review*, Vol. 52 n<sup>o</sup> 1, pp. 23–27, 2008.
- [5] Murch A.V. “Public concern for environmental pollution”. *The Public Opinion Quarterly*, Vol. 35, pp. 100–106, 1971.

- [6] “Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information”. Official Journal of the European Union, June 2007.
- [7] Eurostat Regional Yearbook: 2017 Edition. “Passenger cars in the EU”, April 2017.
- [8] Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Whitney K. y D.R. Lawson. “Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles”. *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 54, pp. 1138–1150, 2004.
- [9] Choi C.Y. y Reitz R.D. “An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions”. *Fuel*, Vol. 78, pp. 1303–1317, 1999.
- [10] Stefanopoulou A.G., Kolmanovsky I. y Freudenberg J.S. “Control of variable geometry turbocharged diesel engines for reduced emissions”. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Vol. 8, pp. 733–745, 2000.
- [11] Maiboom A., Tauzia X. y Hétet J. “Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine”. *Energy*, Vol. 33, pp. 22–34, 2008.
- [12] Johnson T.V. y Joshi A. “Review of vehicle engine efficiency and emissions”. *SAE Technical Paper 2017-01-0907*, 2017.
- [13] Ernst A. y Zibrak J.D. “Carbon monoxide poisoning”. *New England Journal of Medicine*, Vol. 339 n° 22, pp. 1603–1608, 1998.
- [14] Wagman D.D., Evans W.H., Paskes V.B. y Schumm R.H. “The NBS tables of chemical thermodynamic properties”. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 11, pp. Supplement No.2, 1982.
- [15] Choi D., Colban W., Ekoto I., Kim D., Kook S., Miles P.I., Oh S., Andrie M., Foster D., Koci C. et al. “Sources of CO and UHC emissions in low-temperature diesel combustion systems”. *Diesel Engine Efficiency and Emissions Research Conference (Vol. 14)*, volume 14, 2008.
- [16] Adomeit P., Pischinger S., Becker M., Rohs H. y Greis A. “Laser optical diagnostics and numerical analysis of HSDI combustion systems”. *THIESEL 2004 Int. Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines, Valencia, Spain*, 2004.
- [17] Reşitoglu İ.A., Altinişik K. y Keskin A. “The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems”. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 17 n° 1, pp. 15–27, 2015.
- [18] Demers D. y Walters G. *Guide to exhaust emission control options*. BAeSAME, Bristol, 1999.
- [19] Faiz A., Weaver C.S. y Walsh P.W. *Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions*. The World Bank, Washington, 1996.
- [20] Opat R., Ra Y., Krieger R., Reitz R.D., Foster D.E., Durrett R.P. y Siewert R.M. “Investigation of mixing and temperature effects on HC/CO emissions for highly dilute low temperature combustion in a light duty diesel engine”. *SAE Technical Paper 2007-01-0193*, 2007.
- [21] Lashof D.A. y Ahuja D.R. “Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming”. *Nature*, Vol. 344, pp. 529–531, 1990.

- [22] Watanabe K., Zelikoff M. e Inn E.C. “Absorption coefficients of several atmospheric gases”. *Air Force Cambridge Research Center Technical Report*, Vol. 53 n° 23, 1953.
- [23] Jaffe L.S. “Ambient carbon monoxide and its fate in the atmosphere”. *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 18, pp. 534–540, 1968.
- [24] Naik V., Voulgarakis A., Fiore A.M., Horowitz L.W., Lamarque J.F., Lin M., Prather M.J., Young P.J., Bergmann D. y Cameron-Smith P.J. et. al. “Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP)”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 13 n° 10, pp. 5277–5298, 2013.
- [25] Benignus V.A. y Annau Z. “Carboxyhemoglobin formation due to carbon monoxide exposure in rats”. *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 128 n° 1, pp. 151–157, 1994.
- [26] Beckett W.S. “The epidemiology of occupational asthma”. *The European Respiratory Journal*, Vol. 7 n° 1, pp. 161–164, 1994.
- [27] Blumenthal I. “Carbon monoxide poisoning”. *Journal of the Royal Society of Medicine*, Vol. 94 n° 6, pp. 270–272, 2001.
- [28] Kook S., Bae C., Miles P.C., Choi D., Bergin M. y Reitz R.D. “The effect of swirl ratio and fuel injection parameters on CO emission and fuel conversion efficiency for high-dilution, low-temperature combustion in an automotive diesel engine”. *SAE Technical Paper 2006-01-0197*, 2006.
- [29] Lee S. y Reitz R.D. “Spray targeting to minimize soot and CO formation in premixed charge compression ignition (PCCI) combustion with a HSDI diesel engine”. *SAE Technical Paper 2006-01-0918*, 2006.
- [30] Kook S., Bae C., Miles P., Choi D. y Pickett L. M. “The influence of charge dilution and injection timing on low-temperature diesel combustion and emissions”. *SAE technical paper 2005-01-3837*, 2005.
- [31] Russell A. y Epling W.S. “Diesel oxidation catalysts”. *Catalysis Reviews*, Vol. 53 n° 4, pp. 337–423, 2011.
- [32] Vargaftik N.B. *Handbook of physical properties of liquids and gases-pure substances and mixtures*. Hemisphere Publishing Corporation, Nueva York, 1975.
- [33] Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A. y Hering S.V. “On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles”. *Environmental Science and Technology*, Vol. 32 n° 4, pp. 450–455, 1998.
- [34] Molina M.J., Ivanov A.V., Trakhtenberg S. y Molina L.T. “Atmospheric evolution of organic aerosol”. *Geophysical Research Letters*, Vol. 31 n° 22, pp. –, 2004.
- [35] Iwai K., Adachi S., Takahashi M., Möller L., Udagawa T., Mizuno S. y Sugawara I. “Early oxidative DNA damages and late development of lung cancer in diesel exhaust-exposed rats”. *Environmental Research*, Vol. 84 n° 3, pp. 255–264, 2000.
- [36] Grimsrud E.P., Westberg H.H. y Rasmussen R.A. “Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO<sub>x</sub> photooxidation and ozonolysis”. *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 7 n° 1, 1975.
- [37] Miyamoto N., Ogawa H., Shibuya M., Arai K. y Esmilaire O. “Influence of the molecular structure of hydrocarbon fuels on diesel exhaust emissions”. *SAE Technical Paper 940676*, 1994.

- [38] Greeves G., Khan I.M., Wang C.H.T. y Fenne I. "Origins of hydrocarbon emissions from diesel engines". *SAE Technical Paper 770259*, 1977.
- [39] Yu R., Wong V. y Shahed S. "Sources of hydrocarbon emissions from direct injection Diesel engines". *SAE Technical Paper 800048*, 1980.
- [40] Dagaut P. "On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel". *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4 n° 11, pp. 2079–2094, 2002.
- [41] Akagawa H., Miyamoto T., Harada A., Sasaki S., Shimazaki N., Hashizume T. y Tsujimura K. "Approaches to solve problems of the premixed lean diesel combustion". *SAE Technical Paper 1999-01-0183*, 1999.
- [42] Mendez S., Kashdan J.T., Bruneaux G., Thirouard B. y Vangraefschepe F. "Formation of unburned hydrocarbons in low temperature diesel combustion". *SAE International Journal of Engines*, Vol. 2 n° 2009-01-2729, pp. 205–225, 2009.
- [43] Musculus M.P.B., Lachaux T., Pickett L.M. e Idicheria C.A. "End-of-injection over-mixing and unburned hydrocarbon emissions in low-temperature-combustion diesel engines". *SAE Technical Paper 2007-01-0907*, 2007.
- [44] Kashdan J.T., Mendez S. y Bruneaux G. "On the origin of unburned hydrocarbon emissions in a wall guided, low NOx diesel combustion system". *SAE Technical Paper 2007-01-1836*, 2007.
- [45] Steinhagen W.H. y Barrow C.S. "Sensory irritation structure-activity study of inhaled aldehydes in B6C3F1 and Swiss-Webster mice". *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 72 n° 3, pp. 495–503, 1984.
- [46] Guénel P., Imbernon E., Chevalier A., Crinquand-Calastreng A. y Goldberg M. "Leukemia in relation to occupational exposures to benzene and other agents: A case-control study nested in a cohort of gas and electric utility workers". *American Journal of Industrial Medicine*, Vol. 42 n° 2, pp. 87–97, 2002.
- [47] Calvert J.G. "Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere". *Environmental Science and Technology*, Vol. 10 n° 3, pp. 256–262, 1976.
- [48] Kimura S., Aoki O., Ogawa H., Muranaka S. y Enomoto Y. "New combustion concept for ultra-clean and high-efficiency small DI diesel engines". *SAE Technical Paper 1999-01-3681*, 1999.
- [49] Takeda Y., Keiichi N. y Keiichi N. "Emission characteristics of premixed lean diesel combustion with extremely early staged fuel injection". *SAE Technical Paper 961163*, 1996.
- [50] Mulemane A., Han J., Lu P., Yoon S. y Lai M. "Modeling dynamic behavior of diesel fuel injection systems". *SAE Technical Paper 2004-01-0536*, 2004.
- [51] Farrauto R.J. y Heck R.M. "Catalytic converters: state of the art and perspectives". *Catalysis Today*, Vol. 51 n° 3, pp. 351–360, 1999.
- [52] Johnson J.E. y Kittelson D.B. "Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 10 n° 1-3, pp. 117–137, 1996.
- [53] Heck R.M. y Farrauto R.J. "Automobile exhaust catalysts". *Applied Catalysis*, Vol. 221, pp. 443–457, 2001.

- [54] Colombo M., Nova I., Tronconi E., Schmeißer V., Bandl-Konrad B. y Zimmermann L. “NO/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O–NH<sub>3</sub> SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 111–112, pp. 106–118, 2012.
- [55] Hariharan P.C. y Pople J.A. “The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies”. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Vol. 28 n° 3, pp. 213–222, 1973.
- [56] Terasaki T. y Hayashi S. “The effects of fuel-air mixing on NO<sub>x</sub> formation in non-premixed swirl burners”. *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 26 n° 2, pp. 2733–2739, 1996.
- [57] Pitsch H., Barths H. y Peters N. “Three-dimensional modeling of NO<sub>x</sub> and soot formation in DI-diesel engines using detailed chemistry based on the interactive flamelet approach”. *SAE Technical Paper 962057*, 1996.
- [58] Kryl D., Kocí P., Kubíček M., Marek M., Maunula T. y Härkönen M. “Catalytic converters for automobile diesel engines with adsorption of hydrocarbons on zeolites”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n° 25, pp. 9524–9534, 2005.
- [59] Zeldovich Y.B. “The oxidation of nitrogen in combustion explosions”. *Acta Physico-chimica U.S.S.R.*, Vol. 21, pp. 577–628, 1946.
- [60] Mochida I., Kisamori S., Hironaka M., Kawano S., Matsumura Y. y Yoshikawa M. “Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over active carbon fibers”. *Energy and Fuels*, Vol. 8 n° 6, pp. 1341–1344, 1994.
- [61] Harkins J. y Goodwine J.K. “Oxides of nitrogen in diesel exhaust”. *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 14 n° 1, pp. 34–38, 1964.
- [62] Gieshoff J., Schäfer-Sindlinger A., Spurk P.C., Van Den Tillaart J.A.A. y Garr G. “Improved SCR systems for heavy duty applications”. *SAE Technical Paper 2000-01-0189*, 2000.
- [63] Kampa M. y Castanas E. “Human health effects of air pollution”. *Environmental Pollution*, Vol. 151 n° 2, pp. 362–367, 2008.
- [64] Atkinson R., Aschmann S.M., Carter W.P.L., Winer A.M. y Pitts Jr. J.N. “Alkyl nitrate formation from the nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>)-air photooxidations of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes”. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86 n° 23, pp. 4563–4569, 1982.
- [65] Stoddard J.L., Jeffries D.S., Lükewille A., Clair T.A., Dillon P.J., Driscoll C.T., Forsius M., Johannessen M., Kahl J.S., Kellogg J.H. et al. “Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe”. *Nature*, Vol. 401 n° 6753, pp. 575–578, 1999.
- [66] Jensen H.S. y Andersen F.O. “Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes”. *Limnology and Oceanography*, Vol. 37 n° 3, pp. 577–589, 1992.
- [67] Han Z., Uludogan A., Hampson G.J. y Reitz R.D. “Mechanism of soot and NO<sub>x</sub> emission reduction using multiple-injection in a diesel engine”. *SAE Technical Paper 960633*, 1996.
- [68] Shundoh S., Komori M., Tsujimura K. y Kobayashi S. “NO<sub>x</sub> reduction from diesel combustion using pilot injection with high pressure fuel injection”. *SAE Technical Paper 920461*, 1992.

- [69] Stanglmaier R.H. y Roberts C.E. “Homogeneous charge compression ignition (HCCI): benefits, compromises, and future engine applications”. *SAE Technical Paper 1999-01-3682*, 1999.
- [70] Heck R.M. “Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications”. *Catalysis Today*, Vol. 53 n° 4, pp. 519–523, 1999.
- [71] Tennison P. y Lambert, C. and Levin M. “NOx control development with urea SCR on a diesel passenger car”. *SAE Technical Paper 2004-01-1291*, 2004.
- [72] Koltsakis G.C., Margaritis N.K., Haralampous O.A. y Samaras Z.C. “Development and experimental validation of a NOx trap model for diesel exhaust”. *SAE Technical Paper 2006-01-0471*, 2006.
- [73] Johnson T.V. “Review of vehicle engine efficiency and emissions”. *SAE International 2018-01-0329*, 2018.
- [74] Kittelson D.B., Watts W.F. y Johnson J.P. “On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols—Part I: Summary of diesel engine results”. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 37 n° 8, pp. 913–930, 2006.
- [75] Agarwal D. y Agarwal A.K. “Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27 n° 13, pp. 2314–2323, 2007.
- [76] Wiinikka H., Gebart R., Boman C., Boström D. y Öhman M. “Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets”. *Fuel*, Vol. 86 n° 1, pp. 181–193, 2007.
- [77] Maricq M.M. “An examination of soot composition in premixed hydrocarbon flames via laser ablation particle mass spectrometry”. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 40 n° 10, pp. 844–857, 2009.
- [78] Maricq M.M. “Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review”. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 38 n° 11, pp. 1079–1118, 2007.
- [79] Sappok A., Rodriguez R. y Wong V. “Characteristics and effects of lubricant additive chemistry on ash properties impacting diesel particulate filter service life”. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 3 n° 2010-01-1213, pp. 705–722, 2010.
- [80] Kasper M., Sattler K., Siegmann K., Matter U. y Siegmann H.C. “The influence of fuel additives on the formation of carbon during combustion”. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 30 n° 2, pp. 217–225, 1999.
- [81] Lapuerta M., Ballesteros R. y Martos F.J. “A method to determine the fractal dimension of diesel soot agglomerates”. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 303, pp. 149–158, 2006.
- [82] Mandelbrot B.B. y Pignoni R. *The fractal geometry of nature*, volume 173. WH Freeman, Nueva York, 1983.
- [83] Zhan R., Huang Y. y Khair M. “Methodologies to control DPF uncontrolled regenerations”. *SAE Technical Paper 2006-01-1090*, 2006.
- [84] Collura S., Chaoui N., Azambre B., Fingueneisel G., Heintz O., Krzton A., Koch A. y Weber J.V. “Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot”. *Carbon*, Vol. 43 n° 3, pp. 605–613, 2005.
- [85] Stratakis G.A. y Stamatelos A.M. “Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel”. *Combustion and Flame*, Vol. 132 n° 1, pp. 157–169, 2003.



- [86] Clague A.D.H., Donnet J.B., Wang T.K. y Peng J.C.M. “A comparison of diesel engine soot with carbon black”. *Carbon*, Vol. 37 n° 10, pp. 1553–1565, 1999.
- [87] Tao F., Golovitchev V.I. y Chomiak J. “A phenomenological model for the prediction of soot formation in diesel spray combustion”. *Combustion and Flame*, Vol. 136 n° 3, pp. 270–282, 2004.
- [88] Frenklach M. “Reaction mechanism of soot formation in flames”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4, pp. 2028–2037, 2002.
- [89] Li Z., Song C., Song J., Lv G., Dong S. y Zhao Z. “Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process”. *Combustion and Flame*, Vol. 158 n° 8, pp. 1624–1630, 2011.
- [90] Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C. y Stein S.E. “Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene”. *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 20 n° 1, pp. 887–901, 1985.
- [91] Miller J.A. y Melius C.F. “Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels”. *Combustion and Flame*, Vol. 91 n° 1, pp. 21–39, 1992.
- [92] Tree D.R. y Svensson K.I. “Soot processes in compression ignition engines”. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33 n° 3, pp. 272–309, 2007.
- [93] Pope III C.A. y Dockery D.W. “Acute health effects of PM10 pollution on symptomatic and asymptomatic children”. *American Review of Respiratory Disease*, Vol. 145 n° 5, pp. 1123–1128, 1992.
- [94] Boldo E., Medina S., Le Tertre A., Hurley F., Mücke H., Ballester F., Aguilera I. et al. “Aphis: Health impact assessment of long-term exposure to PM2.5 in 23 European cities”. *European Journal of Epidemiology*, Vol. 21 n° 6, pp. 449–458, 2006.
- [95] Riva D.R., Magalhaes C.B., Lopes A.A., Lancas T., Mauad T., Malm O., Valenca S.S., Saldiva P.H., Faffe D.S. y Zin W.A. “Low dose of fine particulate matter (PM2.5) can induce acute oxidative stress, inflammation and pulmonary impairment in healthy mice”. *Inhalation Toxicology*, Vol. 23 n° 5, pp. 257–267, 2011.
- [96] Lim S.S., Vos T., Flaxman A.D., Danaei G., Shibuya K., Adair-Rohani H., AlMazroa M.A., Amann M., Anderson H.R., Andrews Kathryn G. et al. “A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010”. *The Lancet*, Vol. 380 n° 9859, pp. 2224–2260, 2012.
- [97] Group IARC Working. “Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.”. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 92 n° 1, 2010.
- [98] Samoli E., Peng R., Ramsay T., Pipikou M., Touloumi G., Dominici F., Burnett R., Cohen A., Krewski D., Samet J. et al. “Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA study”. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 116 n° 11, pp. 1480, 2008.
- [99] Beelen R., Hoek G., van Den Brandt P.A., Goldbohm R. A., Fischer P., Schouten L.J., Jerrett M., Hughes E., Armstrong B. y Brunekreef B. “Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study)”. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 116 n° 2, pp. 196, 2008.
- [100] Lenoble J. *The particulate matter from biomass burning-A tutorial and critical review of its radiative impact*, capítulo 46, pp. 381–386. MIT Press, Cambridge, Mass, 1991.

- [101] Johnson T.V. “Review of vehicular emissions trends”. *SAE Technical Paper 2015-01-0993*, 2015.
- [102] Krier J.E. y Ursin E. *Pollution and policy: a case essay on California and federal experience with motor vehicle air pollution, 1940-1975*. University of California Press, Berkeley, 1977.
- [103] Schrenk H.H., Heimann H., Clayton G.D., Gafafer W.M., Wexler H. et al. *Air pollution in Donora, Pa. epidemiology of the unusual smog episode of october 1948. Preliminary report.*, volume 143. Public Health Bulletin No. 306, Federal Security Agency, Public Health Service (USA), 1949.
- [104] Field B.C. y Field M.K. *Environmental economics: an introduction*. McGraw-Hill, Nueva York, 2009.
- [105] Brienes M. “Smog comes to Los Angeles”. *Southern California Quarterly*, Vol. 58 n° 4, pp. 515–532, 1976.
- [106] Haagen-Smit A.J. “Chemistry and physiology of Los Angeles smog”. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44 n° 6, pp. 1342–1346, 1952.
- [107] Currie D.P. “Motor Vehicle Air Pollution: State Authority and Federal Pre-emption”. *Michigan Law Review*, Vol. 68, pp. 1083, 1969.
- [108] Gerard D. y Lave L.B. “Implementing technology-forcing policies: The 1970 Clean Air Act Amendments and the introduction of advanced automotive emissions controls in the United States”. *Technological Forecasting and Social Change*, Vol. 72 n° 7, pp. 761–778, 2005.
- [109] Bell M.L., Davis D.L. y Fletcher T. “A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution.”. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 112 n° 1, pp. 6, 2004.
- [110] Weiss M., Bonnel P., Kühlwein J., Provenza A., Lambrecht U., Alessandrini S., Carriero M., Colombo R., Forni F., Lanappe G. et al. “Will Euro 6 reduce the NOx emissions of new diesel cars?—Insights from on-road tests with Portable Emissions Measurement Systems (PEMS)”. *Atmospheric Environment*, Vol. 62, pp. 657–665, 2012.
- [111] “91/441/EEC of 26 June 1991 amending Directive 70/220/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles”, 1991.
- [112] Pataky G.M., Baumgard K.J., Gratz L.D., Bagley S.T., Leddy D.G. y Johnson J.H. “Effects of an oxidation catalytic converter on regulated and unregulated diesel emissions”. *SAE Technical Paper 940243*, 1994.
- [113] Von Storch H., Costa Cabral M., Hagner C., Feser F., Pacyna J., Pacyna E. y Kolb S. “Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment”. *Science of the Total Environment*, Vol. 311 n° 1-3, pp. 151–17, 2003.
- [114] Wilkins A.J.J. y Hannington N.A. “The effect of fuel and oil additives on automobile catalyst performance”. *Platinum Metals Review*, Vol. 34 n° 1, pp. 16–24, 1990.
- [115] Likens G.E. y Bormann F.H. “Acid rain: a serious regional environmental problem”. *Science*, Vol. 184 n° 4142, pp. 1176–1179, 1974.
- [116] Summers J.C., Skowron J.F., Williamson W.B. y Mitchell K.I. “Fuel sulfur effects on automotive catalyst performance”. *SAE Technical Paper 920558*, 1992.

- [117] “Directive 94/12/EC of the European Parliament and of the Council of 23 March 1994 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Directive 70/220/EEC”, 1994.
- [118] Ladommatos N., Balian R., Horrocks R. y Cooper L. “The effect of exhaust gas recirculation on combustion and NOx emissions in a high-speed direct-injection diesel engine”. *SAE Technical Paper 960840*, 1996.
- [119] “Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC”, 1998.
- [120] Zheng M., Reader G.T. y Hawley J.G. “Diesel engine exhaust gas recirculation—a review on advanced and novel concepts”. *Energy Conversion and Management*, Vol. 45 n° 6, pp. 883–900, 2004.
- [121] “Commission Directive 2002/80/EC of 3 October 2002 adapting to technical progress Council Directive 70/220/EEC relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles”, 2002.
- [122] Tzamkiozis T., Ntziachristos L. y Samaras Z. “Diesel passenger car PM emissions: From Euro 1 to Euro 4 with particle filter”. *Atmospheric Environment*, Vol. 44 n° 7, pp. 909–916, 2010.
- [123] Tsinoglou D., Koltsakis G.C. Samaras Z. “Performance of OBD systems for Euro 4 level vehicles, and implications for the future OBD legislation”. *Third conference On-Board Diagnostics (OBD) - Status of legislation and effects on vehicle developments, Braunschweig*, 2007.
- [124] “2008/692/EC, Implementing and amending regulation (EC) N. 715/2007 of the European Parliament and of the council on type-Approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information”. Official Journal of the European Union, 2008.
- [125] Richter J.M., Klingmann R., Spiess S. y Wong K. “Application of catalyzed gasoline particulate filters to GDI vehicles”. *SAE International Journal of Engines*, Vol. 5 n° 3, pp. 1361–1370, 2012.
- [126] Mock P., Kühlwein J., Tietge U., Franco V., Bandivadekar A. y German J. “The WLTP: How a new test procedure for cars will affect fuel consumption values in the EU”. *International Council on Clean Transportation*, Vol. 9, pp. 35–47, 2014.
- [127] Hooftman N., Messagie M., Van Mierlo J. y Coosemans T. “A review of the European passenger car regulations—Real driving emissions vs local air quality”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 86, pp. 1–21, 2018.
- [128] Howitt J. y Montierth M. “Cellular ceramic diesel particulate filter”. *SAE Technical Paper 81104*, 1981.
- [129] Lapuerta M., Oliva F., Agudelo J.R. y Boehman A.L. “Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters”. *Combustion and Flame*, Vol. 159 n° 2, pp. 844–853, 2012.
- [130] Khair M.G. “A review of Diesel particulate filter technologies”. *SAE Technical Paper 2003-01-2303*, 2003.
- [131] Murtagh M.J., Sherwood D.L. y Socha L.S. “Development of a diesel particulate filter composition and its effect on thermal durability and filtration performance”. *SAE Technical Paper 940235*, 1994.

- [132] Benaqqa C., Gomina M., Beurotte A., Boussuge M., Delattre B., Pajot K., Pawlak E. y Rodrigues F. “Morphology, physical, thermal and mechanical properties of the constitutive materials of diesel particulate filters”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 62 n° 2, pp. 599–606, 2014.
- [133] Allansson R., Blakeman P.G., Cooper B.J., Hess H., Silcock P.J. y Walker A.P. “Optimising the low temperature performance and regeneration efficiency of the continuously regenerating diesel particulate filter (CR-DPF) system”. *SAE Technical Paper 2002-01-0428*, 2002.
- [134] Zhao Z. y Pfeffer R. “A simplified model to predict the total efficiency of gravity settlers and cyclones”. *Powder Technology*, Vol. 90 n° 3, pp. 273–280, 1997.
- [135] Jaworek A., Krupa A. y Czech T. “Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review”. *Journal of Electrostatics*, Vol. 65 n° 3, pp. 133–155, 2007.
- [136] Wang B., Xu D.L., Chu K.W. y Yu A.B. “Numerical study of gas–solid flow in a cyclone separator”. *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 30 n° 11, pp. 1326–1342, 2006.
- [137] Caro J. “Hierarchy in inorganic membranes”. *Chemical Society Reviews*, Vol. 45 n° 12, pp. 3468–3478, 2016.
- [138] Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E. “Filtration modelling in wall-flow particulate filters of low soot penetration thickness”. *Energy*, Vol. 112, pp. 883–898, 2016.
- [139] Konstandopoulos A.G., Kostoglou M., Skaperdas E., Papaioannou E., Zarvalis D. y Kladopoulou E. “Fundamental studies of Diesel particulate filters: transient loading, regeneration and aging”. *SAE Technical Paper 2000-01-1016*, 2000.
- [140] Mizrah T., Maurer A., Gauckler L. y Gabathuler J.P. “Open pore ceramic foam as Diesel particulate filter”. *SAE Technical Paper 890172*, 1989.
- [141] Lefebvre L.P., Banhart J. y Dunand D.C. “Porous metals and metallic foams: current status and recent developments”. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10 n° 9, pp. 775–787, 2008.
- [142] Sandra F., Ballester A., Tsampas M.N., Vernoux P., Balan C., Iwamoto Y., Demirci U. B., Miele P., Bernard S. et al. “Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficiency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion”. *Journal of Membrane Science*, Vol. 501, pp. 79–92, 2016.
- [143] Fino D. “Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal”. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 8 n° 1, pp. 93–100, 2007.
- [144] Murtagh M.J. “Diesel particulate filters (DPF): A short course”. *Diesel particulate and NOx emissions course*, Ann Arbor, MI, 2002. University of Leeds.
- [145] Mohammed H., Triana A.P., Yang S.L. y Johnson J.H. “An advanced 1D 2-layer catalyzed Diesel particulate filter model to simulate: filtration by the wall and particulate cake, oxidation in the wall and particulate cake by NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and regeneration by heat addition”. *SAE Technical Paper 2006-01-0467*, 2006.
- [146] Yang J., Stewart M., Maupin G., Herling D. y Zelenyuk A. “Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 64 n° 8, pp. 1625–1634, 2009.

- [147] “Wall-flow monoliths”. DieselNet Technology Guide, www.dieselnet.com, September 2005.
- [148] Mikulic I., Zhan R. y Eakle S. “Dependence of fuel consumption on engine backpressure generated by a DPF”. *SAE Technical Paper 2010-01-0535*, 2010.
- [149] Outland R.J. “Ceramic filters for diesel exhaust particulates”. US Patent 4,276,071 (General Motors), 1981.
- [150] Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Castro M.S. y Cavalieri A.L. “Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials”. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21 n° 16, pp. 2917–2923, 2001.
- [151] Fontaras G., Franco V., Dilara P., Martini G. y Manfredi U. “Development and review of Euro 5 passenger car emission factors based on experimental results over various driving cycles”. *Science of The Total Environment*, Vol. 468-469, pp. 1034–1042, 2014.
- [152] Miyakawa N., Sato H., Maeno H. y Takahashi H. “Characteristics of reaction-bonded porous silicon nitride honeycomb for DPF substrate”. *JSAE Review*, Vol. 24 n° 3, pp. 269–276, 2003.
- [153] Barataud C., Bardon S., Bouteiller B., Gleize V., Charlet A. y Higelin P. “Diesel particulate filter optimization”. *SAE Technical Paper 2003-01-0376*, 2003.
- [154] Mizutani T., Ito M., Masukawa N., Ichikawa S., Yuuki K., Kurachi H., Toyoshima T., Ito T., Lappas I., Schaefer-Sindlinger A. et al. “The study for structural design of the segmented SiC-DPF”. *2006-01-1527 SAE Technical Paper*, 2006.
- [155] Kandylas I.P., Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. “Diesel soot oxidation with NO<sub>2</sub>: engine experiments and simulations”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41 n° 22, pp. 5372–5384, 2002.
- [156] Jung H., Kittelson D.B. y Zachariah M.R. “The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation”. *Combustion and Flame*, Vol. 142 n° 3, pp. 276–288, 2005.
- [157] Blanchard G., Seguelong T., Michelin J., Schuerholz S. y Terres F. “Ceria-based fuel-borne catalysts for series diesel particulate filter regeneration”. *SAE Technical Paper 2003-01-0378*, 2003.
- [158] Koltsakis G.C., Haralampous O.A., Dardiotis C.K., Samaras Z.C., Vogt C.D., Ohara E., Watanabe Y. y Mizutani T. “Performance of catalyzed particulate filters without upstream oxidation catalyst”. *SAE Technical Paper 2005-01-0952*, 2005.
- [159] Park S.Y., Narayanaswamy K., Schmiege S.J. y Rutland C.J. “A model development for evaluating soot-NO<sub>x</sub> interactions in a blended 2-way diesel particulate filter/selective catalytic reduction”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51 n° 48, pp. 15582–15592, 2012.
- [160] Boger T., Rose D., Tilgner I.C. y Heibel A.K. “Regeneration strategies for an enhanced thermal management of oxide diesel particulate filters”. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 1 n° 1, pp. 162–172, 2009.
- [161] Opris C.N. y Johnson J.H. “A 2-D computational model describing the flow and filtration characteristics of a ceramic Diesel particulate trap”. *SAE Technical Paper 980545*, 1998.
- [162] Kostoglou M., Housiada P. y Konstandopoulos A.G. “Multi-channel simulation of regeneration in honeycomb monolithic diesel particulate filters”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 58 n° 14, pp. 3273–3283, 2003.

- [163] Boger T. y Heibel A. "Heat transfer in conductive monolith structures". *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, pp. 1823–1835, 2005.
- [164] Bisset E.J. "Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter". *Chemical Engineering Science*, Vol. 39 n° 7-8, pp. 1233–1244, 1984.
- [165] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. "Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration". *AIChE Journal*, Vol. 50, pp. 2008–2019, 2004.
- [166] Koltsakis G.C., Haralampous O.A., Samaras Z.C., Kraemer L., Heimlich F. y Behnk K. "Control strategies for peak temperature limitation in DPF regeneration supported by validated modeling". *SAE Technical Paper 2007-01-1127*, 2007.
- [167] Posada F., Bandivadekar A. y German J. "Estimated cost of emission control technologies for light-duty vehicles Part 2-Diesel". *SAE Technical Paper 2013-01-0539*, 2013.
- [168] Lee S.J., Jeong S.J. y Kim W.S. "Numerical design of the diesel particulate filter for optimum thermal performances during regeneration". *Applied Energy*, Vol. 86 n° 7–8, pp. 1124–1135, 2009.
- [169] Konstandopoulos A.G. y Kostoglou M. "Analysis of asymmetric and variable cell geometry wall-flow particulate filters". *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 7 n° 2, pp. 489–495, 2014.
- [170] Konstandopoulos A.G., Kostoglou M., Vlachos N. y Kladopoulo E. "Progress in Diesel particulate filter simulation". *SAE Technical Paper 2005-01-0946*, 2005.
- [171] Ichikawa S., Uchida Y., Otsuka A., Harada T. y Hamanaka T. "Material development of high porous SiC for catalyzed Diesel particulate filters". *SAE Technical Paper 2003-01-0380*, 2003.
- [172] Hashimoto S., Miyairi Y., Hamanaka T., Matsubara R., Harada T. y Miwa S. "SiC and cordierite diesel particulate filters designed for low pressure drop and catalyzed, uncatalyzed systems". *SAE Technical Paper 2002-01-0322*, 2002.
- [173] Konstandopoulos A.G. "Flow resistance descriptors for Diesel particulate filters: definitions, measurements and testing". *SAE Technical Paper 2003-01-0846*, 2003.
- [174] Konstandopoulos A.G. y Johnson J.H. "Wall-flow diesel particulate filters - Their pressure drop and collection efficiency". *SAE Technical Paper 890405*, 1989.
- [175] Konstandopoulos A.G., Skaperdas E. y Masoudi M. "Inertial contributions to the pressure drop of Diesel particulate filters". *SAE Technical Paper 2001-01-0909*, 2001.
- [176] Payri F., Broatch A., Serrano J.R. y Piqueras P. "Experimental–theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs)". *Energy*, Vol. 36 n° 12, pp. 6731–6744, 2011.
- [177] Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y Garcia-Afonso O. "Packed bed of spherical particles approach for pressure drop prediction in wall-flow DPFs (diesel particulate filters) under soot loading conditions". *Energy*, Vol. 58, pp. 644–654, 2013.
- [178] Singh N., Rutland C.J., Foster D.E., Narayanaswamy K. y He Y. "Investigation into different DPF regeneration strategies based on fuel economy using integrated system simulation". *SAE Technical Paper 2009-01-1275*, 2009.
- [179] Zouaoui N., Labaki M. y Jeguirim M. "Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism". *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 17, pp. 672–680, 2014.

- [180] Jacquot F., Logie V., Brilhac J.F. y Gilot P. “Kinetics of the oxidation of carbon black by NO<sub>2</sub>: influence of the presence of water and oxygen”. *Carbon*, Vol. 40 n° 3, pp. 335–343, 2002.
- [181] Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J.F. y Ehrburger P. “Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: effect of water vapour”. *Fuel*, Vol. 84 n° 14, pp. 1949–1956, 2005.
- [182] Schejbal M., Marek M., Kubicek M. y Koci P. “Modelling of diesel filters for particulates removal”. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 219–230, 2009.
- [183] Guan B., Zhan R., Lin H. y Huang Z. “Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines”. *Journal of Environmental Management*, Vol. 154, pp. 225–258, 2015.
- [184] Bissett E.J. y Shadman F. “Thermal regeneration of diesel-particulate monolithic filters”. *AIChE Journal*, Vol. 31 n° 5, pp. 753–758, 1985.
- [185] Beatrice C., Di Iorio S., Guido C. y Napolitano P. “Detailed characterization of particulate emissions of an automotive catalyzed DPF using actual regeneration strategies”. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 39, pp. 45–53, 2012.
- [186] O’Connor J., Musculus M.P.B. y Pickett L.M. “Effect of post injections on mixture preparation and unburned hydrocarbon emissions in a heavy-duty diesel engine”. *Combustion and Flame*, Vol. 170, pp. 111–123, 2016.
- [187] Tanaka Y., Hihara T., Nagata M., Azuma N. y Ueno A. “Modeling of diesel oxidation catalyst”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n° 22, pp. 8205–8212, 2005.
- [188] Jeftić M., Tjong J., Reader G., Wang M. y Zheng M. “Combustion and exhaust gas speciation analysis of diesel and butanol post injection”. *SAE Technical Paper 2015-01-0803*, 2015.
- [189] O’Connor J. y Musculus M.P.B. “Post injections for soot reduction in Diesel engines: a review of current understanding”. *SAE International Journal of Engines*, Vol. 6 n° 1, pp. 400–421, 2013.
- [190] Bouchez M. y Dementhon J.B. “Strategies for the control of particulate trap regeneration”. *SAE technical paper 2000-01-0472*, 2000.
- [191] Parks J., Huff S., Kass M. y Storey J. “Characterization of in-cylinder techniques for thermal management of diesel aftertreatment”. *SAE Technical Paper 2007-01-3997*, 2007.
- [192] Lapuerta M., Hernández J.J. y Oliva F. “Strategies for active diesel particulate filter regeneration based on late injection and exhaust recirculation with different fuels”. *International Journal of Engine Research*, Vol. 15 n° 2, pp. 209–221, 2014.
- [193] Mayer A., Lutz T., Lämmle C., Wyser M. y Legerer F. “Engine intake throttling for active regeneration of diesel particle filters”. *SAE Technical Paper 2003-01-0381*, 2003.
- [194] Gardner T., Yetkin A., Shotwell R., Kotrba A., Gysling H., Mustafa Z. y Holroyd J. “Evaluation of a DPF regeneration system and DOC performance using secondary fuel injection”. *SAE Technical Paper 2009-01-2884*, 2009.
- [195] Ohno K., Taoka N., Ninomiya T., Sungtae H., Kojima M. y Komori T. “SiC Diesel particulate filter application to electric heater system”. *SAE Technical Paper 1999-01-0464*, 1999.

- [196] Palmaa V., Ciambellia P., Melonia E. y Sinb A. “Catalytic DPF microwave assisted active regeneration”. *Fuel*, Vol. 140, pp. 50–61, 2015.
- [197] Singh P., Thalagavara A.M., Naber J., Johnson J.H. y Bagley S.T. “An experimental study of active regeneration of an advanced catalyzed particulate filter by diesel fuel injection upstream of an oxidation catalyst”. *SAE Technical Paper 2006-01-0879*, 2006.
- [198] York A.P.E., Ahmadinejad M., Watling T.C., Walker A.P., Cox J.P., Gast J., Blake-man P.G. y Allansson R. “Modeling of the catalyzed continuously regenerating diesel particulate filter (CCR-DPF) system: model development and passive regeneration studies”. *SAE Technical Paper 2007-01-0043*, 2007.
- [199] Kandylas I.P. y Koltsakis G.C. “NO<sub>2</sub>-assisted regeneration of diesel particulate filters: a modeling study”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 21152123, 2002.
- [200] Verbeek R., van Aken M. y Verkiel M. “DAF Euro-4 heavy duty diesel engine with TNO EGR system and CRT particulates filter”. *SAE Technical Paper 2001-01-1947*, 2001.
- [201] Hauff K., Tuttlies U., Eigenberger G. y Nieken U. “Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst—Experimental results”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 123, pp. 107–116, 2012.
- [202] Giménez-Mañogil J., Quiles-Díaz S., Guillén-Hurtado N. y García-García A. “Catalyzed Particulate Filter Regeneration by Platinum Versus Noble Metal-Free Catalysts: From Principles to Real Application”. *Topics in Catalysis*, Vol. 60 n<sup>o</sup> 1-2, pp. 2–12, 2017.
- [203] Görsmann C. “Catalytic coatings for active and passive diesel particulate filter regeneration”. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, Vol. 136 n<sup>o</sup> 1, pp. 91–105, 2005.
- [204] Di Sarli V., Landi G., Lisi L., Saliva A. y Di Benedetto A. “Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: Effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 197, pp. 116–124, 2016.
- [205] Schejbal M., Stepanek J., Marek M., Koci P. y Kubicek M. “Modelling of soot oxidation by NO<sub>2</sub> in various types of diesel particulate filters”. *Fuel*, Vol. 89, pp. 2365–2375, 2010.
- [206] Ogyu K., Oya T., Ohno K. y Konstandopoulos A.G. “Improving of the filtration and regeneration performance by the SiC-DPF with the layer coating of PM oxidation catalyst”. *SAE Technical Paper 2008-01-0621*, 2008.
- [207] Blanchard G., Colignon C., Griard C., Rigaudeau C., Salvat O. y Seguelong T. “Passenger car series application of a new diesel particulate filter system using a new ceria-based fuel-borne catalyst: from the engine test bench to european vehicle certification”. *SAE Technical Paper 2002-01-2781*, 2002.
- [208] Piumetti M., Bensaid S., Russo N. y Fino D. “Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: investigations on the surface sensitivity”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 165, pp. 742–751, 2015.
- [209] Krishna K. y Makkee M. “Pt–Ce-soot generated from fuel-borne catalysts: soot oxidation mechanism”. *Topics in Catalysis*, Vol. 42 n<sup>o</sup> 1, pp. 229–236, 2007.



- [210] Piumetti M., Bensaïd S., Russo N. y Fino D. “Investigations into nanostructured ceria–zirconia catalysts for soot combustion”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180, pp. 271–282, 2016.
- [211] Kuwahara T., Nishii S., Kuroki T. y Okubo M. “Complete regeneration characteristics of diesel particulate filter using ozone injection”. *Applied Energy*, Vol. 111, pp. 652–656, 2013.
- [212] Kitagawa J., Hijikata T. y Makino M. “Effects of DPF volume on thermal shock failures during regeneration”. *SAE Technical Paper 890173*, 1989.
- [213] Lear A.E., Brown T.C. y Haynes B.S. “Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures”. *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 23, pp. 1191–1197, 1991.
- [214] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. “Modeling thermal regeneration of wall-flow diesel particulate filters. Reactors, kinetics and catalysis”. *AIChE Journal*, Vol. 42 n° 6, pp. 1662–1672, 1996.
- [215] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. “Modes of catalytic regeneration in Diesel particulate filters”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 36 n° 10, pp. 4155–4165, 1997.
- [216] Otto K., Sieg M. H., Zinbo M. y Bartosiewicz L. “The oxidation of soot deposits from diesel engines”. *SAE Technical Paper 800336*, 1980.
- [217] Chughtai A.R., Welch W.F., Akhter M.S. y Smith D.M. “A spectroscopic study of gaseous products of soot-oxides of nitrogen/water reactions”. *Applied Spectroscopy*, Vol. 44 n° 2, pp. 294–298, 1990.
- [218] Cooper B., Jung H.J. y Thoss J.E. “Treatment of diesel exhaust gases”. US Patent US4902487 A, 1990.
- [219] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. “Back-diffusion modeling of NO<sub>2</sub> in catalyzed diesel particulate filters”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, pp. 875–883, 2004.
- [220] Gross M.S., Ulloa M.A. y Querini C.A. “Diesel particulate matter combustion with CeO<sub>2</sub> as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 352, pp. 86–94, 2012.
- [221] Park S.Y., Rutland C.J., Narayanaswamy K., Schmieg S.J., He Y.S. y Brown D.B. “Development and validation of a model for wall-flow type selective catalytic reduction system”. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, Vol. 225 n° 12, pp. 1641–1659, 2011.
- [222] Yang Y., Cho G. y Rutland C. “Model based study of deNO<sub>x</sub> characteristics for integrated DPF/SCR system over Cu-Zeolite”. *SAE Technical Paper 2015-01-1060*, 2015.
- [223] Schrade F., Brammer M., Schaeffner J., Langeheinecke K. y Kraemer L. “Physico-chemical modeling of an integrated SCR on DPF (SCR/DPF) system”. *SAE International Journal of Engines*, Vol. 5 n° 1083, pp. 958–974, 2012.
- [224] Colombo M., Koltsakis G. y Koutoufaris I. “A modeling study of soot and de-NO<sub>x</sub> reaction phenomena in SCRF systems”. *SAE Technical Paper 2011-37-0031*, 2011.
- [225] Stanmore B.R., Brillhac J.F. y Gilot P. “The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models”. *Carbon*, Vol. 39, pp. 2247–2268, 2001.

- [226] De Soete G. "Catalysis of soot combustion by metal oxides". *Western States section meeting, Salt Lake City*, 1988.
- [227] Smith I.W. "The combustion rate of coal chars: a review". *Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 1045–1065, 1982.
- [228] Gilot P., Bonnefoy F., Marcuccilli F. y Prado G. "Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis". *Combustion and Flame*, Vol. 95 n° 1, pp. 87–100, 1993.
- [229] Brillhac J.F., Bensouda F., Gilot P., Brillard A. y Stanmore B. "Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black". *Carbon*, Vol. 38 n° 7, pp. 1011–1019, 2000.
- [230] Tighe C.J., Twigg M.V., Hayhurst A.N. y Dennis J.S. "The kinetics of oxidation of diesel soots by NO<sub>2</sub>". *Combustion and Flame*, Vol. 159 n° 1, pp. 77–90, 2012.
- [231] Song J., Alam M., Boehman A.L y Kim U. "Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot". *Combustion and Flame*, Vol. 146 n° 4, pp. 589–604, 2006.
- [232] Ishiguro T., Suzuki N., Fujitani Y. y Morimoto H. "Microstructural changes of diesel soot during oxidation". *Combustion and Flame*, Vol. 85 n° 1-2, pp. 1–6, 1991.
- [233] Kandas A.W., Senel I.G., Levendis Y. y Sarofim A.F. "Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO<sub>2</sub> adsorption". *Carbon*, Vol. 43 n° 2, pp. 241–251, 2005.
- [234] Hong J., Hecker W.C. y Fletcher T.H. "Improving the accuracy of predicting effectiveness factors for m<sup>th</sup> order and Langmuir rate equations in spherical coordinates". *Energy and Fuels*, Vol. 14 n° 3, pp. 663–670, 2000.
- [235] Kajitani S., Suzuki N., Ashizawa M. y Hara S. "CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier". *Fuel*, Vol. 85 n° 2, pp. 163–169, 2006.
- [236] Song Q., He B., Yao Q., Meng Z. y Chen C. "Influence of diffusion on thermogravimetric analysis of carbon black oxidation". *Energy & Fuels*, Vol. 20 n° 5, pp. 1895–1900, 2006.
- [237] Kast W. y Hohenthanner C.R. "Mass transfer within the gas-phase of porous media". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 43 n° 5, pp. 807–823, 2000.
- [238] Huo W., Zhou Z., Wang F.N., Wang Y. y Yu G. "Experimental study of pore diffusion effect on char gasification with CO<sub>2</sub> and steam". *Fuel*, Vol. 131, pp. 59–65, 2014.
- [239] Salatino P. y Zimbardi F. "A fractal approach to the analysis of low temperature combustion rate of a coal char. II: Model development". *Carbon*, Vol. 32 n° 1, pp. 51–59, 1994.
- [240] Wang H., Dlugogorski B. Z. y Kennedy E. M. "Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29 n° 6, pp. 487–513, 2003.
- [241] Hurt R.H. y Haynes B.S. "On the origin of power-law kinetics in carbon oxidation". *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30 n° 2, pp. 2161–2168, 2005.
- [242] Marcuccilli F., Gilot P., Stanmore B. y Prado G. "Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity". *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 25 n° 1, pp. 619–626, 1994.
- [243] Rodriguez-Fernandez J., Oliva F. y Vazquez R.A. "Characterization of the diesel soot oxidation process through an optimized thermogravimetric method". *Energy & Fuels*, Vol. 25 n° 5, pp. 2039–2048, 2011.

- [244] Jaramillo I.C., Gaddam C.K., Vander, W. Randy L. y Lighty J.S. “Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity”. *Combustion and Flame*, Vol. 162 n° 5, pp. 1848–1856, 2015.
- [245] Hoffmann U., Rieckmann T. y Ma J. “Kinetic study and modelling of diesel particulate filter regeneration”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 46 n° 4, pp. 1101–1113, 1991.
- [246] Al-Qayim K., Nimmo W., Hughes K. y Pourkashanian M. “Kinetic parameters of the intrinsic reactivity of woody biomass and coal chars via thermogravimetric analysis”. *Fuel*, Vol. 210, pp. 811–825, 2017.
- [247] Lahaye L. y Ehrburger P. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, volume 192. Springer Science & Business Media, Berlin, 2012.
- [248] Ahlström A.F. y Odenbrand C.U.I. “Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines”. *Carbon*, Vol. 27 n° 3, pp. 475–483, 1989.
- [249] Neeft J.P.A., Makkee M. y Moulijn J.A. “Diesel particulate emission control”. *Fuel Processing Technology*, Vol. 47 n° 1, pp. 1–69, 1996.
- [250] Neeft J.P.A., Nijhuls T.X., Smakman E., Makkee M. y Moulijn J. “Kinetics of the oxidation of diesel soot”. *Fuel*, Vol. 76 n° 12, pp. 1129–1136, 1997.
- [251] Silva I.F. y Lobo L.S. “Uncatalysed and MoO<sub>3</sub>-catalysed carbon-oxygen reaction: a kinetic study”. *Journal of Catalysis*, Vol. 126 n° 2, pp. 489–495, 1990.
- [252] Messerer A., Niessner H. y Pöschl U. “Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters”. *Carbon*, Vol. 44, pp. 307–324, 2006.
- [253] Nagle J. y Strickland-Constable R.F. “Oxidation of carbon between 1000-2000 °C”. *In Proceedings of the Fifth Carbon Conference*, volume 1, pág. 154, 1962.
- [254] Du Z., Sarofim A.F., Longwell J.P. y Mims C.A. “Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation”. *Energy and Fuels*, Vol. 5 n° 1, pp. 214–221, 1991.
- [255] Cheng A. y Harriott P. “Kinetics of oxidation and chemisorption of oxygen for porous carbons with high surface area”. *Carbon*, Vol. 24 n° 2, pp. 143–150, 1986.
- [256] Park C. y Appleton J.P. “Shock-tube measurements of soot oxidation rates”. *Combustion and Flame*, Vol. 20, pp. 369–379, 1973.
- [257] Murphy J.J. y Shaddix C.R. “Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments”. *Combustion and Flame*, Vol. 144 n° 4, pp. 710–729, 2006.
- [258] Field M.A. “Measurements of the effect of rank on combustion rates of pulverized coal”. *Combustion and Flame*, Vol. 14 n° 2, pp. 237–248, 1970.
- [259] Essenhigh R.H. “An integration path for the carbon-oxygen reaction with internal reaction”. *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 22 n° 1, pp. 89–96, 1989.
- [260] Kašpar J., Fornasiero P. y Hickey N. “Automotive catalytic converters: current status and some perspectives”. *Catalysis Today*, Vol. 77 n° 4, pp. 419–449, 2003.
- [261] Cybulski A. y Moulijn J.A. *Structured catalysts and reactors*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2005.
- [262] Umehara K., Yamada T., Hijikata T., Ichikawa Y. y Katsube F. “Advanced ceramic substrate: catalytic performance improvement by high geometric surface area and low heat capacity”. *SAE Technical Paper 971029*, 1997.

- [263] Meille V. "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 315, pp. 1–17, 2006.
- [264] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. "Catalytic automotive exhaust aftertreatment". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 23 n° 1, pp. 1–39, 1997.
- [265] Wunsch R., Fichtner M., Görke O., Haas-Santo K. y Schubert K. "Process of applying Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings in microchannels of completely manufactured microstructured reactors". *Chemical Engineering and Technology*, Vol. 25 n° 7, pp. 700–703, 2002.
- [266] Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F. y Moulijn J.A. "Preparation of monolithic catalysts". *Catalysis Reviews*, Vol. 43 n° 4, pp. 345–380, 2001.
- [267] Avila P., Montes M. y Miró E.E. "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 109 n° 1, pp. 11–36, 2005.
- [268] Jansen J.C., Koegler J.H., Van Bekkum H., Calis H.P.A., Van Den Bleek C.M., Kapteijn F., Moulijn J.A., Geus E.R. y Van der Puij N. "Zeolitic coatings and their potential use in catalysis". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 21 n° 4, pp. 213–226, 1998.
- [269] Bennett C.J., Hayes R.E., Kolaczowski S.T. y Thomas W.J. "An experimental and theoretical study of a catalytic monolith to control automobile exhaust emissions". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 439 n° 1907, pp. 465–483, 1992.
- [270] Ball D.J. y Stack R.G. "Catalysts for diesel powered vehicles". *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 71, pp. 337–351, 1991.
- [271] Gélin P. y Primet M. "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39 n° 1, pp. 1–37, 2002.
- [272] Aryafar M. y Zaera F. "Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils". *Catalysis Letters*, Vol. 48 n° 3-4, pp. 173–183, 1997.
- [273] Deng Y., Nevell T.G., Ewen R.J. y Honeybourne C.L. "Sulfur poisoning, recovery and related phenomena over supported palladium, rhodium and iridium catalysts for methane oxidation". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 101 n° 1, pp. 51–62, 1993.
- [274] Chen M. y Schmidt L.D. "Morphology and sintering of Pt crystallites on amorphous SiO<sub>2</sub>". *Journal of Catalysis*, Vol. 55 n° 3, pp. 348–360, 1978.
- [275] Patterson M.J., Angove D.E. y Cant N.W. "The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C 6 to C 8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 26 n° 1, pp. 47–57, 2000.
- [276] Satterfield C.N. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. McGraw Hill Book Co., Nueva York, 1991.
- [277] Spivey J.J. y Butt J.B. "Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds". *Catalysis Today*, Vol. 11 n° 4, pp. 465–500, 1992.
- [278] Nova I. y Tronconi E. *Urea-SCR technology for deNO<sub>x</sub> after treatment of diesel exhausts*. Springer, Berlin, 2014.
- [279] Morlang A., Neuhausen U., Klementiev K.V., Schütze F.W., Miede G., Fuess H. y Lox E.S. "Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 60 n° 3, pp. 191–199, 2005.

- [280] Oh S.H. y Carpenter J.E. "Platinum-rhodium synergism in three-way automotive catalysts". *Journal of Catalysis*, Vol. 98 n° 1, pp. 178–190, 1986.
- [281] Kummer J.T. "Catalysts for automobile emission control". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 6 n° 2, pp. 177–199, 1980.
- [282] Zwinkels M.F.M., Järås S.G., Menon P.G. y Griffin T.A. "Catalytic materials for high-temperature combustion". *Catalysis Reviews–Science and Engineering*, Vol. 35 n° 3, pp. 319–358, 1993.
- [283] Ferrandon M., Carnö J., Järås S. y Björnbom E. "Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 180 n° 1, pp. 141–151, 1999.
- [284] Hayes R.E. y Kolaczkowski S.T. *Introduction to catalytic combustion*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1998.
- [285] Seo H.K., Oh J.W., Lee S.C., Sung J.Y. y Choung S.J. "Adsorption characteristics of HCA (Hydrocarbon Adsorber) catalysts for hydrocarbon and NO<sub>x</sub> removals under cold-start engine conditions". *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 18 n° 5, pp. 697–703, 2001.
- [286] Kim Y.D. y Kim W.S. "Re-evaluation and modeling of a commercial diesel oxidation catalyst". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 48 n° 14, pp. 6579–6590, 2009.
- [287] Kumar K.V., Porkodi K. y Rocha F. "Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study". *Catalysis Communications*, Vol. 9 n° 1, pp. 82–84, 2008.
- [288] Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K. y Turek T. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, capítulo Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [289] Klaewkla R., Arend M. y Hoelderich W.F. *Mass transfer—advanced aspects*, capítulo A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic system. InTechOpen, Londres, 2011.
- [290] Bohac S.V., Han M., Jacobs T.J., López A.J., Assanis D.N. y Szymkowicz P.G. "Speciated hydrocarbon emissions from an automotive diesel engine and DOC utilizing conventional and PCI combustion". *SAE Technical Paper 2006-01-0201*, 2006.
- [291] Pekař M. *Thermodynamics-interaction studies—solids, liquids and gases*, capítulo Thermodynamics and reaction rates. InTechIn, Londres, 2011.
- [292] Vardi J. y Biller W.F. "Thermal behavior of exhaust gas catalytic converter". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 7 n° 1, pp. 83–90, 1968.
- [293] Kuo J.C.W., Morgan C.R. y Lassen H.G. "Mathematical modeling of CO and HC catalytic converter systems". *SAE Technical Paper 710289*, 1971.
- [294] Harned J.L. "Analytical evaluation of a catalytic converter system". *SAE Technical Paper 720520*, 1972.
- [295] Voltz S.E., Morgan C.R., Liederman D. y Jacob S.M. "Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts". *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 12 n° 4, pp. 294–301, 1973.
- [296] Young L.C. y Finlayson B.A. *Chemical reaction engineering—II*, capítulo Mathematical modeling of the monolith converter. American Chemical Society, Washington, 1974.

- [297] Oh S.H. y Cavendish J.C. “Transients of monolithic catalytic converters: Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions”. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 1 n° 21, pp. 29–37, 1982.
- [298] Koltsakis G.C., Konstantinidis P.A. y Stamatelos A.M. “Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters”. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 12 n° 2 - 3, pp. 161–191, 1997.
- [299] Sampara C.S., Bissett E.J. y Chmielewski M. “Global kinetics for a commercial diesel oxidation catalyst with two exhaust hydrocarbons”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47 n° 2, pp. 311–322, 2008.
- [300] Banno Y., Tanaka Y., Hihara T. y Nagata M. “Pre-filter diesel oxidation catalyst development for DOC-CSF system”. *SAE Technical Paper 2004-01-1430*, 2004.
- [301] Bartley G.J. “Identifying Limiters to Low Temperature Catalyst Activity”. *SAE Technical Paper 2015-01-1025*, 2015.
- [302] Kim Y., Van Nieuwstadt M., Stewart G. y Pekar J. “Model predictive control of DOC temperature during DPF regeneration”. *SAE Technical Paper 2014-01-1165*, 2014.
- [303] Guardiola C., Pla B., Mora J. y Lefebvre D. “Control oriented model for diesel oxidation catalyst diagnosis”. *IFAC-PapersOnLine*, Vol. 48 n° 15, pp. 427–433, 2015.
- [304] Guardiola C., Pla B., Piqueras P., Mora J. y Lefebvre D. “Model-based passive and active diagnostics strategies for diesel oxidation catalysts”. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 110, pp. 962–971, 2017.
- [305] Payri F., Arnau F.J., Piqueras P., y Ruiz M.J. “Lumped approach for flow-through and wall-flow monolithic reactors modelling for real-time automotive applications”. *SAE Technical Paper 2018-01-0954*, 2018.
- [306] Adelman B.J., Lei G.D. y Sachtler W.M.H. “Co-adsorption of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide in zeolitic de-NOx catalysts”. *Catalysis Letters*, Vol. 28 n° 2, pp. 119–130, 1994.

# Capítulo 3

## Modelado de los procesos de regeneración en DPFs

### Índice General

---

<b>3.1. Introducción . . . . .</b>	<b>93</b>
<b>3.2. Modelo de filtro de partículas de flujo de pared . .</b>	<b>94</b>
<b>3.3. Submodelo de regeneración para DPFs . . . . .</b>	<b>98</b>
3.3.1. Proceso de adsorción . . . . .	103
3.3.2. Proceso de difusión . . . . .	105
3.3.3. Resolución del transporte de especies químicas en el medio poroso . . . . .	109
<b>3.4. Discusión de resultados . . . . .</b>	<b>111</b>
3.4.1. Montaje experimental y ensayos . . . . .	111
3.4.2. Validación experimental . . . . .	113
3.4.3. Efecto de la difusión sobre la reactividad química . .	120
3.4.4. Efecto de la adsorción sobre la reactividad química .	122
<b>3.5. Resumen . . . . .</b>	<b>127</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>130</b>

---

### 3.1. Introducción

El análisis de la regeneración de filtros de partículas requiere disponer de una herramienta de cálculo que permita la correcta simulación de estos

procesos. En el presente capítulo se describe un modelo de regeneración basado en la descripción detallada de los procesos físico-químicos implicados en las reacciones de combustión del hollín. Este modelo permite evaluar la tasa de reacción del hollín en las diferentes secciones del filtro y ante diferentes condiciones de temperatura y de composición del gas, siendo adecuado para la simulación de procesos de regeneración tanto activa como pasiva. El capítulo se estructura de acuerdo a los siguientes apartados:

- Descripción del modelo de filtro de partículas de flujo de pared integrado en el software de cálculo termofluido-dinámico OpenWAM<sup>TM</sup>. Se presentan los principios de funcionamiento de los submodelos de pérdida de presión, transmisión de calor y filtrado que componen el modelo de DPF y se indica la manera en la que interaccionan con el submodelo de regeneración propuesto.
- Desarrollo de un submodelo de regeneración para DPFs. El modelo de regeneración presentado en este capítulo se basa en la resolución de las ecuaciones de transporte convectivo de las especies gaseosas reactivas en las regiones del DPF en las que se produce acumulación de hollín. Dichas ecuaciones de transporte incluyen un término fuente de reactividad química. Este se define teniendo en cuenta los principales fenómenos físico-químicos que pueden tener influencia sobre la cinética de las reacciones de combustión, a saber: la difusión de los reactivos gaseosos en el interior de las partículas de hollín, la adsorción de los reactivos sobre la superficie y la reacción de oxidación del hollín. En último lugar se explica como se resuelve que la ecuación de transporte, el cálculo de la variación de la masa de hollín y el calor liberado por las reacciones de oxidación.
- Validación del modelo de regeneración y discusión de los resultados. En este apartado se evalúa el comportamiento del modelo de regeneración analizando su capacidad para reproducir ensayos de regeneración activa y procesos de carga con regeneración pasiva realizados en banco motor. Partiendo de los resultados obtenidos se realiza un análisis de las etapas de estos procesos y de la influencia sobre la reactividad de los diversos fenómenos físico-químicos considerados en el modelo.

### 3.2. Modelo de filtro de partículas de flujo de pared

El modelo de DPF es un módulo del modelo de acción de ondas OpenWAM, un software de código abierto desarrollado por el Instituto Universitario CMT-



Motores Térmicos de la Universitat Politècnica de València [1, 2]. El modelo DPF resuelve las ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la energía asumiendo flujo compresible, no estacionario, uni-dimensional y no homoentrópico en un solo par de canales de entrada y salida [3].

▪ **Ecuación de conservación de la masa**

$$\frac{\partial (\rho_j F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_j u_j F_j)}{\partial x} = (-1)^j 4 (\alpha - 2w_{plj}) \rho_j u_{wj} \quad (3.1)$$

▪ **Ecuación de conservación del momento**

$$\frac{\partial (\rho_j u_j F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_j u_j^2 F_j + p_j F_j)}{\partial x} - p_j \frac{dF_j}{dx} = -F_w \mu_j u_j \quad (3.2)$$

▪ **Ecuación de conservación de la energía**

$$\frac{\partial (e_{0j} \rho_j F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (h_{0j} \rho_j u_j F_j)}{\partial x} = q_j \rho_j F_j + (-1)^j 4 (\alpha - 2w_{plj}) h_{0w} \rho_j u_{wj} \quad (3.3)$$

▪ **Ecuación de conservación de las especies químicas**

$$\frac{\partial (\rho_j Y_{k,j} F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_j Y_{k,j} u_j F_j)}{\partial x} = (-1)^j 4 (\alpha - 2w_{plj}) \rho_j u_{wj} Y_{k,wj} \quad (3.4)$$

En las Ecuaciones 3.1-3.4, el término  $j$  identifica el tipo de canal del monolito (0 = salida, 1 = entrada) y tiene en cuenta la posible existencia de una capa de partículas. El sistema de ecuaciones planteado se cierra con la ecuación de estado del gas en cada canal y se resuelve por métodos de diferencias finitas. En particular, se emplea el método Lax&Wendroff de dos pasos [4] junto a una técnica de corrección de flujo (FCT<sup>1</sup>) [5]. Además, los canales del monolito están acoplados a volúmenes de entrada y salida, que se resuelven mediante un método de llenado y vaciado y permiten considerar la contribución inercial a la pérdida de presión debido a la contracción y expansión del flujo. Las condiciones de contorno en las conexiones entre los diferentes elementos 1D y 0D se resuelven aplicando el Método de las Características [6, 7]. El modelo así formulado permite considerar los gradientes existentes en las propiedades del fluido, siendo aplicable para el modelado de sistemas en operaciones con

<sup>1</sup>Del inglés *Flux-corrected transport*.

transitorios [8], lo que posibilita su uso en la predicción del comportamiento acústico de DPFs [9, 10].

El modelo de regeneración interactúa de forma directa con las ecuaciones de conservación. En primer lugar, la oxidación del hollín determina la composición del gas en la salida de la pared porosa. En segundo lugar, la regeneración influye en el balance de masa de hollín en cada región del medio poroso. La cantidad de hollín contenida tanto en la pared porosa como en la capa de partículas condiciona una serie de propiedades que afectan a los procesos de pérdida de presión, filtrado y transmisión de calor.

Para la resolución del sistema de ecuaciones de conservación, el modelo de filtro de partículas requiere de la determinación de la velocidad de filtrado. Esta se calcula en cada nodo axial del canal de entrada en función de la diferencia de presión entre los canales de entrada y salida, la geometría celular del monolito y la permeabilidad del medio poroso. El cálculo se realiza aplicando la Ley de Darcy a lo largo de la capa de partículas y la pared porosa [3]:

$$u_{w_{in}} = \frac{p_{in} - p_{out}}{\frac{\mu_{in} w_w}{k_w} \frac{\rho_{in} (\alpha - 2w_{pl})}{\rho_{out} \alpha} + \frac{\mu_{in} (\alpha - 2w_{pl})}{2k_{pl}} \ln \left( \frac{\alpha}{\alpha - 2w_{pl}} \right)} \quad (3.5)$$

Conocida la velocidad de filtrado en el canal de entrada, la velocidad de filtrado en el canal de salida se obtiene aplicando la ecuación de continuidad a través del medio poroso:

$$u_{w_{out}} = \frac{u_{w_{in}} \rho_{in} (\alpha - 2w_{pl})}{\rho_{out} \alpha} \quad (3.6)$$

Según estas expresiones, la velocidad de filtrado depende de las propiedades del gas y de la cantidad de hollín acumulado. Esto último afecta la micro-geometría del medio poroso y a la meso-geometría del monolito debido a la variación del espesor de la capa de partículas. Con respecto al impacto sobre la micro-geometría, las permeabilidades de la pared porosa y de la capa de partículas, empleadas en la Ecuación 3.5, se obtienen asumiendo que ambos medios porosos se comportan como un lecho compacto de partículas esféricas [11]. Por lo tanto, la permeabilidad se obtiene en función de la porosidad del medio ( $\varepsilon$ ), del diámetro de la unidad colectora ( $d_c$ ) y de la corrección de flujo representada por el factor de Stokes-Cunningham (SCF) [12] como:

$$k = f(\varepsilon) d_c^2 SCF \quad (3.7)$$

Se considera que el diámetro de la unidad colectora de la capa de partículas es igual al valor modal de la distribución de tamaño de partículas de hollín. En cuanto al diámetro de la unidad colectora de la pared porosa, se obtiene a partir de la masa hollín acumulada alrededor de una única unidad colectora ( $m_{s_{cell}}$ ) aplicando la Ecuación 3.8

$$d_{c,w} = 2 \left( \frac{d_{c,w_0}^3}{8} + \frac{3m_{s_{cell}}}{4\pi\chi\rho_{s,w}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.8)$$

en la que la densidad aparente del hollín en la pared porosa se define como el producto de la densidad de los agregados de hollín con dimensión fractal media ( $\rho_{s,w}$ ) [13] y un factor de forma ( $\chi$ ) que representa la deposición irregular del hollín alrededor de la unidad colectora [12]. La variación del diámetro de la unidad colectora según aumenta la masa de hollín en el interior de la pared porosa implica un cambio en la porosidad. Conocido el diámetro de la unidad celular ( $d_{cell,w}$ ) en condiciones limpias

$$d_{cell,w} = \frac{d_{c,w_0}}{(1 - \varepsilon_{w_0})^{\frac{1}{3}}}, \quad (3.9)$$

la porosidad de la pared porosa con acumulación de hollín se obtiene como:

$$\varepsilon_w = 1 - \frac{d_{c,w}^3}{d_{cell,w}^3} \quad (3.10)$$

La cantidad de masa de hollín tanto en las celdas unidad de la pared porosa como en la capa de partículas se calcula en cada paso de tiempo a partir del equilibrio entre la masa de hollín filtrada y regenerada. La eficiencia de filtrado del filtro de partículas viene determinada por el campo fluidodinámico en los canales de entrada y la microgeometría [14]. La variación de la eficiencia de filtrado según transcurre el proceso de carga se calcula a partir de la eficiencia de filtrado de una única unidad colectora aislada, teniendo en cuenta los mecanismos de difusión Browniana, intercepción y deposición inercial. Conocido este valor, la eficiencia de filtrado de la pared porosa se obtiene integrando el resultado obtenido en el volumen de control del lecho de partículas empleando la velocidad intersticial como velocidad característica [15]:

$$E_{f,w} = 1 - e^{-\frac{3\eta D_{RI}(1-\varepsilon_w)w_w f_{sp} S_c}{2\varepsilon_w d_{c,w}}} \quad (3.11)$$

Una vez que se completa la transición entre el régimen de filtrado en lecho profundo y el régimen de filtrado en superficie, las propiedades de la pared porosa permanecen constantes y la capa de partículas actúa como barrera para las partículas. Por lo tanto, se asume que todo el hollín acumulado en el filtro a partir de ese momento se deposita en la capa de partículas, cuyo espesor, se obtiene de acuerdo a

$$w_{pl} = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \frac{m_{s,pl}}{\Delta x \rho_{s,pl}}}}{2}, \quad (3.12)$$

donde  $m_{s,pl}$  es la cantidad de hollín en la capa de partículas en el volumen de control de cada nodo axial del canal de entrada.

Finalmente, el calor liberado por la oxidación del hollín afecta a los procesos de transmisión de calor. El modelo de transmisión de calor, descrito en [16], está basado en la discretización nodal del medio poroso y de la carcasa exterior en las direcciones axial y radial. En el caso del medio poroso, para cada nodo en dirección axial se consideran tres nodos diferentes en la dirección tangencial al paso del flujo, es decir, a lo largo de la pared porosa desde la interfaz con el canal de entrada a la del canal de salida. Sobre cada uno de los nodos considerados se resuelve la ecuación general de transmisión de calor

$$\rho c_p \frac{\partial T_w}{\partial t} = \left( \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} \right) \kappa + \dot{q}_{reg}''', \quad (3.13)$$

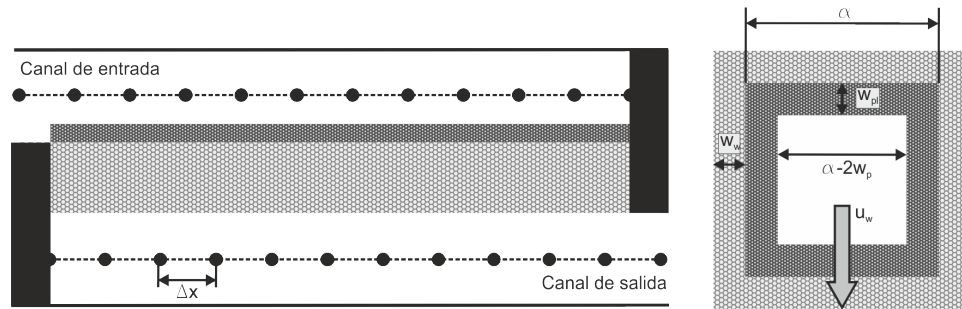
donde  $\dot{q}_{reg}'''$  representa el calor liberado por la oxidación del hollín, por unidad de volumen y de tiempo.

### 3.3. Submodelo de regeneración para DPFs

Tal y como se ha indicado, la regeneración afecta a la resolución de las ecuaciones de conservación del flujo en los canales del DPF. Por un lado, las reacciones de oxidación producen una disminución en la cantidad de hollín acumulado en el medio poroso, condicionando la pérdida de presión en el monolito [12] y pudiendo afectar a la eficiencia de filtrado en función de la masa de hollín [14]. Además, el calor liberado por la oxidación del hollín aumenta la temperatura del medio poroso [16]. Por otro lado, el modelo de regeneración determina la composición del gas a la salida de la pared porosa,

que define el término fuente de la ecuación de conservación de especies químicas en el canal de salida.

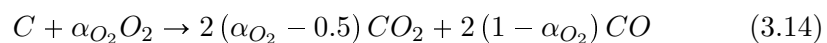
La Figura 3.1 muestra un esquema de la discretización axial de un par de canales de entrada y salida de un filtro de partículas con canales simétricos cuadrados y de la sección transversal de un canal de entrada, identificándose sus principales parámetros geométricos.



**Figura 3.1.** Esquema de la discretización axial y de la sección transversal del canal de entrada en un filtro de partículas de flujo de pared.

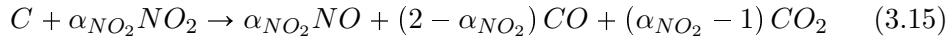
La composición del gas que entra al canal de salida en cada nodo axial se obtiene por medio de la resolución de la ecuación de conservación de las especies químicas a través del medio poroso, es decir, en la dirección tangencial. Al acoplarse las ecuaciones de conservación en los canales de entrada y de salida con la resolución de la ecuación de conservación de los reactivos gaseosos en el medio poroso se define un modelo de regeneración 1D+1D. En concreto, la ecuación de conservación de los reactivos gaseosos se resuelve a lo largo de tres regiones diferentes del medio poroso. Las regiones consideradas son: la capa de partículas, cuyo espesor es variable en función de la cantidad de hollín acumulada la pared; la pared porosa con hollín, que mantiene un espesor constante independientemente del hollín acumulado; y la pared porosa sin hollín, donde no hay reactividad química.

Las especies reactivas consideradas son el  $O_2$  y el  $NO_2$ , cuya reactividad se puede esquematizar en la Ecuación 3.14 y en la Ecuación 3.15 respectivamente. En estas ecuaciones el grado de oxidación alcanzado se representa por medio de los índices de completitud ( $\alpha_{O_2}$  y  $\alpha_{NO_2}$ ) introducidos en los trabajos de Koltsakis *et al.* para  $O_2$  [17] y  $NO_2$  [18].



**Tabla 3.1.** Parámetros empleados en el cálculo de los índices de completitud [19].

$A_{O_2,CO/CO_2}$ [-]	12
$A_{NO_2,CO/CO_2}$ [-]	5
$\Delta E_{a_{O_2,CO/CO_2}}$ [J/mol]	14000
$\Delta E_{a_{NO_2,CO/CO_2}}$ [J/mol]	17000



Los índices de completitud se calculan a partir del cómputo del ratio de generación de CO y CO<sub>2</sub> ( $\gamma_{CO/CO_2}$ ) propuesto por Zeng *et al.* [20], que es función de las tasas de generación de CO y CO<sub>2</sub>

$$\gamma_{CO/CO_2} = \frac{\dot{\omega}_{CO}}{\dot{\omega}_{CO_2}} = A_{n,CO/CO_2} e^{-\frac{\Delta E_{a_{n,CO/CO_2}}}{\mathcal{R}T_w}}, \quad (3.16)$$

donde el término  $A_{n,CO/CO_2}$  representa el ratio de los factores pre-exponenciales de las reacciones de producción de CO y de CO<sub>2</sub> en la oxidación del hollín ante O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>, y el término  $\Delta E_{a_{n,CO/CO_2}}$  es la diferencia entre las energías de activación correspondientes. Los valores asignados a estas variables se muestran en la Tabla 3.1, de acuerdo a los resultados obtenidos por Jeguirim *et al.* [19].

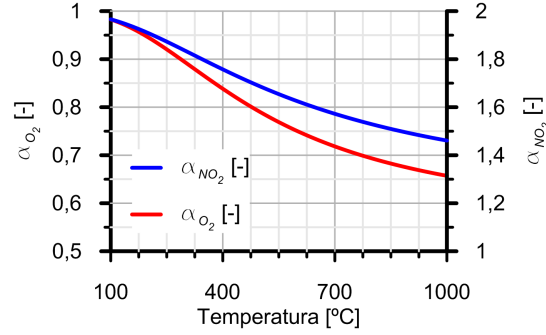
Conocido el ratio de generación de CO y CO<sub>2</sub> y la estequiometría de las reacciones se obtienen los índices de completitud para la oxidación con O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\alpha_{O_2} = \frac{0.5\gamma_{CO/CO_2}^{O_2} + 1}{\gamma_{CO/CO_2}^{O_2} + 1} \quad (3.17)$$

$$\alpha_{NO_2} = \frac{\gamma_{CO/CO_2}^{NO_2} + 2}{\gamma_{CO/CO_2}^{NO_2} + 1} \quad (3.18)$$

Los índices de completitud se representan en la Figura 3.2 en función de la temperatura. Estos resultados son similares a los propuestos en otros trabajos, referidos tanto a la oxidación con NO<sub>2</sub> [21, 22] como con O<sub>2</sub> [23, 24].

El proceso de regeneración se asume cuasi-estacionario y la difusión a lo largo del medio poroso despreciable. Esta hipótesis se considera válida en



**Figura 3.2.** Dependencia de los índices de completitud con la temperatura.

regeneraciones controladas y en sustratos sin recubrimiento catalítico (en los que no se genera  $NO_2$ ) [25]. Por lo tanto, la Ecuación 3.19 representa la ecuación de transporte convectivo empleada en cada una de las regiones del medio poroso:

$$\frac{\partial(\rho u_w A_f Y_n)}{\partial z} = \rho A_f \frac{M_n}{M} \dot{\omega}_n \quad (3.19)$$

Asumiendo flujo incompresible y velocidad de filtrado constante en cada una de las regiones consideradas, la Ecuación 3.19 puede reescribirse como

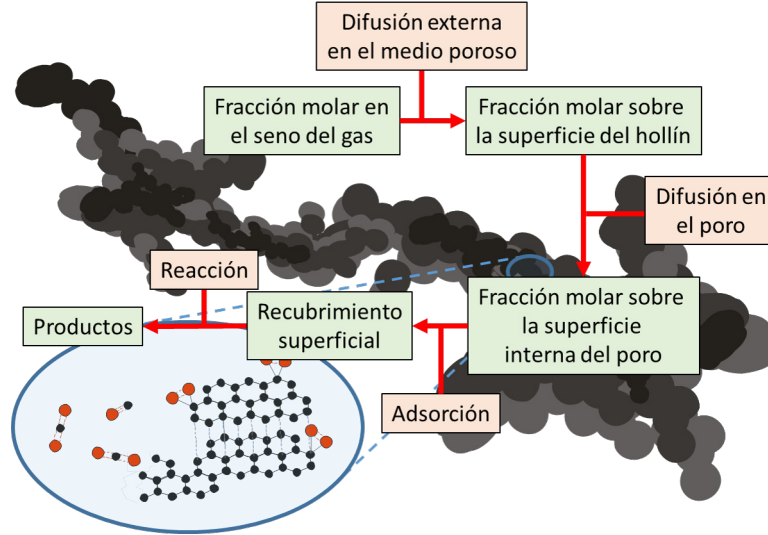
$$u_w \frac{\partial X_n}{\partial z} = \dot{\omega}_n, \quad (3.20)$$

donde el término  $\dot{\omega}_n$  representa la tasa de reacción de cada especie gaseosa oxidante, que puede definirse de forma general como:

$$\dot{\omega}_n = -f(S_p, \eta_{int_n}) \alpha_n k_n f(p_n, T_w) \quad (3.21)$$

Dado que la reacción de oxidación del hollín se da entre especies en fase gas y en fase sólida, la reactividad ocurrirá en la interfase sólido-gas de una partícula porosa. Esto implica una serie de procesos que pueden ser limitantes en este tipo de reacciones, esquematizados en la Figura 3.3 y enumerados a continuación:

1. Difusión de la especie oxidante desde la superficie externa del hollín hasta la superficie de reacción [26]. Como se ha comentado, inicialmente se ha asumido despreciable. Se considerará su importancia en el Capítulo 5.



**Figura 3.3.** Esquema de los procesos limitantes en las reacciones de oxidación del hollín.

2. Adsorción de la especie oxidante y formación de los intermedios de reacción [27].
3. Reacción química.

Al definir el término de reactividad empleando la Ecuación 3.21 se consideran los principales pasos del mecanismo de reacción entre un gas y una superficie sólida que pueden limitar la velocidad de la reacción final. En la Ecuación 3.21, el término  $f(S_p, \eta_{int_n})$  depende de la superficie específica del hollín ( $S_p$ ) y de la difusión hacia los poros internos de la especie oxidante  $n$  ( $\eta_{int_n}$ ). Este último término es, a su vez, función de las propiedades microestructurales del hollín, de la temperatura del substrato poroso, de la concentración de reactivo y de los parámetros cinéticos, como se describe en el Apartado 3.3.2. La constante cinética de la reacción de oxidación del hollín por parte del reactivo  $n$  ( $k_n$ ) se calcula de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [28]

$$k_n = A_n e^{-\frac{E_{a_n}}{RT_w}} \quad (3.22)$$

donde  $E_{a_n}$  representa la energía de activación de la reacción,  $A_n$  es el factor pre-exponencial y  $T_w$  es la temperatura de pared del DPF.



Finalmente, la función  $f(p_n, T_w)$  representa la dependencia de la reacción frente a la concentración de reactivo gaseoso  $n$ . En el modelo propuesto se emplea la isoterma de Langmuir, tal y como se describe en el Apartado 3.3.1. El efecto sobre la velocidad de reacción de la difusión y desorción de los productos de reacción no se ha tenido en cuenta ya que son en conjunto mucho más rápidos que los procesos propios de los reactivos [29].

El esquema de reactividad propuesto es compatible con la clasificación de las reacciones de combustión de partículas de carbón empleado de forma habitual en la literatura [30]. En función de la limitaciones causadas por la transferencia de materia se tiene:

- Régimen I: Cinéticas de oxidación lentas en medios que permiten una alta transferencia de materia. Este régimen únicamente presenta limitaciones por la propia reactividad química de la partícula. Las combustiones que se realizan bajo este régimen causan un descenso en la densidad de la partícula manteniéndose constante el tamaño de la misma.
- Régimen II: Propio de condiciones de alta reactividad o cuando se presentan limitaciones a la transferencia de materia en el interior de la partícula. Cuando la combustión tiene lugar bajo este régimen tanto la reactividad química como la transferencia de materia resultan fenómenos controlantes.
- Régimen III: Condiciones de reactividad extremadamente alta, donde la velocidad de combustión está controlada por la transferencia de materia desde el seno del gas al exterior de la partícula. En estas condiciones, la reacción de combustión solo tiene lugar en la superficie de la partícula, causando una disminución del tamaño de la misma.

### 3.3.1. Proceso de adsorción

Tal y como se ha indicado en el Capítulo 2, en la literatura no existe un consenso acerca del orden de reacción adecuado para representar la reacción de oxidación de hollín respecto a las especies oxidantes en fase gas. Además, esto no tiene base teórica que justifique su empleo, siendo conveniente considerar una etapa previa de adsorción de las especies oxidantes sobre la superficie [31].

En este trabajo se emplean isotermas de adsorción para relacionar la presión parcial de las especies en el gas con la concentración superficial de dicha especie, lo que supone de forma implícita asumir que se ha alcanzado el equilibrio entre la concentración en superficie y en fase gas [32].

Existen diversas isotermas que permiten describir el proceso de adsorción de una molécula sobre una superficie [33], siendo necesario emplear aquella que describa de forma más adecuada el fenómeno que se pretende modelar. Para el caso de la adsorción del O<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub> sobre el hollín se necesita una isoterma que considere que la partícula es homogénea, es decir, que toda la superficie de la misma es equivalente y cuya reactividad se limite únicamente a las moléculas adsorbidas en la primera capa sobre la superficie.

Por los motivos explicados, la isoterma de Langmuir, empleada para representar procesos de quimisorción, es la más adecuada para modelar la adsorción sobre de los reactivos sobre el hollín. De hecho, esta isoterma se ha aplicado en trabajos previos para el cálculo de la concentración superficial de O<sub>2</sub> [34] y de NO<sub>2</sub> [28] en el modelado de procesos de oxidación de partículas de carbón en reactores termogravimétricos. Su definición parte de las siguientes hipótesis [32, 35]:

- Todas las posiciones de adsorción son equivalentes.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.
- Se forma una capa de espesor monomolecular.

La expresión general de la isoterma de Langmuir es

$$\theta_n = \frac{K_{S_n} p_n}{1 + K_{S_n} p_n}, \quad (3.23)$$

donde el término  $K_{S_n}$  representa la constante de equilibrio de la adsorción del reactivo  $n$ , calculada a partir de la Ecuación 3.24:

$$\left. \begin{aligned} k_{ads_n} &= A e^{-\frac{E_{a_{ads_n}}}{\mathcal{R}T_w}} \\ k_{des_n} &= B e^{-\frac{E_{a_{des_n}}}{\mathcal{R}T_w}} \end{aligned} \right\} K_{S_n} = \frac{A}{B} e^{-\frac{E_{a_{ads_n}} - E_{a_{des_n}}}{\mathcal{R}T_w}} = A_{S_n} e^{-\frac{\Delta H_{S_n}}{\mathcal{R}T_w}} \quad (3.24)$$

Los valores de la entalpía de adsorción,  $\Delta H_{S_n}$ , y del factor preexponencial,  $A_{S_n}$ , derivados de diferentes trabajos presentes en la literatura, pueden consultarse en la Tabla 3.2.

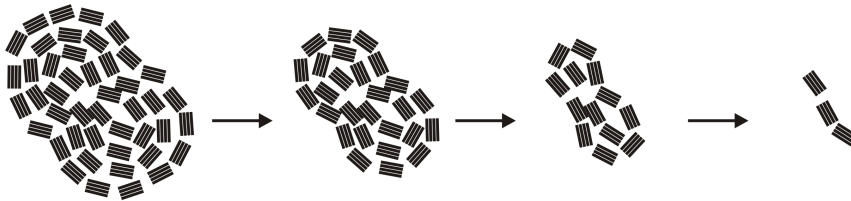
**Tabla 3.2.** Parámetros para la determinación de la constante de equilibrio de adsorción de  $O_2$  y  $NO_2$ .

$A_{S_n}$ [-]	$O_2$	$1 \times 10^{-4}$	[31]
	$NO_2$	$5 \times 10^{-5}$	[28]
$\Delta H_{S_n}$ [J/mol]	$O_2$	$-7.7 \times 10^4$	[36]
	$NO_2$	$-7.5 \times 10^4$	[37]

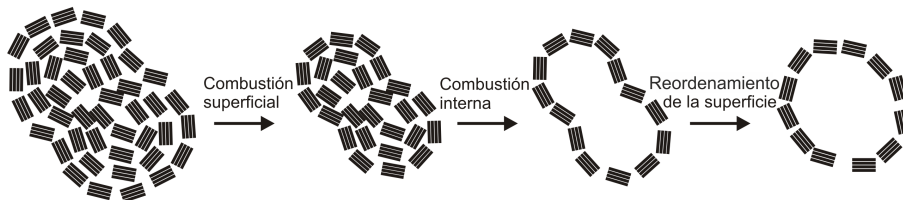
### 3.3.2. Proceso de difusión

Las características geométricas de las partículas de hollín diésel han creado un debate acerca de como se produce su combustión. En la literatura resulta habitual encontrar trabajos de determinación de la reactividad del hollín donde se considera que la combustión del hollín se realiza bajo condiciones de reducción del núcleo de la partícula, según lo mostrado en la Figura 3.4(a), lo que implica que la combustión tiene lugar sobre la superficie de la misma. Este es el caso del trabajo presentado por Jung *et al.* [38] sobre la visualización de la combustión de hollín de acetileno, en el cual se concluyó que la partícula de hollín es impermeable al oxígeno.

a) Combustión con reducción del núcleo



b) Modelo de progresión de la combustión de hollín Song



**Figura 3.4.** Evolución de la estructura de la partícula de hollín desde el inicio de la combustión según: (a) modelo de reducción del núcleo (b) modelo con combustión dual de Song [39].

Por otra parte, otros autores, como Gilot [40] *et al.*, mencionan la importancia de considerar la evolución de la microestructura de la partícula y su efecto sobre la difusión interna para la correcta determinación de la tasa de oxidación. Esto último implica que la reactividad no tiene lugar solo sobre la superficie de la partícula si no también en su interior.

Esta aproximación encuentra respaldo en el estudio presentado por Song *et al.* [39], en el que se analiza la evolución de la micro-estructura del hollín de biodiésel a lo largo del proceso de oxidación. Este estudio determinó que, aunque inicialmente la combustión tiene lugar sobre la superficie externa del hollín, una vez se ha eliminado el SOF contenido dentro de los microporos la mayor parte de la oxidación se produce en el interior de la partícula, según el esquema mostrado en la Figura 3.4(b).

Estas observaciones son consistentes con estudios previos que analizan la variación de la superficie específica del hollín a medida que se produce la oxidación. El trabajo de Ishiguro *et al.* [41] mostró un aumento del área superficial del hollín diésel a medida que se completa la combustión. Los resultados obtenidos en el análisis de este incremento del área superficial permitieron concluir que el aumento obtenido era mayor que el correspondiente a una combustión externa con reducción de diámetro de la partícula. Por lo tanto, parte de la variación del área superficial debía tener su origen en la modificación de la estructura interna de la partícula. En este sentido, Kandas *et al.* [42] indican que se produce un aumento en el área superficial de la partícula después de que se produzca la eliminación de la materia volátil atribuyendo este incremento al hecho de que los microporos internos se vuelven accesibles a las moléculas del reactivo gaseoso.

La posibilidad de distinguir entre superficie específica externa e interna propicia el aplicar dichos conceptos al modelado del proceso regeneración. En el modelo que se propone se aplican las superficies específicas para el hollín diésel proporcionadas por Kandas *et al.* [42]. La superficie específica externa en términos de masa facilitada en este trabajo es  $96 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor es similar al proporcionado en otros trabajos, como los presentados por Tighe [43] y por Jaramillo [44]. Para el cálculo de la superficie específica interna en términos máscicos se emplea la diferencia entre la superficie específica externa y el valor proporcionado para el hollín tras de la eliminación del SOF ( $367 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Este procedimiento da como resultado un aumento en la superficie específica similar al obtenido en [41] una vez se inicia el proceso de oxidación. Estas superficies específicas en términos máscicos se consideran representativas de la micro-estructura de la muestra y válidas para todo el hollín acumulado en el filtro. Como en la Ecuación 3.21 se emplean superficies específicas en

**Tabla 3.3.** *Parámetros geométricos del hollín.*

$d_{part,p}$ [nm]	25	[13, 39, 44]
$r_{p,s}$ [nm]	0.4	[30, 47]
$S_{p,ext,pl}$ [m <sup>-1</sup> ]	$6.72 \times 10^7$	[42, 45]
$S_{p,ext,w}$ [m <sup>-1</sup> ]	$3.31 \times 10^7$	[12, 42]
$S_{p,int,pl}$ [m <sup>-1</sup> ]	$1.897 \times 10^8$	[42, 45]
$S_{p,int,w}$ [m <sup>-1</sup> ]	$9.349 \times 10^7$	[12, 42]

términos volumétricos, éstas se calculan a partir de las superficies específicas en términos de máscos y de la densidad del hollín en cada región. Se considera que la densidad del hollín en la capa de partículas ( $\rho_{s,pl}$ ) tiene un valor de 700 kg/m<sup>3</sup>, obtenido de la calibración de la pérdida de presión del DPF llevada a cabo en [45]. La densidad del hollín en la pared porosa se considera igual a la densidad de los agregados de hollín con la dimensión fractal y número de partículas primarias promedio (345 kg/m<sup>3</sup>) [13], suponiendo que la densidad de carbono es 2000 kg/m<sup>3</sup>. Las superficies específicas en términos de volumen obtenidas se muestran en la Tabla 3.3. Cabe destacar el hecho de que operando de esta forma las superficies específicas externas se encuentran en el mismo orden de magnitud que la superficie específica empleada en modelos de regeneración básicos de la literatura [17, 46].

A pesar de la capacidad de distinguir entre las superficies específicas externa e interna del hollín, el modelo descrito no tiene en cuenta la modificación en la estructura del hollín que tiene lugar durante la oxidación, asumiendo que las variaciones sobre la reactividad resultan despreciables. Esta hipótesis se sustenta, en primer lugar, en que el hollín recogido en el monolito de DPF está libre de compuestos volátiles al estar el DPF precedido habitualmente por un catalizador de oxidación [48] que tiene entre sus funciones la oxidación de los compuestos volátiles contenidos en el hollín [49, 50]. Por otro lado, los resultados experimentales presentados por Kandas *et al.* [42] indican que la variación de la superficie específica es muy limitada una vez eliminados los compuestos volátiles.

Al tener en cuenta la superficie específica interna de la partícula de hollín se ha de considerar las limitaciones debidas a la difusión en los poros internos. El transporte por difusión genera un gradiente concentración de las especies reactivas en el interior de los poros del hollín, dándose condiciones análogas a las indicadas para el régimen II de combustión de partículas de carbón, según lo descrito en la introducción de este apartado. Dado que únicamente

**Tabla 3.4.** Principales mecanismos de difusión en medios porosos.

	<b>Difusión molecular</b>	<b>Difusión de Knudsen</b>	<b>Difusión configuracional</b>
<b>Tamaño de poro</b>	Poros mayores que el recorrido libre medio	Poros menores que el recorrido libre medio	Poros similares al diámetro de la molécula
<b>Rango</b>	$r_{p,s} > 100$ nm	$100$ nm $> r_{p,s} > 1$ nm	$r_{p,s} < 1$ nm
<b>Mecanismo</b>	Colisión entre moléculas	Colisión con la superficie sólida	Interacción con la superficie sólida

la superficie interna de hollín se ve afectada por estas limitaciones, el término de reactividad química descrito por la Ecuación 3.21 puede reescribirse como:

$$\dot{\omega}_n = - \underbrace{(S_{p,ext} + \eta_{int_n} S_{p,int})}_{\text{Superficie específica equivalente}} \alpha_n k_n f(X_n, T_w) \quad (3.25)$$

En la Ecuación 3.25 se emplea la eficiencia del proceso de difusión en el poro de una partícula de hollín ( $\eta_{int_n}$ ) para corregir la superficie específica interna efectiva. La eficiencia de difusión se calcula como una función del módulo de Thiele ( $\varphi_n$ ) [51] aplicada a una partícula de hollín:

$$\eta_{int_n} = \frac{1}{\varphi_n} \left( \frac{1}{\tanh(3\varphi_n)} - \frac{1}{3\varphi_n} \right) \quad (3.26)$$

Dado que el mecanismo cinético de reacción incluye un etapa previa de adsorción, el módulo de Thiele para partículas esféricas se calcula como [52]:

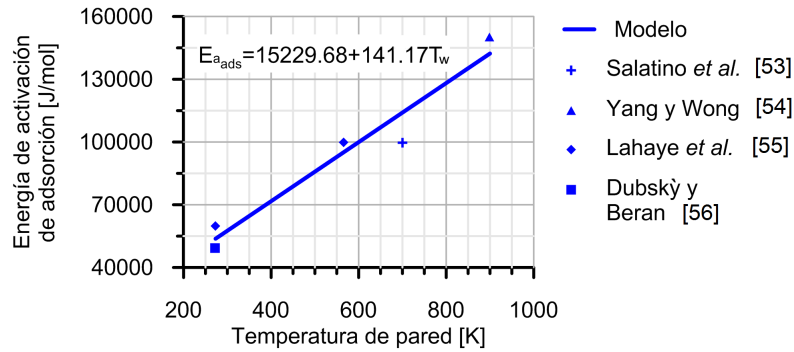
$$\varphi_n = \frac{d_{part,p}}{6} \sqrt{\frac{S_{p,int} k_n \alpha_n}{2D_{c,n} (K_{S_n} p_n - \log(1 + K_{S_n} p_n))} \frac{K_{S_n} p_n}{1 + K_{S_n} p_n}} \quad (3.27)$$

Para el cálculo del módulo de Thiele es imprescindible obtener el valor de la difusividad de la especie reactiva en el medio considerado, lo que implica conocer cual es mecanismo controlante del proceso de difusión. La selección del mecanismo controlante depende de las propiedades del medio en el que se difunde la sustancia. En la Tabla 3.4 se muestra un resumen de los principales mecanismos de difusión que pueden tener lugar en un medio poroso.

Los parámetros geométricos que se han empleado en el modelo se muestran en la Tabla 3.3. Entre estas características se encuentra el tamaño del poro interno de la partícula. Se ha tomado como representativo el valor modal obtenido en el modelado de la distribución de tamaños de poro de una partícula de carbón virtual de Biggs y Buts [47], siendo del mismo orden de magnitud que los indicados en el trabajo de Stanmore *et al.* [30]. A partir de dicho valor puede concluirse que la difusión está gobernada por el mecanismo de difusión configuracional. La difusividad debida a este mecanismo se calcula mediante el método descrito por Salatino *et al.* [53]:

$$D_{c,n} = D_{k,n} e^{-\frac{E_{a_{adsn}}}{\mathcal{R}T}} \quad (3.28)$$

En la Ecuación 3.28, el término  $E_{a_{adsn}}$  representa la energía de activación de adsorción de la especie que se difunde. Se asume igual para las dos especies reactivas dada su similar entalpía de adsorción (según se muestra en la Tabla 3.2) y se calcula por medio de una función lineal dependiente de la temperatura, definida para reproducir los valores de energía de activación recogidos en diferentes trabajos presentes en la literatura, según se muestra la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Energía de activación de adsorción en función de la temperatura del sustrato [53], [54], [55], [56].

El término  $D_{k,n}$  de la Ecuación 3.28 representa la difusividad de Knudsen de la especie  $n$ , definida como [57]:

$$D_{k,n} = \frac{2r_{p,s}}{3} \sqrt{\frac{8\mathcal{R}T_w}{\pi M_n}} \quad (3.29)$$

### 3.3.3. Resolución del transporte de especies químicas en el medio poroso

Considerando las etapas de difusión interna en los poros y de adsorción la ecuación de transporte de las especies químicas reactivas a través del medio poroso puede escribirse como:

$$u_w \frac{\partial X_n}{\partial z} = - (S_{p,ext} + \eta_{int_n} S_{p,int}) \alpha_n k_n \frac{K_{S_n} p_n}{1 + K_{S_n} p_n} \quad (3.30)$$

La Ecuación 3.30 se resuelve para el O<sub>2</sub> y para el NO<sub>2</sub> aplicando el método Runge-Kutta de 4<sup>o</sup> orden (RK4) de forma consecutiva en cada región en la que se divide el medio poroso. La solución en cada una de ellas está desacoplada. Esto hace necesario imponer la concentración de O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en la entrada de cada región como condición de contorno. En el caso de la región del medio poroso que limita con el canal de entrada, se impone la concentración que tiene en el gas que trasiega el canal de entrada, debido al transporte hacia el medio poroso. En el resto de regiones, la concentración de la especie a la salida se impone como la condición de contorno para la solución de la siguiente región.

La composición del gas a la salida de cada región se determina a partir de la fracción molar a la entrada de cada especie y de la variación en la fracción molar de los reactivos y productos de la oxidación. La variación de la fracción másica de hollín en la corriente de gas se obtiene resolviendo el proceso de filtrado, según lo indicado en [14], mientras que la variación de la fracción másica de los productos de reacción se obtiene empleando la relación estequiométrica correspondiente, según se define en la Ecuación 3.31

$$\Delta Y_p = - \frac{M_p}{\bar{M}} \sum_n \frac{\nu_{p,n}}{\alpha_n} \Delta X_n, \quad (3.31)$$

donde  $M_p$  y  $\bar{M}$  son las masas moleculares del producto de reacción  $p$  y de la mezcla de gases, respectivamente;  $\nu_{p,n}$  es el coeficiente estequiométrico correspondiente a cada producto  $p$  y  $\Delta X_n$  representa la variación molar de los reactivos gaseosos en las reacciones de oxidación que tienen lugar a través de todo el medio poroso. A partir de lo anterior, la fracción másica de toda especie química  $m$  que compone el gas de salida viene dada por:

$$Y_{m,out} = \frac{\dot{m}_{m,out}}{\dot{m}_{out}} = \frac{Y_{m,in} + \Delta Y_m}{1 + \sum \Delta Y_k} \quad (3.32)$$



La masa de hollín oxidado y el calor liberado por unidad de tiempo en cada región se determina a partir de la tasa de consumo de los reactivos gaseosos y el calor de formación de las especies químicas involucradas en cada reacción,

$$\frac{\partial m_{s,reg}}{\partial t} = M_C \left( -\frac{1}{\alpha_{NO_2}} \frac{\partial n_{NO_2}}{\partial t} - \frac{1}{\alpha_{O_2}} \frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} \right) \quad (3.33)$$

$$\dot{q}_{reg} = \sum_n \dot{q}_{reg,n} = \sum_n \sum_k \frac{\nu_{k,n}}{\alpha_n} H_{f,k} \frac{\partial n_n}{\partial t} \quad (3.34)$$

siendo la tasa de consumo del reactivo  $n$  en cada nodo axial del medio poroso la obtenida a partir de la variación en la concentración proporcionada por la solución de la Ecuación 3.30 de acuerdo con:

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} = \Delta X_n u_w A_f c_g \quad (3.35)$$

## 3.4. Discusión de resultados

### 3.4.1. Montaje experimental y ensayos

En este apartado se va a evaluar el comportamiento del modelo de regeneración propuesto por medio del análisis de los resultados obtenidos en la simulación de procesos de regeneración de filtros de partículas realizados en banco motor. Todos los ensayos modelados, tanto los correspondientes a procesos de regeneración activa como a los ensayos de carga con regeneración pasiva, fueron realizados en un DPF de flujo de pared cuyas características se resumen en la Tabla 3.5. Los detalles del montaje experimental empleado y de los ensayos pueden consultarse en [58]. En particular, se usó un motor diésel Euro 4, cuyas características principales se muestran en la Tabla 3.6. Entre las condiciones de operación registradas se incluyó la medida del flujo másico de aire y de combustible, por medio de un caudalímetro Sensyflow ABB FMT700-P y de una balanza gravimétrica diferencial, respectivamente; de la pérdida de presión del DPF, empleando dos sensores piezoresistivos Kistler 4045 situados en los conos de entrada y salida del filtro; y de las temperaturas de entrada y salida del equipo, mediante el uso de termopares de tipo K.

La concentración de las especies contaminantes presentes en el gas escape se midió empleando un analizador de gases Horiba Mexa 6000 F-TIR, situado aguas abajo del DPF. La concentración de partículas y su distribución de

**Tabla 3.5.** *Parámetros geométricos del DPF.*

Diámetro [mm]	132
Longitud del canal [mm]	200
Lado del canal [mm]	1.48
Espesor de la pared porosa [mm]	0.31
Densidad de celdas [cpsi]	200
Porosidad [-]	0.41
Diámetro medio de poro [m]	12.1
Permeabilidad [ $\times 10^{-13} \text{m}^2$ ]	2.49

**Tabla 3.6.** *Parámetros principales del motor.*

Tipo	HSDI diésel
Normativa	Euro 4
Cilindrada	1997 cm <sup>3</sup>
Diámetro	85 mm
Carrera	88 mm
Número de cilindros	4 en línea
Número de válvulas	4 por cilindro
Relación de compresión	18:1
Potencia máxima @ régimen de giro	100 kW @ 4000 rpm
Par máximo @ régimen de giro	320 Nm @ 1750 rpm

tamaño se registraron utilizando un espectrómetro TSI EEPS<sup>2</sup> 3090 siguiendo la metodología propuesta por Desantes *et al.* [59]. Este espectrómetro se conectó a un sistema de válvulas de respuesta rápida que permitía la medición alternativa aguas arriba y aguas abajo del DPF para evaluar su eficiencia de filtrado [14]. Finalmente, se instaló un sistema compuesto por dos electroválvulas situadas aguas arriba del DPF para alternar el paso del flujo entre la línea en la que se encontraban los sistemas de post-tratamiento y una línea de derivación. Este sistema se utilizó para proporcionar un mayor control de la carga de hollín del DPF. Durante la estabilización del motor, la válvula que daba paso a la línea en la que se encontraban los sistemas de postratamiento estaba completamente cerrada y la válvula de derivación permitía controlar la sobrepresión de escape. Una vez que el motor se había estabilizado en el punto de operación objetivo, se invertía la posición de las válvulas, forzando el paso del gas de escape a través del DPF.

<sup>2</sup>Del inglés *Engine Exhaust Particle Sampler*.

En este trabajo se han considerado tres procesos de regeneración: un proceso de carga sometido a regeneración pasiva y dos procesos de regeneración activa con diferente carga inicial de hollín (11 g/l y 22 g/l). Como primer paso antes de la carga de hollín, el DPF se pesó en condiciones limpias justo después de una regeneración previa. Después del ensayo de carga, se pesó el DPF en condiciones de alta temperatura para evitar el incremento de peso causado por la absorción de agua debida a la naturaleza higroscópica del medio poroso. Los ensayos de carga del DPF se realizaron en condiciones estacionarias a 2500 rpm, 28% de carga del motor y con una tasa de EGR del 16%. Una vez pesado el DPF para verificar la carga de hollín se aplicó una estrategia de regeneración activa basada en post-inyecciones de combustible, lográndose con ello condiciones de alta temperatura y una fracción molar de O<sub>2</sub> de 0.08 en el gas de entrada al DPF.

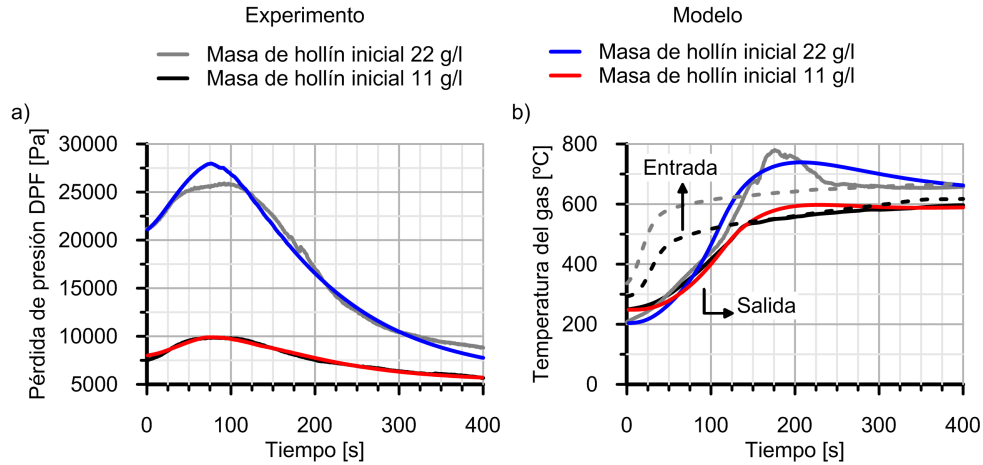
### 3.4.2. Validación experimental

El modelado de los ensayos de regeneración se ha realizado empleando como condiciones de contorno el flujo másico de gases de escape, la temperatura del gas de entrada y la presión del gas a la salida del DPF, asumiendo que la distribución del hollín acumulado en el interior del monolito es homogénea. Las simulaciones realizadas buscan predecir la pérdida de presión y la temperatura de salida del DPF durante los diferentes ensayos. La calibración del modelo se basa en las metodologías presentadas en trabajos previos acerca de la pérdida de presión [12, 60], capacidad de filtrado [14] y transmisión de calor del DPF [16]. Partiendo de estas condiciones se han obtenido las constantes cinéticas empleadas para el ajuste de la tasa de reacción, mostradas en la Tabla 3.7. Sin embargo, debido a la influencia de cada reactivo según el tipo de ensayo simulado, las constantes para O<sub>2</sub> se determinaron mediante el modelado de los ensayos de regeneración activa, mientras que los parámetros cinéticos del NO<sub>2</sub> se definieron tomando como referencia el ensayo de regeneración pasiva.

**Tabla 3.7.** *Parámetros cinéticos empleados en el estudio.*

$A_n$ [-]	O <sub>2</sub>	1.1
	NO <sub>2</sub>	6
$E_{a_n}$ [J/mol]	O <sub>2</sub>	$1 \times 10^5$
	NO <sub>2</sub>	$9.5 \times 10^4$

La pérdida de presión del DPF y la temperatura de salida del gas durante los ensayos de regeneración activa con una carga de hollín inicial de 11 g/l y 22 g/l se muestran en los gráficos (a) y (b) de la Figura 3.6, respectivamente.



**Figura 3.6.** Comparación de resultados experimentales y de modelado para: (a) pérdida de presión del DPF y (b) temperatura del gas a la salida del DPF durante procesos de regeneración activa con una masa de hollín inicial de 22 g/l y 11 g/l.

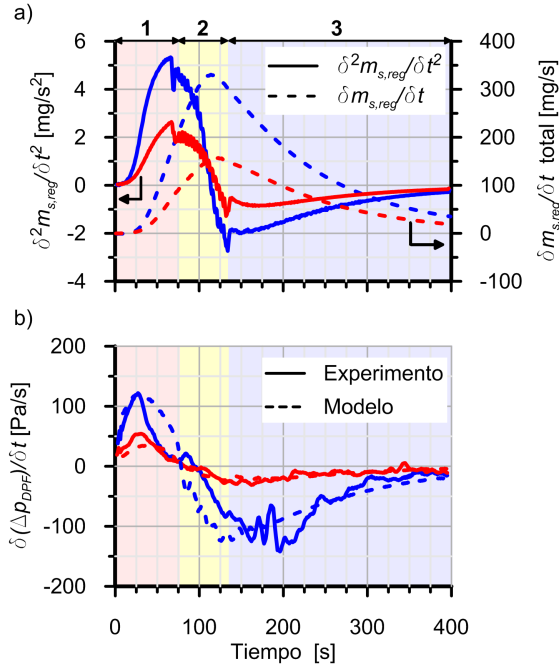
El modelo muestra una buena capacidad para reproducir la respuesta fluidodinámica del DPF, independientemente de la carga inicial de hollín y de la temperatura del gas de entrada, que condicionan las diferencias en la dinámica del proceso. Como era de esperar, el proceso se inicia con un aumento de la pérdida de presión del DPF. Este aumento es debido al incremento de la temperatura y a que la temperatura en el interior del filtro es insuficiente para producir una tasa de oxidación del hollín relevante. A medida que aumenta la temperatura comienza la oxidación del hollín, lo que hace que se alcance un máximo en la pérdida de presión del DPF. Durante esta fase, se produce una sobrestimación en la predicción de pérdida de presión en la simulación correspondiente al ensayo con carga inicial de hollín de 22 g/l. Los efectos de la fase de precalentamiento del DPF y del inicio de la regeneración sobre la temperatura de salida del DPF se desplazan a etapas posteriores del proceso de regeneración debido a la inercia térmica del monolito y a la dinámica del proceso de consumo de hollín, tal y como se explicará más adelante. Durante el resto del proceso de regeneración, la pérdida de presión del DPF disminuye debido a la reducción progresiva de la masa de hollín acumulada. El incremento de la tasa de consumo de hollín también se manifiesta en el aumento de la temperatura del gas de salida, que en el caso de la regeneración con masa inicial de 22 g/l provoca la aparición de una región donde la temperatura del gas a la salida excede a la de entrada.

Este análisis preliminar evidencia la existencia de diversas etapas a lo largo de la regeneración activa. A pesar de que la discusión acerca de las fases de estos procesos se ha centrado habitualmente en la comparación de la temperatura del gas de entrada y de salida [46], la dinámica del proceso de regeneración puede explicarse directamente por la evolución de la tasa de consumo del hollín. La Figura 3.7 identifica inequívocamente las diferentes etapas en función de la tasa de consumo de hollín y, de ahí, también en función de la derivada de la pérdida de presión del DPF, que esta disponible experimentalmente. La etapa inicial de precalentamiento se caracteriza por un rápido aumento de la derivada de la tasa de consumo del hollín total, tal y como se muestra en la Figura 3.7(a). Esta etapa está gobernada por el perfil de temperatura del gas de entrada, que determina la velocidad de oxidación del hollín en las regiones próximas a la sección transversal de entrada del monolito. De forma alternativa, esta primera etapa también se define por una derivada de la pérdida de presión positiva, como se observa en la Figura 3.7(b). Una vez que la derivada de la pérdida de presión es igual a 0, comienza la etapa de máxima reactividad. Esta etapa está comprendida entre los valores máximo y mínimo de la derivada de la tasa de consumo de hollín total del DPF. Durante esta segunda etapa, la tasa de reducción de la pérdida de presión aumenta hasta alcanzar su valor máximo (mínimo en la derivada de la pérdida de presión), que coincide con el punto de inflexión de la tasa de consumo del hollín total. A partir de este punto se entra en la etapa de oxidación tardía. Esta etapa se caracteriza por una disminución progresiva de la tasa de consumo del hollín y de la pérdida de presión, como se pone de manifiesto en las tendencias observadas en las derivadas de estos parámetros.

Las tendencias observadas en la dinámica de la pérdida de presión también están relacionadas con la propiedades locales del DPF. En la Figura 3.8 se muestra la evolución de diferentes propiedades del flujo y del medio poroso en tres posiciones axiales diferentes (2 cm, 10 cm y 18 cm) para ambos procesos de regeneración activa. Como referencia, en la Figura 3.8(a) se representa la variación de la masa de hollín del DPF a lo largo de ambos procesos de regeneración.

En términos de la masa total de hollín contenida en el filtro, una pequeña porción del hollín acumulado (6%~7.5%) se oxida durante la etapa de precalentamiento. Esta variación coincide con una alta tasa de consumo local de hollín en la región del canal situada a 2 cm de la sección transversal de entrada al monolito, según se observa en la Figura 3.8(b). La oxidación del hollín en la región próxima a la entrada influye en el espesor de la capa de partículas, tal y como se muestra en la Figura 3.8(c), y también afecta la saturación de la pared porosa. El descenso abrupto que se observa en las tasas de consumo local de

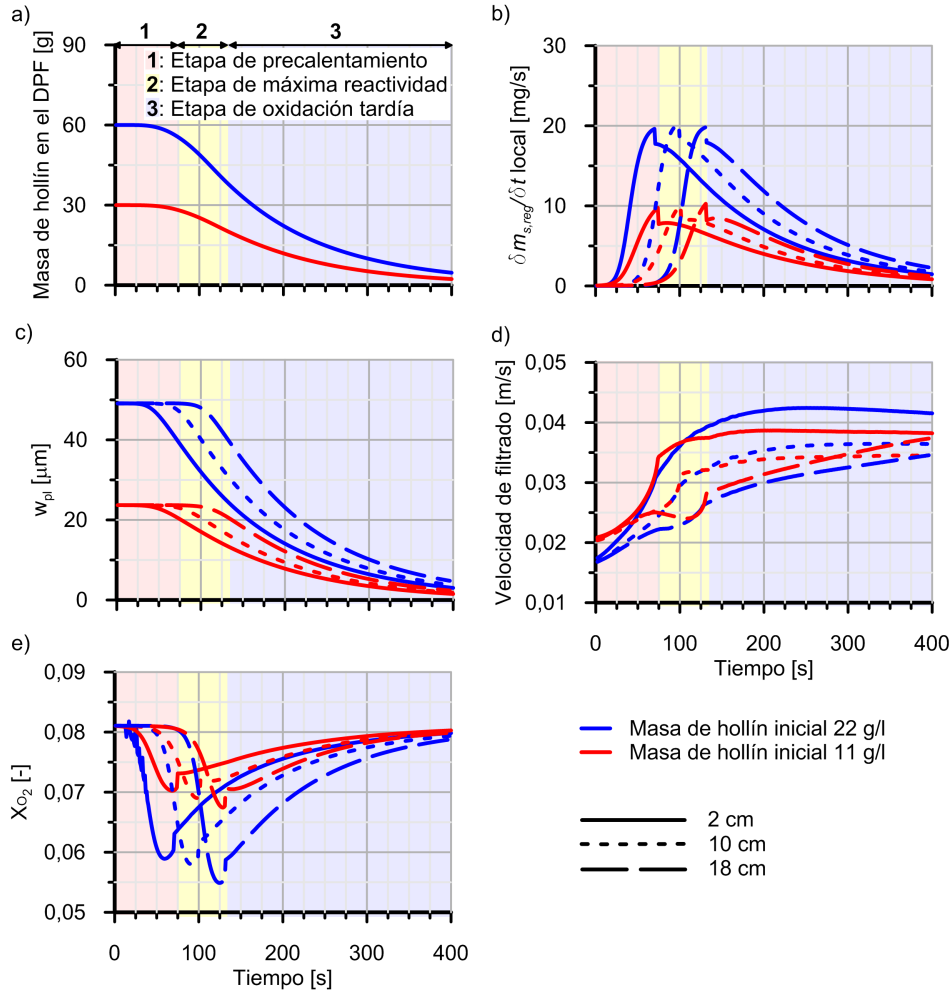
- 1: Etapa de precalentamiento      — Masa de hollín inicial 22 g/l  
 2: Etapa de máxima reactividad      — Masa de hollín inicial 11 g/l  
 3: Etapa de oxidación tardía



**Figura 3.7.** Progreso de (a) la tasa de consumo de hollín total y su derivada y (b) la derivada de la pérdida de presión experimental y modelada durante los procesos de regeneración activa con cargas iniciales de hollín de 22 g/l y 11 g/l.

hollín indica el momento en que el modelo predice la regeneración completa del hollín acumulado en el interior de la pared porosa. Estos descensos en la tasa de consumo local también se manifiestan en forma de discontinuidades consecutivas en la derivada de la tasa de consumo de hollín total, como se muestra en la Figura 3.7(a). Estas discontinuidades están presentes durante toda la etapa de máxima reactividad, siendo más marcadas al principio. De hecho, su efecto también se observa en la derivada de la pérdida de presión, tanto en los resultados correspondientes a los ensayos experimentales como en los obtenidos en las simulaciones (Figura 3.7(b)).

En ambos ensayos de regeneración activa, la segunda etapa del proceso cubre los valores máximos en la tasa de consumo local del hollín para posiciones situadas a más de 2 cm de la entrada del monolito. Es la etapa de más corta, con una duración aproximada de 50 s y una reducción de la masa del

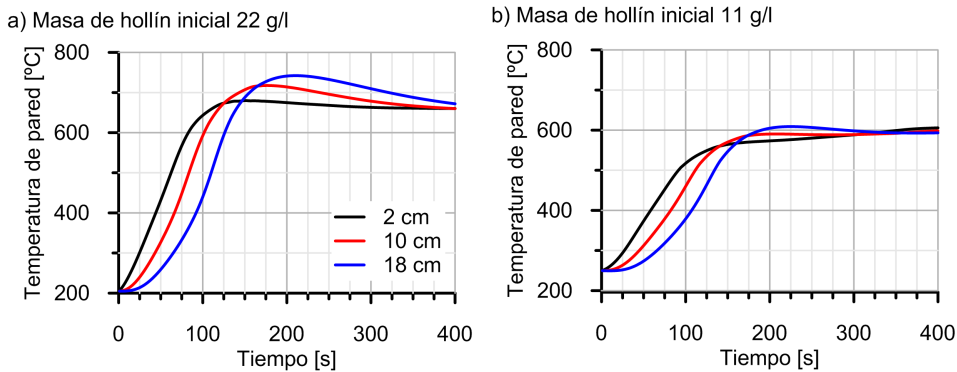


**Figura 3.8.** Evolución de las condiciones locales del flujo y de las propiedades del medio poroso a lo largo de los procesos de regeneración activa con una masa inicial de hollín de 22 g/l y 11 g/l.

hollín acumulada próxima al  $\sim 26\%$ . Al final de esta etapa, el espesor de la capa de partículas ha disminuido claramente hasta la región situada a 10 cm de la entrada, lo que hace que la velocidad de filtrado en estas regiones sea prácticamente estacionaria a partir de este instante. Sin embargo, al finalizar la etapa de máxima reactividad, el espesor de la capa de partículas en la región del extremo posterior de los canales de entrada apenas se ha visto afectado. Esto hace que la mayor parte del flujo másico atraviese la pared porosa por

la región del monolito próxima a la entrada. En consecuencia, la velocidad de filtrado de la región posterior del canal de entrada aumenta lentamente, dando como resultado que en la región posterior del filtro se obtenga la fracción molar de  $O_2$  más baja a través del medio poroso y, en particular, a su salida.

La Figura 3.9 muestra la evolución de la temperatura del sustrato poroso en diferentes secciones axiales del monolito durante el progreso de ambas regeneraciones activas del DPF. El calor liberado por la oxidación del hollín provoca la aparición de un frente de alta temperatura que se desplaza desde la región del DPF más cercana a la entrada hacia zonas posteriores del monolito, aumentando su temperatura máxima conforme se dirige hacia el final del DPF. Además de por la tasa de oxidación del hollín, el pico de temperatura máxima también está condicionado por la propia inercia térmica del monolito, que suaviza su magnitud. Ello causa que este pico pueda ser despreciable cuando la carga inicial de hollín es baja, como se muestra en la Figura 3.9(b). El efecto combinado de la tasa de reacción y la inercia térmica determinan la precisión en la predicción de la temperatura del gas de salida, representada anteriormente en la Figura 3.6(b).

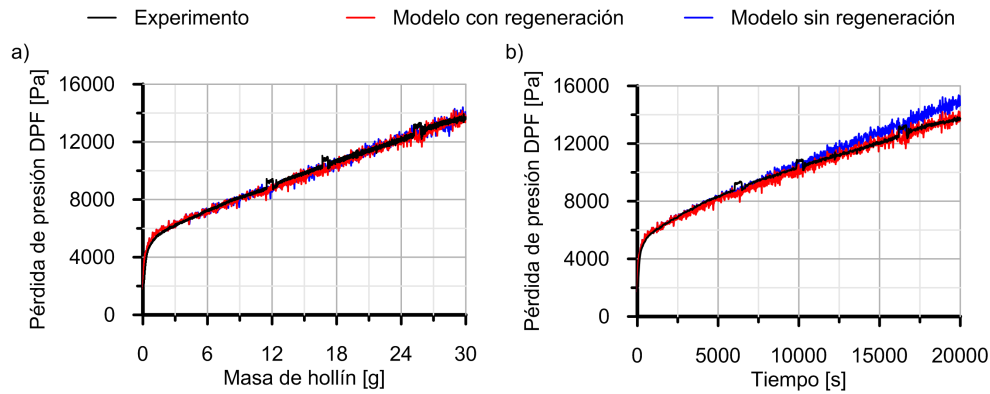


**Figura 3.9.** Evolución de la temperatura de pared en diferentes posición del canal de entrada durante los procesos de regeneración activa con una masa de hollín inicial de (a) 11 g/l y (b) 22 g/l.

La validación del modelo se completa con la simulación de un proceso de carga de hollín hasta 11 g/l, lo que exige del cálculo simultáneo del proceso de filtrado[14] y del proceso de oxidación del hollín con  $NO_2$ . La concentración de  $NO_x$  en la entrada del DPF es de 220 ppm, siendo la relación de  $NO_2$  sobre el total de  $NO_x$  del 58% una vez se completa el transitorio térmico del DOC. La Figura 3.10 compara la pérdida de presión experimental y las obtenidas por medio del modelado en función de la carga de hollín y del tiempo. En este



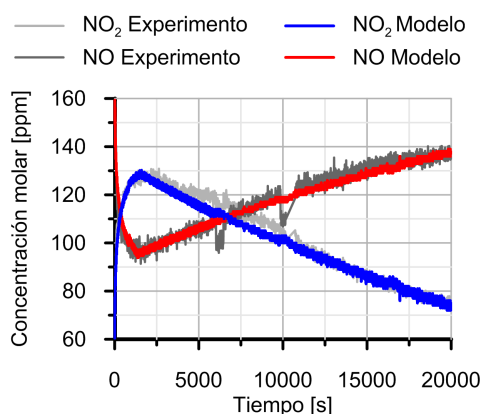
sentido, se realizó una simulación considerando el efecto de la regeneración pasiva y otra teniendo en cuenta únicamente el efecto del filtrado. Como se esperaba, la Figura 3.10(a) evidencia que la pérdida de presión del DPF en función de la carga de hollín puede calcularse correctamente sin necesidad de considerar el efecto de la regeneración. Esto significa que la predicción de las propiedades del sustrato poroso, que son función de la carga de hollín, se calcula de forma adecuada, siendo los cambios en la temperatura del sustrato y del gas, así como de la distribución del hollín a lo largo del canal de entrada, parámetros de menor importancia en términos de la predicción de la pérdida de presión. Esto se debe a la baja tasa de consumo del hollín, como se muestra en la Figura 3.11.



**Figura 3.10.** Comparación entre la pérdida de presión experimental y modelada del DPF en condiciones de regeneración pasiva: (a) dependencia con la masa del hollín acumulada y (b) dependencia del tiempo.

Además de la influencia de la masa de hollín, la pérdida de presión durante la regeneración pasiva también puede representarse en función de la duración temporal del proceso de carga. Esta relación de la pérdida de presión con el tiempo solo se puede reproducir si se tiene en cuenta el consumo de hollín, debido únicamente a la reacción de oxidación con  $\text{NO}_2$ , por la baja temperatura del gas ( $315^\circ\text{C}$ ) durante todo el ensayo. La Figura 3.10(b) muestra la correcta predicción de la pérdida de presión en función del tiempo cuando se considera el efecto de la regeneración pasiva. Estos resultados señalan que la cantidad de masa de hollín acumulada dentro del monolito y las propiedades del sustrato, en función del tiempo, son correctas como consecuencia del efecto combinado del modelado del filtrado y de la oxidación del hollín.

Como información adicional, el correcto modelado del proceso de regeneración pasiva implica la predicción de la concentración molar del  $\text{NO}_2$  y del  $\text{NO}$  a la salida del DPF. La evolución de la concentración de estas especies a la salida del DPF durante todo el ensayo de carga de hollín se representa en la Figura 3.11. El modelo predice la dinámica de la oxidación pasiva del hollín a lo largo de la prueba de carga, mostrando una buena precisión tanto en la estimación del comienzo de la oxidación del hollín, situada en el instante 1500 s, como de la concentración de  $\text{NO}_x$  a la salida del DPF. De acuerdo con la Ecuación 3.30, el espesor de la capa de partículas es el único parámetro que afecta a la tasa de reacción en condiciones de operación en estado estacionario del motor. Por lo tanto, las especies de  $\text{NO}_x$  muestran una evolución casi lineal a la salida del DPF una vez que se inicia la oxidación del hollín. Esto indica que se produce un aumento en la tasa de oxidación del hollín que esta gobernada por el crecimiento del espesor de la capa de partículas.



**Figura 3.11.** Comparación de la concentración molar de  $\text{NO}_2$  y de  $\text{NO}$  experimental y modelada.

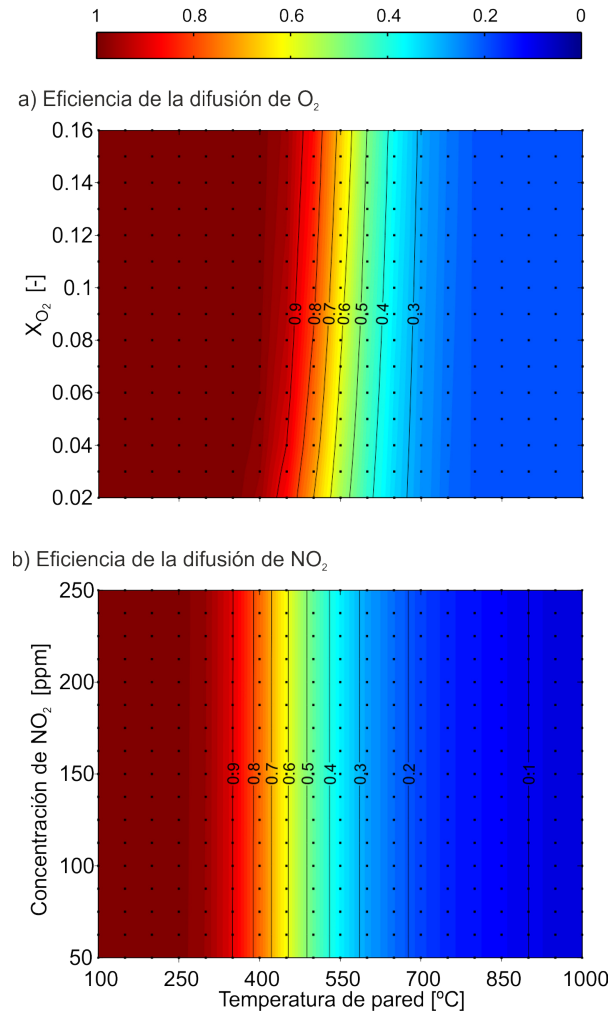
### 3.4.3. Efecto de la difusión sobre la reactividad química

Como se describe en el Apartado 3.2, las limitaciones causadas por la etapa de difusión en los poros internos de la partícula de hollín se evalúan mediante el cálculo de la eficiencia de difusión interna. Este término es una función del módulo Thiele y determina la superficie específica interna efectiva del hollín. La Figura 3.12 representa la dependencia de la eficiencia de difusión interna del  $\text{O}_2$  y del  $\text{NO}_2$  con la temperatura del sustrato y la concentración de cada reactivo.

A pesar de la relación existente entre la eficiencia de la difusión y la concentración molar de reactivo, se puede concluir que esta variable está gobernada por la temperatura del sustrato. De acuerdo con esta dependencia, que es muy similar para ambos reactivos, las limitaciones debidas a la difusión interna en los poros de la partícula se pueden dividir en tres rangos de temperatura diferentes. En el primero de estos rangos, la influencia de la difusión interna en los poros se puede asumir despreciable a temperaturas inferiores a 400 °C para el O<sub>2</sub> y a 300 °C para el NO<sub>2</sub>, es decir, básicamente en el rango de temperatura en el que estos reactivos no promueven una tasa de oxidación relevante del hollín debido a limitaciones en la cinética química. A medida que aumenta la temperatura, la eficiencia de difusión alcanza una dependencia casi lineal con la misma hasta alcanzar 650 °C para el caso del O<sub>2</sub> y 550 °C para el NO<sub>2</sub>. Este rango de temperaturas comprende una variación en la eficiencia de la difusión interna desde 0.9 hasta 0.35, tanto para O<sub>2</sub> como para el NO<sub>2</sub>. A partir de estas temperaturas, la eficiencia de difusión muestra un comportamiento que tiende asintóticamente a 0.2 para el O<sub>2</sub> y a 0.1 para el NO<sub>2</sub> a 1000 °C. Estos resultados revelan un efecto relevante sobre la superficie específica interna efectiva en el rango de temperatura en que se alcanza una alta reactividad para procesos de regeneración activa (O<sub>2</sub>) y pasiva (NO<sub>2</sub>).

La Figura 3.13 presenta el impacto de la eficiencia de la difusión interna tomando como referencia el modelado de un evento de regeneración activa. El ensayo simulado se corresponde con la regeneración activa a una masa de hollín inicial de 11 g/l. Los resultados obtenidos en la simulación considerando el efecto de la difusión en los poros internos de la partícula se comparan con los resultados obtenidos empleando el mismo ajuste de los parámetros cinéticos pero sin considerar las limitaciones causadas por la difusión interna (Ajuste A) y con los resultados que se obtienen cuando no se tienen en cuenta las restricciones por difusión y se optimizan los parámetros cinéticos para ese supuesto (Ajuste B). En estos dos últimos casos, se consideran las mismas superficies internas y externas específicas del hollín. Las gráficas (a), (b) y (c) en la Figura 3.13 representan los resultados en pérdida de presión, temperatura del gas de salida y tasa global de consumo del hollín, respectivamente, evidenciando que no considerar el efecto de la difusión en los poros internos afecta notablemente a la determinación de los parámetros cinéticos, tal y como se recoge en la Tabla 3.8.

La comparación de los resultados del caso base, en el que se considera la difusión, con los resultados obtenidos empleando el Ajuste A (sin difusión) resalta el hecho de que el considerar la etapa de difusión en poros internos reduce la tasa de consumo máxima de hollín y traslada parte de la oxidación del hollín a la etapa de oxidación tardía. En la Figura 3.13(d) se muestra que el valor

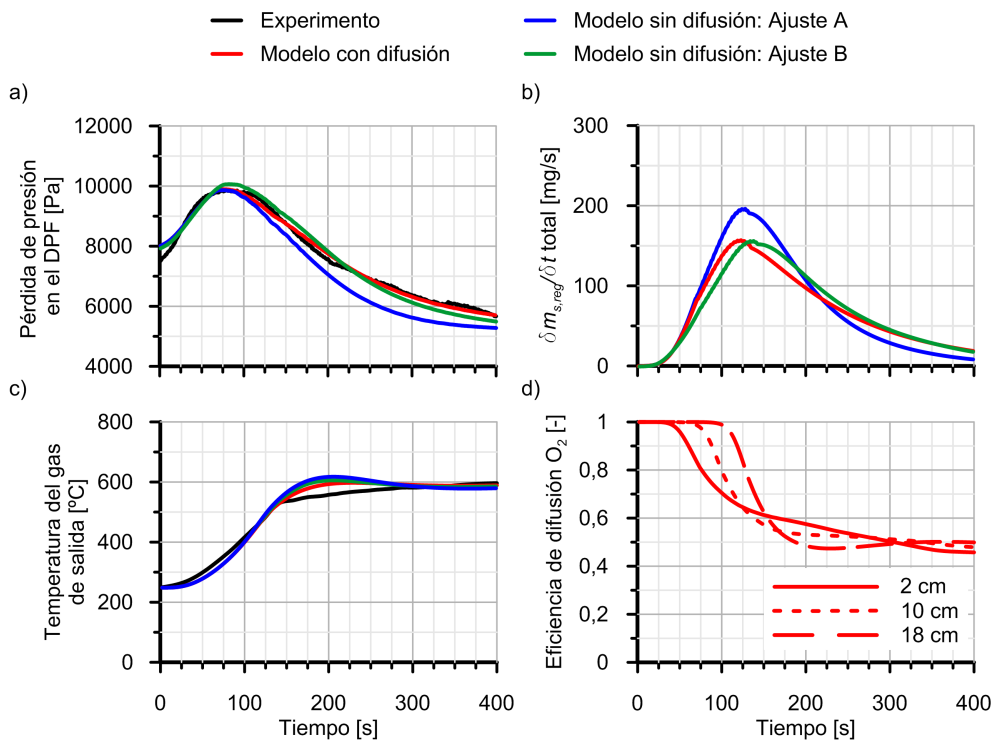


**Figura 3.12.** Dependencia del rendimiento de la difusión interna para (a)  $O_2$  y (b)  $NO_2$  con la temperatura de la pared y la concentración de reactivo.

mínimo de la eficiencia de difusión interna que se alcanza en esta regeneración está alrededor del 0.5 ( $\sim 600$  °C), siendo la variación de este parámetro con el tiempo dependiente del perfil local de temperatura del sustrato. Los resultados indican que no tener en cuenta las restricciones causadas por la difusión en los poros internos de la partícula implica una subestimación relevante tanto de la energía de activación como del factor pre-exponencial de la reacción de oxidación, tal y como demuestran los parámetros correspondientes al Ajuste B recogidos en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8.** Parámetros cinéticos aplicados para analizar el efecto de la difusión interna sobre la dinámica de la regeneración.

	con difusión	sin difusión	
		Ajuste A	Ajuste B
$A_{O_2}$ [-]	1.1	1.1	0.007
$E_{a_{O_2}}$ [J/mol]	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$8.5 \times 10^4$

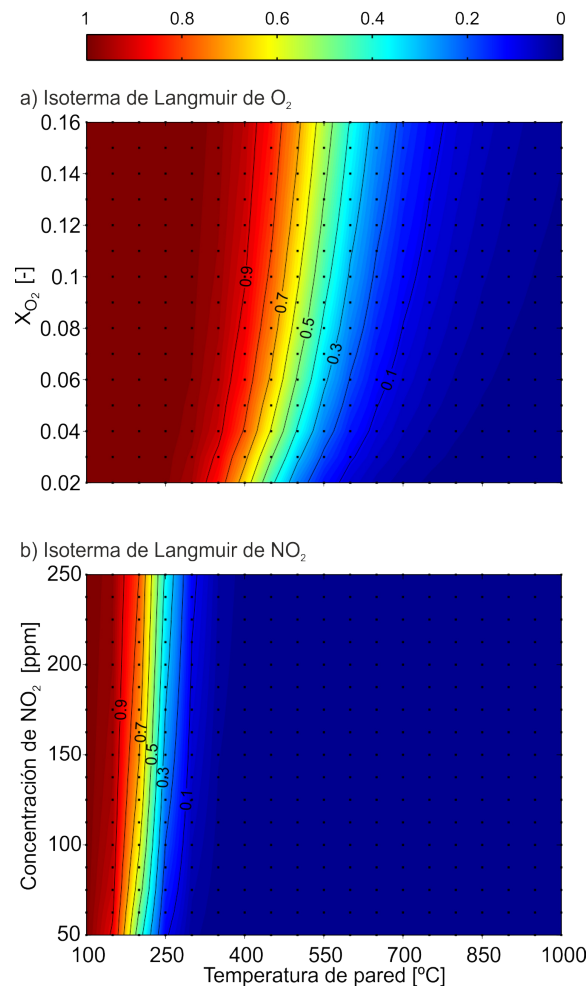


**Figura 3.13.** Impacto de la eficiencia de la difusión interna en el modelado de un evento de regeneración activa con 11 g/l de masa inicial de hollín.

#### 3.4.4. Efecto de la adsorción sobre la reactividad química

De acuerdo con la isoterma de Langmuir, el proceso de adsorción depende de la temperatura y de la presión parcial del reactivo. La Figura 3.14 muestra la sensibilidad de dicho parámetro ante la variación de la temperatura y la concentración del reactivo, en rangos representativos de las condiciones que se dan en los procesos de regeneración, para el  $O_2$  y el  $NO_2$  a 1 bar de presión

absoluta. La baja concentración de  $\text{NO}_2$  en los gases de escape lleva a que el recubrimiento superficial de esta especie sea casi constante a temperaturas cercanas a la que se inicia la regeneración pasiva ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  [61]). Sin embargo, el recubrimiento superficial de  $\text{O}_2$  muestra una alta dependencia con respecto a la temperatura dentro del rango habitual de los procesos de regeneración activa, así como una menor sensibilidad a la concentración molar de  $\text{O}_2$ , lo que puede extrapolarse a la presión parcial de esta especie.



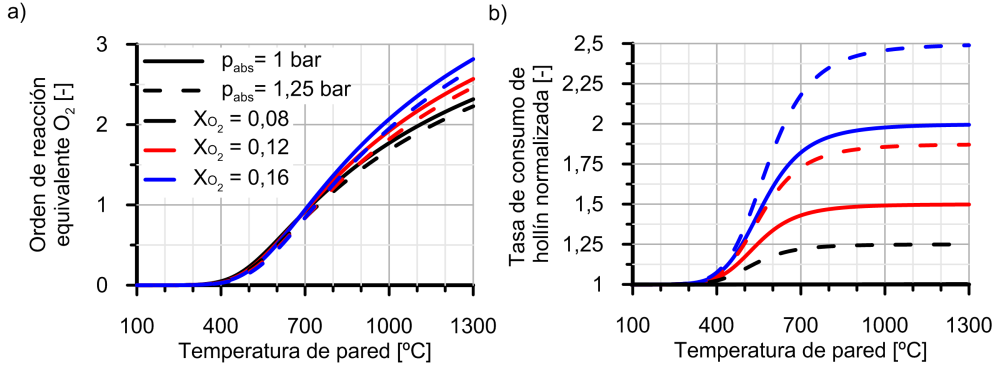
**Figura 3.14.** Concentración superficial de (a)  $\text{O}_2$  y (b)  $\text{NO}_2$  en función de la concentración molar y la temperatura con  $p = 1$  bar.

La relación del recubrimiento superficial con la concentración de reactivo invita a emplear el concepto de orden de reacción, comúnmente impuesto como un valor constante en la literatura, según se discute en el Apartado 3.2. De acuerdo con la Ecuación 3.36, el recubrimiento superficial obtenido a partir de la isoterma de Langmuir puede relacionarse con un orden de reacción equivalente como:

$$n_{eq,n} = \frac{\log \theta_n}{\log X_n} \quad (3.36)$$

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 3.14, el orden de reacción equivalente para  $\text{NO}_2$  tiene un valor cercano a 0.4, con una pequeña variación en función de la presión parcial de  $\text{NO}_2$ , para las condiciones de temperatura típicas de la regeneración pasiva. El caso del  $\text{O}_2$  es más complejo, ya que no es posible establecer un orden de reacción constante para un evento de regeneración activa completo. Esto es debido, principalmente, a la sensibilidad que presenta el recubrimiento superficial con la temperatura. El orden de reacción equivalente en función de la temperatura, la fracción molar de  $\text{O}_2$  y la presión absoluta del gas se representa en la Figura 3.15(a). En este caso se consideran dos presiones absolutas y tres fracciones molares distintas, lo que equivale a considerar 6 casos con una presión parcial de  $\text{O}_2$  diferente. El aumento del orden de reacción equivalente comienza desde un orden de reacción 0, a partir de los 350 °C. La pendiente inicial del incremento del orden de reacción es ligeramente mayor para casos con baja concentración de reactivo. Sin embargo, la variación de la concentración tiene un impacto insignificante sobre el orden de reacción equivalente a temperaturas inferiores a 675 °C, cuando se alcanza un valor de orden de reacción de 0.84. A partir de esta temperatura, se reduce la pendiente del orden de reacción equivalente a la vez que éste se vuelve más sensible a la variación de la fracción molar de reactivo en fase gas.

El impacto de este comportamiento sobre la tasa de oxidación del hollín se representa en la Figura 3.15(b). Los resultados están normalizados con respecto a la tasa de reacción correspondiente a una fracción molar de  $\text{O}_2$  igual a 0.08 y 1 bar de presión absoluta. La sensibilidad de la tasa de reacción a la variación de concentración se puede dividir en tres regiones diferentes en función de la temperatura. Como se mostró anteriormente, se comprueba que el orden de reacción equivalente por debajo de 350 °C es 0 para cualquier fracción molar de  $\text{O}_2$ . En consecuencia, no hay impacto de la concentración de oxígeno sobre la tasa de oxidación del hollín normalizada. A continuación, se identifica una zona de transición. De 350 °C a 675 °C, la tasa de consumo del hollín normalizada aumenta progresivamente. Esta zona se caracteriza por



**Figura 3.15.** Efecto de la temperatura, presión absoluta y concentración molar de  $O_2$  sobre (a) el orden de reacción equivalente y (b) la tasa de consumo de hollín normalizada normalizada frente a  $X_{O_2} = 0.08$  y  $p = 1$  bar..

un aumento gradual de la diferencia en el orden de reacción equivalente para las diferentes concentraciones molares de  $O_2$  a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, a diferencia del orden de reacción 1, un aumento en la concentración molar no conduce a un aumento equivalente en la tasa de oxidación del hollín, sino a uno menor. Por lo tanto, la tasa de reacción del hollín normalizada se comporta como un sistema de orden de reacción  $m$ ,

$$\tau_s|_2 \sim \frac{\theta'_{O_2}}{\theta_{O_2}} = \frac{(X'_{O_2})^{n'}}{X_{O_2}^n} = \left( \frac{X'_{O_2}}{X_{O_2}} \right)^m, \quad (3.37)$$

donde  $\tau_s|_2$  es la tasa de oxidación del hollín normalizada, que en la Ecuación 3.37 corresponde a la segunda zona, estando el valor de  $m$  comprendido entre 0 y 1.

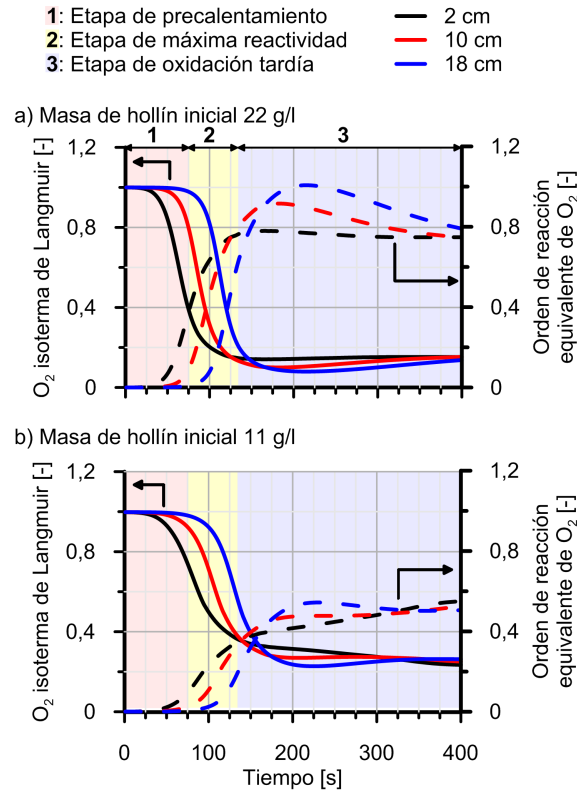
La tercera zona esta definida por una reducción del aumento de la tasa de oxidación del hollín normalizada, que converge a un valor asintótico. Esto es debido a que las diferencias en el orden de reacción equivalente para las diferentes fracciones molares de  $O_2$  hacen que el sistema presente un comportamiento análogo al de una reacción de primer orden a temperaturas superiores a 675 °C, es decir:

$$\tau_s|_3 \sim \frac{\theta'_{O_2}}{\theta_{O_2}} = \frac{(X'_{O_2})^{n'}}{X_{O_2}^n} = \frac{X'_{O_2}}{X_{O_2}} \quad (3.38)$$



Durante un evento de regeneración activa, el proceso de adsorción conduce a una dependencia espacial y temporal del orden de reacción equivalente de  $O_2$  y de la tasa de reacción. Por un lado, existe un transitorio térmico a lo largo del monolito del DPF. Esto lleva a definir un campo de temperatura variable en la dirección axial del monolito, tal y como se considera en el modelado 1D. También se puede encontrar un gradiente de temperatura tangencial a lo largo del espesor de la capa de partículas y del sustrato poroso en los procesos que tienen una alta tasa de reacción [62]. Además, se genera un campo de temperatura radial en todo el monolito debido a la transmisión de calor hacia el exterior[16]. Por otro lado, el campo de presión parcial también representa cierta importancia dado el perfil de presión absoluta existente a lo largo del canal de entrada [3] y los gradientes de presión absoluta y de concentración que se dan a través del medio poroso. Este campo de presiones depende, a su vez, del tiempo debido a que la pérdida de presión disminuye a lo largo del proceso de regeneración.

Con estas condiciones, la Figura 3.16 muestra el recubrimiento superficial de  $O_2$  y el orden de reacción equivalente a lo largo de las regeneraciones activas. Teniendo en cuenta que la fracción molar de  $O_2$  es constante en ambas regeneraciones, los resultados evidencian el importante papel de la temperatura. El recubrimiento superficial de  $O_2$  solo varía en la primera mitad de la sección del monolito durante la etapa de precalentamiento. Esto define un frente con un orden de reacción equivalente análogo al de temperatura, que se expande a toda la longitud del monolito al final de la etapa de máxima reactividad. Alcanzado ese punto, el orden de reacción equivalente es bastante homogéneo en el DPF y cercano a su valor estacionario. En el caso de la regeneración con una masa inicial de hollín de 22 g/l la temperatura que se alcanza es más alta (Figura 3.9, lo que lleva a que el orden de reacción equivalente sea aproximadamente 0.8, en comparación con el orden de reacción equivalente máximo de 0.4 que se da durante la regeneración con una masa inicial de hollín de 11 g/l. Finalmente, la etapa de oxidación tardía genera una segunda fase transitoria en el orden de reacción equivalente, relacionada con el efecto del calor liberado durante la oxidación del hollín. Al final de este proceso, tanto el recubrimiento superficial de  $O_2$  como el orden de reacción equivalente convergen a su valor estacionario. La comparación de los procesos de regeneración subraya la alta sensibilidad del orden de reacción de  $O_2$  con la temperatura del sustrato pero también la capacidad de la isoterma de Langmuir para reproducir el impacto de la etapa de adsorción de reactivos en diferentes eventos de regeneración.



**Figura 3.16.** Evolución de la isoterma de Langmuir y del orden de reacción equivalente en diferentes zonas del monolito para (a) regeneración activa con densidad de hollín inicial de 22 g/l y (b) regeneración activa con densidad de hollín inicial de 11 g/l.

### 3.5. Resumen

En el presente capítulo se describe y valida un modelo 1D+1D para la predicción de los procesos de regeneración de los filtros de partículas de flujo de pared. El modelo desarrollado se basa en la resolución de las ecuaciones de conservación en los canales de entrada y salida del DPF, acopladas con la ecuación de conservación de las especies químicas reactivas a través de la capa de partículas y la pared porosa. La ecuación de conservación de las especies reactivas incluye la definición de una tasa de reactividad química a modo de término fuente. Esto permite considerar las etapas de difusión de los reactivos en los poros de la partícula primaria de hollín, la adsorción de los reactivos

gaseosos sobre la superficie de la partícula y la cinética química del proceso de oxidación.

Una vez definido el modelo, como primera tarea, se evaluó su capacidad frente a resultados obtenidos en ensayos de regeneración activa y pasiva, los cuales se han utilizado para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius para  $O_2$  y  $NO_2$  respectivamente. A continuación, el análisis de la tasa global de consumo de hollín y de la derivada de la pérdida de presión durante los eventos de regeneración activa ha permitido identificar las etapas de precalentamiento, máxima reactividad y de oxidación tardía.

La inclusión de la difusión en los poros internos de la partícula y de la etapa de adsorción en la definición de la velocidad de reacción ha proporcionado una mayor comprensión sobre el mecanismo de oxidación del hollín. Por un lado, se ha asumido que la oxidación de hollín se produce sobre su superficie externa e interna, según los resultados de la literatura. La limitación causada por la difusión en los poros internos de las partículas primarias de hollín se ha calculado en función del módulo de Thiele. El rendimiento de la difusión resultante, dependiente de la temperatura, corrige la superficie específica interna del hollín disponible. Además, se ha demostrado que este proceso afecta en gran medida a la definición de los parámetros cinéticos de oxidación del hollín, tanto al factor pre-exponencial como a la energía de activación. La no consideración de esta etapa implica sobreestimar la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, obligando a emplear calibraciones con energías de activación más bajas.

Por otro lado, la adsorción de los reactivos gaseosos se ha modelado empleando la isoterma de Langmuir. El análisis del recubrimiento superficial del reactivo en función de la temperatura en rango representativo de concentración de reactivo gaseoso ha revelado que el orden de reacción equivalente de  $NO_2$  es próximo a 0.4 en condiciones de funcionamiento habituales en regeneraciones pasivas. Sin embargo, el  $O_2$  muestra un comportamiento más complejo. A temperatura muy baja, por debajo de la del comienzo de las reacciones de oxidación debido a limitaciones cinéticas, el orden de reacción equivalente de  $O_2$  sería 0. Este orden comienza a crecer a temperaturas superiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , si bien cuando la temperatura de reacción es inferior a  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , cualquier cambio en la concentración molar de  $O_2$  o en la presión absoluta no tiene un impacto relevante. Dentro de este rango de temperatura, dada una variación de la concentración, la tasa de consumo de hollín se rige por una cinética con un orden de reacción comprendido entre 0 y 1. El orden de reacción equivalente del  $O_2$  continúa aumentando a temperaturas superiores a  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , pero su valor se vuelve dependiente de la presión parcial de  $O_2$ , es decir, es sensible a cualquier

cambio en la concentración molar de esta especie y en la presión absoluta del gas. Como consecuencia, por encima de 675 °C, un cambio en la concentración de O<sub>2</sub>, manteniendo constante la temperatura, conduce a una variación en la tasa de consumo del hollín equivalente al que tendría un sistema con un orden de reacción 1. La extrapolación de este comportamiento a un DPF da como resultado una distribución de ordenes de reacción equivalentes de O<sub>2</sub> que dependen principalmente del campo de temperatura dentro del monolito. Por lo tanto, se obtiene un orden de reacción equivalente a O<sub>2</sub> variables en el tiempo y el espacio. El valor del orden de reacción equivalente está determinado por la dinámica del transitorio térmico del motor producido para iniciar el proceso de regeneración y por el subsiguiente transitorio térmico del DPF condicionado por la dinámica de la oxidación del hollín, que a su vez es una función de la temperatura y de la carga de hollín.

## Bibliografía

- [1] “OpenWAM website, CMT-Motores Térmicos (UPV). [www.openwam.org](http://www.openwam.org)”, 2018.
- [2] Galindo J., Serrano J. R., Arnau F. J. y Piqueras P. “Description and analysis of a one-dimensional gas-dynamic model with Independent Time Discretization”. *Proceedings of the ASME Internal Combustion Engine Division 2008 Spring Technical Conference ICES2008*, 2008.
- [3] Torregrosa A.J., Serrano J.R., Arnau F.J. y Piqueras P. “A fluid dynamic model for unsteady compressible flow in wall-flow diesel particulate filters”. *Energy*, Vol. 36, pp. 671–684, 2011.
- [4] Lax P.D. y Wendroff B. “Systems of conservation laws”. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, Vol. 17, pp. 381–398, 1964.
- [5] Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y García-Afonso O. “Application of the two-step Lax&Wendroff-FCT and the CE-SE method to flow transport in wall-flow monoliths”. *International Journal of Computer Mathematics*, Vol. 91(1), pp. 71–84, 2014.
- [6] Benson R.S. *The thermodynamics and gas dynamics of internal-combustion engines*, volume 1. Clarendon Press, New York, 1982.
- [7] Desantes J.M., Serrano J.R., Arnau F.J. y Piqueras P. “Derivation of the Method of Characteristics for the fluid-dynamic solution of flow advection along porous wall channels”. *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 36, pp. 3144–3152, 2012.
- [8] Torregrosa A.J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O. “Experimental and computational approach to the transient behaviour of wall-flow diesel particulate filters”. *Energy*, Vol. 119, pp. 887–900, 2016.
- [9] Torregrosa A.J., Arnau F.J., Piqueras P., Sanchis E.J. y Tartoussi H. “Phenomenological methodology for assessing the influence of flow conditions on the acoustic response of exhaust aftertreatment systems”. *Journal of Sound and Vibration*, Vol. 396, pp. 289–306, May 2017.
- [10] Torregrosa A.J., Piqueras P., Sanchis E.J., Guilain S. y Dubarry M. “Assessment of acoustic reciprocity and conservativeness in exhaust aftertreatment systems”. *Journal of Sound and Vibration*, Vol. 436, pp. 46–61, 2018.
- [11] Konstandopoulos A.G. y Johnson J.H. “Wall-flow diesel particulate filters - Their pressure drop and collection efficiency”. *SAE Technical Paper 890405*, 1989.
- [12] Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y Garcia-Afonso O. “Packed bed of spherical particles approach for pressure drop prediction in wall-flow DPFs (diesel particulate filters) under soot loading conditions”. *Energy*, Vol. 58, pp. 644–54, 2013.
- [13] Lapuerta M., Ballesteros R. y Martos F.J. “A method to determine the fractal dimension of diesel soot agglomerates”. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 303, pp. 149–158, 2006.
- [14] Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E. “Filtration modelling in wall-flow particulate filters of low soot penetration thickness”. *Energy*, Vol. 112, pp. 883–898, 2016.
- [15] Logan B.E., Jewett D.G., Arnold R.G., Bouwer E.J. y O’Melia C.R. “Clarification of clean-bed filtration models”. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 121, pp. 869–873, 1995.

- [16] Galindo J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O. "Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters". *Energy*, Vol. 43, pp. 201–213, 2012.
- [17] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. "Modeling thermal regeneration of wall-flow diesel particulate filters. Reactors, kinetics and catalysis". *AIChE Journal*, Vol. 42 n° 6, pp. 1662–1672, 1996.
- [18] Kandylas I.P. y Koltsakis G.C. "NO<sub>2</sub>-assisted regeneration of diesel particulate filters: a modeling study". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 2115–2123, 2002.
- [19] Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J.F. y Ehrburger P. "Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: effect of water vapour". *Fuel*, Vol. 84 n° 14, pp. 1949–1956, 2005.
- [20] Zeng T. y Fu W.B. "The ratio CO/CO<sub>2</sub> of oxidation on a burning carbon surface". *Combustion and Flame*, Vol. 107 n° 3, pp. 197–210, 1996.
- [21] Jacquot F., Logie V., Brilhac J.F. y Gilot P. "Kinetics of the oxidation of carbon black by NO<sub>2</sub>: influence of the presence of water and oxygen". *Carbon*, Vol. 40 n° 3, pp. 335–343, 2002.
- [22] Leistner K., Nicolle A. y Da Costa P. "Detailed kinetic analysis of soot oxidation by NO<sub>2</sub>, NO, and NO+O<sub>2</sub>". *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116 n° 7, pp. 4642–4654, 2012.
- [23] Neeft J.P.A., Nijhuls T.X., Smakman E., Makkee M. y Moulijn J. "Kinetics of the oxidation of diesel soot". *Fuel*, Vol. 76 n° 12, pp. 1129–1136, 1997.
- [24] Chen K. y Sun T. "Nonuniformity behavior during regeneration of the diesel particulate filter". *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineerin*, Vol. 8 n° 6, pp. 922–930, 2013.
- [25] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. "Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration". *AIChE Journal*, Vol. 50, pp. 2008–2019, 2004.
- [26] Smith O.I. "Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 7, pp. 275–291, 1981.
- [27] Nikolaou K., Maslet P. y Mouvier G. "Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphereA critical review". *Science of the Total Environment*, Vol. 32 n° 2, pp. 103–132, 1984.
- [28] Messerer A., Niessner H. y Pöschi U. "Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters". *Carbon*, Vol. 44, pp. 307–324, 2006.
- [29] De Soete G. "Catalysis of soot combustion by metal oxides". *Western States section meeting, Salt Lake City*, 1988.
- [30] Stanmore B.R., Brilhac J.F. y Gilot P. "The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models". *Carbon*, Vol. 39, pp. 2247–2268, 2001.
- [31] Essenhigh R.H. "Rate equations for the carbon-oxygen reaction: an evaluation of the Langmuir adsorption isotherm at atmospheric pressure". *Energy & fuels*, Vol. 5 n° 1, pp. 41–46, 1991.
- [32] Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American chemical society*, Vol. 60 n° 2, pp. 309–319, 1938.

- [33] Dada A.O., Olalekan A.P. y Olatunya A.M. “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk”. *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 3, pp. 38–45, 2012.
- [34] Essenhigh R.H. “An integration path for the carbon-oxygen reaction with internal reaction”. *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 22 n° 1, pp. 89–96, 1989.
- [35] Hasar H. “Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk”. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97 n° 1-3, pp. 49–57, 2003.
- [36] Lee K.J., Han I H. y Choi K.H. “Oxygen chemisorption on microporous carbons: An analysis of experimental data”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12 n° 2, pp. 228–235, 1995.
- [37] Kalberer M., Ammann M., Gäggeler H.W. y Baltensperger U. “Adsorption of NO<sub>2</sub> on carbon aerosol particles in the low ppb range”. *Atmospheric Environment*, Vol. 33 n° 17, pp. 2815–2822, 1999.
- [38] Jung H., Kittelson D.B. y Zachariah M.R. “Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy”. *Combustion and Flame*, Vol. 136 n° 4, pp. 445–456, 2004.
- [39] Song J., Alam M., Boehman A.L y Kim U. “Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot”. *Combustion and Flame*, Vol. 146 n° 4, pp. 589–604, 2006.
- [40] Gilot P., Bonnefoy F., Marcuccilli F. y Prado G. “Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis”. *Combustion and Flame*, Vol. 95 n° 1, pp. 87–100, 1993.
- [41] Ishiguro T., Suzuki N., Fujitani Y. y Morimoto H. “Microstructural changes of diesel soot during oxidation”. *Combustion and Flame*, Vol. 85 n° 1-2, pp. 1–6, 1991.
- [42] Kandas A.W., Senel I.G., Levendis Y. y Sarofim A.F. “Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO<sub>2</sub> adsorption”. *Carbon*, Vol. 43 n° 2, pp. 241–251, 2005.
- [43] Tighe C.J., Twigg M.V., Hayhurst A.N. y Dennis J.S. “Adsorption and reaction of NO<sub>2</sub> on carbon black and diesel soot at near-ambient temperatures”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50 n° 18, pp. 10480–10492, 2011.
- [44] Jaramillo I.C., Gaddam C.K., Vander, W. Randy L. y Lighty J.S. “Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity”. *Combustion and Flame*, Vol. 162 n° 5, pp. 1848–1856, 2015.
- [45] Bermúdez V., Serrano J.R., Piqueras P. y Sanchis E.J. “On the impact of particulate matter distribution on pressure drop of wall-flow particulate filters”. *Applied Sciences*, Vol. 7 n° 3, pp. 234, 2017.
- [46] Bissett E.J. y Shadman F. “Thermal regeneration of diesel-particulate monolithic filters”. *AIChE Journal*, Vol. 31 n° 5, pp. 753–758, 1985.
- [47] Biggs M.J. y Buts A. “Virtual porous carbons: what they are and what they can be used for”. *Molecular Simulation*, Vol. 32 n° 7, pp. 579–593, 2006.
- [48] Singh P., Thalagavara A.M., Naber J., Johnson J.H. y Bagley S.T. “An experimental study of active regeneration of an advanced catalyzed particulate filter by diesel fuel injection upstream of an oxidation catalyst”. *SAE Technical Paper 2006-01-0879*, 2006.
- [49] Banno Y., Tanaka Y., Hihara T. y Nagata M. “Pre-filter diesel oxidation catalyst development for DOC-CSF system”. *SAE Technical Paper 2004-01-1430*, 2004.

- [50] Liati A., Eggenchwiler P.D., Schreiber D., Zelenay V. y Ammann M. “Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles”. *Combustion and Flame*, Vol. 160 n° 3, pp. 671–681, 2013.
- [51] Huo W., Zhou Z., Wang F.N., Wang Y. y Yu G. “Experimental study of pore diffusion effect on char gasification with CO<sub>2</sub> and steam”. *Fuel*, Vol. 131, pp. 59–65, 2014.
- [52] Hong J., Hecker W.C. y Fletcher T.H. “Improving the accuracy of predicting effectiveness factors for m th order and Langmuir rate equations in spherical coordinates”. *Energy and Fuels*, Vol. 14 n° 3, pp. 663–670, 2000.
- [53] Salatino P. y Zimbardi F. “A fractal approach to the analysis of low temperature combustion rate of a coal char. II: Model development”. *Carbon*, Vol. 32 n° 1, pp. 51–59, 1994.
- [54] Yang R.T. y Wong C. “Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite”. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 75 n° 9, pp. 4471–4476, 1981.
- [55] Lahaye L. y Ehrburger P. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, volume 192. Springer Science & Business Media, Berlin, 2012.
- [56] Dubský J. y Beran S. “Quantum chemical study of oxygen adsorption on graphite: II. Molecular orbital study of dissociation of molecular oxygen on graphite”. *Surface Science*, Vol. 79 n° 1, pp. 53–62, 1979.
- [57] Hill C.G. *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. John Wiley & Sons, Nueva York, 1977.
- [58] Serrano J.R., Bermudez V., Piqueras P. y García-Afonso O. “Pre-DPF water injection technique for loaded DPF pressure drop reduction and control”. *Applied Energy*, Vol. 140, pp. 234–245, 2015.
- [59] Desantes J.M., Bermudez V., Molina S. y Waldemar G.L. “Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions using an engine test under transient operating conditions”. *Measurement Science and Technology*, Vol. 22, pp. 115101, 2011.
- [60] Payri F., Broatch A., Serrano J.R. y Piqueras P. “Experimental–theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs)”. *Energy*, Vol. 36 n° 12, pp. 6731–6744, 2011.
- [61] Guan B., Zhan R., Lin H. y Huang Z. “Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines”. *Journal of Environmental Management*, Vol. 154, pp. 225–258, 2015.
- [62] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. “Intra-layer temperature gradients during regeneration of Diesel particulate filters”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, pp. 2345–2355, 2002.



# Capítulo 4

## Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración activa

### Índice General

---

<b>4.1. Introducción</b>	<b>135</b>
<b>4.2. Modelos de valor medio para sistemas DOC y DPF</b>	<b>138</b>
4.2.1. Adaptación del submodelo de regeneración de DPF	138
4.2.2. Modelado de la reactividad química en DOCs	141
4.2.2.1. Tasa de reactividad química	145
4.2.3. Calibración de los modelos de reactividad	149
4.2.3.1. Descripción de los ensayos experimentales	150
4.2.3.2. Calibración del modelo de reactividad de DOC	152
4.2.3.3. Calibración del modelo de DPF	158
<b>4.3. Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración de DPFs</b>	<b>162</b>
4.3.1. Definición del estudio	163
4.3.2. Discusión de resultados	165
<b>4.4. Resumen</b>	<b>188</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>191</b>

---

### 4.1. Introducción

Con objeto de alcanzar la temperatura necesaria para efectuar la regeneración activa puede recurrirse a diversas estrategias, siendo una de las más

extendidas el empleo de post-inyecciones de combustible en el cilindro [1]. Esto permite aumentar la concentración de hidrocarburos en el gas de escape, los cuales al oxidarse en el DOC aumentan la temperatura de entrada al DPF. Sin embargo, el uso de estas estrategias conlleva un aumento del consumo específico del motor durante la regeneración. Esta penalización en el consumo de combustible hace necesario el empleo de estrategias de inyección optimizadas a la hora de realizar los procesos de regeneración activa del filtro de partículas.

En este capítulo se busca comprender como influyen dos variables propias de la estrategia de inyección empleada durante la regeneración activa del filtro de partículas, como son el ángulo de la post-inyección y la cantidad de combustible post-inyectado, sobre la duración de la regeneración y sobre el consumo específico del motor. Discutiendo e identificando las principales pautas de optimización de la estrategia de regeneración desde el punto de vista de la minimización de estos parámetros. La evaluación de otros parámetros de importancia para la definición de la estrategia de regeneración, como el fenómeno de dilución del combustible en el aceite del motor y la fatiga térmica a la que se somete al filtro, o diferentes fenómenos locales, tales como la aparición de puntos calientes, quedan fuera del estudio planteado.

Para la consecución de este objetivo, inicialmente se ha llevado a cabo un estudio bibliográfico a fin de identificar las principales variables que definen la estrategia de inyección empleada en los procesos de regeneración y su rango de valores habitual. En las simulaciones se ha utilizado un modelo de motor implementado en GT-POWER<sup>TM</sup>. Su uso tiene como fin la predicción las propiedades del gas a la entrada de los sistemas de post-tratamiento cuando se utilizan diversas estrategias de inyección. Los resultados obtenidos se han empleado como condiciones de contorno en el análisis de la respuesta del DOC y del DPF.

Para la realización de este estudio es necesario disponer de modelos de DOC y de DPF que permitan simular los procesos químicos que tienen lugar y alcanzar una mayor comprensión de los fenómenos implicados. Debido a los tiempos característicos del proceso de regeneración, dichos modelos resultarán tanto más útiles cuanto mayor fuese su velocidad de cálculo. De ello se desprende que los modelos de valor medio sean herramientas de gran utilidad para asistir en estudios de optimización como el planteado en este capítulo. Este tipo de modelo permite realizar gran número de simulaciones, lo que ayuda a la hora de identificar tendencias sin perder la descripción física y química de los principales parámetros que gobiernan el comportamiento de estos sistemas. Ello los hace especialmente útiles en tareas de control y en trabajos en los que se modele la interacción entre los sistemas post-tratamiento y el motor.

Con este fin, por un lado se ha adaptado el modelo de regeneración 1D, descrito en el Capítulo 3, para su integración en el modelo de valor medio de DPF que forma parte del software VEMOD, desarrollado por el IU CMT - Motores Térmicos [2]. En este capítulo se demostrará que su concepción física y química puede aplicarse satisfactoriamente en modelos sin resolución espacial. En cuanto a la idoneidad de la aplicación de esta clase de modelos para el estudio planteado cabe destacar que los modelos de valor medio, debido a su propia naturaleza, no tienen en cuenta la variación en dirección axial de ciertas propiedades del DPF. Entre estas propiedades se encuentra la distribución inicial del hollín a lo largo del canal. El empleo de un modelo de regeneración 1D implicaría la imposición de una distribución inicial de hollín arbitraria, al ser este un parámetro desconocido en el caso de las regeneraciones simuladas. Esto siempre supone un sesgo en la realización del estudio. Frente a esto, el empleo de un modelo de valor medio impone por definición una distribución homogénea del hollín y de las propiedades termofluidodinámicas. Si bien se trata de una limitación evidente a la hora de realizar un análisis detallado, cuando el DPF cuenta con un grado de acumulación elevado tanto la distribución de hollín como las propiedades del fluido tienden a la homogeneidad con la excepción del campo de temperaturas de pared [3].

Por otro lado, se ha desarrollado un modelo simplificado de reactividad química de DOC, centrado en la reactividad de CO y HC, que se ha implementado en el modelo termo-fluidodinámico de catalizadores de flujo continuo integrado en el software VEMOD. Con ello se ha completado un modelo de valor medio de DOC necesario para determinar las propiedades del flujo a la entrada del DPF.

La información indicada se recoge en el presente capítulo siguiendo la estructura descrita a continuación:

- Desarrollo de modelos de valor medio para sistemas DOC y DPF: en este apartado se explica la adaptación del submodelo 1D de regeneración de DPF para su integración en el modelo de valor medio. Así mismo, se describe el desarrollo del submodelo de reactividad química de catalizadores de oxidación diésel implementado en el modelo de catalizador de flujo continuo que ya forma parte del software VEMOD [4]. Por último, se exponen los procedimientos de calibración de ambos modelos.
- Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración de DPFs: en el que se definen las herramientas de trabajo y se presenta el estudio bibliográfico realizado acerca de las estrategias de post-inyección empleadas para la regeneración activa del filtro, identificando los parámetros

más importantes y los rangos de variación de cada uno de ellos. Posteriormente, se describen los resultados del estudio paramétrico para la obtención de las propiedades de gas a la entrada de los sistemas de post-tratamiento. Por último, se evalúa la respuesta del DOC y DPF en función de la estrategia de post-inyección en puntos de operación de motor de alto y bajo grado de carga.

## 4.2. Modelos de valor medio para sistemas DOC y DPF

En este apartado se describirán los modelos de regeneración de DPF y de reactividad química de DOC que se integran en el modelo de filtros de partículas de flujo de pared y de catalizadores de flujo continuo, respectivamente, que forman parte del software VEMOD [2].

Así, el modelo de DOC resultante permite evaluar los principales procesos físicos y químicos para determinar sus prestaciones [2, 4]. Está compuesto por tres submodelos que resuelven los procesos de pérdida de presión, transmisión de calor y reactividad química. Al ser un modelo de valor medio se asume que las propiedades del fluido son constantes en todo el monolito, de modo que proporciona una descripción en promedio de las propiedades del flujo y permite la predicción de las propiedades del gas a la salida del monolito.

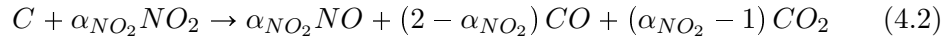
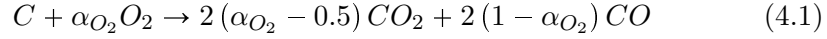
El modelo de valor medio de DPF está estructurado de manera similar, constando de submodelos de pérdida de presión, transmisión de calor, filtrado, regeneración y evolución de las propiedades del medio poroso. Al igual que en el caso del DOC, este modelo utiliza como condiciones de contorno la temperatura, la composición química del gas de entrada y el flujo másico que circula a través del DPF o, en su defecto, la pérdida de presión.

El uso de estos modelos permite el cálculo de procesos de regeneración activa a partir de los resultados obtenidos en la simulación de diversas estrategias de post-inyección.

### 4.2.1. Adaptación del submodelo de regeneración de DPF

Al igual que el modelo de regeneración 1D de DPF descrito en el Capítulo 3, el modelo de regeneración de valor medio resuelve la ecuación de conservación de las especies gaseosas oxidantes a través del medio poroso. El modelo permite distinguir hasta tres zonas con diferente reactividad en el medio poroso: la capa de partículas, la pared porosa con hollín y la pared porosa sin hollín.

Al igual que la propuesta desarrollada en el Capítulo 3, la reactividad química del hollín en el DPF se puede describir por medio de su oxidación ante  $O_2$  y  $NO_2$ :



Asumiendo flujo incompresible y velocidad de filtrado constante a través de cada capa del medio poroso e incluyendo la influencia de la difusión interna y de la adsorción de los reactivos, se resuelve la ecuación de transporte convectivo de  $O_2$  y  $NO_2$  en la dirección tangencial de cada zona de reactividad considerada de modo análogo al descrito en el Capítulo 3:

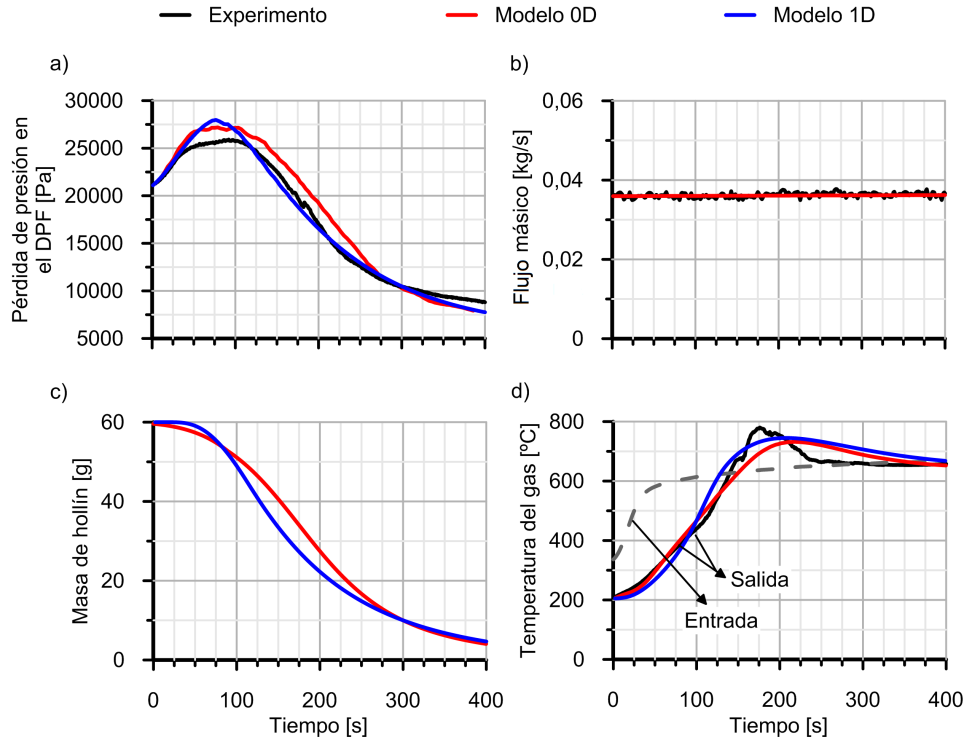
$$u_w \frac{\partial X_n}{\partial z} = -S_{p,eq} k_n \alpha_n \frac{K_{S_n} X_n}{1 + K_{S_n} X_n} \quad (4.3)$$

La principal diferencia del modelo de valor medio respecto de la propuesta 1D radica en la definición de las condiciones de contorno para la resolución de la Ecuación 4.3. Así, las propiedades del medio poroso están determinadas por la velocidad de filtrado característica del monolito [2]. De acuerdo a la geometría transversal del canal de entrada, la velocidad de filtrado característica es función del flujo volumétrico:

$$u_w = \frac{Q}{4L_{in}\alpha N_{in}} \quad (4.4)$$

A su vez, la concentración molar del flujo entrante al medio poroso se asume idéntica a la concentración molar del flujo entrante al monolito. Finalmente, la temperatura de pared promedio del monolito se obtiene del modelo de transmisión de calor [2].

Para conocer las diferencias entre el modelo de regeneración de valor medio y el modelo 1D, se ha realizado la simulación del proceso de regeneración activa del DPF #A con una carga inicial de hollín de 22 g/l, descrito el Capítulo 3. En la simulación realizada se han empleado como condiciones de contorno las propiedades del gas a la entrada del filtro (composición y temperatura) y el flujo másico, verificándose el desempeño del modelo a través de la predicción de la pérdida de presión del DPF y de la temperatura del gas de salida. Los principales resultados de la simulación se muestran en la Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Evolución de las variables características del proceso de regeneración activa del DPF #A con una carga inicial de hollín de 22 g/l: (a) pérdida de presión en el DPF, (b) flujo másico, (c) masa de hollín y (d) temperatura del gas a la salida del DPF.

Los parámetros de ajuste de la cinética química de la oxidación del hollín se muestran en la Tabla 4.1. Se puede observar que, para la simulación realizada con el modelo de valor medio se emplea una energía de activación y un factor preexponencial sensiblemente menores a los utilizados en el modelo 1D.

**Tabla 4.1.** Parámetros cinéticos empleados en la comparación de los modelos de regeneración con el DPF #A.

	Valor medio	1D
$A_{O_2}$ [-]	0.093	1.1
$E_{a_{O_2}}$ [J/mol]	$9 \times 10^4$	$1 \times 10^5$

Esta diferencia se debe al hecho de que al emplear un modelo de valor medio se asume que la combustión de las partículas contenidas en el medio

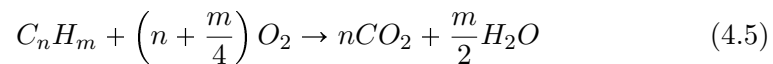
poroso es homogénea en la dirección axial. Lo anterior difiere de la combustión irregular que se simula con el modelo 1D, donde las partículas contenidas en las regiones más cercanas a la entrada del monolito se quemar antes, aumentando la permeabilidad de dichas regiones.

La aparición temprana de zonas de alta permeabilidad cuando se considera la dependencia longitudinal genera un rápido descenso de la pérdida de presión que no se da cuando se emplea un modelo de valor medio. Para simular este efecto cuando no se dispone de resolución espacial es necesario reducir la energía de activación de forma que la combustión se inicie a una menor temperatura de pared. Al actuar de esta manera, la permeabilidad global aumenta antes y se reduce la pérdida de presión del monolito. Esto se muestra tanto en la Figura 4.1(c), donde se aprecia como la reducción en la cantidad de hollín en el modelo de valor medio comienza antes, como en la Figura 4.1(d), observándose como el incremento en la temperatura del gas a la salida es inicialmente mayor debido al calor liberado en la oxidación del hollín.

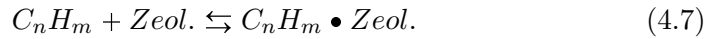
La combustión más homogénea del hollín también se aprecia en el hecho de que el pico de temperatura se ha suavizado, presentando un menor valor máximo y encontrándose más distribuido a lo largo del tiempo. Esta característica de los modelos de regeneración de valor medio también se observa en la comparación de los resultados presentada por Koltsakis *et al.* [5] y limita la capacidad de este tipo de modelos para predecir la aparición de picos de temperatura durante el proceso de regeneración. Ello los hace poco adecuados para la simulación de procesos de regeneración descontrolados, que se ven favorecidos por altas cargas de hollín [6].

#### 4.2.2. Modelado de la reactividad química en DOCs

Los DOCs son sistemas cuya función principal es la reducción de emisiones de CO y HC, además de promover la conversión de NO<sub>x</sub> haciendo que la relación de NO<sub>2</sub> a NO se acerque a la condición de equilibrio termodinámico. En este apartado se describe un modelo de reactividad química que permite predecir la eficiencia de conversión debida a las reacciones de oxidación de HC y CO:



Para el caso de la reducción de emisiones de HC, además de considerar la oxidación debe tenerse en cuenta su acumulación en una sustancia adsorbente de hidrocarburos de acuerdo a la Ecuación 4.7. Para ello se emplea típicamente una zeolita. Este proceso de adsorción es especialmente relevante durante los períodos de arranque en frío y calentamiento del DOC. La zeolita adsorbe los hidrocarburos a baja temperatura manteniéndolos atrapados hasta alcanzar la temperatura de desorción. Esta temperatura debe ser superior a la temperatura de activación del catalizador para asegurar la oxidación de los hidrocarburos acumulados una vez son liberados [7].



En el desarrollo del modelo de reactividad química de DOC se asume que los  $NO_x$  están únicamente compuestos por NO y  $NO_2$ . La composición de los  $NO_x$  a la salida del DOC se impone igual a la composición de equilibrio de NO y  $NO_2$ . Esto resulta adecuado para representar el comportamiento químico del DOC en las condiciones que tienen lugar en procesos de regeneración activa, ya que, en el rango de temperatura que se alcanza en estos procesos la composición de los  $NO_x$  resulta similar a la que marca el equilibrio termodinámico [8].

El submodelo de reactividad química calcula la eficiencia de conversión de CO y HC por medio de la integración, en dirección axial, de las ecuaciones de transporte uni-dimensionales de estas especies químicas en la corriente de gas y sobre el recubrimiento catalítico. Asumiendo flujo cuasi-estacionario, las Ecuaciones 4.8 y 4.9 representan las ecuaciones de conservación para la corriente de gas y para la superficie del catalizador, respectivamente [9]:

$$u_{in} \frac{dX_n}{dx} = -S_{p_{cat}} k_m (X_n - X_{n,S}) \quad (4.8)$$

$$\sum_r v_{n,r} R_{n,r} = -S_{p_{wc}} k_m (X_n - X_{n,S}) \quad (4.9)$$

En la Ecuación 4.8, el término de la izquierda representa el transporte por convección de la especie considerada a lo largo del canal y el término situado en el lado derecho de la igualdad representa la difusión de especies desde la fase gas hasta la superficie del canal. Por otro lado, en la Ecuación 4.9 el término a su izquierda representa la velocidad de las reacciones en las que la especie reactiva está implicada, y el término situado a la derecha comprende la difusión de la especie reactiva entre la superficie externa y el volumen interno del recubrimiento catalítico. En las ecuaciones de transporte descritas, los



términos  $X_n$  y  $X_{n,S}$  representan la fracción molar de la especie reactiva  $n$  considerada en el gas y en el recubrimiento catalítico, respectivamente. En estas ecuaciones las superficies específicas  $S_{p_{cat}}$  y  $S_{p_{wc}}$  vienen dadas por las Ecuaciones 4.10 y 4.11, respectivamente, para canales de geometría cuadrada.

$$S_{p_{cat}} = \frac{S_{cat}}{V_{gas}} = \frac{4}{\alpha} \quad (4.10)$$

$$S_{p_{wc}} = \frac{S_{cat}}{V_{wc}} = \frac{\pi}{\alpha(1 - \frac{\pi}{4})} \quad (4.11)$$

La difusión externa desde el seno de la corriente de gas hacia la superficie externa del catalizador está determinada por el coeficiente de transferencia de masa  $k_m$ . Este parámetro se define como una función del número de Sherwood y de la difusividad molecular  $D_{m,n}$  para cada especie contaminante según la Ecuación 4.12 [10].

$$k_{m,n} = \frac{D_{m,n} Sh_n}{\alpha} \quad (4.12)$$

En este modelo el número de Sherwood ( $Sh_n$ ) se define empleando la propuesta de Hawthorn [11] para canales con sección transversal cuadrada,

$$Sh_n = 2.976 \left( 1 + \frac{0.095\alpha Re Sc_n}{L_{mon}} \right)^{0.45}, \quad (4.13)$$

donde los términos  $Re$  y  $Sc$  representan respectivamente los números de Reynolds y Schimidt para la especie considerada:

$$Re = \frac{\alpha_{cat} u_{in} \rho_{in}}{\mu_{in}} \quad (4.14)$$

$$Sc_n = \frac{\mu_{in}}{\rho_{in} D_{m,n}} \quad (4.15)$$

La difusividad molecular de la especie  $n$  en la mezcla de gases empleada en las ecuaciones 4.12 y 4.15 se obtiene empleando la Ecuación 4.16 [12]

$$D_{m,n,cat} = \left( \sum_k \frac{X_k}{D_{m,n,k}} \right)^{-1}, \quad (4.16)$$

en la cual el término  $D_{m,n,k}$ , representa la difusividad de la especie  $n$  en cada especie  $k$  de la mezcla de gases (en este caso se consideran como especies mayoritarias el O<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub>O, el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>)

$$D_{m,n,k} = \frac{1.449 \times 10^{-6} \frac{T_w^{1.75}}{p}}{\sqrt{\frac{2}{\frac{10^{-3}}{M_n} + \frac{10^{-3}}{M_k}}}} \left( \sigma_n^{1/3} + \sigma_k^{1/3} \right)^2, \quad (4.17)$$

donde el término  $\sigma_n$  es el volumen de difusión de la especie y  $M$  es la masa molecular de cada especie.

En cuanto al término  $R_{n,r}$  de la Ecuación 4.9 representa la tasa de reacción de cada una de las reacciones en las que intervienen las especies consideradas, que está modificado por el coeficiente estequiométrico correspondiente. Como se describirá en apartados posteriores, este término es función de la cinética química, los procesos de competitividad entre especies y la difusión en el catalizador. La cinética química se describe empleando la ecuación de Arrhenius [13], según la cual la constante cinética de la reacción viene dada por:

$$k_r = A_r e^{-\frac{E_{a_r}}{R T_w}} \quad (4.18)$$

Los términos  $E_{a_r}$  y  $A_r$  representan la energía de activación de la reacción  $r$  y el factor preexponencial de la reacción respectivamente.

En las reacciones que tienen lugar sobre la superficie del catalizador también se consideran las limitaciones que pueden surgir debido a la competitividad entre los diferentes reactivos por ocupar las posiciones libres en la superficie del catalizador. Este fenómeno se describe empleando expresiones cinéticas de Langmuir-Hinshelwood que conllevan el uso de términos de inhibición que son función de la temperatura y de la fracción molar de las especies reactivas [14]. En el presente modelo se asume que los términos de inhibición son constantes a lo largo del monolito y dependen del valor medio de la concentración de cada especie química en la superficie del catalizador.

Además de lo anterior, para el cálculo de la tasa de reacción se tienen en cuenta las limitaciones causadas por transferencia de materia hacia el interior de los poros de las partículas de catalizador. Para ello se recurre al cálculo de la eficiencia de la difusión interna en los poros, que se realiza asumiendo condiciones isotérmicas. Esto se debe a que la velocidad de cambio de la temperatura del substrato es muy baja debido a la elevada inercia térmica.

Además, el modelo de valor medio también desprecia por definición los gradientes de temperatura en el monolito cerámico. Debido a esto, la eficiencia de la difusión interna puede calcularse en función del módulo de Thiele ( $\varphi_{r,n}$ ) [15].

$$\eta_{int,r,n} = \frac{1}{\varphi_{r,n}} \left( \frac{1}{\tanh(3\varphi_{r,n})} - \frac{1}{3\varphi_{r,n}} \right) \quad (4.19)$$

Dado que el proceso de difusión en los mesoporos de la partícula de catalizador es más limitante que en los macro-poros de la lámina de catalizador [16], el módulo de Thiele se define asumiendo partículas de catalizador esféricas [17], geometría que resulta adecuada para representar el fenómeno discutido [18, 19]. De esta forma, el módulo de Thiele se obtiene como:

$$\varphi_{n,r} = \frac{d_{part,cat}}{6} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{R_{n,r}(X_{n,S})}{D_{ef,n} X_{n,S}}}, \quad (4.20)$$

donde  $D_{ef,n}$  es la difusividad efectiva de la especie n, calculada según la propuesta por Edelbauer *et al.* [20] empleando la porosidad ( $\varepsilon$ ) y la tortuosidad ( $\tau$ ) del medio poroso:

$$D_{ef,n} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_{m_n}} + \frac{1}{D_{K_n}} \right)^{-1} \quad (4.21)$$

En la Ecuación 4.21 la difusividad molecular se calcula empleando las Ecuaciones 4.16 y 4.17 y la difusividad de Knudsen empleando la Ecuación 4.22:

$$D_{k,n} = \frac{2r_{p,cat}}{3} \sqrt{\frac{8RT_w}{\pi M_n}} \quad (4.22)$$

#### 4.2.2.1. Tasa de reactividad química

La conversión del HC en el DOC viene dada por la combinación de la reacción de oxidación y la acumulación del mismo en el material adsorbente [17]. Para el modelado de las reacciones se considera el decano como hidrocarburo representativo de la emisión del motor Diésel [21, 22], tanto para la reacción de oxidación como para el modelado de la acumulación.

De acuerdo a los términos descritos en el apartado anterior, la velocidad de las reacciones de adsorción/desorción de hidrocarburos se define como:

$$R_{ads/des} = \underbrace{-k_{ads}\eta_{int,ads}X_{HC,S}(1-\theta)}_{\text{Adsorción}} \frac{\Psi}{n_{T,g}} + \underbrace{k_{des}\eta_{int,des}\theta}_{\text{Desorción}} \frac{\Psi}{n_{T,g}} \quad (4.23)$$

En la Ecuación 4.23 el término  $\Psi$  es la cantidad máxima de moles de hidrocarburo que puede adsorber el catalizador,  $n_{T,g}$  es el flujo molar de gas y  $\theta$  es la fracción de recubrimiento poroso ocupado por hidrocarburo. Este último parámetro se actualiza en cada paso de cálculo en función de la variación de la cantidad de hidrocarburo acumulado en la zeolita.

En cuanto a la oxidación de los hidrocarburos sin quemar, la tasa de reacción viene determinada por la Ecuación 4.24:

$$R_{ox} = -\frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}}\eta_{int,ox,HC}X_{HC,S}X_{O_2,S}, \quad (4.24)$$

donde el término de inhibición ( $G_{ox,HC}$ ) se calcula mediante la Ecuación 4.25 [23],

$$G_{ox,HC} = T_w (1 + K_{a1}X_{CO,S} + K_{a2}X_{HC,S})^2 (1 + K_{a3}X_{CO,S}^2 X_{HC,S}^2) (1 + K_{a4}X_{NO,S}^{0.7}) (1 + K_{a5}X_{O_2,S}) \quad (4.25)$$

en la que las constantes de equilibrio  $K_a$  se describen empleando una ecuación de Arrhenius, análoga a la Ecuación 4.18.

Reemplazando la Ecuaciones 4.23 y 4.24 en la Ecuación 4.9 se obtiene la ecuación de conservación para el HC sobre la superficie de catalizador. Combinando las ecuaciones de conservación de esta especie en el seno del gas y sobre el catalizador e integrando el resultado para toda la longitud del monolito, asumiendo la concentración de  $O_2$  como constante, se obtiene la fracción molar de HC a la salida del DOC:

$$X_{HC,out} = \frac{(d_{HC} + c_{HC}X_{HC,in})e^{c_{HC}\frac{L_{mon}}{u_x}} - d_{HC}}{c_{HC}}, \quad (4.26)$$

donde los términos  $a_{HC}$ ,  $b_{HC}$ ,  $c_{HC}$  y  $d_{HC}$  se calculan empleando las siguientes expresiones:

$$a_{HC} = \frac{k_m}{\frac{\alpha}{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left(k_{ads} \eta_{int,ads} (1 - \theta) \frac{\Psi}{n_{T,g}} + \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \eta_{int,ox,HC} X_{O_2}\right) + k_m} \quad (4.27)$$

$$b_{HC} = \frac{k_{des} \eta_{int,des} \theta \frac{\Psi}{n_{T,g}}}{k_{ads} \eta_{int,ads} (1 - \theta) \frac{\Psi}{n_{T,g}} + \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \eta_{int,ox,HC} X_{O_2} + \frac{\pi k_m}{\alpha \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)}} \quad (4.28)$$

$$c_{HC} = \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left(-k_{ads} (1 - \theta) \eta_{int,ads} \frac{\Psi}{n_{T,g}} - \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} X_{O_2} \eta_{int,ox,HC}\right) a_{HC} \quad (4.29)$$

$$d_{HC} = \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left(k_{des} \theta \frac{\Psi}{n_{T,g}} \eta_{int,des} - k_{ads} (1 - \theta) \eta_{int,ads} \frac{\Psi}{n_{T,g}} b_{HC}\right) - \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} X_{O_2} \eta_{int,ox,HC} b_{HC}\right) \quad (4.30)$$

A partir de la fracción molar de HC a la salida y conocida la fracción molar de HC a la entrada puede calcularse la variación de la fracción molar de HC a lo largo del DOC:

$$\Delta X_{HC} = X_{HC,out} - X_{HC,in} \quad (4.31)$$

Para el cálculo de la variación de la fracción másica del resto de especies que se ven afectadas en la reacción de oxidación del HC, así como de la energía liberada en las reacciones descritas y de la variación del recubrimiento de la zeolita, es necesario conocer la variación de hidrocarburo causada por la oxidación y por la reacción de adsorción/desorción. Para conocer la contribución de cada proceso se recurre al análisis de la cinética química. Ello permite escribir:

$$\Delta X_{HC} = \Delta X_{HC,des} + \Delta X_{HC,ads} + \Delta X_{HC,ox} \quad (4.32)$$

De este modo al final de cada paso de tiempo se calcula el valor del recubrimiento de la pared porosa a partir de la variación de la fracción molar

causada por la adsorción y desorción, el flujo molar de gas y la capacidad total del medio poroso:

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \Delta X_{HC,des} \frac{n_{T,g}}{\Psi} + \Delta X_{HC,ads} \frac{n_{T,g}}{\Psi} \quad (4.33)$$

En cuanto a la reactividad química del CO, la tasa de oxidación de CO se calcula empleando la Ecuación 4.34

$$R_{ox,CO} = -\frac{k_{ox,CO}}{G_{ox,CO}} \eta_{int,ox,CO} X_{CO,S} X_{O_2}, \quad (4.34)$$

en la cual el término  $G_{ox,CO}$  representa el término de inhibición:

$$G_{ox,CO} = T_w (1 + K_{a6} X_{CO,S} + K_{a7} X_{HC,S})^2 (1 + K_{a8} X_{CO,S}^2 X_{HC,S}^2) (1 + K_{a9} X_{NO,S}^{0.7}) \quad (4.35)$$

Remplazando  $R_{ox,CO}$  en las ecuaciones de conservación y operando de forma análoga a lo indicado para el caso del HC, es posible obtener la fracción molar de CO a la salida del sistema

$$X_{CO,out} = X_{CO,in} e^{-\frac{4}{\pi} (1 - \frac{\pi}{4}) \frac{k_{ox,CO}}{G_{ox,CO}} \eta_{int,ox,CO} a_{CO} X_{O_2} \frac{L_{DOC}}{u_x}}, \quad (4.36)$$

donde el término  $a_{CO}$  se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$a_{CO} = \frac{k_m}{\frac{\alpha}{\pi} (1 - \frac{\pi}{4}) \frac{k_{ox,CO}}{G_{ox,CO}} \eta_{int,ox,CO} X_{O_2} + k_m} \quad (4.37)$$

Conocida la fracción molar de CO a la salida, se calcula su variación de la fracción molar en el catalizador:

$$\Delta X_{CO} = X_{CO,out} - X_{CO,in} \quad (4.38)$$

Finalmente, aplicando la estequiometría de las reacciones consideradas se calcula la variación de la fracción molar del resto de especies implicadas en la oxidación del CO y HC:

$$\Delta X_{CO_2} = -\Delta X_{CO} - 10\Delta X_{ox,HC} \quad (4.39)$$

$$\Delta X_{O_2} = \frac{1}{2}\Delta X_{CO} + \left(\frac{31}{2}\right)\Delta X_{HC,ox} \quad (4.40)$$

$$\Delta X_{H_2O} = -11\Delta X_{HC,ox} \quad (4.41)$$

Conocida la variación de la fracción molar entre la entrada y la salida del catalizador de oxidación se calcula la variación de la fracción másica de las mismas aplicando la Ecuación 4.42 a cada especie,

$$\Delta Y_n = \frac{M_n}{\bar{M}}\Delta X_n, \quad (4.42)$$

lo que permite calcular el valor de la fracción másica de las especies que componen el gas a la salida del DOC:

$$Y_{n,out} = \frac{Y_{n,in} + \Delta Y_n}{1 + \sum \Delta Y_k} \quad (4.43)$$

En último lugar, conocido el efecto de la reactividad sobre la fracción molar de cada especie, se determina el calor liberado por unidad de tiempo

$$\dot{q}_{reac.} = n_{T,g} \frac{\sum_{n,ox} H_{n,j} \Delta X_n + \Psi \Delta \theta \Delta H_{HC,ads/des}}{\Delta t} \quad (4.44)$$

En la Ecuación 4.44 el sumatorio  $\sum_{n,ox} H_{n,j} \Delta X_n$  hace referencia a las reacciones de oxidación, donde  $H_{n,j}$  es la entalpía de formación de la especie  $n$  y  $\Delta X_n$  es la variación de su fracción molar durante el paso de tiempo. La expresión  $\Psi \Delta \theta \Delta H_{ads/des}$  se refiere al calor de reacción relacionado con los procesos de adsorción y desorción del HC en los sitios activos de la zeolita. Este calor de reacción se asume igual al valor de la energía de condensación del hidrocarburo [24], siendo dos órdenes de magnitud menor que el calor de oxidación [25].

### 4.2.3. Calibración de los modelos de reactividad

La calibración de los modelos de valor medio de reactividad química de DOC y de regeneración de DPF se realizó empleando los resultados experimentales obtenidos en banco motor de un sistema de post-tratamiento de gases de escape compuesto por un DOC y un DPF. Será este conjunto el que

se considere para la evaluación del impacto de las estrategias de regeneración sobre el consumo específico y la duración del proceso de oxidación del hollín.

En concreto, el modelo de regeneración de DPF se ha calibrado por medio de la simulación de un proceso de regeneración activa. Para la determinación de los parámetros de la cinética química en el DOC se realizaron una serie de ensayos en diferentes condiciones de funcionamiento estacionario. Con ello se busca caracterizar la eficiencia de conversión y el efecto de la reactividad química sobre la temperatura del gas a la salida del DOC con diferente temperatura, flujo másico de gases de escape y composición del gas de entrada. Para garantizar el carácter predictivo del modelo se ha incluido un ciclo WLTC a fin de considerar el efecto de procesos altamente dinámicos con un peso importante de los transitorios térmicos tanto en el DOC como en el DPF.

#### 4.2.3.1. Descripción de los ensayos experimentales

El banco motor empleado en los ensayos realizados estaba equipado con un motor diésel Euro 5, cuyas principales características se describen en la Tabla 4.2. Este banco disponía de un dinamómetro asíncrono que permitía el control del régimen de giro y del par motor tanto en condiciones estacionarias como transitorias. En estos ensayos los flujos másicos de aire y combustible, necesarios para definir el flujo que trasiega los sistemas modelados, se registraron por medio de un caudalímetro y una balanza gravimétrica, respectivamente. La temperatura de entrada y de salida del DOC y DPF se midieron por medio de termopares tipo K.

*Tabla 4.2. Parámetros principales del motor.*

<b>Tipo</b>	<b>HSDI diésel</b>
Norma sobre emisiones	Euro 5
Cilindrada	1598 cm <sup>3</sup>
Diámetro del cilindro	8 mm
Carrera	79.5 mm
Número de cilindros	4 en línea
Número de válvulas	4 por cilindro
Relación de compresión	14.5:1
Potencia máxima @ régimen de giro	96 kW @ 4000 rpm
Par máximo @ régimen de giro	320 Nm @ 1750 rpm

La medida de los contaminantes se realizó con un analizador de gases de escape modelo Horiba Mexa 7100. La entrada del gas de escape a este



instrumento estaba equipada con un selector de línea que permitía alternar la medida de la composición química del gas entre una posición situada a la entrada del DOC y otra situada inmediatamente a su salida. El empleo de este mismo instrumento permitió el cálculo de la tasa de EGR mediante la medida de la concentración de  $\text{CO}_2$  en admisión. Este dato junto a la información proporcionada por la ECU sobre la posición de las válvulas de EGR de alta y baja presión, permite el cálculo del flujo másico trasegado por los sistemas de post-tratamiento. Por último, el sistema DOC+DPF se instrumentó con dos sensores piezorresistivos ubicados a la entrada y salida del DPF para conocer la pérdida de presión de éste durante el proceso de regeneración.

Los parámetros geométricos del DOC empleado en los ensayos pueden consultarse en la Tabla 4.3. Como se ha indicado anteriormente se realizaron una serie de ensayos en condiciones estacionarias con el fin de caracterizar la cinética de oxidación del DOC. Estos ensayos fueron realizados a tres regímenes de giro (1500 rpm, 2000 rpm y 2500 rpm) variando el grado de carga del motor entre el 5% y el 40% del par máximo. Los ensayos se realizaron en tres series, cada una correspondiente a un régimen de giro del motor, comenzando por el punto de menor grado de carga. Cada punto de operación se mantuvo durante 300 segundos, tiempo suficiente para alcanzar la estabilización térmica, antes de cambiar al punto con un grado de carga inmediatamente superior.

**Tabla 4.3.** *Parámetros geométricos del DOC.*

Diámetro [mm]	172
Longitud del canal [mm]	82
Tamaño de celda [mm]	1.17
Espesor de pared [mm]	0.101
Densidad de celdas [cpsi]	400
Área catalítica [ $\text{m}^2$ ]	5.5
Área específica [ $\text{m}^{-1}$ ]	2900

Para caracterizar la cinética de la reacción de adsorción se realizó un ensayo en continuo desde condiciones de temperatura ambiente en un punto de operación de motor de baja temperatura de escape (1500 rpm y 5% de grado de carga). En último lugar se llevó a cabo un ciclo WLTC con el fin de obtener datos experimentales acerca del comportamiento del DOC operando en condiciones altamente dinámicas.

Las características del DPF instalado en el motor, identificado como DPF #B se muestran en la Tabla 4.4. El proceso de regeneración se realizó tras un ensayo de acumulación de hollín en un punto de operación estacionario

con un régimen de giro de 1500 rpm y un par motor de 50 Nm en el que se alcanzó una carga de hollín de 5.5 g/l. La cantidad de hollín acumulado en el DPF antes del ensayo de regeneración se obtuvo por medio de una pesada diferencial en caliente entre el filtro limpio y tras el proceso de carga. La regeneración activa se llevó a cabo en un punto de operación estacionaria definido por un régimen de giro de 2000 rpm y un par motor de 90 Nm, al que se aplicó una post-inyección a 60 CAD<sup>1</sup> después del punto muerto superior de 6 mg/cc . En último lugar se realizó el modelado del ciclo WLTC para determinar la capacidad de predicción del proceso de regeneración pasiva del DPF en condiciones de operación transitoria.

**Tabla 4.4.** *Parámetros geométricos principales del DPF #B.*

Diámetro [mm]	172
Longitud del canal [mm]	100
Lado del canal [mm]	1.39
Espesor de la pared porosa [mm]	0.4
Densidad de celdas [cpsi]	200
Porosidad [-]	0.4
Diámetro medio de poro [ $\mu\text{m}$ ]	21.4
Permeabilidad [ $\times 10^{-13}\text{m}^2$ ]	7.69

#### 4.2.3.2. Calibración del modelo de reactividad de DOC

La calibración del modelo de reactividad química de DOC parte de la calibración del modelo termofluidodinámico mostrada en [2], que permite reproducir el comportamiento de este catalizador en cuanto a pérdida de presión y transmisión de calor.

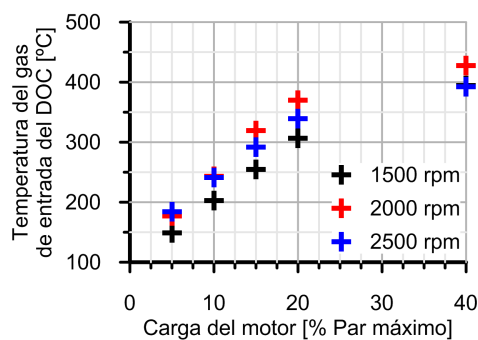
La metodología de calibración empleada consta de dos pasos. En el primer paso se ha calibrado el modelo de reactividad química con los ensayos realizados en condiciones estacionarias, con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación que permitan reproducir los resultados de eficiencia de conversión del DOC, y el ensayo consistente en un transitorio térmico partiendo de condiciones frías del motor, para calibrar los parámetros cinéticos de las reacciones de acumulación de HC. En el segundo paso se ha simulado un ciclo WLTC empleando la calibración obtenida en el paso anterior con el fin de determinar si dicha calibración es válida en condiciones de operación transitoria.

<sup>1</sup>Del inglés *Crank Angle Degree*.

La calibración de los casos estacionarios y del ensayo monitorizado en continuo se han realizado en paralelo, buscando los parámetros cinéticos que permitiesen reproducir el comportamiento del DOC en todos los casos considerados. Dichos parámetros se recogen en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Parámetros cinéticos del DOC.

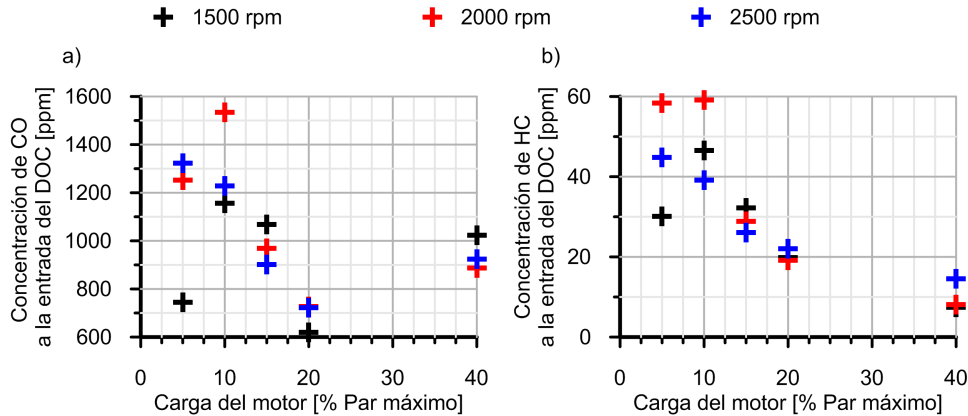
Reacción	$A_n$ [-]	$E_{an}$ [J/mol]
Adsorción de HC	2.7	0
Desorción de HC	100	65000
Oxidación de HC	$1.7 \times 10^{17}$	90000
Oxidación de CO	$3.3 \times 10^{17}$	85000
Términos de inhibición		
$K_1$	555	-7990
$K_2$	$1.58 \times 10^3$	-3000
$K_3$	2.98	-96534
$K_4$	$4.79 \times 10^5$	31036
$K_5$	0	0
$K_6$	555	-7990
$K_7$	$1.58 \times 10^3$	-3000
$K_8$	2.98	-96534
$K_9$	$4.79 \times 10^5$	31036



**Figura 4.2.** Temperaturas del gas de entrada al DOC en los diferentes puntos de operación del motor considerados en la calibración de las reacciones de oxidación de HC y CO.

La temperatura del gas de entrada al DOC para cada uno de los puntos de operación considerados, mostrados en la Figura 4.2 cubre el funcionamiento del catalizador en condiciones de baja y media temperatura, lo que combinado con

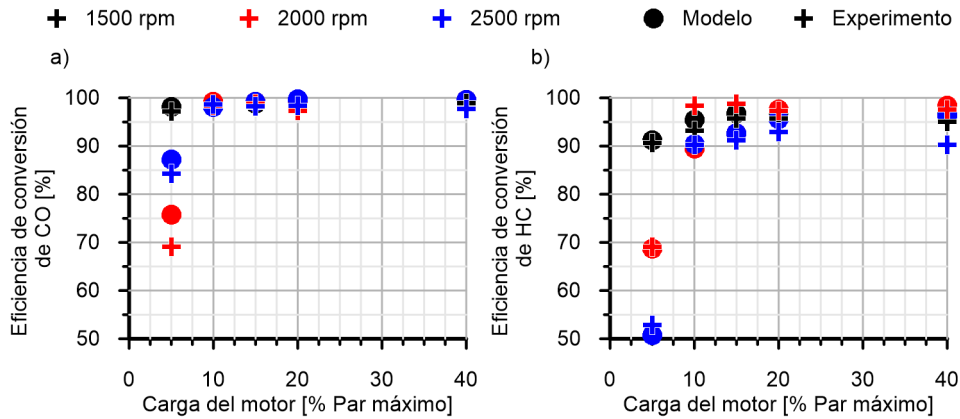
los diferentes regímenes de giro, y por tanto de flujo másico, permite evaluar la capacidad de oxidación de HC y CO en un amplio rango de funcionamiento. La concentración de las especies contaminantes a la entrada del DOC se muestra en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Concentración de CO y HC en el gas de entrada al DOC en los diferentes puntos de operación del motor considerados en la calibración del modelo.

En la Figura 4.4 se muestra la comparativa entre las eficiencias de conversión de CO y HC medidas experimentalmente y obtenidas computacionalmente para cada uno de los puntos de operación considerados. En concreto, la Figura 4.4(a) muestra la eficiencia de conversión del CO. Es posible observar que los puntos con una menor temperatura de entrada tienen una eficiencia de conversión inferior al 90% debido a que a estas temperaturas aún existen limitaciones cinéticas. La excepción es el punto correspondiente a la serie de 1500 rpm. Su eficiencia de conversión es más alta debida al mayor tiempo de residencia. En el resto de puntos de operación, correspondientes a temperatura de entrada al DOC más alta, se dan eficiencias de conversión superiores al 95%, observándose una correcta correspondencia entre los resultados experimentales y de modelado.

La Figura 4.4(b) muestra los resultados relativos a la eficiencia de conversión del HC. Al igual que ocurría para el CO, los puntos con una menor temperatura de entrada tienen eficiencias de conversión inferiores al 90%, exceptuando de nuevo el punto correspondiente a la serie 1500 rpm. En este caso la baja eficiencia de conversión se debe a la combinación de dos factores. En primer lugar, la temperatura del sistema es insuficiente como para que se complete la oxidación total de los HC presentes en el gas. En segundo lugar, la temperatura es demasiado alta como para que la adsorción de los HC sobre la

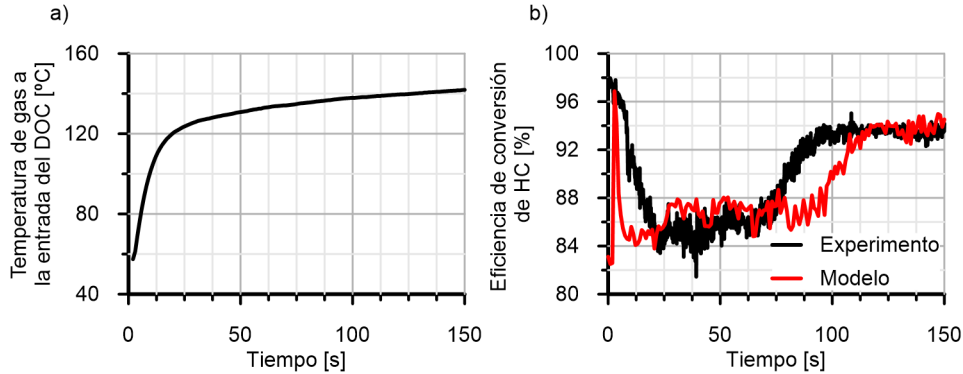


**Figura 4.4.** Comparación de la eficiencia de conversión medida y modelada del DOC en los puntos de operación considerados ante: a) CO y (b) HC.

zeolita del DOC tenga un impacto significativo, más si se tiene en cuenta que la zeolita del DOC se encuentra parcialmente saturada debido a la cantidad de HC acumulado durante el período de estabilización térmica. Para el resto de puntos de operación considerados se dan eficiencias de conversión superiores al 90%, observándose oscilaciones debidas a la diferente temperatura del sistema y a la diferente concentración de contaminantes, que afectan a la inhibición del catalizador. A pesar de ello, el modelo reproduce correctamente las tendencias mostradas por los resultados experimentales.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la calibración de los parámetros cinéticos que gobiernan a la acumulación de HC en el DOC. Esta calibración es de importancia para representar el funcionamiento del sistema y su consideración es necesaria para la correcta estimación de la temperatura del gas de salida, al ser las reacciones de acumulación menos exotérmicas que las de oxidación. Despreciar la adsorción y asumir que es oxidación daría lugar a una sobreestimación de la temperatura del gas de salida. La temperatura del gas de entrada y la eficiencia de conversión de HC se muestran en la Figura 4.5.

Tal y como se puede comprobar en la Figura 4.5(a), la temperatura del gas de entrada evoluciona desde los 60 °C hasta los 140 °C a lo largo del ensayo. Durante los 75 primeros segundos del proceso la eficiencia de conversión de HC no desciende del 80% a pesar de la baja temperatura del monolito, según se muestra en la Figura 4.5(b). Esto es debido a la de adsorción de los hidrocarburos en la zeolita, comportamiento que el modelo calibrado reproduce de forma adecuada. El calentamiento progresivo del DOC se manifiesta en un au-



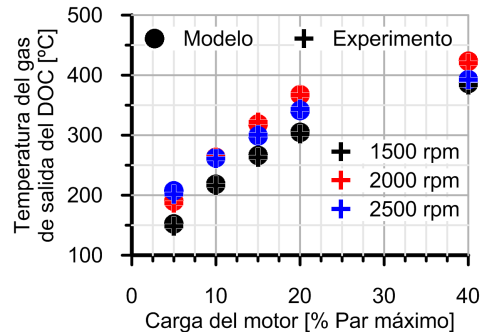
**Figura 4.5.** (a) Evolución de la temperatura de entrada al DOC y (b) comparación entre la eficiencia de conversión de HC medida y modelada.

mento de su eficiencia de conversión, una vez se ha alcanzado la temperatura de activación del sistema. A partir de ese punto, ubicado aproximadamente en el segundo 75 del ensayo, las reacciones de oxidación comienzan a ser relevantes. Con respecto a la predicción del punto de activación del sistema, se observa como en la simulación se produce un retraso temporal con respecto a los datos experimentales, fruto de considerar como temperatura de reacción el valor medio de la temperatura de pared del DOC.

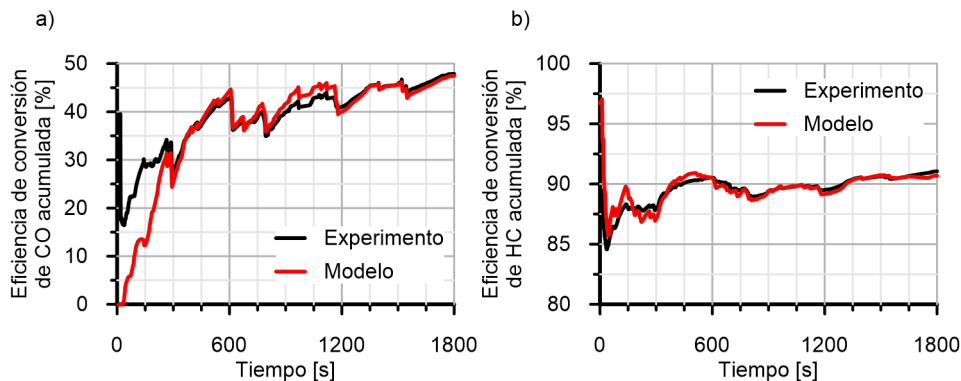
El buen comportamiento del modelo también se refleja en el cálculo de la temperatura del gas a la salida del DOC, mostrada en la Figura 4.6. Se observa que los resultados obtenidos empleando el modelo concuerdan con los resultados experimentales, siendo estos resultados especialmente relevantes para el uso del modelo de DOC a la hora de predecir el efecto de la estrategia de post-inyección sobre la regeneración del DPF.

En segundo lugar se ha calculado la eficiencia de conversión de CO y HC durante un ciclo WLTC partiendo de la calibración de los parámetros cinéticos del modelo obtenida. A su vez, este ensayo ha resultado útil para finalizar la calibración del proceso de adsorción de HC, que se da en la fase inicial, así como la desorción, que se produce de manera progresiva a medida que sube la temperatura de pared. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.7.

En la Figura 4.7(a) se muestra la evolución de la eficiencia de conversión acumulada de CO durante el WLTC. Se observa que en la fase inicial del ciclo el modelo no consigue reproducir los resultados experimentales. Dado que se trata de eficiencia de conversión acumulada, una pequeña desviación de la predicción al inicio tiene una gran incidencia en términos acumulados por la



**Figura 4.6.** Comparación de la temperatura del gas a la salida del DOC medida y modelada en condiciones de operación estacionaria.

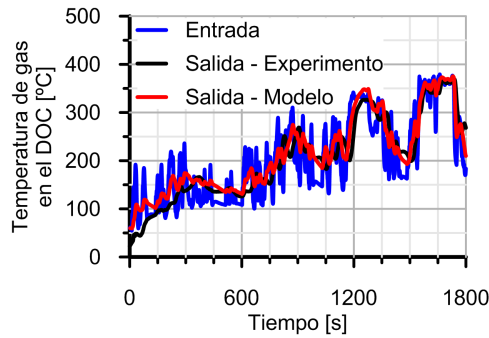


**Figura 4.7.** Comparación de la eficiencia de conversión acumulada del DOC medida y modelada en un ciclo WLTC ante: a) CO y (b) HC.

reducida masa de CO emitida hasta esos instantes. A medida que transcurre el ciclo, los resultados del modelo convergen al valor experimental. Esto se debe a una buena predicción de la eficiencia de conversión instantánea y al aumento de la masa de CO emitida acumulada, que corrige las pequeñas desviaciones iniciales.

Por otra parte, los resultados de eficiencia de conversión acumulada de HC, mostrada en la Figura 4.7 (b) demuestran que el modelo una vez calibrado es capaz de reproducir la tasa de conversión de HC. Esto es así tanto al inicio del ciclo, donde la adsorción es el fenómeno controlante, como en fases sucesivas, donde la conversión de HC esta gobernada por la reacción de oxidación y se produce la desorción progresiva del HC acumulado con anterioridad.

La correcta predicción de la tasa de conversión de las especies contaminantes permite estimar de manera adecuada la temperatura del gas a la salida del DOC, tal y como se muestra en la Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Comparación de la temperatura del gas a la salida del DOC medida y modelada durante el ciclo WLTC.

En la Figura 4.8 se observa el efecto de la inercia térmica del monolito, que se manifiesta en un suavizado de la temperatura del gas de salida con respecto a la del gas de entrada, siendo éste un fenómeno que el modelo reproduce. Por otra parte, el calentamiento progresivo del monolito se refleja en el hecho de que la temperatura de salida toma valores más cercanos a la de entrada conforme avanza el ciclo WLTC.

#### 4.2.3.3. Calibración del modelo de DPF

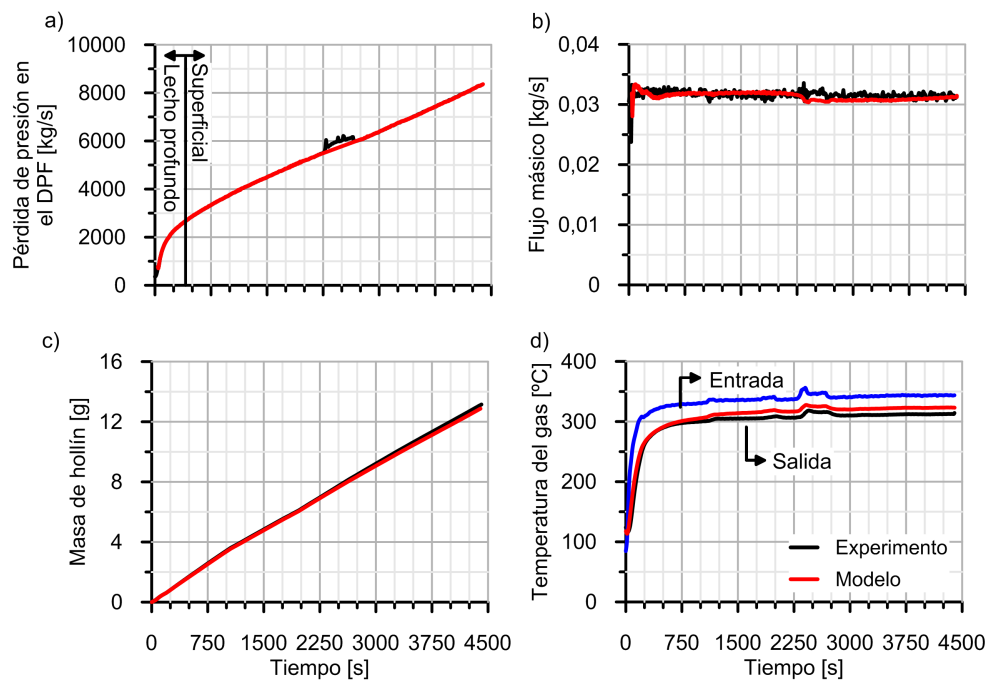
Según lo descrito por Payri *et al.* [2], la caracterización del comportamiento de los filtros de partículas de flujo de pared requiere de varios ensayos a fin de conocer su comportamiento en cuanto a pérdida de presión, transmisión de calor, eficiencia de filtrado y capacidad de regeneración.

Para calibrar el submodelo de pérdida de presión del DPF son necesarios diferentes ensayos que permiten distinguir entre su comportamiento en condiciones limpias y con acumulación de hollín. Cuando el DPF se encuentra limpio se establece una relación lineal entre el cociente de la pérdida de presión del DPF y el caudal volumétrico, con el caudal volumétrico trasegado [26]. La aplicación del procedimiento descrito en [27] permite discriminar entre la contribución inercial y del medio poroso a la pérdida de presión partiendo de ensayos realizados en banco de flujo en condiciones limpias. De esta manera, se obtuvieron los parámetros referidos a la pared porosa, mostrados previa-



mente en la Tabla 4.4, y la constante para el cálculo de la contribución inercial a la pérdida de presión.

Conocidas las propiedades del DPF en condiciones limpias, se realizó la simulación del ensayo de acumulación de hollín. Esto es necesario para determinar la influencia de la carga de hollín sobre el comportamiento del DPF. Por medio del modelado de este ensayo y aplicando la metodología descrita en [28] es posible determinar las propiedades de la capa de partículas y la penetración del mismo en la pared porosa (2.95%). Entre las propiedades obtenidas se encuentra la función que describe la evolución del factor de forma del hollín acumulado en la pared y la porosidad de la capa de hollín. Estos parámetros son condiciones de contorno necesarias para la simulación del ensayo de regeneración activa, al proporcionar el valor que deben tener estas variables en este modelado. La bondad de la calibración se confirma en la comparación de resultados experimentales y de modelado mostrada en la Figura 4.9.



**Figura 4.9.** Evolución de las variables características del DPF #B durante un proceso de carga realizado en punto de operación estacionario de 1500 rpm y 50 Nm.

Imponiendo la pérdida de presión del DPF como condición de contorno, la Figura 4.9(b) muestra la buena predicción del flujo másico en función de

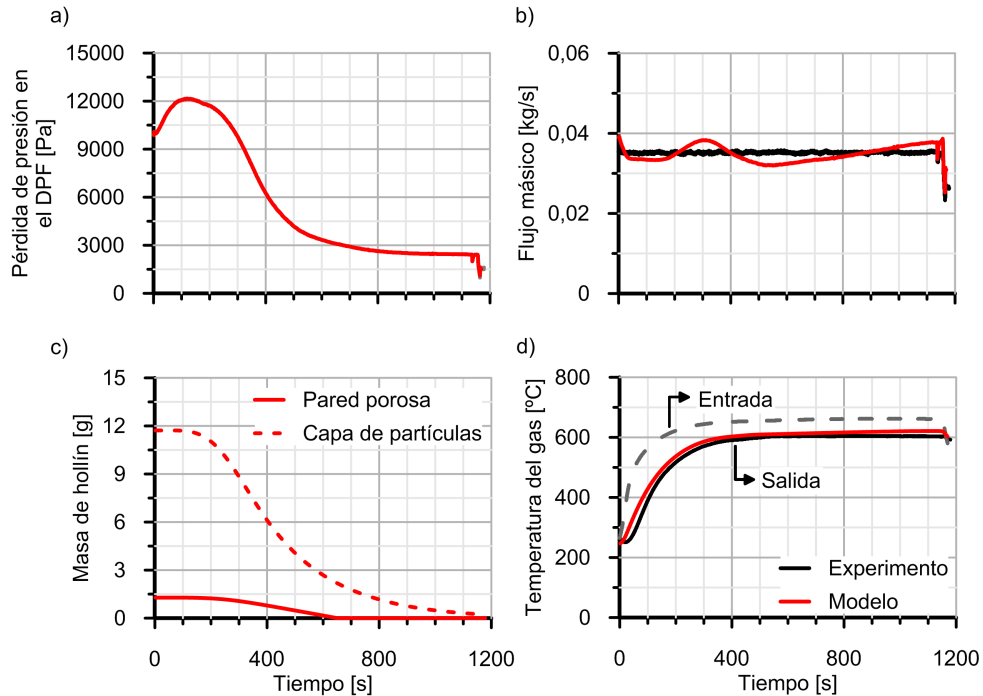
la carga de hollín a lo largo de todo el ensayo. La masa de hollín acumulada, mostrada en la Figura 4.9(c), es función del flujo másico y de la eficiencia de filtrado, que en el ensayo realizado presenta un valor mínimo del 95% cuando el filtro está limpio y es superior al 99.9% una vez se ha saturado la pared. Finalmente, la Figura 4.9(d) demuestra que el modelo también reproduce adecuadamente la transmisión de calor, con una predicción precisa de la temperatura del gas de salida del DPF durante el período de transitorio térmico y una vez que se alcanzan las condiciones estacionarias.

La oxidación del hollín se calibró por medio del modelado del proceso de regeneración activa descrito en el Apartado 4.2.3.1. Tal y como se ha indicado, este ensayo se realizó después del ensayo de acumulación de hollín, lo que ha permitido conocer las condiciones iniciales del sustrato a partir del modelado mostrado en la Figura 4.9. De nuevo, se impuso la pérdida de presión del DPF como condición de contorno, de modo que el modelo fluido-dinámico calcula el flujo másico trasegado. Este flujo es constante, por lo que la dependencia de la pérdida de presión con el tiempo viene dada por la evolución de la carga de hollín y de la temperatura del gas, que son una función de la tasa de oxidación del hollín. Los parámetros cinéticos empleados en la simulación de la regeneración descrita se detallan en la Tabla 4.6. En la Figura 4.10 se muestra la evolución de las principales variables, medidas experimentalmente y obtenidas por el modelo, a lo largo del proceso de regeneración.

**Tabla 4.6.** Parámetros cinéticos obtenidos en la calibración de la regeneración del DPF #B.

$A_n$ [-]	O <sub>2</sub>	0.77
	NO <sub>2</sub>	6
$E_{a_n}$ [J/mol]	O <sub>2</sub>	$1 \times 10^5$
	NO <sub>2</sub>	$9.5 \times 10^4$

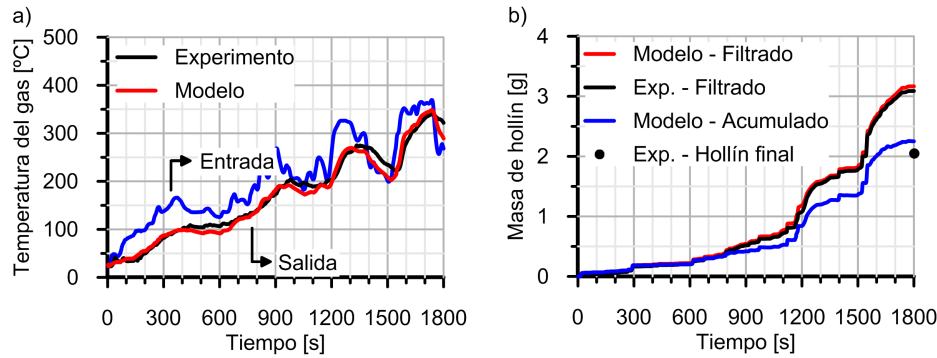
De esta manera, en la Figura 4.10(b) se representa el flujo másico a lo largo del proceso de regeneración, observándose una predicción del modelo muy cercana al valor registrado durante el experimento. Este acuerdo entre ambos resultados se debe a la correcta predicción de la masa de hollín acumulada en el DPF. Ésta se muestra en la Figura 4.10(c), distinguiendo entre el hollín acumulado en la pared porosa y en la capa de partículas durante todo el proceso de regeneración. La tasa de consumo de hollín calculada también gobierna la liberación de calor e influye en la temperatura del gas a la salida del DPF. En la Figura 4.10(d) se presenta la comparación entre la temperatura del gas medida y modelada, pudiendo comprobarse la buena correspondencia entre ambas.



**Figura 4.10.** Evolución de las variables características del proceso de regeneración activa del DPF #B con una carga inicial de hollín de 5.5 g/l realizado en un punto de operación estacionario de 2000 rpm y 90 Nm con una post-inyección de 6 mg/cc a 60 °ATDC.

Esta configuración del modelo se aplicó al modelado de la respuesta del DPF durante el ciclo WLTC. El modelo de DOC, cuya capacidad se ha analizado en el apartado anterior, determinó las condiciones del flujo de entrada al DPF. Como se muestra en la Figura 4.11(a), la predicción de la temperatura del gas de escape muestra muy buena concordancia con los datos experimentales. Además, la Figura 4.11(b) muestra la acumulación de hollín en el DPF, que se encontraba limpio al inicio del ciclo de conducción.

La masa de hollín filtrada que se registró durante el transcurso del ciclo se obtuvo a partir de la diferencia entre las medidas de flujo másico de hollín a la entrada y salida del filtro. Estos resultados se corresponden con los resultados predichos por el modelo. Los datos experimentales se completan con la masa final de hollín en el DPF, obtenida por medio de una pesada diferencial. La masa de hollín acumulada en el DPF en cada instante de tiempo se calcula a partir de la diferencia entre la masa de hollín filtrada y regenerada de manera



**Figura 4.11.** Evolución de: (a) temperatura del gas y (b) masa de hollín acumulada en el DPF #B durante el ciclo WLTC.

pasiva. Dado que durante la realización de este ensayo solo se midió la concentración de NO<sub>x</sub>, para el cálculo de la regeneración se ha asumido, que la cantidad de NO<sub>2</sub> a la entrada del DPF es el 80% de la relación de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en condiciones de equilibrio. Bajo esta hipótesis, la masa de hollín en el DPF predicha al final del ensayo es de 2.25 g, muy cercana al valor experimental (2.05 g).

### 4.3. Evaluación del impacto de la estrategia de regeneración de DPFs

Para la realización de este estudio se ha empleado un modelo de motor implementado en GT-POWER. El objetivo es determinar el efecto que tienen diferentes estrategias de post-inyección sobre las propiedades del gas aguas abajo de la turbina. De esta forma, se obtienen las condiciones de contorno necesarias para la aplicación del modelo de DOC que proporcionará las propiedades del gas a la entrada del DPF. Obtenidas las condiciones de contorno del DPF se emplea el modelo de regeneración de valor medio para analizar la respuesta del DPF. Con la información obtenida se pretende determinar el impacto de los principales parámetros de la estrategia de post-inyección sobre la duración de la regeneración y en el consumo del motor. Otros efectos de la regeneración, tales como el impacto térmico sobre el filtro o la dilución de combustible en el aceite, quedan fuera del estudio planteado debido a las limitaciones del modelo 0D de DPF, por tratarse de aspectos propios del motor.

### 4.3.1. Definición del estudio

GT-POWER [29] es un software utilizado en el modelado de motores de combustión interna alternativos y de la dinámica de vehículos automóviles que se encuentra muy extendido en la industria y en el ámbito de la investigación. Esta herramienta dispone de múltiples modelos especializados para la simulación y el análisis en condiciones de operación estacionaria y transitoria, de los diferentes elementos que componen los motores. Además, permite al usuario emplear sus propios modelos de cálculo.

Empleando este software en trabajos previos [30], se desarrolló y calibró un modelo del motor diésel Euro 4 descrito en el Capítulo 3. El modelo dispone de una serie de elementos para mejorar su capacidad predictiva y garantizar unas condiciones de operación objetivo. Así, el modelo de turbogrupo de GT-POWER ha sido reemplazado por un modelo propio desarrollado por CMT-Motores Térmicos [31]. Este modelo permite simular de manera precisa la transmisión de calor y las pérdidas mecánicas en el turbocompresor, mejorando la predicción de la temperatura a la salida de la turbina [32]. El modelo de motor emplea controladores PID para modificar el comportamiento de diferentes sistemas del motor e imponer un valor objetivo a diversos parámetros. En las simulaciones realizadas en este estudio se han empleado dos controladores: un controlador alcanzar un valor objetivo de la presión de sobrealimentación, que actúa sobre la apertura de la TGV, y un controlador para fijar la concentración de oxígeno a la entrada del cilindro, que modifica la posición de las válvulas de EGR y de admisión [30].

Para alcanzar los objetivos planteados en el estudio, se ha hecho uso del modelo de inyección y combustión *Direct-Injection Diesel Multi-Pulse Mode*, denominado en adelante DI-Pulse. Este modelo predice la tasa de combustión y las emisiones en motores diésel de inyección directa partiendo de una ley de inyección definida por el usuario, ya sea empleando una única inyección o inyecciones múltiples [29]. Esta ley de inyección ha sido calibrada empleando datos experimentales para cada uno de los puntos de funcionamiento considerados.

El modelo DI-Pulse permite simular la evolución del combustible mientras se inyecta, evapora, mezcla con el aire y oxida. Esto se logra diferenciando tres zonas en el interior del cilindro, definiéndose unas propiedades termodinámicas y una composición química para cada una de ellas. Estas zonas son: la zona de productos no quemados, que representa toda la masa de gas que se introduce en el cilindro antes del final del cierre de las válvulas de admisión; la zona de combustible no quemado, que representa el combustible inyectado y los gases

arrastrados por el mismo; y la zona de combustible quemado, que engloba los productos de la combustión.

DI-Pulse dispone de diversos submodelos que permiten simular los fenómenos más relevantes que tienen lugar en el cilindro, entre los que se encuentran los modelos de formación de los contaminantes gaseosos y los modelos de formación de hollín. A este último respecto, en este trabajo se ha empleado el modelo de formación/oxidación de hollín de Hiroyasu [29].

Como se ha comentado anteriormente, se busca conocer el efecto que la temperatura, composición y tiempo de residencia del gas en el DOC y en el DPF tienen sobre la regeneración activa del filtro. Por ello, se han seleccionado dos puntos de operación que tuvieran diferentes propiedades del gas de escape a la entrada de los sistemas de post-tratamiento.

En primer lugar se ha considerado un punto de operación de bajo régimen de giro y alto grado de carga (1250 rpm y 75%). La comparación entre resultados experimentales y de modelado se muestran en la Tabla 4.7. Este punto de operación tiene un flujo másico de gases de escape de 0.0307 kg/s. A la entrada del DOC en este punto de operación el gas tiene una temperatura de 459 °C y una fracción molar de O<sub>2</sub> de 0.067. Los tiempos de residencia del gas en el DOC y DPF son de 0.0207 s y de 0.0245 s respectivamente

El segundo punto de funcionamiento considerado presenta un régimen de giro medio, un bajo grado de carga (1500 rpm y 25%) y una tasa de EGR del 42.2%. Los resultados obtenidos en la calibración de este punto de funcionamiento se resumen en la Tabla 4.8. El flujo másico de gases de escape a través del sistema de post-tratamiento es de 0.0171 kg/s en los resultados del modelado. A la entrada del DOC, el gas tiene una temperatura de 354 °C y una fracción molar de O<sub>2</sub> de 0.066. En este caso, los tiempos de residencia son aproximadamente del doble que en el punto anterior, alcanzando 0.0396 s y 0.0445 s en el DOC y el DPF, respectivamente.

En base a la calibración presentada, se va a analizar el efecto de dos de los parámetros que definen la estrategia de regeneración activa basada en post-inyecciones: el ángulo de comienzo de la post-inyección, variable medida en °ATDC<sup>2</sup> y la cantidad total de combustible post-inyectado.

Para la realización de este estudio se han considerado cuatro ángulos de comienzo de la post-inyección, comprendidos entre 30° ATDC y 60° ATDC. Este es el rango en el que se observa un mayor efecto de este parámetro en los estudios consultados [33, 34].

---

<sup>2</sup>Del inglés *After Top Dead Center*.

**Tabla 4.7.** Cuadro comparativo de los parámetros medidos y modelados para el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga.

	Experimento	Modelo
Régimen de giro [rpm]	1251	1250
Par [Nm]	168.7	168.7
Consumo específico [g/kWh]	222.7	212.1
Flujo másico de aire [kg/s]	0.0296	0.0294
Flujo másico de combustible [kg/s]	0.00136	0.00130
Dosado [-]	0.046	0.044
Tasa de EGR [%]	0	0
Posición de la TGV [%]	13.3	16.1
Régimen de giro del turbogrupo [rpm]	99717	99645
Temperatura de entrada al compresor [°C]	23	23
Temperatura de salida del compresor [°C]	81	78
Temperatura del colector de admisión [°C]	36	34
Temperatura de entrada a la turbina [°C]	549	567
Temperatura de salida de turbina [°C]	457	459
Presión de entrada al compresor [bar]	1.016	1.016
Presión de salida del compresor [bar]	1.466	1.461
Presión del colector de admisión [bar]	1.461	1.457
Presión de entrada a la turbina [bar]	1.613	1.614
Presión de salida de turbina [bar]	1.036	1.036

Por otro lado, la cantidad de combustible inyectado durante la post-inyección es una variable que condiciona en gran medida el comportamiento de los sistemas de post-tratamiento de gases de escape [35]. En este sentido, el aumento de la cantidad de combustible post-inyectado se traduce en incrementos tanto de la concentración de HC y CO como de la temperatura del gas de escape. Estos incrementos están condicionados por el ángulo en el que se realiza la post-inyección, que influye en la cantidad de combustible que se quema en el cilindro [36].

Se han impuesto tres cantidades de combustible post-inyectado (4 mg/cc, 6 mg/cc y 8 mg/cc) estando estos valores dentro del rango considerado en los estudios citados anteriormente.

#### 4.3.2. Discusión de resultados

En primer lugar se analizarán los resultados obtenidos para el punto de funcionamiento de 1250 rpm y 75% de grado de carga en condiciones de refe-

**Tabla 4.8.** Cuadro comparativo de los parámetros medidos y modelados para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga.

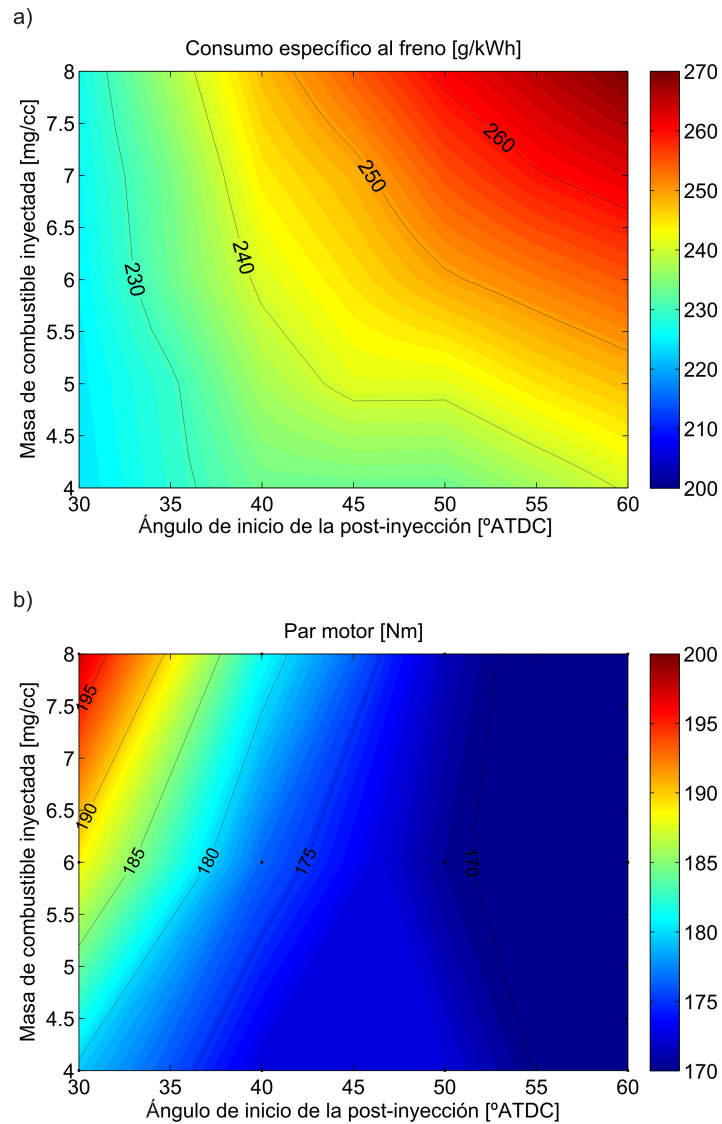
	Experimento	Modelo
Régimen de giro [rpm]	1500	1500
Par [Nm]	74.5	74.5
Consumo específico [g/kWh]	229.2	224.9
Flujo másico de aire [kg/s]	0.0137	0.0164
Flujo másico de combustible [kg/s]	0.000744	0.000730
Dosado [-]	0.054	0.045
Tasa de EGR [%]	42.2	40.2
Posición de la TGV [%]	15	16.1
Régimen de giro del turbogrupo [rpm]	52712	51234
Temperatura de entrada al compresor [°C]	23	23
Temperatura de salida del compresor [°C]	49	50
Temperatura del colector de admisión [°C]	73	65
Temperatura de entrada a la turbina [°C]	427	420
Temperatura de salida de turbina [°C]	373	354
Presión de entrada al compresor [bar]	1.016	1.016
Presión de salida del compresor [bar]	1.131	1.126
Presión del colector de admisión [bar]	1.124	1.123
Presión de entrada a la turbina [bar]	1.187	1.214
Presión de salida de turbina [bar]	1.02	1.02

rencia (sin post-inyección). Los resultados de par motor y consumo específico obtenidos en función de la estrategia de post-inyección se representan en la Figura 4.12.

En la Figura 4.12(a) se observa como se produce un incremento en el consumo específico del motor en todo el rango de estudio conforme aumenta la masa de combustible post-inyectado, a pesar de que la cantidad de combustible adicional inyectada produce incrementos apreciables del par motor cuando el retraso de la post-inyección es bajo [33, 36], conforme a la Figura 4.12(b). No obstante, a medida que se retrasa la post-inyección el incremento de par se vuelve despreciable para toda masa de combustible, aumentado en mayor medida el consumo específico.

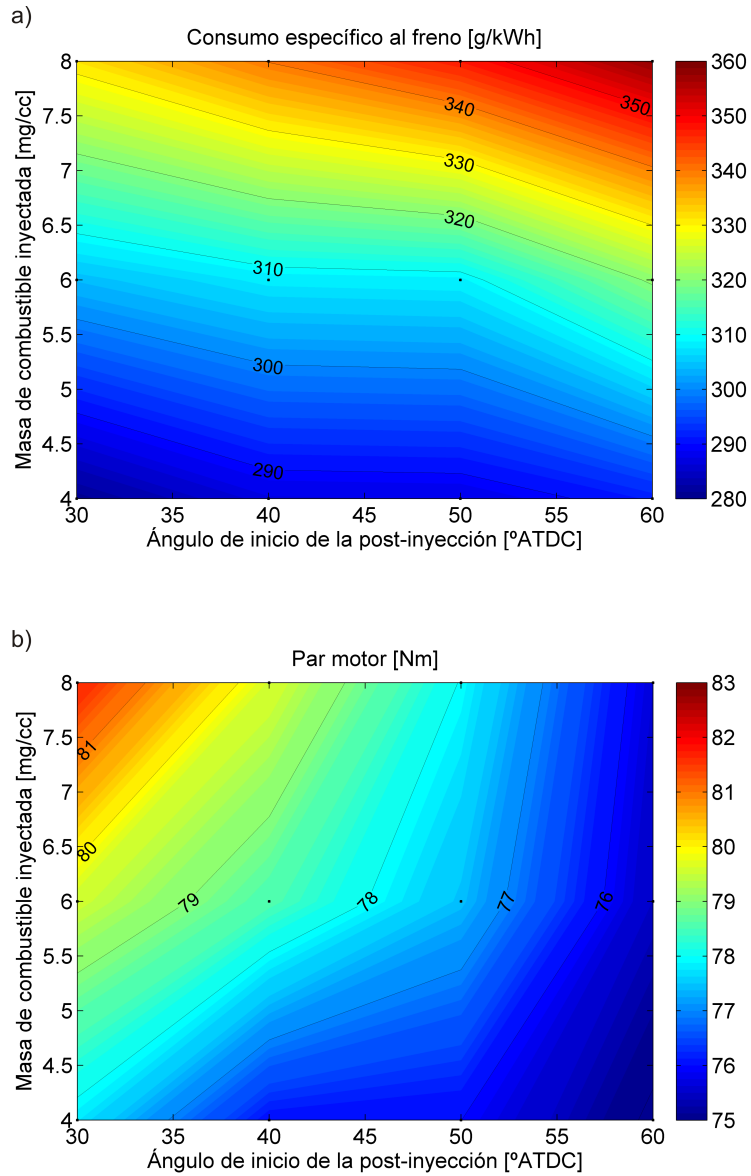
El segundo punto de funcionamiento considerado, tiene un bajo grado de carga de referencia (25%) y un régimen de giro medio (1500 rpm). Este punto de funcionamiento tiene una menor temperatura de salida de cilindro. Lo anterior, junto con el menor tiempo de residencia de los gases en el cilindro, por





**Figura 4.12.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible post-inyectado en el punto de operación con 1250 rpm y 75% de grado de carga sobre el consumo específico y el par motor.

el mayor régimen de giro, permite suponer que la reactividad del combustible post-inyectado será menor en este punto de funcionamiento con respecto al anterior. Los resultados para este punto de funcionamiento en cuanto a par motor y consumo específico pueden consultarse en la Figura 4.13.



**Figura 4.13.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible para el punto de operación con 1500 rpm y 25% de grado de carga sobre el consumo específico y el par motor.

Al igual que en el punto de 1250 rpm y 75 % de grado de carga se produce un aumento del consumo específico con la masa de combustible de la

post-inyección, según se muestra en la Figura 4.13(a). El retraso de la post-inyección afecta menos en este caso. El par motor aumenta en menor medida en este punto de operación cuando la post-inyección es cercana a la inyección principal, tal y como se observa en la Figura 4.13(b). Este hecho justifica que el consumo específico sea menos dependiente del retraso de la inyección. El comportamiento observado coincide con resultados presentes en la bibliografía, que indican que las condiciones de alta carga en el motor en ausencia de EGR son las más favorables para la combustión del combustible post-inyectado [33].

En cuanto al efecto de las post-inyecciones sobre las emisiones, los resultados referidos a la concentración de HC en el gas a la salida del cilindro para ambos puntos de operación se muestran en la Figura 4.14.

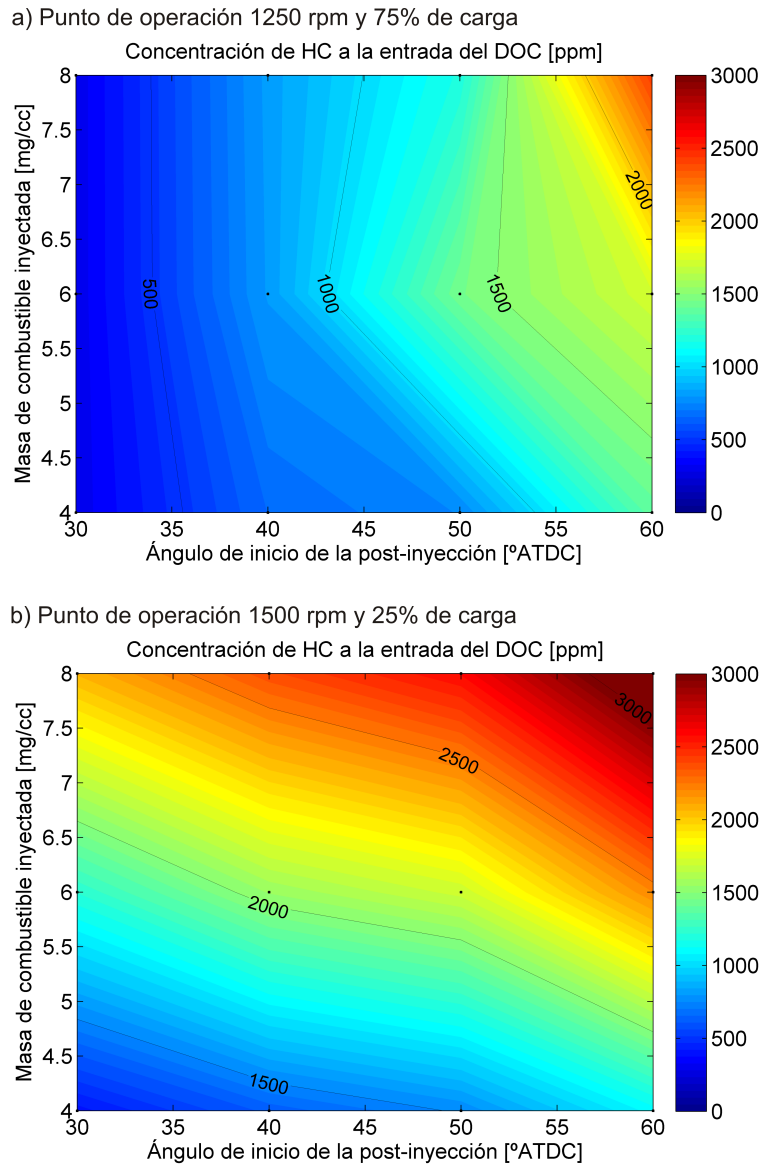
En la Figura 4.14(a) se observa como en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga las post-inyecciones que se efectúan con un mayor retraso producen un aumento de la concentración de HC en el gas de escape, que se muestra de acuerdo con los resultados presentados respecto al consumo específico y par.

Las emisiones de HC para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga, representadas en la Figura 4.14(b), son consecuentes con lo mostrado en la Figura 4.13 dado que la menor reactividad química del combustible post-inyectado causa que la concentración de HC en el gas de salida presente una menor dependencia con el ángulo de la post-inyección. Esta diferencia entre ambos puntos de operación coincide con las tendencias mostradas en [33], donde se indica que las emisiones de hidrocarburos son superiores en puntos de bajo grado de carga cuando se aplican post-inyecciones.

Sobre las emisiones de CO, el único efecto reseñable se ha observado en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. En este punto de operación las post-inyecciones con retrasos inferiores a 50 °ATDC generan un gran aumento en la cantidad de CO del gas de escape, como se observa en la Figura 4.15.

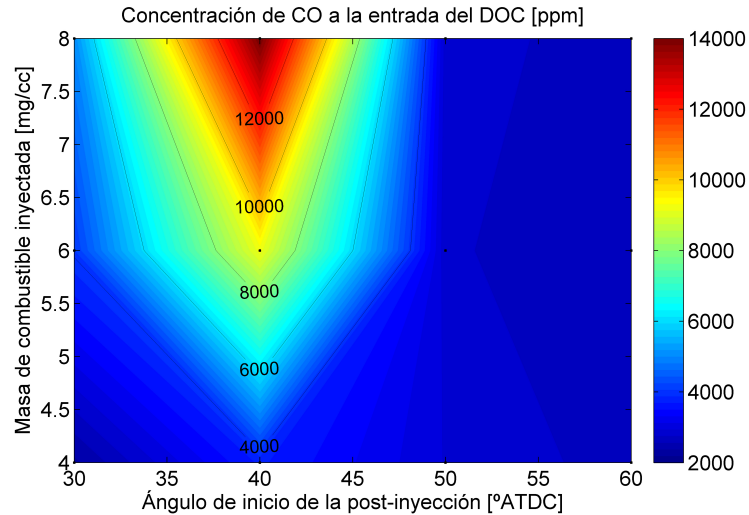
Esto es coherente con los resultados obtenidos en otros estudios, en los que se indica que se produce un aumento de las emisiones de CO cuando se inyecta combustible después del punto muerto superior, pero no de forma tan temprana como para que la combustión sea completa [35, 37]. A medida que la post-inyección se retrasa se observa una disminución en la concentración de CO. Lo anterior se debe a que el combustible inyectado no reacciona a causa de la disminución de la temperatura y presión en el cilindro y a la reducción del tiempo de permanencia del combustible inyectado [38].

Los resultados de emisiones de hollín predichos por el modelo para ambos puntos de operación se muestran en la Figura 4.16.



**Figura 4.14.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible sobre la concentración HC a la salida del cilindro.

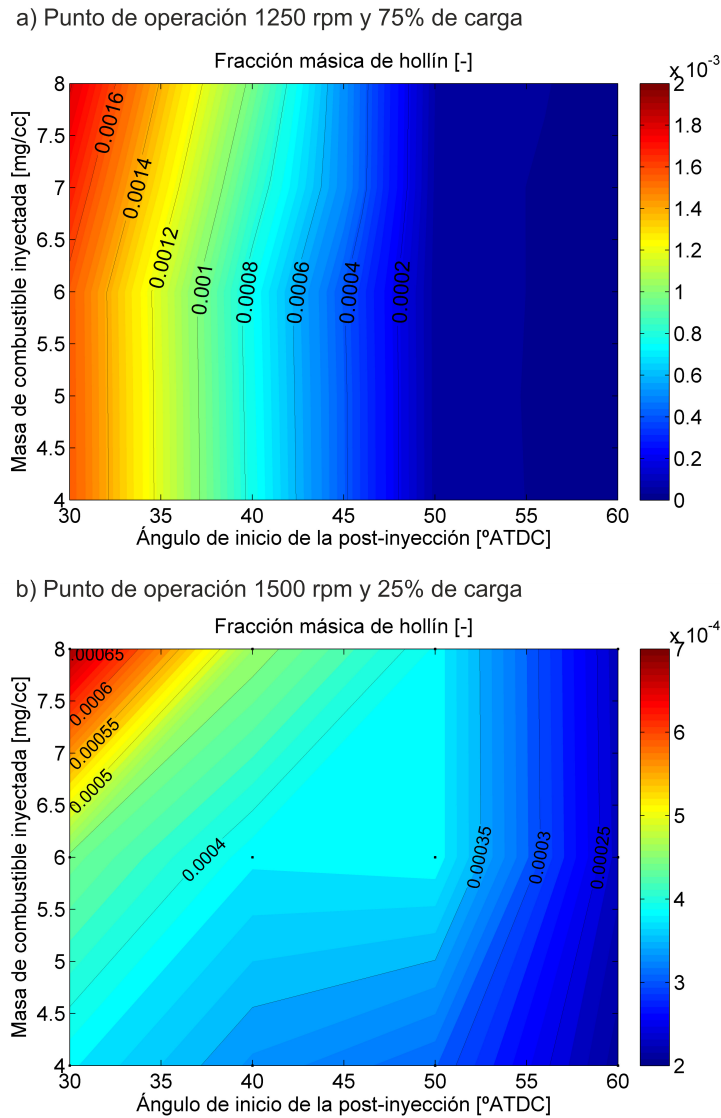
En la Figura 4.16(a) se observa que para el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga los resultados de emisiones de hollín presentan una enorme dependencia con el retraso de la post-inyección, aumentado la



**Figura 4.15.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible para el punto de operación con 1250 rpm y 75% de grado de carga sobre la concentración de CO.

emisión conforme la post-inyección se adelanta. Las post-inyecciones afectan a la cantidad de hollín formada en el cilindro por medio de dos fenómenos contrapuestos. Por un lado la combustión incompleta del combustible introducido en las post-inyecciones tardías implica un aumento en las emisiones de hollín, tal y como se indica en los trabajos de Yoon *et al.* [35] y Desantes *et al.* [39]. Por otra parte, el uso de post-inyecciones tempranas contribuye a reducir la formación de hollín al elevar la temperatura del gas en el cilindro, contribuyendo a oxidar dentro del mismo las partículas formadas, según se indica en el trabajo de Payri *et al.* [40]. En el estudio realizado no se observa este último fenómeno, debido a que incluso la post-inyección a 30 °ATC resulta excesivamente tardía como para elevar lo suficiente la temperatura del cilindro y que el incremento en la oxidación de las partículas formadas sea relevante [41].

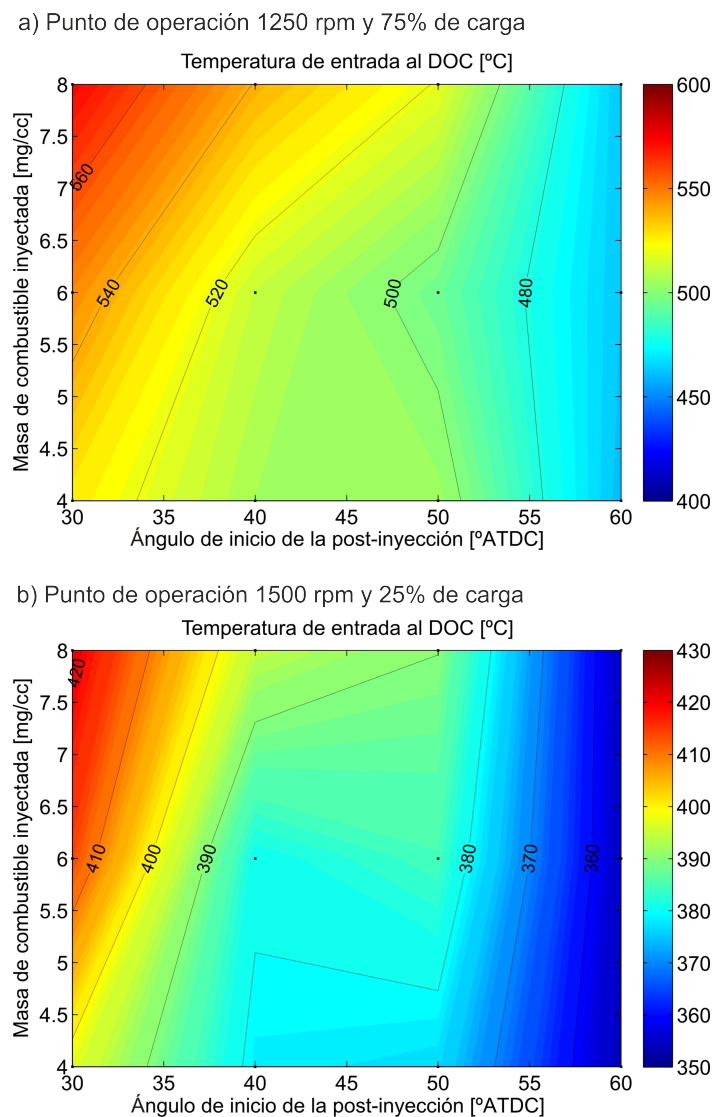
Las concentraciones de hollín en el gas de escape para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga, mostradas en la Figura 4.16(b), indican que las post-inyecciones generan un menor incremento de la cantidad de hollín, coincidiendo la relación entre los resultados obtenidos en puntos de bajo y alto grado de carga con la proporcionada por Jetic *et al.* [33]. La explicación a esta menor producción de hollín en el punto de bajo grado de carga se halla en



**Figura 4.16.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible sobre la concentración de hollín a la salida del cilindro.

la baja temperatura del gas en el cilindro en el momento en el que se producen las post-inyecciones, lo que impide la producción adicional de hollín en este punto de operación [39].

A continuación se realiza el análisis del efecto de las diferentes estrategias de post-inyección sobre las temperaturas de entrada al DOC para ambos puntos de operación, dado que esta variable define en gran medida la respuesta del DOC en cuanto a eficiencia de conversión de HC y CO. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.17.



**Figura 4.17.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible sobre la temperatura de entrada al DOC.

En la Figura 4.17(a) se representa la temperatura de entrada al DOC obtenida para las distintas estrategias de post-inyección aplicadas al punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. En las post-inyecciones cercanas a la inyección principal se produce un aumento de la temperatura de entrada al DOC que se incrementa con la cantidad de combustible post-inyectada. Este fenómeno se relaciona con la cantidad de combustible quemado en el cilindro. Para post-inyecciones más retrasadas este fenómeno no se da, debido a que en estos casos no se quema el combustible post-inyectado en el interior del cilindro, tal y como se ha indicado anteriormente. Este comportamiento es consistente con datos experimentales proporcionados en el trabajo de Yoon *et al.* [35] y en el trabajo de Jeftic *et al.* [33], en los cuales se ha demostrado que la temperatura de salida del cilindro aumenta con post-inyecciones cercanas al punto muerto superior. Este comportamiento se ha estudiado para aplicarlo al desarrollo de estrategias de post-inyección con múltiples pulsos. Uno de los cuales será temprano para producir un aumento de la temperatura de entrada al DOC y contribuir a alcanzar su temperatura de activación en menor tiempo [35].

Dadas las tendencias indicadas para los parámetros anteriores, es de esperar que el efecto de las post-inyecciones sobre la temperatura de entrada al DOC para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga, mostrado en la Figura 4.17(b), sea menor que para el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. En este sentido, el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado carga muestra las mismas tendencias, produciéndose aumentos en la temperatura de entrada al DOC que se incrementan con la masa de combustible post-inyectado, especialmente en el caso de las post-inyecciones realizadas con retrasos más pequeños. Los aumentos en la temperatura son más limitados en este punto de operación, y en concreto cuando aumenta el retraso de la post-inyección. De nuevo el motivo de este fenómeno hay que buscarlo en la menor reactividad del combustible post-inyectado, que causa que incluso para post-inyecciones tempranas no se produzca su combustión completa.

Establecidas las condiciones de contorno del DOC en ambos puntos de operación y para cada estrategia de post-inyección simulada, se ha llevado a cabo el modelado de su funcionamiento. Para la realización de estos cálculos se ha asumido que las condiciones iniciales del DOC son las que tendría durante su funcionamiento en estacionario en cada punto de operación sin incluir las post-inyecciones. Desde estas condiciones iniciales, y a causa de la inercia térmica del DOC, se produce un transitorio térmico al considerar el efecto de cada estrategia de post-inyección. Este transitorio afecta tanto a la temperatura del monolito como a la temperatura del gas a la salida del DOC. Esto



último provoca, a su vez, la aparición de un transitorio térmico a la entrada al DPF.

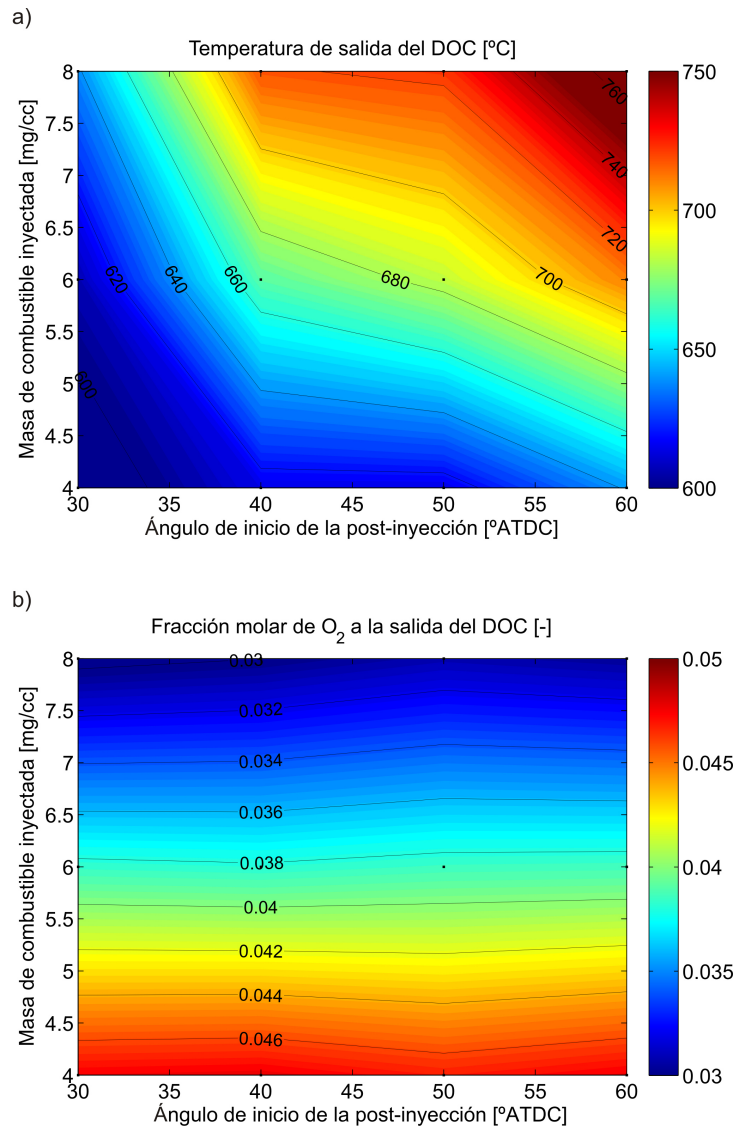
En la Figura 4.18 se muestra la temperatura y la concentración de  $O_2$  del gas de salida del DOC una vez se alcanzan las condiciones estacionarias para las diferentes estrategias de post-inyección simuladas en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. Cuando el DOC alcanza el funcionamiento estacionario presenta eficiencias de conversión de HC comprendidas entre el 98% y 99.5% y eficiencias de conversión de CO siempre superiores al 99.9%. Estos resultados son de esperar debido a la alta temperatura del monolito y del gas a la entrada del DOC.

En la Figura 4.18(a) es posible observar como las estrategias en las que las post-inyecciones son realizadas con mayor retraso y con una mayor cantidad de combustible son las que causan un mayor incremento en la temperatura de salida del DOC. Esto es así debido a que todo el combustible post-inyectado se quema en el catalizador, liberando la energía de manera local en el mismo. Esta liberación de energía en el DOC hace que la temperatura del gas a la salida del DOC sea mayor que en el caso de las post-inyecciones tempranas. Esto causa que parte del combustible se queme en el interior del cilindro liberando una energía que se traduce en un aumento de la temperatura de entrada a turbina y en un aumento del par motor. Por otra parte, en la Figura 4.18(b) se observa que la fracción molar de oxígeno a la salida del DOC es menor conforme se aumenta la cantidad de combustible post-inyectado. Este hecho se relaciona con los cambios en el dosado de la mezcla causados por las diferentes post-inyecciones. No hay impacto de la variación del ángulo de post-inyección sobre la concentración de oxígeno dado que solo depende del dosado de la mezcla.

En cuanto a la simulación del funcionamiento del DOC en el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga, una vez el sistema ha alcanzado el estado estacionario exhibe eficiencias de conversión de HC comprendidas entre el 97% y 99,5% y eficiencias de conversión de CO de nuevo superiores al 99.9%. Aunque las temperaturas del gas a la entrada del DOC son menores en este punto de operación, el tiempo de residencia del gas en el mismo es superior, favoreciendo la tasa de reacción.

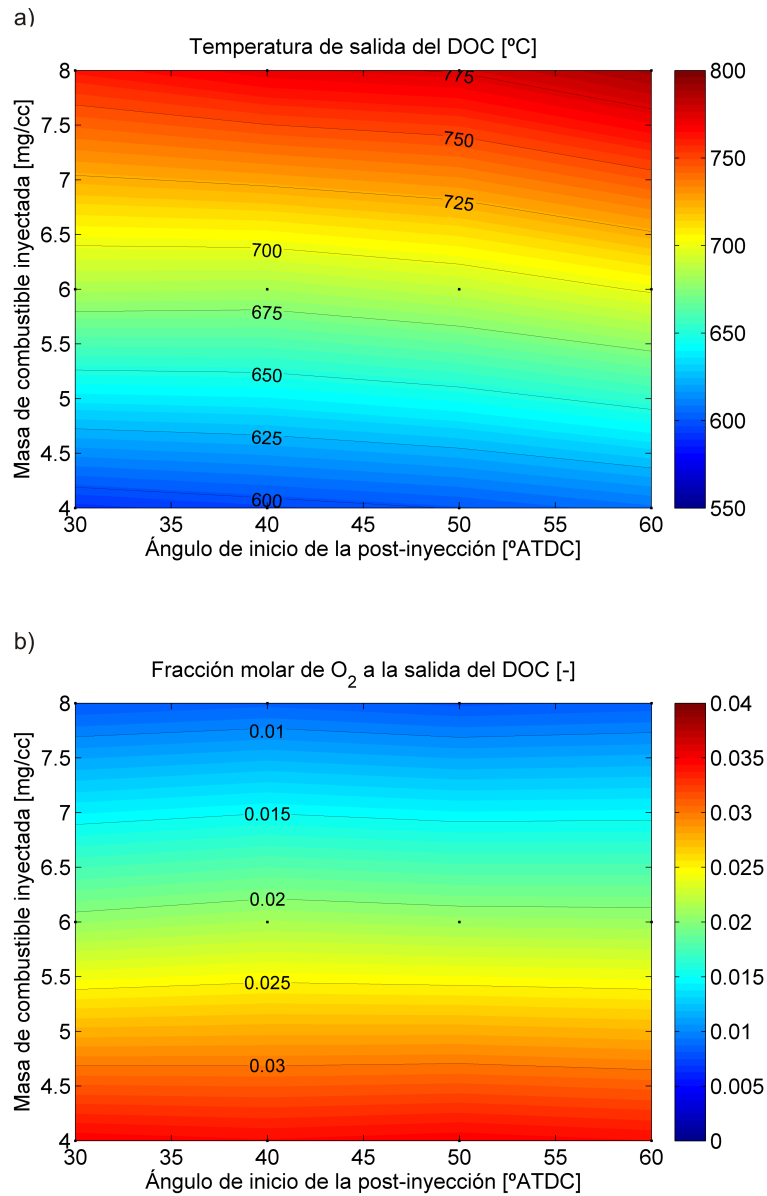
Los datos de temperatura del gas y de concentración de  $O_2$  a la salida del DOC se muestran en la Figura 4.19.

Los resultados obtenidos con respecto a la temperatura del gas a la salida del DOC denotan una menor importancia del ángulo de inicio de la post-inyección en este punto de operación. Ello se debe a la menor reactividad del combustible en el cilindro, que hace que las condiciones de entrada al DOC sean similares para todas las post-inyecciones con la misma cantidad



**Figura 4.18.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga sobre la temperatura de salida del DOC y la fracción molar de O<sub>2</sub> a la salida del DOC.

de combustible. Este punto de operación tiene un menor flujo másico de aire que el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. Por lo tanto, las post-inyecciones con igual masa de combustible inyectado tienen un



**Figura 4.19.** Efecto de la variación del ángulo de inicio de la post-inyección y de la masa de combustible en el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga sobre la temperatura de salida del DOC y la fracción molar de O<sub>2</sub> a la salida del DOC.

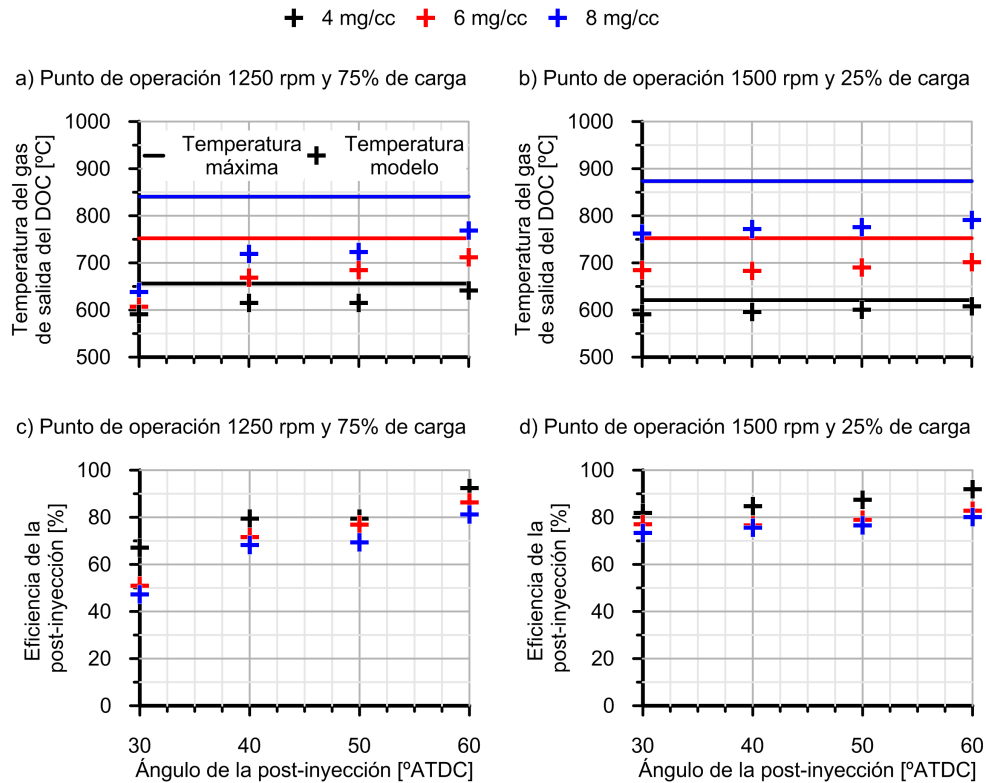
mayor impacto sobre el dosado de la mezcla. Este mayor efecto en el dosado se traduce en mayores variaciones de la temperatura del gas a la salida del

DOC. Esto genera también una mayor variación de la concentración de  $O_2$  a la salida del DOC, que se encuentra entre el 3.5% y el 0.8%, según se observa en la Figura 4.19(b).

A partir de los datos de la Figura 4.18(a) y de la Figura 4.19(a) es posible analizar el grado de aprovechamiento de la energía disponible en el combustible post-inyectado para cada punto de funcionamiento para elevar la temperatura del gas a la salida del DOC. Para ello se ha realizado el cálculo de las temperaturas teóricas máximas que se podrían alcanzar empleando las post-inyecciones simuladas en cada punto de operación. Esta temperatura máxima ha sido calculada a partir de la temperatura de salida de turbina de cada punto de operación sin post-inyección, del flujo másico de gas de escape y del combustible post-inyectado, empleando la entalpía de combustión del combustible y el calor específico de los gases de escape. En la Figura 4.20 se muestra la temperatura del gas a la salida del DOC para las distintas post-inyecciones frente a las temperaturas teóricas máximas que se podrían alcanzar y el rendimiento energético de la post-inyección desde el punto de vista del aumento de la temperatura del gas a la entrada del DPF.

Los resultados de temperatura del gas a la salida del DOC para el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga se representan en la Figura 4.20(a). La comparación entre modelo y máximo teórico permite observar como conforme la cantidad de combustible post-inyectado aumenta, se incrementan las diferencias entre la temperatura alcanzada y la temperatura máxima teórica. Estos resultados muestran con claridad como a medida que se retrasa la post-inyección, el aprovechamiento de la energía para aumentar la temperatura de salida del DOC es mayor. Esto se comprueba al analizar la eficiencia de la post-inyección en este punto de operación, mostrada en la Figura 4.20(c). Por otra parte, en esta misma figura se comprueba que, cuanto mayor es la cantidad de combustible post-inyectado, menor es la eficiencia de la post-inyección.

La explicación a la dependencia de la eficiencia de la post-inyección a la hora de calentar el gas de entrada al DPF con su ángulo y la cantidad de combustible post-inyectado se encuentra en que, en el caso de producirse una combustión parcial en el cilindro, parte de la energía contenida en el combustible se consume antes de llegar al DOC. Esta energía producida en el cilindro contribuye a aumentar el trabajo útil del motor, según se muestra en la 4.12(a); también tiene efecto sobre la posición de VGT, que se abre conforme aumenta la masa de combustible inyectado y contribuye a reducir la temperatura del gas a la entrada de la turbina; sin obviar el incremento de las pérdidas por transmisión de calor al entorno.



**Figura 4.20.** Comparación entre la temperatura de salida del DOC modelada y máxima posible para las diferentes estrategias de post-inyección consideradas.

Sobre la eficiencia de la post-inyección para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga, en la Figura 4.20(b) se muestran los valores de la temperatura de salida del DOC para las distintas post-inyecciones simuladas y la temperatura teórica máxima que se podría alcanzar. Los resultados de la Figura 4.20(b) muestran de nuevo que las temperaturas predichas son inferiores a las temperaturas máximas posibles. En este punto de operación la temperatura máxima obtenida con post-inyecciones de 4 mg/cc es inferior a la obtenida en el punto de funcionamiento de 1250 rpm y 75% de grado de carga con esa misma masa de combustible post-inyectado, pero, al aumentar la masa de combustible de la post-inyección, las temperaturas máximas de salida de DOC del punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga superan a las del punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. Esto es debido al mayor impacto de las post-inyecciones sobre el dosado de la mezcla en este punto de funcionamiento.

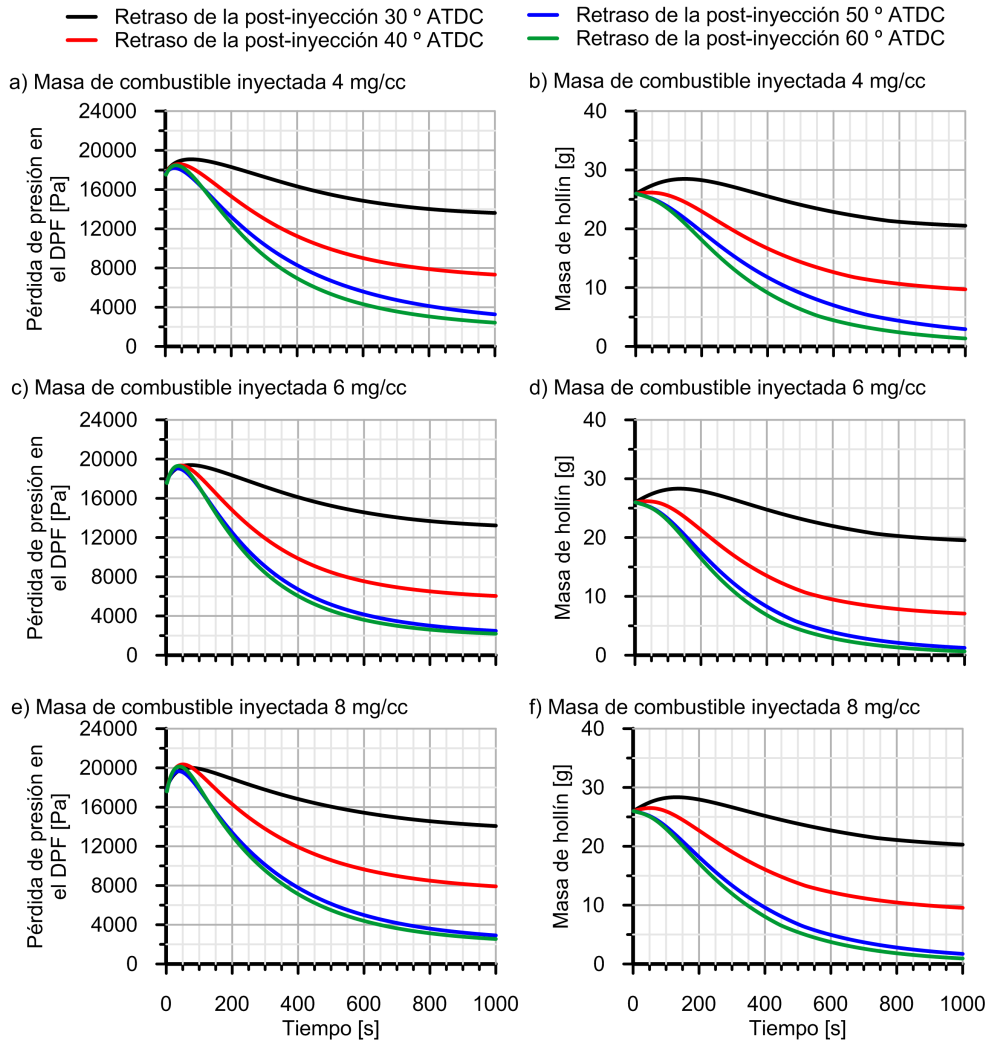
Los resultados mostrados en la Figura 4.20(d), permiten comprobar como para el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado carga la eficiencia de la post-inyección es muy poco dependiente de su ángulo. En este caso, las post-inyecciones con menor rendimiento siguen siendo las que introducen una mayor masa de combustible.

Los resultados de composición y temperatura del gas a la salida del DOC obtenidos en las simulaciones anteriores a lo largo del tiempo (incluyendo el transitorio térmico del DOC) han sido empleados para realizar simulaciones del comportamiento del DPF #B en condiciones de regeneración activa en cada uno de los puntos de operación considerados. Para realizar dichas simulaciones se han empleado los parámetros obtenidos en la calibración del sistema, mostrada en el Apartado 4.2.3, asumiendo que la carga inicial del filtro es de 11 g/l, que es un orden de magnitud habitual para el comienzo de la regeneración [6].

En primer lugar se comentan los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas para las estrategias de post-inyecciones consideradas en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. Las Figuras 4.21(a), (c) y (e) muestran los resultados de pérdida de presión del DPF y las Figuras 4.21(b), (d) y (f) la evolución de la carga de hollín en el DPF.

De acuerdo a la temperatura del gas a la salida del DOC, los resultados mostrados en la Figura 4.21 permiten concluir que el empleo de post-inyecciones tardías resulta más conveniente. La mayor temperatura de entrada al DPF y la menor cantidad de hollín generada permiten una oxidación más rápida del hollín acumulado, que se manifiesta en una reducción temprana de la pérdida de presión. La cantidad de hollín generada por la post-inyección es de especial relevancia dado que en las post-inyecciones tempranas, al aumentar la concentración de hollín en el gas de escape, el DPF llega a equilibrio, de modo que la tasa de hollín filtrado es igual a la tasa de hollín que se oxida, manteniéndose la carga de hollín constante e impidiendo que se complete la regeneración. Es posible observar este fenómeno en las series que corresponden a las post-inyecciones efectuadas con retrasos de 40 °ATDC y de 30° ATDC para cualquier cantidad de combustible post-inyectado.

En cuanto al efecto de la cantidad de combustible post-inyectado, se observa su menor influencia con respecto al ángulo de la post-inyección. Para esta variable, es posible comprobar que existen grandes similitudes entre las series que tienen un mismo ángulo de inicio de la post-inyección para los casos en los que se inyecta 4 mg/cc y 6 mg/cc, siendo ligeramente más rápida esta última. Esta semejanza entre las diferentes estrategias se debe a la contraposición de dos fenómenos. Por un lado, las post-inyecciones de 6 mg/cc



**Figura 4.21.** Efecto de la variación del ángulo de inicio y masa de combustible de la post-inyección en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga sobre la pérdida de presión en el DPF y la masa de hollín acumulada.

permiten alcanzar mayores temperaturas del gas a la entrada al DPF, pero, por otro lado, lo hacen a costa del disminuir la concentración de  $O_2$  a la entrada del DPF, lo que causa limitaciones en la cinética de oxidación. Este fenómeno se discute en el trabajo presentado por Lapuerta *et al.* [37], en el que se indica que conforme se incrementa la masa de combustible post-inyectado, la reducción de la concentración de  $O_2$  implica limitaciones a la velocidad de

reacción. Es aún más destacable en el caso de las post-inyecciones de 8 mg/cc, que causan regeneraciones más lentas a pesar de tener mayor temperatura de entrada, debido a la baja concentración de  $O_2$ . En la Figura 4.22 se muestran las evoluciones de la temperatura del gas y de la fracción másica de  $O_2$  a la salida del DPF, pudiéndose comprobar como la concentración de oxígeno a la salida del filtro, para las post-inyecciones de 8 mg/cc, es inferior al 3% durante todo el proceso.

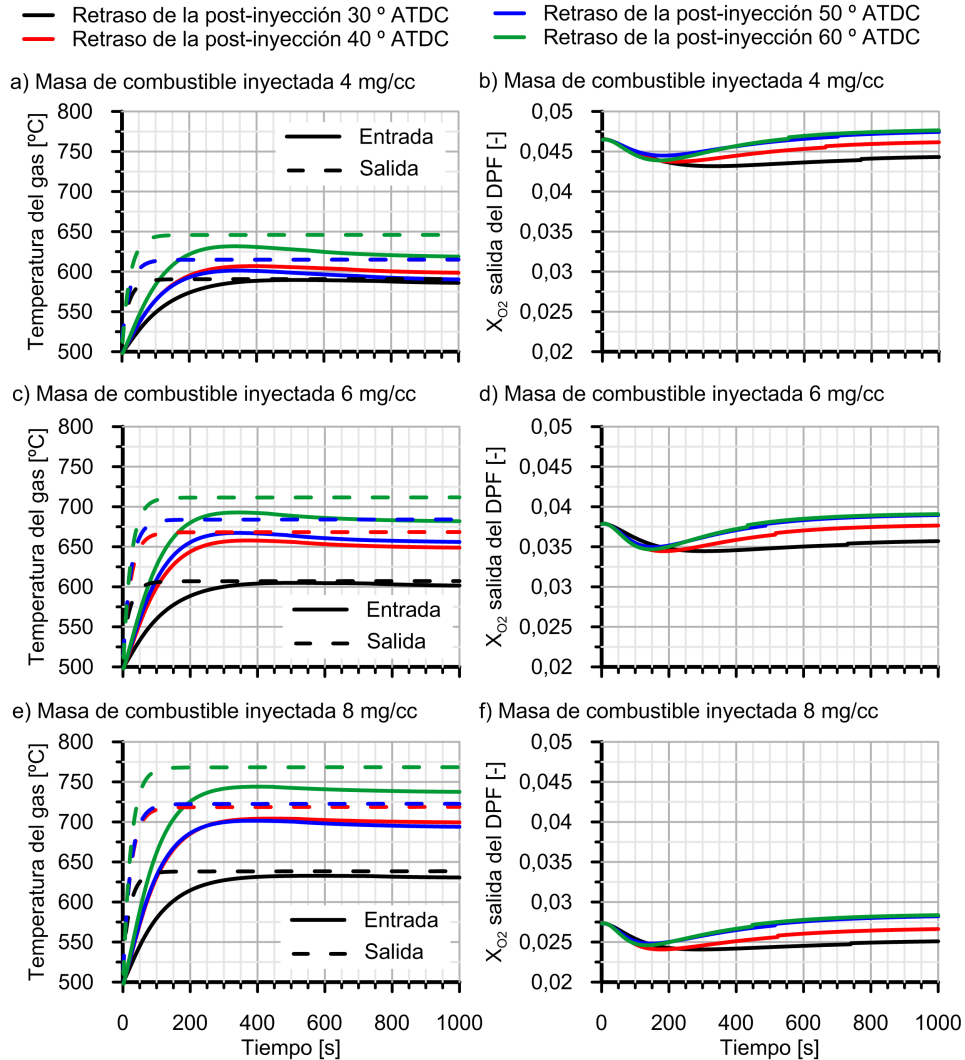
La evolución de la concentración de  $O_2$  a la salida del filtro está condicionada por la propia dinámica de la regeneración. En los casos en los que la regeneración finaliza, la concentración de  $O_2$  a la salida del filtro tiende a ser igual que a la entrada. Sin embargo, en los casos en los que se alcanza el equilibrio es significativamente menor de manera sostenida.

En los valores de temperatura del gas a la salida del filtro obtenidos para las regeneraciones en las que se emplean post-inyecciones de 4 mg/cc y 6 mg/cc, representados en la Figura 4.22(a) y en la Figura 4.22(c), respectivamente, es posible observar la aparición de una leve elevación de la temperatura que coincide con la mayor variación de la cantidad de hollín acumulado. Este incremento es más acusado en las regeneraciones en las que se emplean post-inyecciones más retrasadas.

Todo lo anterior hace que, desde el punto de vista de la velocidad de la regeneración, las post-inyección tardías sean más convenientes, independientemente de la masa de combustible post-inyectada, obteniéndose el mejor resultado cuando la post-inyección se realiza a 60° ATDC. Este resultado es consistente con el trabajo presentado por Parks *et al.* [42] en el que se afirma que si la temperatura de escape es suficiente, la oxidación de los hidrocarburos en el catalizador provoca regeneraciones más eficaces que su combustión en el interior del cilindro. Post-inyecciones tempranas han mostrado una menor eficiencia al calentar el gas a la entrada del DPF y, en algunos casos, han producido un incremento considerable de la cantidad hollín que se genera en el cilindro, lo que es incompatible con la completa regeneración del filtro.

Desde el punto de vista del impacto de la masa de combustible de la post-inyección, a pesar del menor impacto de esta variable, se puede concluir que la cantidad óptima de combustible que debe post-inyectarse está comprendida entre 4 mg/cc y 6 mg/cc, que se corresponden con un 12.8% y un 19.2% de la masa de combustible de la inyección principal y piloto. Con estos valores se alcanza el punto óptimo de temperatura y de composición del gas de entrada al DPF para que la regeneración se dé de forma rápida. De forma adicional, el empleo de post-inyecciones de entre 4 mg/cc y 6 mg/cc con menor temperatura



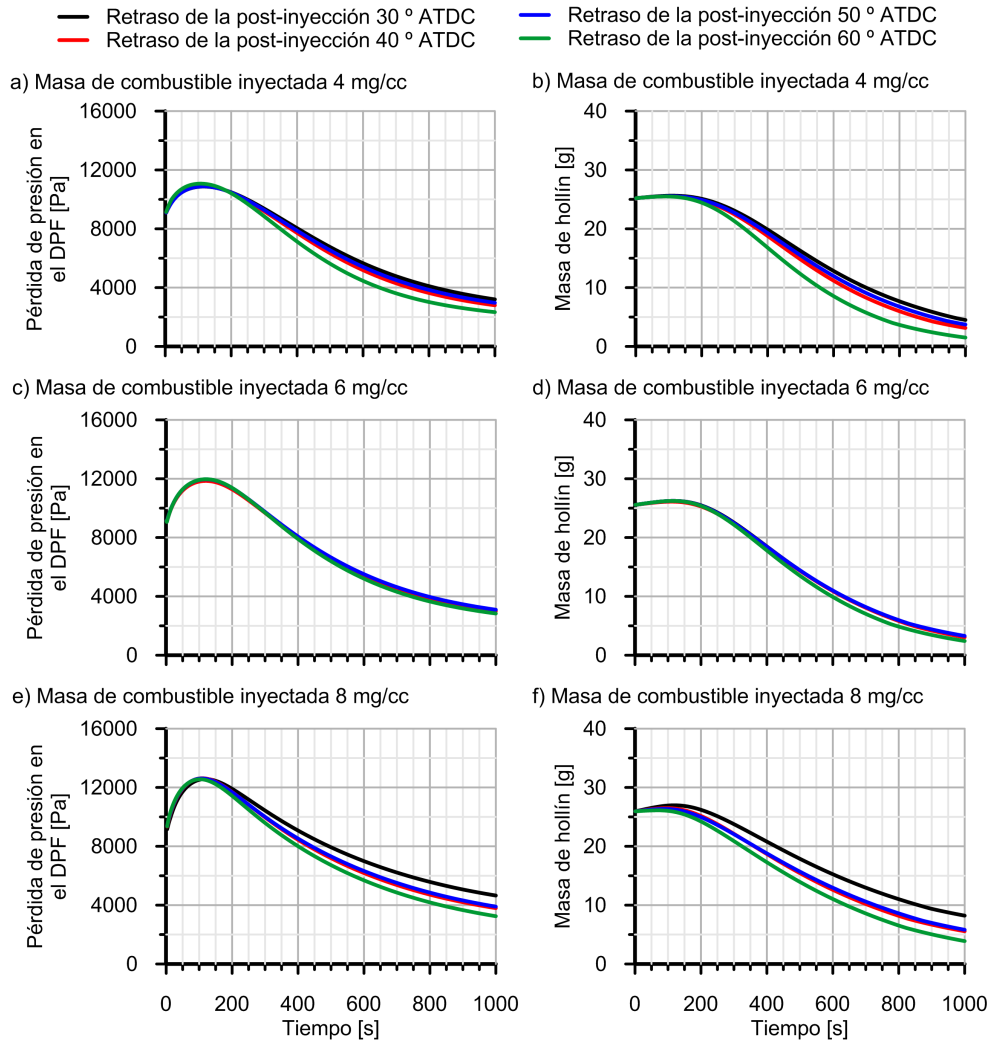


**Figura 4.22.** Efecto de la variación del ángulo de inicio y masa de combustible de la post-inyección en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga sobre la temperatura de gas en el DPF y la fracción molar de O<sub>2</sub> a la salida del DPF.

de entrada al DPF minimiza la posibilidad de aparición de puntos calientes reduciendo la fatiga térmica [6].

En cuanto a la simulación de las regeneraciones activas del filtro realizadas para el punto de funcionamiento de 1500 rpm y 25% de grado de carga, en la Figura 4.23 se muestra la evolución de la pérdida de presión del DPF y de la

masa de hollín acumulada para cada una de las estrategias de post-inyección consideradas.



**Figura 4.23.** Efecto de la variación del ángulo de inicio y masa de combustible de la post-inyección en el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga sobre la pérdida de presión en el DPF y la masa de hollín acumulada.

En primer lugar hay que indicar las diferencias entre los procesos de regeneración efectuados en ambos puntos de operación que se pueden atribuir a las propias condiciones de funcionamiento del DPF en cada punto. Es de esperar que las regeneraciones efectuadas en el punto de operación de 1500

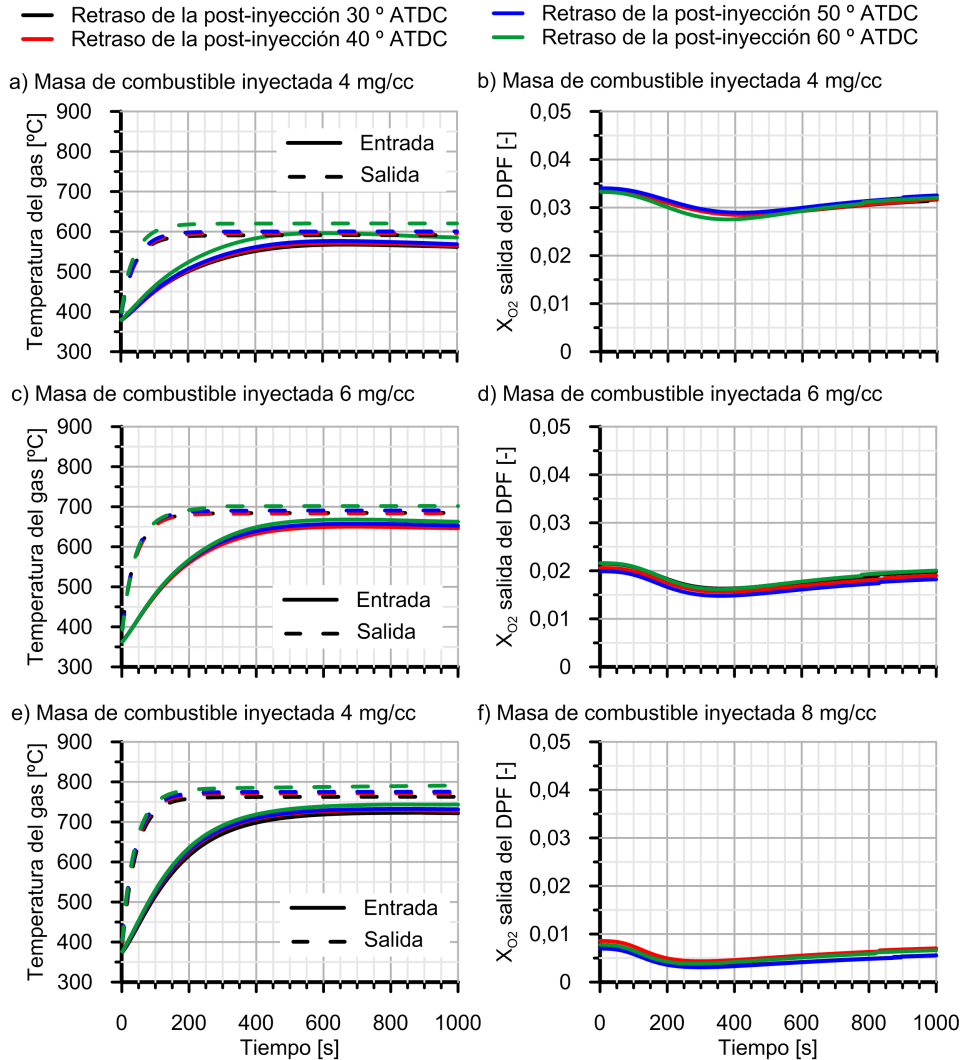
rpm y 25% de grado de carga sean más lentas en igualdad de condiciones de temperatura y de composición del gas entrada al DPF debido a dos factores: el menor flujo de gas que trasiega el filtro en este punto de operación; y la menor temperatura inicial, causada por la menor temperatura de salida de turbina en este punto cuando no se aplican post-inyecciones (Tablas 4.7 y 4.8).

En la Figura 4.23 se observa como las regeneraciones tardan más en iniciarse, siendo esto especialmente notable al comparar la evolución de las cargas de hollín en el filtro con las obtenidas para el anterior punto de funcionamiento, que se muestran en la Figura 4.21. Esto se manifiesta también en la subida más abrupta de la pérdida de presión del DPF cuando se inicia la regeneración, causada por el mayor salto de temperaturas entre los puntos de operación con y sin post-inyecciones.

En cuanto a las diferencias que se observan entre las distintas estrategias de post-inyección, en este punto de operación se hace evidente una reducción de la influencia del ángulo de inicio de la post-inyección, a pesar de lo cual las post-inyecciones efectuadas con un retraso de 60 °ATDC siguen causando la regeneración más rápida. Por otra parte la masa de combustible post-inyectado sigue presentando una menor relevancia, aunque se acrecientan los efectos contrapuestos sobre la temperatura y la concentración de O<sub>2</sub> de esta variable. Esto hace que las regeneraciones que requieren un menor tiempo se den con las post-inyecciones de 4 mg/cc y 6 mg/cc.

La fracción de O<sub>2</sub> para las diferentes estrategias, cuyo valor a la salida del DPF se muestra en la Figura 4.24, es un aspecto controlado íntegramente por la cantidad de combustible e independiente del ángulo de la post-inyección. Las limitaciones debidas a la reducción de la concentración de O<sub>2</sub> hacen que las estrategias con una masa de combustible post-inyectada de 8 mg/cc sean las más lentas, observándose en la Figura 4.24(f) que provocan que la fracción molar de O<sub>2</sub> a la salida del DPF sea siempre inferior al 1%.

En la Figura 4.24 también se muestra la evolución de la temperatura del gas a la salida del filtro para las diferentes estrategias de post-inyección. En este caso el fenómeno más destacable es la ausencia de picos de temperatura. Esto ocurre debido a que al partir de una temperatura más fría el calentamiento del DPF es más lento, dando lugar a una combustión del hollín más progresiva. Al transcurrir así la regeneración, la máxima reactividad química se da cuando aún no se ha alcanzado la temperatura máxima. Esto puede apreciarse al observar la posición de las regiones con mínima concentración de O<sub>2</sub> a la salida, que se sitúan en tiempos en los cuales la temperatura del gas a la salida aún no ha alcanzado el máximo.

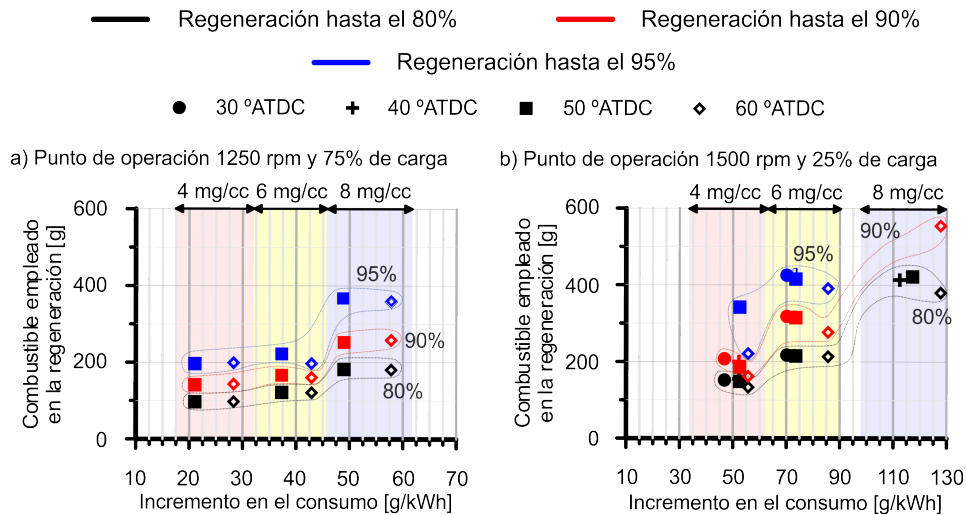


**Figura 4.24.** Efecto de la variación del ángulo de inicio y masa de combustible de la post-inyección en el punto de operación de 1500 rpm y 25% de grado de carga sobre la temperatura de gas en el DPF y la fracción molar de  $O_2$  a la salida del DPF.

Debido a todo esto, para este punto de funcionamiento se puede concluir que el ángulo de post-inyección adecuado es de  $60^\circ$  ATDC. En cuanto a la cantidad óptima de combustible, las inyecciones de 4 mg/cc, que es un 26.3% de la masa de combustible de las inyecciones principal y piloto, hacen que la tempe-

ratura en el DPF sea suficiente para producir la regeneración y proporcionan las concentraciones de  $O_2$  máximas de entre las estrategias analizadas.

Finalmente, en la Figura 4.25 se ha representado el aumento del consumo específico y la masa de combustible necesaria para alcanzar ciertos estadios de la regeneración para las estrategias de post-inyección que se han mostrado más convenientes en ambos puntos de operación. Para el cálculo de la masa de combustible necesaria para la alcanzar los diversos grados de regeneración del filtro se ha integrado el aumento en el consumo específico que provoca cada estrategia durante el tiempo que tarda en alcanzarse cada estadio de la regeneración.



**Figura 4.25.** Masa de combustible empleada para alcanzar diversos grados del proceso de regeneración e incremento del consumo de combustible causado por diferentes estrategias de post-inyección: (a) punto de operación de 1250 rpm y 75 % de grado de carga y (b) punto de operación de 1500 rpm y 25 % de grado de carga.

La Figura 4.25(a) muestra el aumento del consumo específico y de la masa de combustible necesaria para las diferentes estrategias de post-inyección empleadas en el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga. En vista de los resultados obtenidos, desde un punto de vista de consumo, la estrategia más conveniente, si se quiere obtener una regeneración del filtro superior al 95%, es la que tiene un retraso de la post-inyección de 60 °ATDC y una masa de combustible comprendida entre los 4 y los 6 mg/cc. En la Figura 4.25(a) se observa como no existe gran diferencia entre inyectar con un ángulo de 50 °ATDC y de 60 °ATDC en el incremento de consumo. Esto es así a causa del

incremento del par motor que provoca la combustión parcial del combustible cuando se inyecta a 50 °ATDC y que compensa en parte el aumento en la duración de la regeneración causado por esta estrategia frente a la que tiene un retraso de inyección de 60 °ATDC. De todas formas, conforme progresa la regeneración, las diferencias en cuanto a masa de combustible consumido entre las estrategias con retraso de 50 °ATDC y de 60 °ATDC aumentan. Esto es debido a que la post-inyección más retrasada causa que el final de la regeneración se acorte sustancialmente, compensando el mayor consumo específico de combustible.

Las otras estrategias de regeneración analizadas para el punto de operación de 1250 rpm y 75% de grado de carga, con una masa inyectada de 8 mg/cc, provocan un aumento mayor de la masa de combustible inyectada en el cilindro durante la regeneración. Esto se debe al mayor incremento en el consumo específico que provocan y a la limitación en la reactividad causada por la menor cantidad de oxígeno disponible en el DPF.

En cuanto al efecto de la regeneración sobre el consumo en el punto de funcionamiento de 1500 rpm y 25% de grado de carga, los resultados analizados, representados en la Figura 4.25(b), permiten observar de nuevo que el efecto del ángulo de la post-inyección en este punto de operación no es significativo cuando el grado de regeneración es inferior al 95%. Las diferencias causadas por el ángulo de la post-inyección aumentan una vez se acerca el final de la regeneración. En este caso, la estrategia de post-inyección más conveniente, es la que emplea una masa de combustible post-inyectado de 4 mg/cc con un retraso de 60 °ATDC, al ser la que implica un consumo significativamente más bajo. Esta estrategia combina un impacto bajo sobre el incremento de consumo específico del motor con una duración de la regeneración reducida.

#### 4.4. Resumen

En este capítulo se han presentado modelos de valor medio de regeneración de DPFs y de cálculo de la reactividad química de sistemas DOC. Estos modelos han sido calibrados frente a datos experimentales correspondientes a diversas condiciones de operación medidas en banco motor, evidenciando la capacidad de los modelos propuestos para predecir la respuesta de dichos sistemas.

La calibración del modelo de reactividad química de DOC se ha basado en puntos de ensayo estacionarios que cubren un rango representativo en régimen del motor y grado de carga de motor bajo y medio. Dicha calibración ha

servido para reproducir de forma adecuada el comportamiento del catalizador ante un ciclo WLTC en cuanto a eficiencia de conversión y temperatura de salida del gas. La calibración del modelo de DPF se ha realizado empleando un proceso de regeneración activa mostrando gran capacidad para reproducir el comportamiento del DPF.

La comparativa del modelo de valor medio y del modelo 1D descrito en el Capítulo 3 ha mostrado una buena capacidad de reproducir el comportamiento del sistema con el modelo de valor medio. No obstante ha requerido de la recalibración de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación del hollín con  $O_2$  para compensar la falta de resolución axial.

Los modelos desarrollados se han empleado en la realización de un estudio acerca del impacto de las estrategias de post-inyección sobre la regeneración del filtro. En este estudio se ha empleado el software GT-POWER para obtener las propiedades del gas de entrada al DOC en dos puntos de operación del motor, a los cuales se les ha añadido una post-inyección. Se han realizado diversas simulaciones en las que ha ido variando el ángulo de post-inyección y la masa de combustible post-inyectado.

A partir de los resultados obtenidos en las simulaciones se ha determinado que, independientemente del punto de operación, las post-inyecciones retrasadas, realizadas sobre 50-60 °ATDC, son las más convenientes para acelerar la regeneración del filtro de partículas. Esto se debe a que permiten un mejor aprovechamiento del combustible para calentar el gas de entrada al DPF. Aunque lo anterior es válido para los dos puntos de operación considerados, es especialmente cierto para el punto de mayor grado de carga. En estas condiciones, si el retraso de la post-inyección es reducido, el combustible post-inyectado tiene mayor facilidad para quemarse en el interior del cilindro, lo que reduce la eficiencia de la post-inyección y provoca aumentos en la emisión de hollín, dificultando la regeneración.

En cuanto a la cantidad de combustible que debe post-inyectarse, se ha observado que los cambios en este parámetro tienen efectos contrapuestos sobre la regeneración. Por un lado, mayores cantidades de combustible producen mayores aumentos en la temperatura de entrada al DPF, lo que resulta conveniente. Por otro lado, la oxidación de dicho combustible produce un descenso en la concentración de oxígeno en el DPF, limitando la tasa de regeneración. En los dos puntos de operación considerados se ha observado que los mejores resultados en cuanto a velocidad de regeneración se obtienen cuando la cantidad de combustible que se post-inyecta se encuentra alrededor del 20% de la masa de combustible correspondiente a las inyecciones propias de la com-

bustión (piloto y principal), aunque la sensibilidad es mucho menor que la del ángulo de post-inyección.

Desde el punto de vista de consumo, se ha observado que las post-inyecciones de menor cantidad de combustible tienen menor impacto sobre el consumo específico del motor y en la cantidad de combustible necesaria para llevar a cabo la regeneración. El ángulo de la post-inyección sobre el consumo tiene un efecto muy dependiente del lugar en el que se oxida el combustible post-inyectado. Las post-inyecciones que aumentan el par motor debido a la combustión parcial del combustible tienen un menor impacto en el consumo específico del motor. A pesar de lo anterior, las estrategias de post-inyección en las que el combustible se oxida totalmente en el DOC, y que requieren de un gran retraso, acortan sustancialmente la duración de las etapas finales de la regeneración, lo que contribuye a reducir el consumo global de combustible, a pesar del mayor perjuicio sobre el consumo específico.



## Bibliografía

- [1] Beatrice C., Di Iorio S., Guido C. y Napolitano P. “Detailed characterization of particulate emissions of an automotive catalyzed DPF using actual regeneration strategies”. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 39, pp. 45–53, 2012.
- [2] Payri F., Arnau F.J., Piqueras P., y Ruiz M.J. “Lumped approach for flow-through and wall-flow monolithic reactors modelling for real-time automotive applications”. *SAE Technical Paper 2018-01-0954*, 2018.
- [3] Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E. “Filtration modelling in wall-flow particulate filters of low soot penetration thickness”. *Energy*, Vol. 112, pp. 883–898, 2016.
- [4] Martín J., Piqueras P., García-Cuevas L.M. y Sanchis E.J. “Lumped DOC modelling approach for fluid-dynamic simulation under engine dynamic operation”. *15th EAEC European Automotive Congress, Leganés, Spain*, 2017.
- [5] Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M. “Modes of catalytic regeneration in Diesel particulate filters”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 36 n° 10, pp. 4155–4165, 1997.
- [6] Boger T., Rose D., Tilgner I.C. y Heibel A.K. “Regeneration strategies for an enhanced thermal management of oxide diesel particulate filters”. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 1 n° 1, pp. 162–172, 2009.
- [7] Kim D.J., Kim J.W., Yie J.E. y Moon H. “Temperature-programmed adsorption and characteristics of honeycomb hydrocarbon adsorbers”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 25 n° 41, pp. 6589–6592, 2002.
- [8] Gieshoff J., Schäfer-Sindlinger A., Spurk P.C., Van Den Tillaart J.A.A. y Garr G. “Improved SCR systems for heavy duty applications”. *SAE Technical Paper 2000-01-0189*, 2000.
- [9] Kryl D., Kocí P., Kubíček M., Marek M., Maunula T. y Härkönen M. “Catalytic converters for automobile diesel engines with adsorption of hydrocarbons on zeolites”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n° 25, pp. 9524–9534, 2005.
- [10] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. “Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration”. *AIChE Journal*, Vol. 50, pp. 2008–2019, 2004.
- [11] Hawthorn R.D. “Afterburner catalysts effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface”. *AIChE Symposium Series*, volume 70, pp. 428–438, 1974.
- [12] Poling B.E., Prausnitz J.M. y O’Connell J.P. *The properties of gases and liquids, Fifth edition*. McGraw-Hill Education, Nueva York, 2001.
- [13] Schejbal M., Stepanek J., Marek M., Koci P. y Kubicek M. “Modelling of soot oxidation by NO<sub>2</sub> in various types of diesel particulate filters”. *Fuel*, Vol. 89, pp. 2365–2375, 2010.
- [14] Oh S.H. y Cavendish J.C. “Transients of monolithic catalytic converters: Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions”. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 1 n° 21, pp. 29–37, 1982.
- [15] Huo W., Zhou Z., Wang F.N., Wang Y. y Yu G. “Experimental study of pore diffusion effect on char gasification with CO<sub>2</sub> and steam”. *Fuel*, Vol. 131, pp. 59–65, 2014.
- [16] Kočí P., Štěpánek F., Kubíček M. y Marek M. “Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 62 n° 18, pp. 5380–5385, 2007.

- [17] Van Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H. y de Jong K.P. “Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts”. *Catalysis Reviews*, Vol. 45 n° 2, pp. 297–319, 2003.
- [18] Richards P. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. McGraw-Hill, Nueva York, 2003.
- [19] Fogler H.S. *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice-Hall International, Londres, 1999.
- [20] Edelbauer W., Kutschi S. y Wurzenberger J.C. “xD+1D Catalyst Simulation A Numerical Study on the Impact of Pore Diffusion”. *SAE Technical Paper 2012-01-1296*, 2012.
- [21] Siegl W.O., Hammerle R.H., Herrmann H.M., Wenclawiak B.W. et al. “Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle”. *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 797–805, 1999.
- [22] Payri F., Bermúdez V.R., Tormos B. y Linares W.G. “Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts”. *Atmospheric Environment*, Vol. 43, pp. 1273–1279, 2009.
- [23] Koltsakis G.C., Haralampous O.A., Dardiotis C.K., Samaras Z.C., Vogt C.D., Ohara E., Watanabe Y. y Mizutani T. “Performance of catalyzed particulate filters without upstream oxidation catalyst”. *SAE Technical Paper 2005-01-0952*, 2005.
- [24] Itodo A.U. e Itodo H.U. “Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms”. *Life Science Journal*, Vol. 4 n° 7, pp. 31–39, 2010.
- [25] Dixit L. y Prasada Rao T.S.R. “Heats of adsorption of hydrocarbons on zeolite surfaces: a mathematical approach”. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, Vol. 2 n° 39, pp. 218–223, 1999.
- [26] Konstandopoulos A.G. “Flow resistance descriptors for Diesel particulate filters: definitions, measurements and testing”. *SAE Technical Paper 2003-01-0846*, 2003.
- [27] Payri F., Broatch A., Serrano J.R. y Piqueras P. “Experimental–theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs)”. *Energy*, Vol. 36 n° 12, pp. 6731–6744, 2011.
- [28] Torregrosa A.J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O. “Experimental and computational approach to the transient behaviour of wall-flow diesel particulate filters”. *Energy*, Vol. 119, pp. 887–900, 2016.
- [29] Manual GT-Power Users. *GT-Suite<sup>TM</sup> Version 6.1*, 2004.
- [30] Serrano J.R., Piqueras P., Navarro R., Gómez J., Michel M. y Thomas B. “Modelling analysis of aftertreatment inlet temperature dependence on exhaust valve and ports design parameters”. *SAE Technical Paper 2016-01-0670*, 2016.
- [31] “OpenWAM website, CMT-Motores Térmicos (UPV). [www.openwam.org](http://www.openwam.org)”, 2018.
- [32] Serrano J.R., Olmeda P., Arnau F.J., Dombrovsky A. y Smith L. “Analysis and methodology to characterize heat transfer phenomena in automotive turbochargers”. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 137 n° 3, pp. 021901, 2015.
- [33] Jeftić M., Tjong J., Reader G., Wang M. y Zheng M. “Combustion and exhaust gas speciation analysis of diesel and butanol post injection”. *SAE Technical Paper 2015-01-0803*, 2015.

- 
- [34] Horibe N., Komizo T., Mamizuka Y., Sumimoto T., Kawanabe H. e Ishiyama T. “Analysis of mixture formation process in a diesel engine with post Injection”. *SAE Technical Paper 2015-01-1836*, 2015.
- [35] Yoon S., Kim H., Kim D. y Park S. “Effect of fuel injection strategy on DPF regeneration in single cylinder diesel engine”. *ASME 2015 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, 2015.
- [36] Chen P., Ibrahim U. y Wang J. “Experimental investigation of diesel and biodiesel post injections during active diesel particulate filter regenerations”. *Fuel*, Vol. 130, pp. 286–295, 2014.
- [37] Lapuerta M., Hernández J.J. y Oliva F. “Strategies for active diesel particulate filter regeneration based on late injection and exhaust recirculation with different fuels”. *International Journal of Engine Research*, Vol. 15 n° 2, pp. 209–221, 2014.
- [38] Yamamoto K., Takada K., Kusaka J., Kanno Y. y Nagata M. “Influence of diesel post injection timing on HC emissions and catalytic oxidation performance”. *SAE Technical Paper 2006-01-3442*, 2006.
- [39] Desantes J.M., Arrègle J., López J.J. y García A. “A comprehensive study of diesel combustion and emissions with post-injection”. *SAE Technical Paper 2007-01-0915*, 2007.
- [40] Payri F., Benajes J., Pastor J.V. y Molina S. “Influence of the post-injection pattern on performance, soot and NOx emissions in a HD diesel engine”. *SAE Technical Paper 2002-01-0502*, 2002.
- [41] Hessel R., Reitz R., Musculus M., O’Connor J. y Flowers D. “A CFD study of post injection influences on soot formation and oxidation under diesel-like operating conditions”. *SAE International Journal of Engines*, Vol. 7, pp. 694–713, 2014.
- [42] Parks J., Huff S., Kass M. y Storey J. “Characterization of in-cylinder techniques for thermal management of diesel aftertreatment”. *SAE Technical Paper 2007-01-3997*, 2007.



# Capítulo 5

## Efecto de la distribución del hollín

### Índice General

---

<b>5.1. Introducción . . . . .</b>	<b>195</b>
<b>5.2. Descripción de los ensayos . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>5.3. Discusión de resultados . . . . .</b>	<b>198</b>
5.3.1. Pérdida de presión . . . . .	198
5.3.2. Eficiencia de filtrado y regeneración . . . . .	212
<b>5.4. Transporte de masa por difusión en el medio poroso</b>	<b>217</b>
5.4.1. Efecto de la difusión en el medio poroso . . . . .	221
<b>5.5. Resumen . . . . .</b>	<b>228</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>230</b>

---

### 5.1. Introducción

Según lo descrito en la metodología de trabajo, el último objetivo planteado de esta tesis doctoral es el análisis de regeneraciones de DPFs con acumulación no homogénea de hollín. La distribución del hollín en el interior del filtro de partículas es un parámetro que condiciona enormemente su funcionamiento en términos de pérdida de presión y eficiencia de filtrado e influye en la dinámica de regeneración.

Este estudio se ha apoyado en resultados experimentales obtenidos en ensayos en los que se aplicó la técnica de inyección de agua pre-DPF [1]. Esta técnica, desarrollada en el Instituto Universitario CMT-Motores Térmicos, es

capaz de reducir la pérdida de presión del DPF, haciéndolo independiente de la carga de hollín [1]. Ello conduce a claras ventajas en términos de consumo de combustible y emisión de CO<sub>2</sub>, a la vez que incrementa la capacidad de acumulación de material particulado. Esta característica es beneficiosa tanto en términos de acumulación de cenizas, lo que conlleva la reducción de los requisitos de mantenimiento del filtro, como de hollín, haciendo que los eventos de regeneración activa puedan controlarse exclusivamente en base a la acumulación de partículas, en lugar de aplicar criterios de pérdida de presión del DPF.

En trabajos anteriores se ha planteado la hipótesis de que la inyección de agua provoca el arrastre del hollín hacia el extremo posterior de los canales de entrada, siendo esta la causa principal de la reducción de la pérdida de presión, sin producirse la reducción de la masa de hollín contenida en el filtro [2]. Este tipo de reestructuración es consistente con los hallazgos sobre la influencia del patrón de deposición de ceniza a lo largo de los canales de entrada del filtro: mientras que la deposición de cenizas mezclada con hollín en la capa de partículas produce una gran pérdida de presión [3], la deposición de cenizas en la región del extremo posterior del canal genera una menor pérdida de presión [4].

La reestructuración del hollín durante el funcionamiento del motor también contribuiría a explicar por qué generalmente se encuentran diferentes pérdidas de presión para las mismas condiciones de funcionamiento del motor y para la misma carga de hollín.

En este capítulo se analiza el impacto de las características de la capa de partículas a lo largo del canal de entrada sobre el comportamiento fluidodinámico del filtro y sobre las características del proceso de regeneración. Como punto de partida se toman los resultados obtenidos en un trabajo previo [5], en el que se empleó una primera versión del modelo de regeneración de filtro de partículas descrito en el Capítulo 3.

En diferentes trabajos de investigación presentes en la bibliografía [6, 7] se ha demostrado que la aparición de gradientes muy acusados de concentración de oxígeno durante la regeneración del DPF requieren considerar el transporte por difusión de los agentes oxidantes a través del medio poroso en el modelado de estos procesos. Por este motivo, en el presente capítulo se propone una modificación del modelo propuesto en el Capítulo 3, donde se incluye el transporte difusivo en la resolución de las ecuaciones de conservación de las especies químicas a través del medio poroso. En consecuencia, este capítulo se divide en dos apartados:

- Efecto de la distribución de hollín: en este apartado se realiza un estudio computacional, empleando el modelo fluidodinámico uni-dimensional de filtros de partículas de flujo de pared integrado en OpenWAM [8]. Este estudio se centra en analizar el efecto combinado del perfil de la distribución de masa de hollín en el canal de entrada y la porosidad de la capa de partículas sobre la pérdida de presión, con el fin de identificar el dominio de la solución que proporciona los resultados experimentales. Las conclusiones del análisis teórico también se apoyan en la visualización de los sustratos comparando su estado después de eventos de inyección de agua pre-DPF y en condiciones de referencia (sin inyección de agua). A continuación se presenta un análisis del efecto que tiene la reestructuración de la capa de partículas sobre la eficiencia de filtrado del DPF, aplicando el modelo propuesto en [9]. Por último, se realiza un estudio comparativo acerca del efecto que tiene la redistribución del hollín situado en la capa de partículas sobre el proceso de regeneración activa empleando el modelo descrito en el Capítulo 3.
- Consideración de la transferencia de masa por difusión: se presenta una modificación del modelo de regeneración para incluir el transporte por difusión en el medio poroso. Dicha modificación se basa en la resolución de la ecuación de transporte convectivo-difusiva del oxígeno a través del medio poroso en sentido tangencial. La consideración de la difusión en dirección tangencial conlleva la adición de un término fuente a la ecuación de transporte de las especies químicas en los canales del DPF, no incluyéndose el término difusivo en dirección axial en esta misma ecuación al asumir este fenómeno como despreciable. La modificación presentada se valida por medio de la simulación de una regeneración controlada y con distribución homogénea de hollín. Este modelo se aplica a la simulación de la regeneración con distribución no homogénea de hollín para mejorar la predicción de la dinámica del proceso de oxidación del hollín tanto en el tiempo como en el espacio.

## 5.2. Descripción de los ensayos

Los resultados experimentales considerados en este capítulo se obtuvieron en la instalación experimental descrita en el Capítulo 3, cuyas características se describen con detalle en el trabajo de Serrano *et al.* [1]. De forma adicional a lo indicado en el Capítulo 3, cabe destacar que para realizar las inyecciones de agua se empleó un inyector con un orificio de 4 mm de diámetro situado en el cono de entrada del DPF. El sistema de inyección de agua constaba,

además, de un depósito presurizado para el agua y de una válvula controlada electrónicamente que proporcionaba una tasa de inyección de 66 g/s. La cantidad de agua introducida en cada evento de inyección se controlaba por medio de un temporizador acoplado a la válvula.

Los experimentos de inyección de agua se realizaron empleando el DPF #A, cuya descripción puede consultarse en el Capítulo 3.

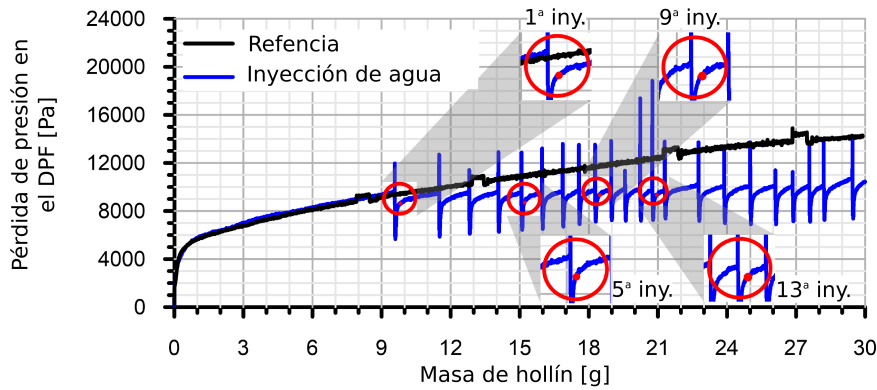
### 5.3. Discusión de resultados

#### 5.3.1. Pérdida de presión

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de la pérdida de presión del DPF durante los procesos de carga hasta los 11 g/l de acumulación de hollín. En este ensayo se observa como se produce una disminución de la pérdida de presión del DPF después de cada inyección de agua, lo que limita la pérdida de presión máxima del equipo independientemente de la cantidad de hollín acumulado. Este fenómeno se atribuyó a la reestructuración del hollín depositado en la capa de partículas [5]. En este capítulo se ha analizado esta hipótesis mediante el diagnóstico de las principales propiedades de la capa de partículas. Se ha simulado, empleando el modelo 1D de DPF, la evolución del proceso de carga, considerando diversas distribuciones axiales de la masa de hollín en la capa de partículas y diferentes porosidades efectivas de la misma. En todas las simulaciones realizadas la pared porosa se ha mantenido saturada, con una penetración de hollín del 2%. Estas características se basan en los resultados obtenidos en el modelado del proceso de carga de hollín, hasta la primera inyección de agua, que se describen en [9]. El objetivo principal de este estudio ha sido identificar las principales tendencias que se dan en la variación de las propiedades de la capa de partículas, identificando las combinaciones de variables que proporcionan la pérdida de presión medida tras los eventos de inyección de agua.

En particular, se ha analizado el efecto que tienen sobre el comportamiento del DPF las inyecciones marcadas con un círculo rojo en la Figura 5.1. El valor de pérdida de presión considerado como inicial después de cada evento de inyección es el inmediatamente posterior al del final del transitorio térmico que sigue a una inyección de agua, siendo este valor el que determina el beneficio en la reducción de la pérdida de presión [1]. Por simplicidad, se supone que las propiedades de todos los canales de entrada son idénticas, lo que implica la suposición de que el agua inyectada se distribuye de manera homogénea en la sección transversal del monolito.





**Figura 5.1.** Pérdida de presión durante los ensayos de carga de hollín en el DPF #A empleados para definir las condiciones de los estudios paramétricos.

De acuerdo con los resultados presentados en [9] y como condición de contorno para el trabajo de modelado, se asume que la porosidad de la capa de partículas antes de la primera inyección de agua es 0.65 y que el diámetro de la unidad colectora representativo en la capa de partículas es el diámetro modal de la distribución de tamaño de partículas (69 nm). A pesar de lo indicado, en el estudio paramétrico realizado se ha considerado un rango de porosidades de la capa de partículas comprendido entre 0.4 y 0.97, con el fin de analizar el posible efecto de la compactación de la capa de partículas al tiempo que se incluyen los valores máximos de porosidad habituales en la literatura [10].

Con respecto a la distribución de la masa de hollín se asume que se produce un aumento del espesor de la capa de partículas a lo largo de los canales de entrada, desde la entrada de los mismos hasta el extremo posterior. En cada posición axial se considera que el espesor de la capa de partículas es homogéneo en todas las paredes del canal. El perfil de espesor de la capa de hollín a lo largo del canal se ha impuesto aplicando dos tipos de distribución: lineal y cuadrática. Por su parte, para ampliar el rango de distribuciones de hollín consideradas se supone que el espesor de la capa de partículas es muy delgado y constante desde la sección transversal de entrada hasta una distancia, a partir de la cual se impone el perfil de espesor creciente descrito. Esta distancia, se denomina distancia de inicio de la distribución de la masa de hollín ( $\delta_{pl}$ ),

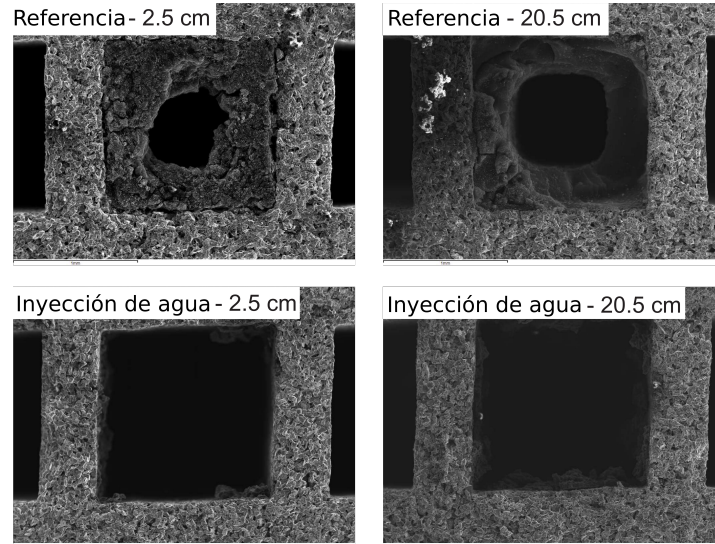
también se ha variado para determinar su impacto sobre la pérdida de presión del DPF.

La definición del estudio se basa en las conclusiones obtenidas de la visualización del medio poroso aplicando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) [11]. La Figura 5.2 presenta imágenes correspondientes a dos muestras del DPF #C, cuyas propiedades geométricas se resumen en la Tabla 5.1, con idéntica carga. Se compara la sección transversal de un canal de entrada en diferentes posiciones axiales, proveniente una de las muestras de un DPF sometido a la técnica de inyección de agua. En ambos casos se observa como la penetración del hollín en la pared es muy pequeña, lo que concuerda con los resultados obtenidos en estudios experimentales [12] y de modelado [13]. La capa de partículas de la muestra de referencia (sin inyección de agua) presenta un espesor similar tanto a la entrada como en la parte posterior del filtro. Sin embargo, en el caso del DPF sometido a inyección de agua, la región de entrada del canal muestra una capa fina e irregular de partículas. En este caso el hollín tiende a acumularse en la región del canal cercana al extremo cerrado. Esto se confirma en las imágenes de la Figura 5.3, correspondientes a la parte posterior (a 21.5 cm de la entrada del monolito) de diferentes canales de entrada de un DPF sometido a la técnica de inyección de agua. En esta figura se puede observar una clara acumulación de los fragmentos de la capa de hollín en las posiciones más alejadas de la entrada. Se puede suponer que el efecto de esta distribución es equivalente al que tendría un aumento del espesor de la capa de partículas en esta región por la reducción del área efectiva de la sección transversal del canal de entrada.

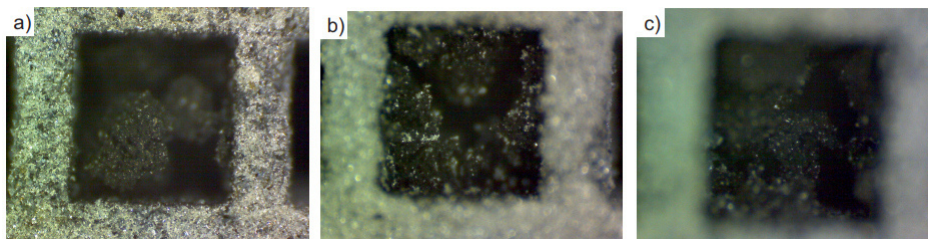
**Tabla 5.1.** *Propiedades geométricas del DPF #C.*

Diámetro [mm]	140
Longitud de canal [mm]	230
Lado del canal [mm]	1.42
Espesor de la pared porosa [mm]	0.46
Densidad de celdas [cpsi]	180
Porosidad [-]	0.41
Diámetro medio de poro [μm]	18.55
Permeabilidad [ $\times 10^{-13} \text{m}^2$ ]	5.85

La combinación de los barridos de porosidad de la capa de partículas e inicio de la distribución de la masa de hollín proporciona una gran variedad de estructuras de la capa de partículas. La Figura 5.4(a) muestra cómo la porosidad de la capa de partículas afecta al espesor de la misma a lo largo de los canales de entrada. En esta figura, la línea gris discontinua representa el



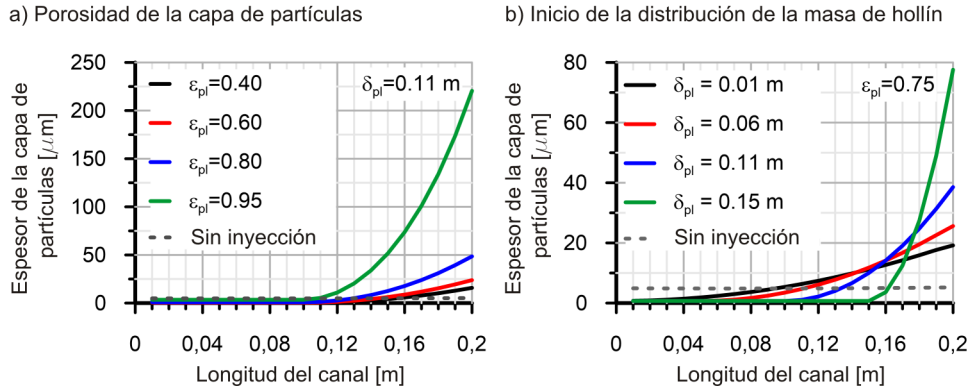
**Figura 5.2.** Imágenes obtenidas vía SEM de la sección transversal de los canales de entrada del DPF #C en diferentes ubicaciones con la misma carga de hollín para el caso de referencia y el caso sometido a inyecciones de agua.



**Figura 5.3.** Imágenes de los aglomerados de hollín acumulados en la parte posterior de los canales de entrada (a 21.5 cm de la entrada del monolito) después de la inyección de agua en el DPF #C.

espesor de la capa de partículas justo antes del primer evento de inyección, considerando que la porosidad de la capa de partículas es 0.65. Para los casos restantes, la distribución de la masa de hollín es exactamente la misma, es decir, para una misma longitud axial la masa de hollín es idéntica. En estos ejemplos, el inicio de la distribución de la masa de hollín se sitúa a 0.11 m respecto a la entrada del monolito ( $\delta_{pl} = 0.11$  m), y se le impone un

perfil de crecimiento cuadrático; por lo tanto, el cambio en la porosidad es el responsable de las diferencias de espesor de la capa de partículas de acuerdo con la Ecuación 5.1,



**Figura 5.4.** Efecto de (a) la porosidad de la capa de partículas y (b) del inicio de la distribución de masa de hollín en el perfil de espesor de la capa de partículas en el DPF #A.

$$w_{pl,i} = \frac{\alpha_{in} - \sqrt{\alpha_{in}^2 - \frac{m_{s,pl,i}}{\Delta x \rho_{pl}}}}{2} \quad (5.1)$$

donde el subíndice  $i$  identifica el nodo de cálculo a lo largo del canal. La densidad de la capa de partículas ( $\rho_{pl}$ ) es una función de la densidad del carbón y de la porosidad de la capa de partículas:

$$\rho_{pl} = \rho_C (1 - \varepsilon_{pl}) \quad (5.2)$$

Cuando la porosidad de la capa es inferior a 0.6 el espesor de la capa de partículas es muy bajo a lo largo de todo el canal. Sin embargo, a medida que aumenta la porosidad, el espesor experimenta un crecimiento más rápido, como se observa claramente en el caso de porosidad de 0.95. Las diferencias de espesor se hacen evidentes desde el inicio de la distribución de hollín y aumentan hacia el extremo posterior del canal de entrada. En contraste con la porosidad, el cambio en el inicio de la distribución de hollín en la capa de partículas, cuyo efecto se representa en la Figura 5.4(b), da lugar a perfiles de la capa en los que las diferencias se concentran en la región del extremo posterior. Esto es especialmente evidente cuando el inicio la distribución de hollín se da en las regiones posteriores del canal de entrada, lo que produce

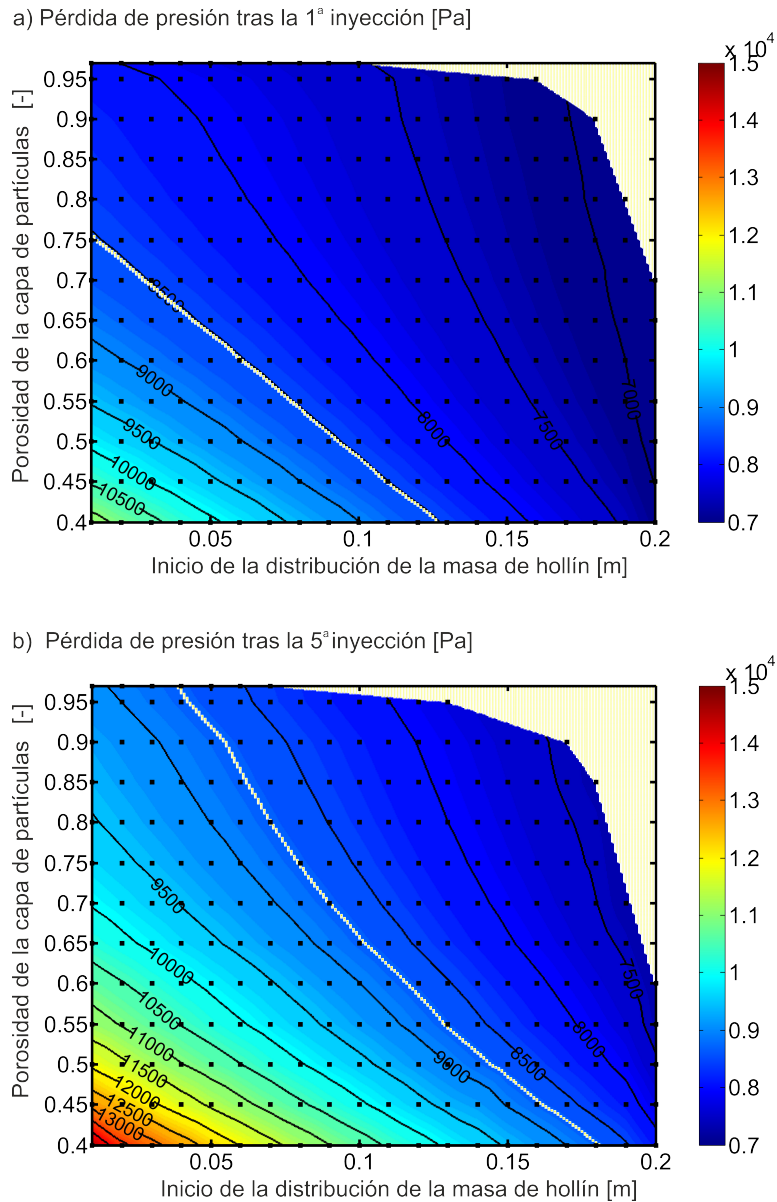
un aumento brusco del espesor a partir de distancias de inicio superiores a 0.15 m.

En este sentido, se ha realizado un estudio paramétrico en el que se busca reproducir el comportamiento del filtro en función del número de eventos de inyección de agua previos variando la porosidad de la capa de partículas y la distancia de inicio de la distribución de la masa de hollín. En este estudio se imponen las condiciones del flujo a la entrada del DPF y la masa de hollín después de la inyección de agua considerada. Los resultados de pérdida de presión en el filtro para las inyecciones 1<sup>a</sup> y 5<sup>a</sup> y para las inyecciones 9<sup>a</sup> y 13<sup>a</sup> se muestran en la Figura 5.5 y en la Figura 5.6 respectivamente. En ambos casos se ha considerado que la distribución de hollín es cuadrática. La línea blanca representa el dominio de la solución correspondiente al valor de pérdida de presión experimental para cada inyección.

Como se observa para todos los casos, existe una dependencia casi lineal de la pérdida de presión con la distancia de inicio de la distribución de hollín en la capa de partículas para todos los valores de porosidad, disminuyendo la pérdida de presión del sistema conforme más retrasado se encuentra el inicio de la distribución. Esto se pone en evidencia en la Figura 5.7 que representa la dependencia de la pérdida de presión con la distancia de inicio de la distribución de hollín, empleando un perfil cuadrático, para diferentes inyecciones de agua y porosidades de la capa de partículas. La máxima pérdida de presión siempre se obtiene cuando el inicio de la capa de partículas se sitúa cerca de la entrada del monolito, lo que significa que las peores condiciones de carga del DPF están determinadas por una capa de partículas homogénea a lo largo de todo el canal, que es el perfil natural hacia el que convergen los procesos de carga de hollín [9].

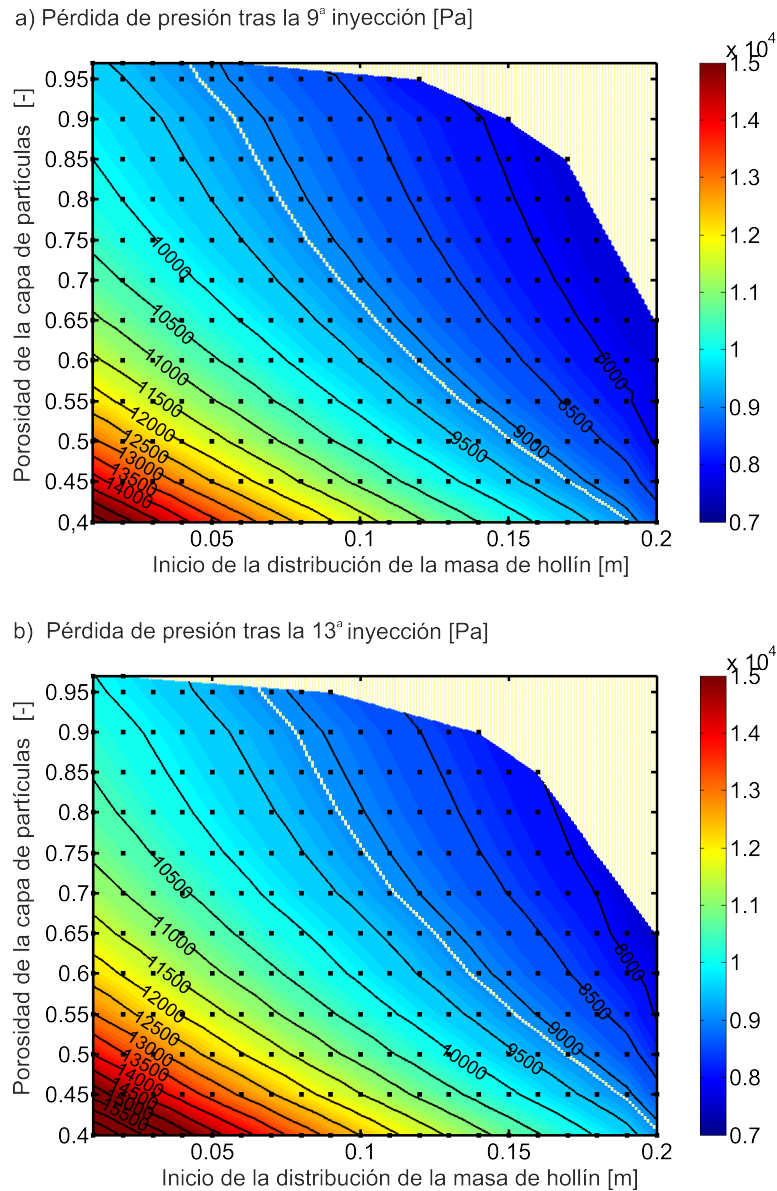
Estos resultados evidencian el interés por la acumulación de hollín y ceniza en el extremo posterior de los canales de entrada. Por otro lado, independientemente de la posición de inicio de la distribución de la masa de hollín en la capa de partículas, la pérdida de presión aumenta a medida que disminuye la porosidad. Este tipo de condiciones se darían con un flujo másico elevado y una temperatura media-baja, lo que da como resultado un alto número de Peclet [10]. Además, el impacto de la porosidad es mayor cuanto más homogénea es la distribución y mayor es la masa de hollín (número de inyección más alto).

Manteniendo como referencia una porosidad de la capa de partículas de 0.65, el análisis de los resultados mostrados en la Figura 5.5 y en la Figura 5.6 revela que la pérdida de presión experimental obtenida en el DPF #A después de la primera inyección de agua solo puede lograrse con distribuciones de hollín cuyo inicio se sitúe a varios centímetros de la entrada del canal ( $\sim 4.5$  cm).



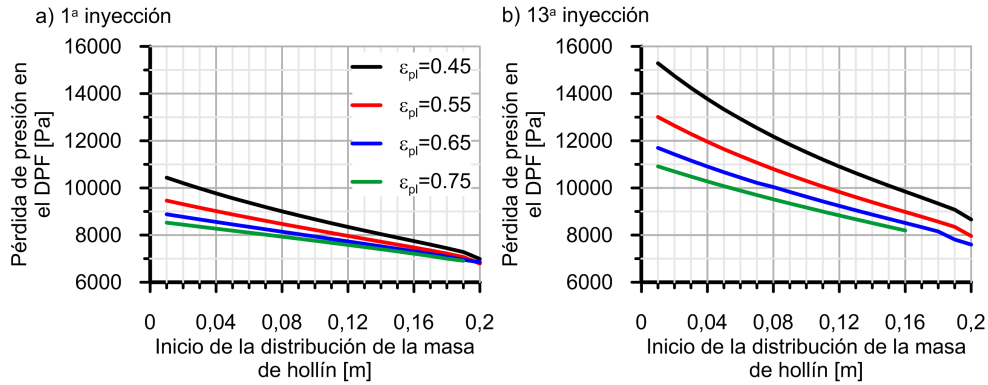
**Figura 5.5.** Pérdida de presión del DPF en función de la porosidad de la capa de partículas y del inicio de la distribución de masa de hollín después de: (a) la 1ª y (b) la 5ª inyección de agua en el DPF #A.

Esta tendencia hacia la región final del canal es más evidente a medida que



**Figura 5.6.** Pérdida de presión del DPF en función de la porosidad de la capa de partículas y del inicio de la distribución de masa de hollín después de: (a) la 9ª y (b) la 13ª inyección de agua en el DPF #A.

aumenta el número de inyecciones, incluso teniendo en cuenta que la pérdida de presión después del transitorio térmico aumenta de 8500 Pa a 9200 Pa.



**Figura 5.7.** Impacto del inicio de la distribución de la masa de hollín en la pérdida de presión del DPF en función de la porosidad de la capa de partículas y de la carga de hollín en el DPF #A para: (a) la 1ª y (b) la 13ª inyección de agua.

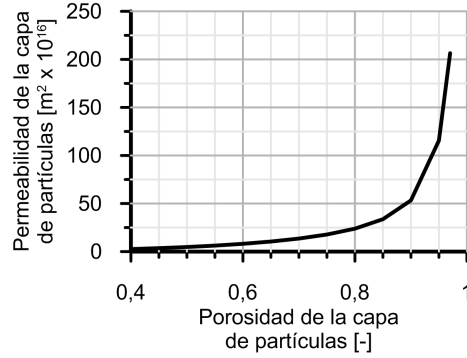
En la decimotercera inyección, el crecimiento de la capa de partículas debería comenzar a 12.5 cm de la entrada del monolito, asumiendo que la porosidad de la capa de partículas se mantuviera en 0.65. Por lo tanto, el inicio de la distribución de la masa de hollín se mueve progresivamente hacia el extremo posterior del canal a medida que aumenta la cantidad de hollín.

Esta tendencia de la distribución del hollín de la capa de partículas explica el motivo por el que conviene aumentar la pérdida de presión objetivo para realizar la inyección de agua después de la 13ª inyección durante el ensayo de carga mostrado en la Figura 5.1. Esto es debido a la necesidad de permitir que el espesor de la capa de partículas vuelva a crecer a lo largo de los canales de entrada antes de realizar una nueva inyección de agua efectiva [1].

Además, es necesario observar cómo la acumulación de hollín en la región posterior del filtro debería ser más intensa si la porosidad de la capa de partículas disminuyera como resultado de un proceso de compactación. De acuerdo con la ley de Darcy, este efecto indica que la disminución de la permeabilidad causada por la reducción de la porosidad tiene un impacto mucho más negativo que los beneficios que aportaría una capa de partículas más delgada. La Figura 5.8 representa la permeabilidad de la capa de partículas en función de la porosidad obtenida de acuerdo a la Ecuación 3.7 (Capítulo 3).

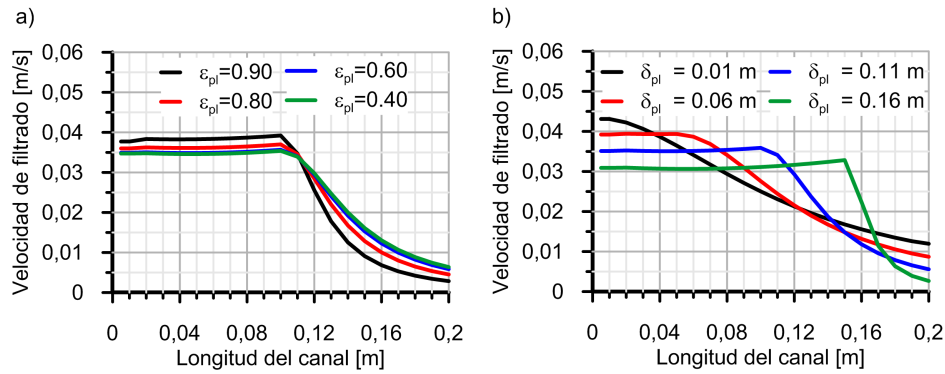
Por otra parte, según se ha mostrado en la Figura 5.4, el espesor de la capa de partículas es función de la porosidad, del perfil de distribución de hollín y, en consecuencia, de la ubicación axial de la distancia de inicio considerada. Por tanto, en los canales de entrada se produce una distribución de velocidades





**Figura 5.8.** Permeabilidad de la capa de partículas en función de su porosidad.

de filtrado condicionada por estas características. La Figura 5.9(a) muestra el perfil de velocidad de filtrado a lo largo del canal de entrada tras la 1ª inyección de agua en función de la porosidad de la capa de partículas. Se asume que la distancia de inicio de la distribución de la masa hollín se encuentra a 11 cm de la entrada del DPF ( $\delta_{pl} = 0.11$  m).



**Figura 5.9.** Perfil de velocidad de filtrado después de la 1ª inyección de agua en el DPF #A, en función de: (a) el inicio de distribución de masa de hollín y (b) de la porosidad de la capa de partículas.

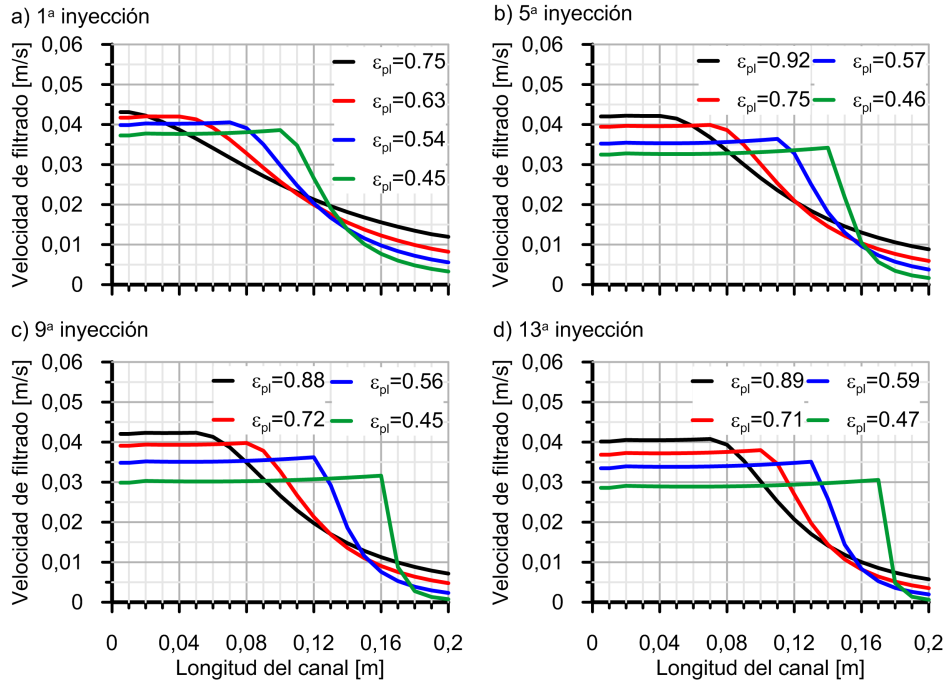
A medida que disminuye la porosidad de la capa de partículas, la velocidad de filtrado se reduce en la región inicial del canal de entrada. Sin embargo, esta velocidad es mayor en la región posterior para los casos de menor porosidad. Cuando la porosidad es baja, el flujo tiende a acumularse en el extremo posterior del canal de entrada, como consecuencia de la menor permeabilidad de la

capa, aumentando la presión. Por tanto, existe un mayor paso de flujo másico a través de la región de la capa de partículas cuando la porosidad disminuye, lo que se traduce en una mayor pérdida de presión.

Por otro lado, el perfil de velocidades de filtrado para una porosidad dada ( $\varepsilon_{pl} = 0.75$ ) se representa en la Figura 5.9(b) en función de la distancia de inicio de la distribución de hollín. Tras una región intermedia con una mayor velocidad de filtrado, el valor mínimo de la velocidad de filtrado se ubica en las regiones posteriores del filtro, donde la capa de partículas tiene el máximo espesor. La velocidad de filtrado se reduce ligeramente en la región cercana a la entrada del monolito a medida que aumenta la distancia de inicio de la distribución de masa de hollín. Este tipo de perfil de velocidad de filtrado conduce a una reducción progresiva de la pérdida de presión conforme el inicio de la distribución de masa de hollín se desplaza al final del canal de entrada, según se ha mostrado en la Figura 5.7.

Dada la influencia de la porosidad de la capa de partículas y del inicio de la distribución de la masa de hollín, existen diversas combinaciones de valores para estos parámetros que proporcionan la pérdida de presión experimental, representados por las líneas blancas en la Figura 5.5 y la Figura 5.6. En este sentido, la Figura 5.10 muestra un conjunto de perfiles de velocidad de filtrado, determinados por diferentes porosidades de la capa de partículas e inicios de la distribución de la masa de hollín que proporcionan la pérdida de presión experimental después de cada evento de inyección de agua. En todos los casos, la reducción de la porosidad de la capa de partículas va acompañada de un retroceso en el inicio de la distribución de la masa de hollín. Esto provoca una reducción de la velocidad de filtrado tanto en la región con capa fina de hollín como en la región final del canal de entrada. Como consecuencia, se reduce la longitud de la región donde se da la transición entre las altas y bajas velocidades de filtrado. Esta tendencia es más evidente a medida que aumenta la cantidad de hollín y el número de inyecciones, ya que el hollín se desplaza progresivamente hacia el extremo posterior de los canales de entrada.

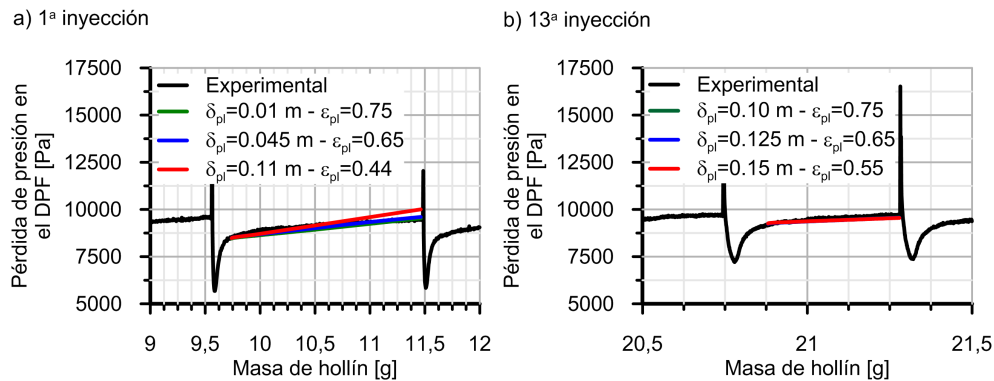
El análisis de la pérdida de presión del DPF tras cada evento de inyección proporciona las tendencias generales sobre el cambio de las propiedades de la capa de partículas debidas asociadas a este evento. Con el fin de describir con mayor detalle las características de la capa después de cada inyección, se seleccionaron varios pares de porosidades de la capa de partículas y de distancia de inicio de la distribución de la masa de hollín que proporcionaban la pérdida de presión experimental para modelar el proceso de carga de hollín posterior al evento de inyección.



**Figura 5.10.** Perfiles de velocidad de filtrado para diferentes inicios de la distribución de masa de hollín y porosidades de la capa de partículas que reproducen la pérdida de presión experimental después de cada evento de inyección de agua en el DPF #A: (a) la 1ª inyección de agua, (b) la 5ª inyección de agua, (c) la 9ª inyección de agua y (d) la 13ª inyección de agua .

La Figura 5.11 representa los casos para el modelado de la 1ª y 13ª inyección. Como se muestra en la Figura 5.11(a), la pendiente de la pérdida de presión después de la 1ª inyección de agua es ligeramente sensible a las propiedades de la capa de partículas. El mejor ajuste para el proceso de carga de hollín se obtiene cuando la porosidad de la capa de partículas, cuyo valor de referencia antes de la inyección es 0.65, no se ve afectada, requiriendo solo un mínimo arrastre de la capa de partículas. En este supuesto, el inicio de la distribución de hollín en la capa se encuentra a 0.045 m de la entrada del monolito. Inicios de la distribución de hollín más cercanos a la entrada del monolito requerirían que la porosidad de la capa de partículas aumentase tras la inyección. Por el contrario, un inicio de la distribución más desplazado hacia el final del canal de entrada estaría asociado a una gran compactación de la capa de partículas dando lugar a una tasa de aumento de la pérdida de presión con la masa de hollín excesiva.

A medida que se incrementa el número de inyecciones, la sensibilidad de la pendiente de pérdida de presión a la porosidad de la capa de partículas disminuye, como se muestra en la Figura 5.11(b) para el caso de la 13<sup>a</sup> inyección. Para esta inyección, el inicio de la distribución de hollín compatible con la pérdida de presión experimental se encuentra dentro de un rango pequeño, comprendido entre 0.10 m y 0.15 m. Sin embargo, es interesante observar que todavía hay una solución válida para la porosidad del caso de referencia ( $\varepsilon_{pl} = 0.65$ ). Esto confirma que el efecto de compactación de la capa como consecuencia de la inyección de agua puede considerarse es poco relevante, al no producirse cambios significativos en la porosidad de la capa.



**Figura 5.11.** Influencia del inicio de la distribución de masa de hollín y de la porosidad de la capa de partículas sobre el aumento de la pérdida de presión durante un proceso de carga después de inyecciones de agua en el DPF #A: (a) 1<sup>a</sup> inyección de agua y (b) 13<sup>a</sup> inyección de agua.

Para finalizar el análisis de la reducción de la pérdida de presión, la Figura 5.12 representa los resultados obtenidos para las inyecciones 1<sup>a</sup> y 13<sup>a</sup> imponiendo un perfil lineal a la distribución de la masa de hollín. Como se observa, las tendencias descritas pueden considerarse independientes del tipo de ley de distribución de hollín empleada. La diferencia principal está relacionada con el inicio de la distribución de hollín que proporciona la pérdida de presión experimental. Esta debe retrasarse en el caso de emplear una distribución lineal. Para un mismo valor de inicio de la distribución, cuando se emplea una ley lineal se impone una menor cantidad de hollín desplazado hacia la parte posterior del DPF en comparación con el uso de una ley cuadrática. En consecuencia, se genera una mayor pérdida de presión. Sin embargo, el orden de magnitud de las soluciones es muy similar y demuestra que la representación asumida proporciona una buena base para comprender el mecanismo

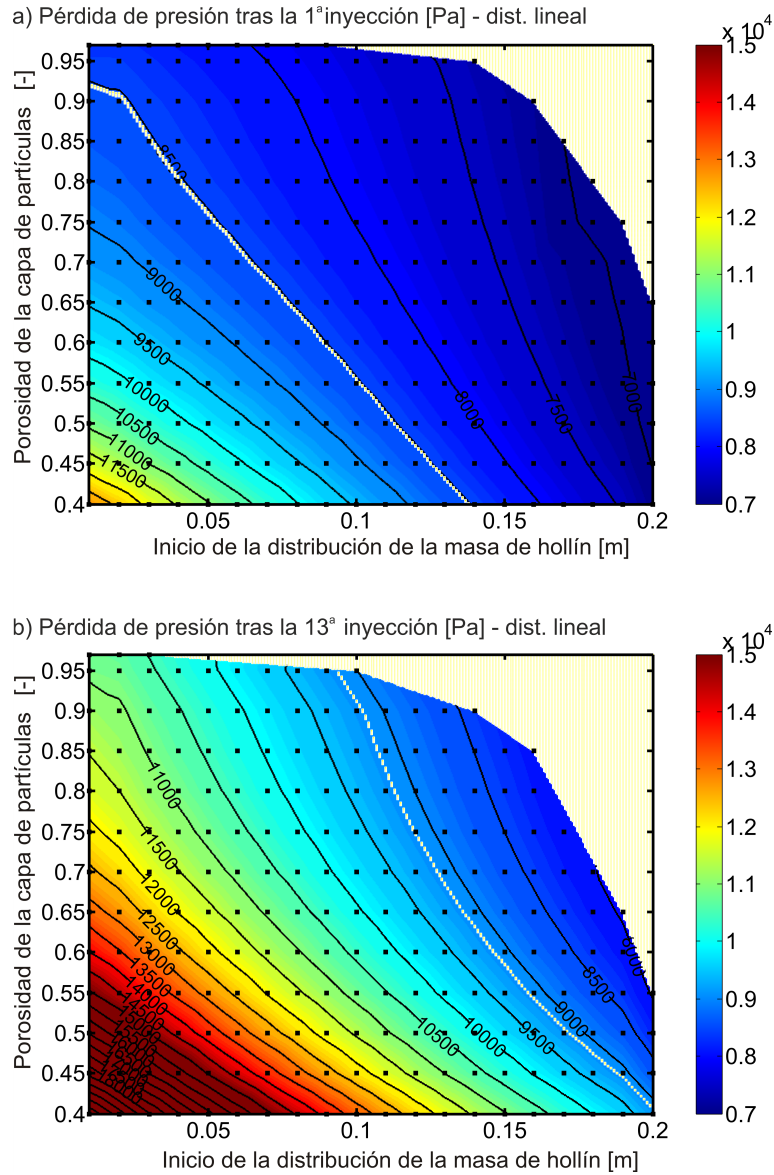
que conduce a la reducción de la pérdida de presión tras eventos de inyección de agua a la entrada del DPF.

### 5.3.2. Eficiencia de filtrado y regeneración

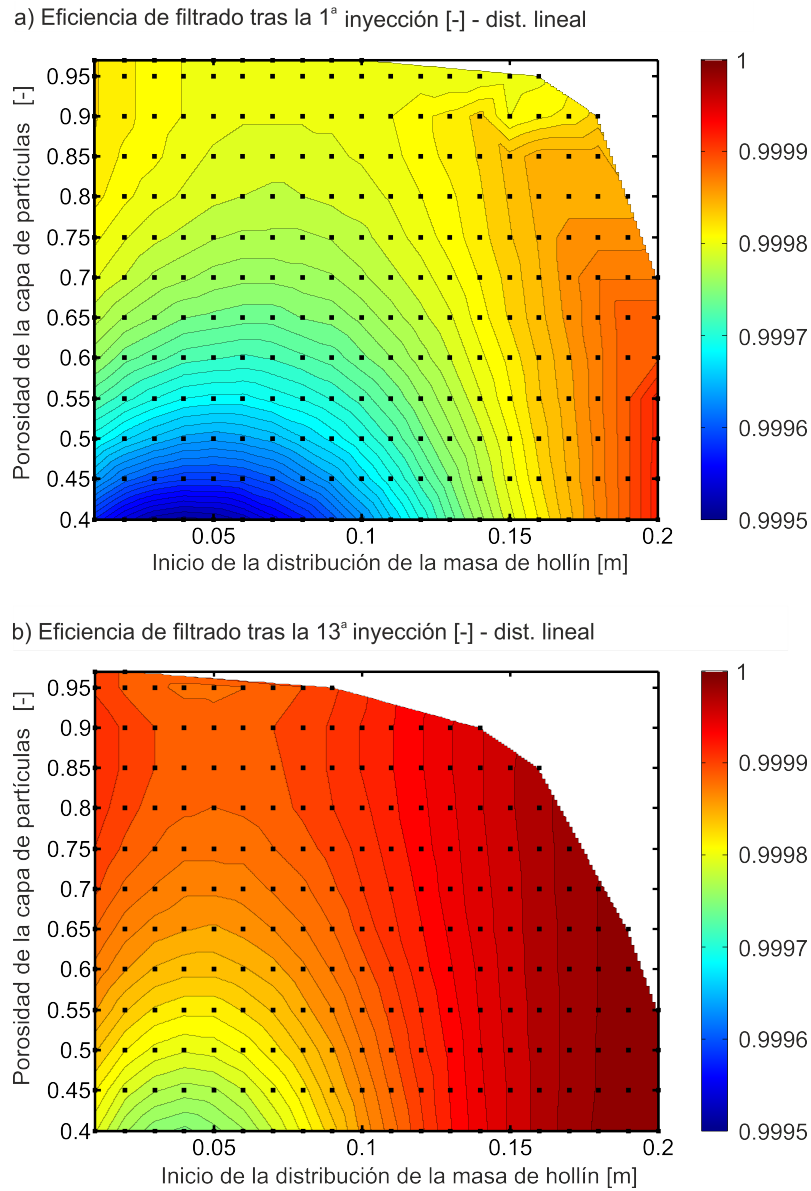
Los datos experimentales confirman que el empleo de técnicas de inyección de agua a la entrada del DPF no tiene efecto sobre la eficiencia de filtrado [2], manteniéndose en valores superiores al 99% de eficiencia de filtrado basada en el número de partículas. De acuerdo con los resultados teóricos y de visualización mostrados en el Apartado 5.3.1, este comportamiento puede justificarse por la falta de variación en la penetración del hollín en la pared porosa, manteniéndose saturada una porción de la misma que actúa como un filtro de barrera y asegura una alta eficiencia de filtrado en la región situada antes del inicio de la distribución de la capa de partículas. Además, la delgada capa de partículas existente a lo largo de todo el canal de entrada también contribuye a asegurar el rendimiento de filtrado del DPF. Debido a esto, como se muestra en la Figura 5.13 para las condiciones de operación posteriores a distintos eventos de inyección, la eficiencia teórica de filtrado basada en masa es superior al 99.99% para todas las combinaciones de propiedades de la capa de partículas consideradas.

Con respecto al comportamiento del sistema durante los procesos de regeneración, trabajos previos presentes [1] mostraron que el uso de técnicas de inyección de agua a la entrada del DPF no tenían un efecto apreciable sobre los procesos de regeneración pasiva y activa. Con el fin de analizar la forma en la que las distribuciones de hollín no homogéneas influyen en los procesos de regeneración activa se ha empleado el modelo de regeneración 1D presentado en el Capítulo 3 para simular el proceso de regeneración activa medido experimentalmente tras las sucesivas inyecciones de agua.

La Figura 5.14(a) compara la pérdida de presión experimental y modelada durante la regeneración activa de referencia y tras la aplicación de inyecciones de agua consecutivas. De modo análogo la Figura 5.14(b) muestra la evolución de la temperatura del gas de salida durante ambas regeneraciones. En ambos ensayos (de referencia y aplicando inyecciones de agua consecutivas) el DPF se cargó hasta acumular 60 g (22 g/l) de hollín. Después del ensayo de acumulación de hollín se realizaron dos ciclos NEDC consecutivos antes de llevar a cabo la regeneración activa. Los detalles sobre el proceso de carga de hollín se pueden consultar en [1] y los parámetros cinéticos empleados en las simulaciones se muestran en la Tabla 5.2. A este respecto cabe destacar la diferencia entre los factores preexponenciales empleados en el modelado de la



**Figura 5.12.** Pérdida de presión del DPF #A en función de la porosidad de la capa de partículas y del inicio de la distribución de masa de hollín cuando se impone una distribución de masa de hollín lineal: (a) 1ª inyección de agua y (b) 13ª inyección de agua.



**Figura 5.13.** Eficiencia de filtrado en función de la porosidad de la capa de partículas y del inicio de la distribución de la masa de hollín después del: (a) 1ª evento de inyección de agua y (b) 13ª evento de inyección de agua.

regeneración de referencia y la regeneración tras las sucesivas inyecciones de agua. Se asume que el incremento en el factor preexponencial de la oxidación

**Tabla 5.2.** *Parámetros cinéticos empleados en el estudio.*

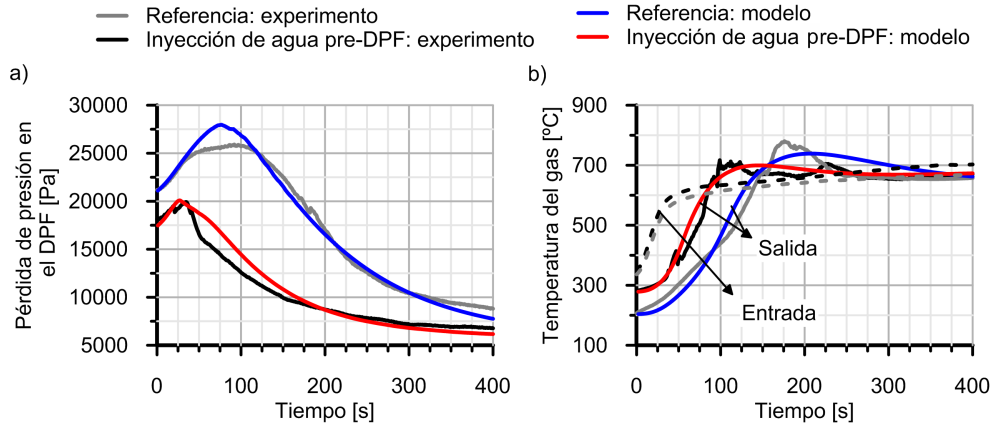
Referencia	$A_n$ [-]	$\frac{\text{O}_2}{\text{NO}_2}$	$\frac{1.3}{6}$
	$E_{a_n}$ [J/mol]	$\frac{\text{O}_2}{\text{NO}_2}$	$\frac{1 \times 10^5}{9.5 \times 10^4}$
Inyección de agua	$A_n$ [-]	$\frac{\text{O}_2}{\text{NO}_2}$	$\frac{1.72}{8}$
	$E_{a_n}$ [J/mol]	$\frac{\text{O}_2}{\text{NO}_2}$	$\frac{1 \times 10^5}{9.5 \times 10^4}$

con  $\text{O}_2$  necesario para reproducir la regeneración tras la inyección de agua es debido a cambios en la estructura de las partículas de hollín, causadas por el vapor de agua [14].

Al inicio de la regeneración se puede observar una menor pérdida de presión en el caso del ensayo en el que se ha empleado la técnica de inyección de agua a la entrada del DPF. Esto es así a pesar de la mayor temperatura en el interior del monolito lo que se manifiesta en una temperatura del gas de salida más alta e implica un aumento de la pérdida de presión del DPF debido a la menor densidad del gas que lo trasiega. Aún siendo la temperatura del gas de entrada igual durante las dos regeneraciones, la temperatura del gas de salida es más alta en la regeneración realizada tras las inyecciones de agua pre-DPF. Esto se debe a que en el caso en el que se emplearon inyecciones de agua la estabilización térmica fue más prolongada antes del inicio de la regeneración, lo que condujo a que la temperatura del monolito fuera mayor. Debido a la mayor temperatura se esperaría que el proceso de regeneración fuera más rápido para el caso de inyección de agua. Este resultado también es de esperar al observar la dinámica de la pérdida de presión del sistema, correctamente predicha por el modelo para ambos ensayos. El pico de temperatura en el gas a la salida del DPF es prácticamente idéntico en ambos ensayos obteniéndose también resultados de modelado consistentes.

Los resultados de la simulación proporcionan información interesante acerca del impacto de la inyección de agua sobre la regeneración. La Figura 5.15(a) muestra la evolución de la masa de hollín DPF durante ambos procesos de regeneración. La tasa de consumo de la masa de hollín es mayor en el caso del ensayo relacionado con la inyección de agua durante los primeros segundos de la regeneración. Sin embargo, esta tasa decrece de forma progresiva. De hecho, la cantidad de hollín acumulada en el DPF tras aplicar la técnica de inyección de agua es claramente superior tras 200 s. Por lo tanto, la rápida

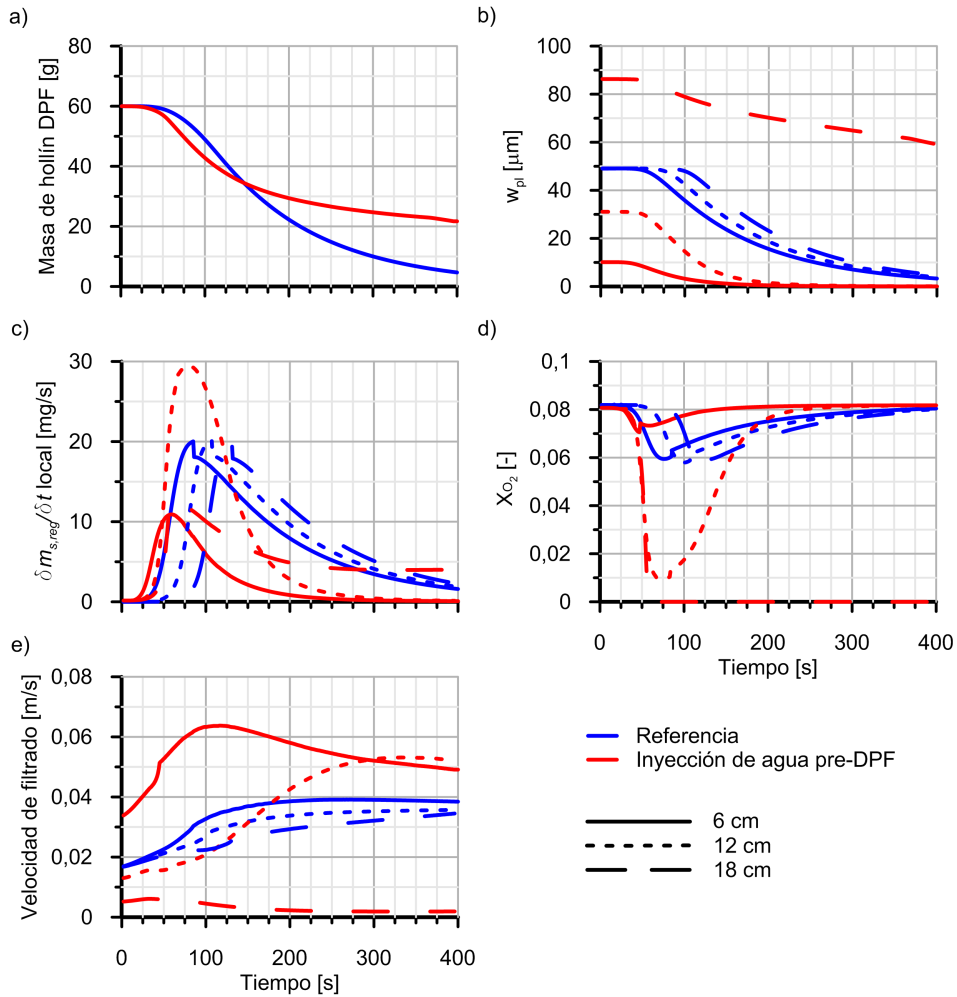




**Figura 5.14.** Comparación entre los resultados experimentales y de modelado obtenidos para los procesos de regeneración activa de referencia y tras los eventos de inyección de agua: (a) pérdida de presión del DPF y (b) temperatura del gas de salida.

reducción en la pérdida de presión durante este ensayo solo se puede explicar por la falta de uniformidad en la tasa de consumo del hollín a lo largo del monolito.

La Figura 5.15(b) muestra la variación en el espesor de la capa de partículas durante el proceso de regeneración en diferentes ubicaciones a lo largo del canal. En la regeneración de referencia, el cambio en el espesor de la capa de partículas sigue la misma dinámica para todas las distancias, observando solo un cierto retraso hacia el extremo posterior del monolito gobernado por el transitorio térmico. Estos resultados son consistentes con la tasa de consumo de hollín y la fracción molar de  $O_2$  a la salida del medio poroso que se muestran en los gráficos (c) y (d) de la Figura 5.15, respectivamente. Este comportamiento se rige por la velocidad de filtrado, mostrada en la Figura 5.15(e). Dicha velocidad es muy homogénea a lo largo de los canales de entrada para la regeneración de referencia, lo que causa la existencia de un flujo másico y un tiempo de residencia del gas en el medio poroso similares para todo el monolito. Sin embargo, el diferente espesor inicial de la capa de partículas en el ensayo del DPF en el que se le aplicaron inyecciones de agua condiciona la dinámica posterior del proceso de regeneración. La Figura 5.15(b) confirma que el pequeño espesor de la capa hace que se consuma de forma rápida hasta la región intermedia del canal de entrada. Este fenómeno explica la rápida reducción de la pérdida de presión, que puede llevar a concluir que el filtro ya se encuentra libre de hollín. No obstante, la oxidación del hollín en la región pos-



**Figura 5.15.** Comparación en la evolución de variables características en diferentes posiciones axiales del DPF entre la regeneración activa de referencia y tras los eventos de inyección de agua pre-DPF: (a) masa de hollín acumulada en el filtro, (b) espesor de la capa de partículas, (c) tasa de consumo de hollín, (d) concentración molar de  $O_2$  a la salida del medio poroso y (e) velocidad de filtrado.

terior, donde se ha acumulado en mayor medida, es muy lenta. Es interesante observar que, de acuerdo a la Figura 5.15(c), la tasa de consumo de hollín es baja y muy similar en las regiones de entrada y posterior del monolito, siendo máxima en la región intermedia. Esto se explica por la velocidad de filtrado,

cuyo valor más elevado se alcanza a 6 cm de la entrada al monolito por el reducido espesor de la capa de partículas.

En consecuencia, la tasa de consumo del hollín viene determinada por un tiempo de residencia del gas reducido, pero también por la alta temperatura y la concentración de  $O_2$ , cuya fracción molar a la salida se muestra en la Figura 5.15(d). Como resultado, la tasa de consumo de hollín es lo suficientemente elevada para eliminar rápidamente la capa de partículas. A medida que la capa de partículas se consume progresivamente a lo largo de los canales de entrada, las velocidades de filtrado para las distintas posiciones tienden a coincidir, como se deduce del análisis de la velocidad de filtrado a 6 cm y 12 cm de la entrada del monolito. En cuanto a la dinámica de la tasa de consumo de hollín, ésta tiene valores similares tanto a 6 cm de la entrada del monolito como en su parte posterior (18 cm). La causa de esto es que la región situada a la entrada del monolito tiene un espesor reducido y, además, la regeneración de la misma tiene lugar cuando la temperatura de la zona no es máxima. En cambio, en la región posterior, la velocidad de filtrado es muy baja, lo que causa que el tiempo de residencia del gas en la pared sea elevado. Esto favorece la oxidación del hollín. Sin embargo, la mayor parte del  $O_2$  presente en el gas se consume (a pesar de su alta concentración inicial), lo que limita la tasa de consumo de hollín. Este comportamiento observado en la región posterior se agrava también por el hecho de que el hollín presente en las regiones de entrada e intermedias se oxida ya que el flujo tiende a atravesar primero el medio poroso en estas regiones. En consecuencia, la velocidad de filtrado se reduce aún más en el extremo posterior del canal, disminuyendo la masa de  $O_2$  disponible y ralentizando su regeneración.

En conclusión, se observa como la simulación empleando el modelo 1D de DPF descrito en el Capítulo 3 está gobernada por la ausencia de oxígeno en las regiones posteriores de los canales de entrada. En estas condiciones, la importancia del transporte por difusión aumenta, debido al elevado gradiente de oxígeno que se genera. Considerar la difusión del  $O_2$  desde el canal de salida hacia la capa de partículas supone una fuente de oxígeno adicional en estas regiones que es necesario considerar. Por este motivo se ha modificado el modelo de regeneración presentado en el Capítulo 3, incluyendo el transporte por difusión de  $O_2$  a través del medio poroso, como herramienta para evaluar con una precisión adecuada el impacto de la distribución no homogénea de hollín sobre el proceso de regeneración.

## 5.4. Transporte de masa por difusión en el medio poroso

Para tener en cuenta el efecto que tiene la difusión en el medio poroso sobre la tasa de reacción es necesario resolver la ecuación de transporte convectiva-difusiva para el oxígeno. Esta ecuación se resolverá únicamente en sentido tangencial, es decir, a través del medio poroso.

$$\frac{\partial \rho A_f Y_{O_2}}{\partial t} = \frac{\partial \rho u_w A_f Y_{O_2}}{\partial z} - D_{ef,w,O_2} \frac{M_{O_2}}{M} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \rho A_f Y_{O_2}}{\partial z} \right) - \rho A_f \frac{M_{O_2}}{M} \dot{\omega}_{O_2} \quad (5.3)$$

Al igual que en el modelo sin transporte difusivo, presentado en el Capítulo 3, se asume que el flujo es incompresible y que la velocidad de filtrado y el área de filtrado son constantes en cada una de las regiones tangenciales, con lo que la Ecuación 5.3 puede reescribirse como:

$$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial t} = u_w \frac{\partial X_{O_2}}{\partial z} - D_{ef,w,O_2} \frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial z^2} - \dot{\omega}_{O_2} \quad (5.4)$$

Para su resolución se aplican diferencias finitas centradas y explícitas a cada una de las derivadas parciales:

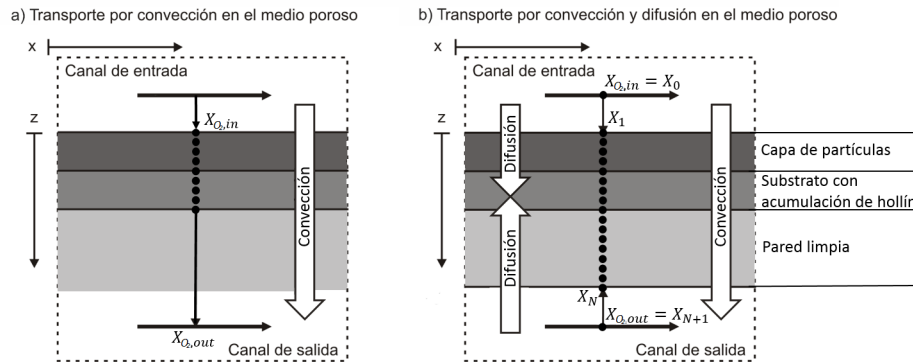
$$\begin{aligned} \frac{X_{O_2,l}^{t+1} + X_{O_2,l}^t}{\Delta t} = u_w \frac{X_{O_2,l+1}^t + X_{O_2,l-1}^t}{2\Delta z} - D_{ef,w,O_2} \frac{X_{O_2,l+1}^t - X_{O_2,l}^t + X_{O_2,l-1}^t}{\Delta z^2} \\ - \left( S_{p,ext} + \eta_{int_{O_2}} S_{p,int} \right) k_{O_2} \alpha_{O_2} \frac{K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}^t}{1 + K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}^t} \end{aligned} \quad (5.5)$$

En la Ecuación 5.5, el subíndice  $l$  identifica el nodo de cálculo y el superíndice  $t$  el instante temporal. Reordenando la Ecuación 5.5 se obtiene la concentración de reactivo en cada nodo tangencial al final de cada paso de tiempo ( $X_{O_2,l}^{t+1}$ ),

$$\begin{aligned} X_{O_2,l}^{t+1} = \Delta t \left( u_w \frac{X_{O_2,l+1}^t + X_{O_2,l-1}^t}{2\Delta z} - D_{ef,w} \frac{X_{O_2,l+1}^t - X_{O_2,l}^t + X_{O_2,l-1}^t}{\Delta z^2} \right) \\ - \Delta t \left( S_{p,ext} + \eta_{int_{O_2}} S_{p,int} \right) k_{O_2} \alpha_{O_2} \frac{K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}^t}{1 + K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}^t} - X_{O_2,l}^t \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde la difusividad efectiva en el medio poroso se calcula de manera análoga a lo aplicado al medio poroso en catalizadores de flujo continuo (Ecuación 4.21).

La Ecuación 5.6 se aplica a cada uno de los nodos de cálculo en los que se discretiza el volumen de control, que engloba todo el medio poroso, según el esquema del mallado espacial mostrado en la Figura 5.16(b). Dicho esquema se compara frente al caso de la resolución de la ecuación de transporte convectivo propuesta en el Capítulo 3 (Figura 5.16(a)). Los contornos del volumen de control se definen sobre las superficies de contacto del medio poroso con los canales de entrada y salida.



**Figura 5.16.** Esquema de cálculo para la resolución de (a) la ecuación de transporte por convección empleando el método  $RK4$  y (b) la ecuación de transporte por convección y difusión empleando el método de diferencias finitas.

Debido a la existencia del transporte difusivo causado por los gradientes de concentración de oxígeno, la concentración en la superficie de contacto del medio poroso con los canales de entrada y salida no se corresponde con la de los gases que trasiegan dichos canales. En este modelo, el medio poroso se discretiza en un número  $N$  de nodos tangenciales, considerándose el nodo 0 como el correspondiente al gas en el canal de entrada y el nodo  $N + 1$  como el correspondiente al gas en el canal de salida. Estos nodos suponen las condiciones de contorno para la resolución de la ecuación de transporte por convección y difusión en el medio poroso.

Si bien la resolución de la Ecuación 5.6 proporciona el valor de la fracción molar de oxígeno en cada uno de los nodos de cálculo a través de la pared porosa, la existencia de transporte difusivo impide calcular la tasa de reacción de manera directa como la diferencia de concentración entre nodos. Por lo tanto, para estimar la variación de la concentración de oxígeno debido a las reacciones de oxidación ( $\Delta X'_{O_2}$ ) se recurre a la resolución de la ecuación de transporte

convectivo en condiciones cuasi-estacionarias en cada nodo de cálculo en dirección tangencial:

$$\Delta X'_{O_2,l} = \frac{\Delta z}{u_w} \dot{\omega}_{O_2,l} \quad (5.7)$$

Teniendo en cuenta la definición de la tasa de reacción,

$$\dot{\omega}_{O_2,l} = \left( S_{p,ext} + \eta_{intO_2} S_{p,int} \right) \alpha_{O_2} k_{O_2} \frac{K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}}{1 + K_{SO_2} p_g X_{O_2,l}}, \quad (5.8)$$

es posible despejar el valor de  $\dot{\omega}_{O_2,l}$  asumiendo que  $X_{O_2,l}$  tiene el valor obtenido de la resolución de la Ecuación 5.6, de manera que la tasa de consumo de oxígeno para cada región de reactividad se calcula por medio del sumatorio de la tasa de consumo en cada nodo

$$\frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} = \sum \Delta X'_{O_2,l} A_f c_g, \quad (5.9)$$

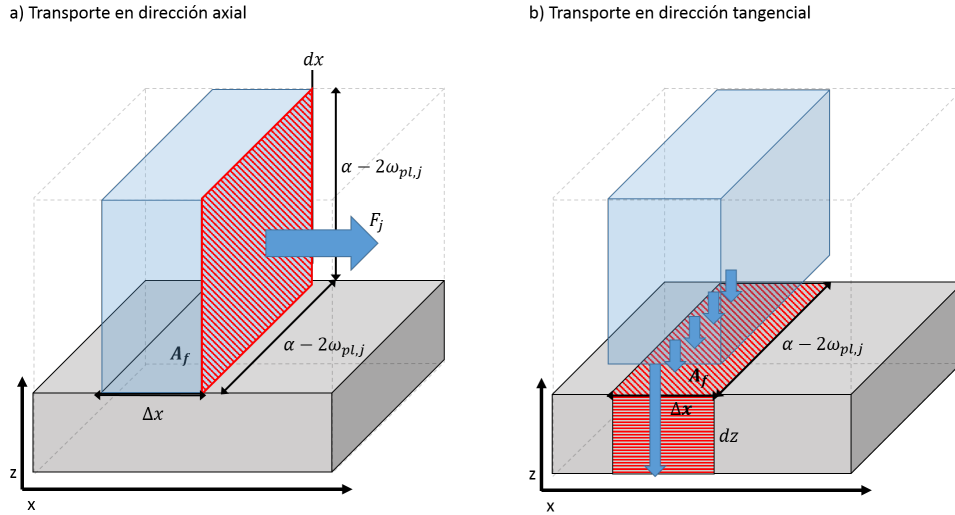
calculándose finalmente la masa de hollín consumida y el calor liberado en las reacciones de oxidación por medio de las Ecuaciones 3.33 y 3.34, respectivamente.

La existencia del transporte difusivo en el medio poroso produce cambios en la concentración de oxígeno en los canales, respecto a la que ocurriría si se considerara solo el transporte por convección. Esto altera el perfil de concentración en dirección axial existente, en el canal de salida, y hace necesario considerar un término fuente adicional referido a la difusión en dirección tangencial. Por otra parte, el efecto de la difusión en dirección axial se asume despreciable debido a la mayor importancia del transporte por convección causada por la mayor velocidad del flujo en el canal [6][7]. Con estas premisas, se obtiene la ecuación de conservación del oxígeno en los canales considerando el efecto del transporte por difusión en dirección tangencial:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho_j Y_{O_2,j} F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_j Y_{O_2,j} u_j F_j)}{\partial x} &= (-1)^j 4 \frac{\partial A_f \rho_j u_{w_j} Y_{O_2,w_j}}{\partial x} \\ -4D_{ef,w,O_2} \frac{M_{O_2}}{M} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial A_f \rho_j Y_{O_2}}{\partial z} \right) \Big|_{w_j} & \end{aligned} \quad (5.10)$$

El término difusivo sobre la superficie tangencial del canal (indicado por el subíndice  $w_j$ ), presente en la Ecuación 5.10 resulta equivalente al de la Ecuación 5.3, lo que permite acoplar la resolución en las direcciones axial y

tangencial. En ambos casos, este término se aplica sobre el área de filtrado del canal, determinado por la longitud del volumen de control ( $\Delta x$ ), el lado del canal ( $\alpha - 2w_{pl}$ ) y sus cuatro paredes, según se esquematiza en la Figura 5.17.



**Figura 5.17.** Representación de las ecuaciones de transporte de las especies químicas en dirección axial y en dirección tangencial.

Haciendo uso de la definición del área de filtrado, la Ecuación 5.10 puede reescribirse como:

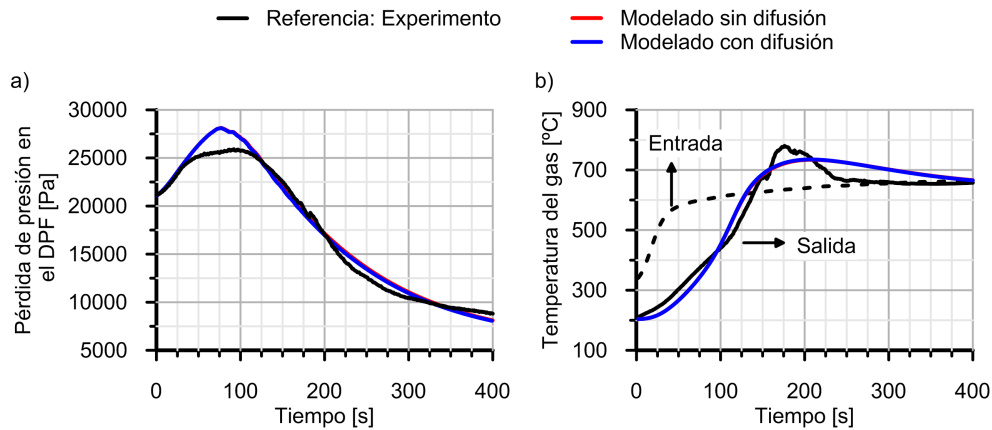
$$\frac{\partial (\rho_j Y_{O_2,j} F_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_j Y_{O_2,j} u_j F_j)}{\partial x} = (-1)^j 4 (\alpha - 2w_{pl,j}) \rho_j u_{w_j} Y_{O_2,w_j} - 4 (\alpha - 2w_{pl,j}) \rho_j \frac{M_{O_2}}{M} D_{ef,w,O_2} \left( \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \Big|_{w_j} \quad (5.11)$$

empleándose esta ecuación para conocer la concentración de las especies reactivas en los canales del monolito.

#### 5.4.1. Efecto de la difusión en el medio poroso

Con el fin de validar el modelo de regeneración 1D con transporte convectivo-difusivo se realiza la simulación del ensayo de referencia con carga inicial de 22 g/l empleando el ajuste del modelo 1D presentado en el Capítulo 3. Tal

y como se indica en dicho capítulo, en las regeneraciones controladas el suministro de oxígeno no supone una limitación para la oxidación del hollín acumulado. En consecuencia, la consideración de la difusión en la pared no conlleva una diferencia relevante en el modelado de estas regeneraciones [6]. Dado que la regeneración de referencia cumple con las características de las regeneraciones controladas, es de esperar que la consideración de la difusión en el medio poroso no suponga diferencia en los resultados del modelado. Para probar este resultado, en la Figura 5.18 se muestra la evolución de la pérdida de presión y de la temperatura del gas a la salida del filtro, considerando el efecto del transporte por difusión en el medio poroso comparándola frente a los resultados experimentales y la solución obtenida en el Capítulo 3.

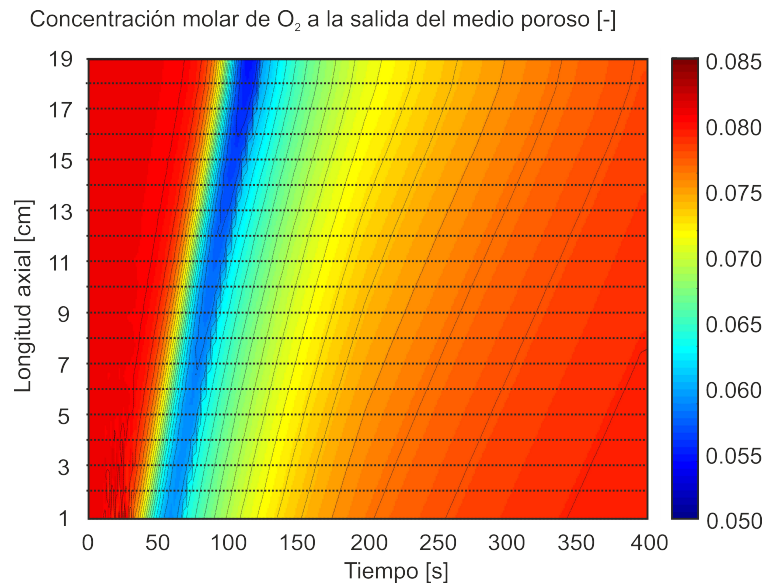


**Figura 5.18.** Comparación entre los resultados experimentales y de modelado considerando y sin considerar la difusión en el medio poroso obtenidos para el proceso de regeneración activa de referencia: (a) pérdida de presión del DPF y (b) temperatura del gas de salida.

En la Figura 5.18(a) es posible comprobar como la consideración de la difusión en el medio poroso no afecta a la dinámica de la pérdida de presión de las regeneraciones controladas, siendo despreciables las diferencias entre ambas simulaciones. En este mismo sentido, el efecto del modelado de la difusión sobre la temperatura del gas es igualmente nulo, según lo mostrado en la Figura 5.18(b).

La Figura 5.19 muestra la concentración de oxígeno a la salida del medio poroso, obtenida en la simulación realizada sin difusión, para las diferentes posiciones axiales del canal de salida durante toda la regeneración.

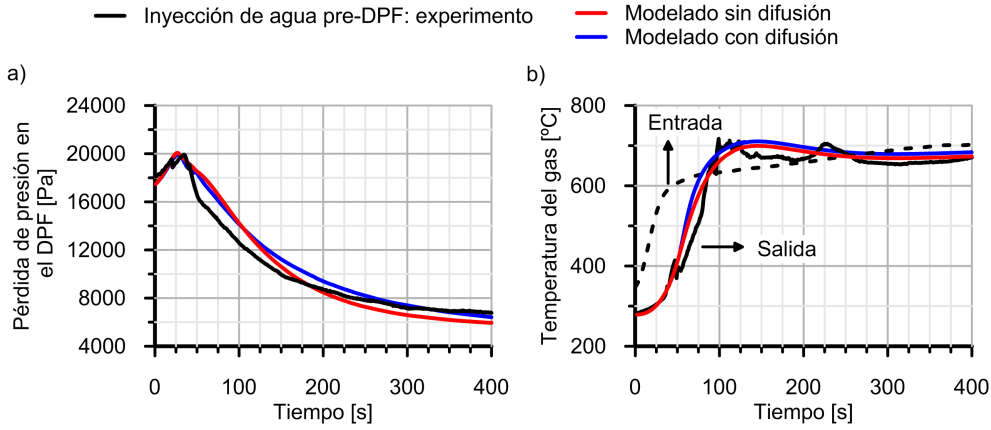




**Figura 5.19.** Evolución de la concentración molar de  $O_2$  a la salida del medio poroso a lo largo del canal de salida.

En la Figura 5.19 se observa que la menor concentración de oxígeno se obtiene en el instante 120 s cerca de la sección de salida del monolito, lo que se corresponde con el momento y posición donde se da la máxima reactividad. La concentración molar de oxígeno en este punto; y por lo tanto la mínima que se alcanza en la regeneración; es de 0.055, cuando la concentración molar de oxígeno del gas de entrada, y por lo tanto máxima, es de 0.081. Esta pequeña diferencia entre la concentración máxima y mínima, que garantiza un exceso de oxígeno, junto al hecho de que la velocidad de filtrado sea relativamente alta, hacen que la convección sea el fenómeno controlante del transporte de la especie en el medio poroso. Por esta razón, no existen diferencias en la concentración de oxígeno obtenidas en las simulaciones con y sin difusión lo que hace que la velocidad de oxidación de hollín sea idéntica para ambas.

Estas condiciones cambian cuando se analiza la regeneración llevada a cabo tras las inyecciones de agua. En este caso aparecen gradientes de concentración de oxígeno importantes en el medio poroso localizado al final del canal de entrada, tal y como se aprecia en la Figura 5.15(d). En la Figura 5.20 se muestran la pérdida de presión y la temperatura del gas a la salida del filtro en la simulaciones de la regeneración realizada tras las sucesivas inyecciones de agua considerando el transporte por difusión en el medio poroso.



**Figura 5.20.** Comparación entre los resultados experimentales y de modelado considerando y sin considerar la difusión en el medio poroso obtenidos para el proceso de regeneración activa tras las inyecciones de agua: (a) pérdida de presión del DPF y (b) temperatura del gas de salida.

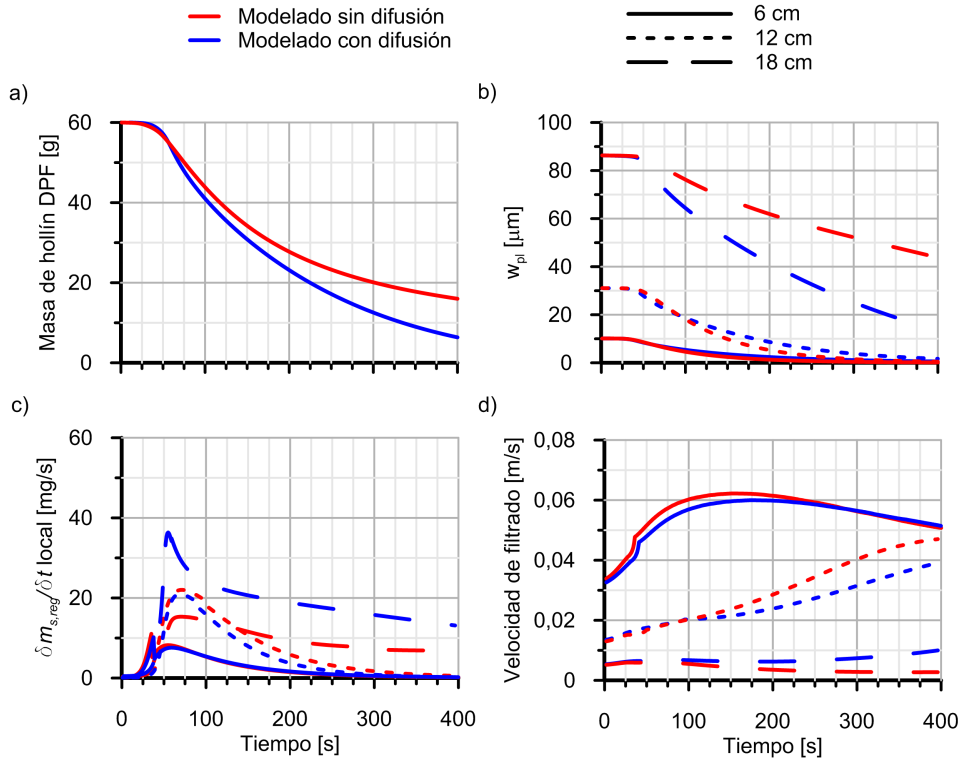
**Tabla 5.3.** Parámetros cinéticos empleados en el estudio.

$A_n$ [-]	O <sub>2</sub>	1.5
	NO <sub>2</sub>	7
$E_{a_n}$ [J/mol]	O <sub>2</sub>	$1 \times 10^5$
	NO <sub>2</sub>	$9.5 \times 10^4$

Los resultados mostrados en la Figura 5.20 referentes a la simulación realizada con el modelo de regeneración sin difusión han sido obtenidos empleando el ajuste indicado en la Tabla 5.2. Para la simulación realizada incluyendo el transporte por difusión se han usado los parámetros mostrados en la Tabla 5.3. Estos parámetros de ajuste son más parecidos a los que se utilizaron para el modelado del caso de referencia que los empleados en la simulación de la regeneración tras la inyección realizada con el modelo sin difusión.

Los resultados de pérdida de presión mostrados en la Figura 5.20(a) permiten comprobar como el descenso en la pérdida de presión es más progresivo en la simulación realizada considerando la difusión en el medio poroso. En cuanto a la temperatura del gas de salida, en la Figura 5.20(b) se observa que la temperatura predicha en la simulación considerando la difusión es superior a la obtenida en el caso sin difusión a partir del segundo 55. Estos resultados indican que incluir la difusión produce un incremento en la tasa de consumo de hollín inicial, que se traduce en un aumento de la energía liberada y de la

temperatura del gas de salida. La Figura 5.21 muestra la cantidad de hollín acumulada en el filtro a lo largo del proceso de regeneración y la evolución en dirección axial de las principales variables que describen el proceso de regeneración del filtro.



**Figura 5.21.** Comparación en la evolución de variables características en diferentes posiciones axiales del DPF entre la simulación con y sin difusión de la regeneración tras los eventos de inyección de agua pre-DPF: (a) masa de hollín acumulada en el filtro, (b) espesor de la capa de partículas, (c) tasa de consumo de hollín y (d) velocidad de filtrado.

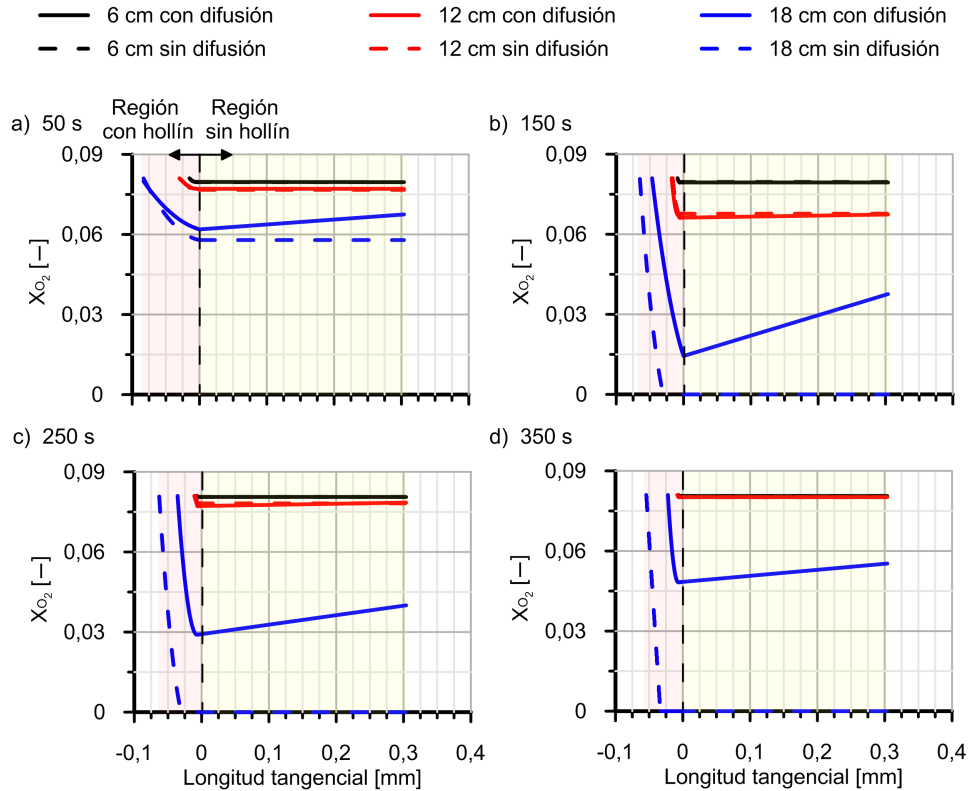
Comparando las evoluciones de la masa de hollín acumulada en el DPF obtenidas en las dos simulaciones, mostradas en la Figura 5.21(a), se confirma que la tasa de consumo de hollín es mayor en la simulación realizada considerando la difusión a partir del segundo 50. La Figura 5.21(b) muestra que el espesor de la capa de hollín situado a 18 cm decrece a mayor velocidad en la simulación realizada considerando el efecto de la difusión. Por el contrario, el espesor de la capa de hollín de las regiones más cercanas a la entrada del filtro disminuye algo más lentamente cuando se incorpora la difusión.

Las diferencias entre la dinámica de la simulación sin difusión y con difusión radican en el hecho de que, en esta última, el transporte difusivo provoca un gran aumento de la tasa de consumo de hollín en la región posterior del filtro. La mayor reducción del espesor de la capa de hollín provoca una reducción de la pérdida de presión local en esta región, lo que implica un aumento de la velocidad de filtrado, mostrada en la Figura 5.21(d). Al aumentar el gasto que trasiega el medio poroso en la zona posterior del DPF se reducen las limitaciones de oxígeno. A su vez se produce un descenso de la velocidad de filtrado de las regiones del monolito cercanas a la entrada, lo que lleva a la reducción de la tasa de consumo de hollín. A medida que transcurre el proceso de regeneración las diferencias entre ambas simulaciones se hacen más notables. El aumento de la cantidad de gas que atraviesa el medio poroso en las regiones posteriores del filtro hace que, en estadios avanzados del proceso de regeneración, la tasa de reacción en estas regiones pase a estar más controlada por el transporte convectivo. Para poner de relevancia estos efectos, la Figura 5.22 muestra la evolución de la concentración de oxígeno en la dirección transversal del medio poroso para las tres posiciones axiales consideradas en la Figura 5.21(c), en los instantes 50 s, 150 s, 250 s y 350 s.

Los resultados evidencian el diferente impacto de la difusión según la posición axial que se considere. En la posición axial de 6 cm se pone de relevancia el reducido gradiente de concentración de  $O_2$  que se genera en el medio poroso. Como consecuencia, el impacto de la difusión puede asumirse despreciable. Ello se pone de manifiesto en el hecho de que la concentración de  $O_2$  permanece prácticamente constante en el medio poroso sin hollín para la simulación realizada con difusión.

En la posición axial situada a 12 cm de la entrada al monolito, el transporte convectivo sigue siendo controlante. No obstante, destaca el incremento de la importancia del transporte por difusión. Esto se observa en el cambio que sufre la concentración de  $O_2$  en la región sin hollín que se da en la simulación que considera el efecto de la difusión. Este aumento de la importancia del transporte por difusión se debe al mayor gradiente de oxígeno que se genera en el medio poroso. Para esta posición axial, este gradiente es máximo en torno al instante 150 s (Figura 5.22(b)).

En la posición situada a 18 cm, representativa de la región posterior del filtro, es donde se encuentran las mayores diferencias entre las simulaciones realizadas con y sin difusión y que condicionan el transcurso de la regeneración, tanto en el tiempo como en el espacio. En esta zona se observa la gran importancia que tiene la difusión desde los instantes iniciales del proceso, haciendo que la concentración de oxígeno en el medio poroso sea siempre



**Figura 5.22.** Concentración molar de  $O_2$  en el interior del medio poroso en las simulaciones realizadas con y sin difusión para las posiciones axiales situadas a 6, 12 y 18 en los segundos: (a) 50, (b) 150, (c) 250 y (d) 350.

superior en la simulación realizada con difusión. Al actuar como una fuente adicional de oxígeno, el transporte por difusión hace que la concentración de oxígeno nunca sea nula en el medio poroso. Ello reduce las limitaciones a la regeneración y justifica el aumento en la tasa de consumo de hollín en esta región.

A lo largo de la regeneración, la mayor tasa de reducción del espesor de la capa de hollín que tiene lugar en la simulación con difusión hace que aumente la velocidad de filtrado en esta región. Como se ha indicado anteriormente, se pasa de un régimen de transporte difusivo a uno convectivo. Este fenómeno se aprecia en la posición axial de 18 cm, donde se observa una paulatina reducción de la pendiente en la concentración molar de oxígeno en la región sin hollín

desde el instante de tiempo 150 s (Figura 5.22(b)) al instante 350 s (Figura 5.22(d)).

Pese a la diferente influencia que transporte por difusión tiene en las regeneraciones con distribución homogénea y no homogénea de hollín, según se ha discutido en este apartado, ambas regeneraciones tienen una velocidad global comparable.

## 5.5. Resumen

En este capítulo se ha presentado el trabajo de modelado realizado para comprender las causas de los efectos que la técnica de inyección de agua a la entrada del DPF tiene sobre la pérdida de presión, eficiencia de filtrado y capacidad de regeneración de un filtro de partículas de flujo de pared. En este sentido, trabajos previos plantean como principal hipótesis para explicar la reducción de pérdida de presión que proporciona esta técnica el arrastre de la masa de hollín hacia el final del canal de entrada. Por otro lado, el empleo de SEM en la visualización del sustrato poroso indica que el impacto en la penetración de hollín en la pared porosa es nulo.

Empleando estos trabajos como punto de partida, se ha aplicado el modelo de DPF uni-dimensional para analizar cómo la distribución de la masa de hollín en la capa de partículas formada sobre las paredes de los canales de entrada influye en la pérdida de presión. También se ha analizado la porosidad de la capa de partículas como un parámetro que influye en el comportamiento del DPF. Los resultados obtenidos demuestran que la hipótesis inicial es correcta, encontrándose una buena correspondencia entre los resultados experimentales, los obtenidos en el modelado de la pérdida de presión y los proporcionados por los ensayos de visualización óptica. El modelado de la pérdida de presión después de los eventos de inyección de agua a la entrada del DPF indica que la masa de hollín en la capa de partículas se desplaza hacia posiciones retrasadas del canal de entrada como requisito indispensable para reducir la pérdida de presión del DPF.

Aunque se ha conseguido reproducir los resultados de pérdida de presión del DPF después de cada inyección de agua con distintas combinaciones de distribución de la masa de hollín y porosidad de la capa de partículas, se ha demostrado que la compactación de la capa de partículas tiene un impacto poco significativo, siendo el perfil de la distribución de hollín el que controla la pérdida de presión. Del mismo modo, los perfiles de distribución de masa de hollín parabólicos y lineales empleados han dado resultados similares. El

mecanismo que rige la reducción de la pérdida de presión es prácticamente insensible a este último parámetro, aunque puede afectar ligeramente a la determinación del inicio de la distribución de la masa de hollín.

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos en trabajos anteriores, los resultados del modelado indican que la eficiencia de filtrado no se modifica con la inyección de agua. Esto se debe a que la pared porosa se mantiene saturada después de la inyección, actuando como barrera.

Los resultados obtenidos en la simulación del proceso de regeneración indican que la tasa de consumo de hollín, cuando el DPF ha sido sometido a inyecciones de agua, no es uniforme a lo largo de los canales de entrada. Esta es mucho más alta en las regiones de entrada y centrales del monolito. Fruto de esto, el modelo predice que la pérdida de presión disminuye rápidamente. Sin embargo, el modelo de regeneración que se presentó en el Capítulo 3 pronostica que el hollín situado en la región del extremo posterior de los canales de entrada apenas se oxida debido a limitaciones por transferencia de materia causadas por la baja velocidad de filtrado y la escasa cantidad de oxígeno disponible, que se consume en totalidad. Esto indica la necesidad de incorporar el transporte por difusión pues la concentración molar de oxígeno en el canal de salida es alta, convirtiéndose en una fuente adicional de oxígeno para la oxidación del hollín en la región posterior del monolito.

La aplicación del modelo de regeneración con transporte difusivo de oxígeno a través del medio poroso muestra un gran impacto sobre la solución cuando la distribución de hollín no es homogénea, es decir, tras haberse realizado inyecciones de agua a la entrada del DPF, al contrario de cuando la distribución es homogénea. El oxígeno proveniente del canal de salida contribuye a reducir las condiciones de baja disponibilidad local de oxígeno. En consecuencia, se produce un incremento de la tasa de reacción del hollín en el DPF que causa que el modelado prediga una regeneración más completa. A pesar del diferente impacto de la difusión en las regeneraciones con una distribución homogénea y no homogénea, ambas presentan una velocidad global similar.

Independientemente de los resultados particulares correspondientes a la inyección de agua pre-DPF, el estudio presentado en este capítulo contribuye a resaltar la importancia del proceso de carga de hollín y cómo el historial de operación del motor puede determinar la estructura del hollín en el interior de los canales. Esto contribuye a explicar la variabilidad de la pérdida de presión de un DPF en condiciones de funcionamiento similares. De forma adicional, los resultados obtenidos en los trabajos de modelado, considerando y sin considerar la difusión, ponen de manifiesto las limitaciones de los modelos de regeneración con transporte únicamente convectivo. El empleo de estos

modelos en condiciones en las que aparecen gradientes elevados de oxígeno, tales como el caso aquí presentado o en regeneraciones descontroladas, implica subestimar la tasa de oxidación de hollín. Estos resultados evidencian la necesidad de conocer las capacidades de las herramientas que se emplean y la conveniencia de disponer de modelos específicos y adaptables a los procesos que se pretendan estudiar.



## Bibliografía

- [1] Serrano J.R., Bermudez V., Piqueras P. y García-Afonso O. “Pre-DPF water injection technique for loaded DPF pressure drop reduction and control”. *Applied Energy*, Vol. 140, pp. 234–245, 2015.
- [2] Serrano J.R., Bermúdez V., Piqueras P. y Angiolini E. “Application of pre-DPF water injection technique for pressure drop limitation”. *SAE Technical Paper 2015-01-0985*, 2015.
- [3] Wang Y., Wong V., Sappok A. y Munnis S. “The sensitivity of DPF performance to the spatial distribution of ash inside DPF inlet channels”. *SAE Technical Paper 2013-01-1584*, 2013.
- [4] Sappok A., Govani I., Kamp C., Wang Y. y Wong V. “In-situ optical analysis of ash formation and transport in diesel particulate filters during active and passive regeneration processes”. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 6, pp. 336–349, 2013.
- [5] Bermúdez V., Serrano J.R., Piqueras P. y Sanchis E.J. “On the impact of particulate matter distribution on pressure drop of wall-flow particulate filters”. *Applied Sciences*, Vol. 7 n° 3, pp. 234, 2017.
- [6] Haralampous O.A. y Koltsakis G.C. “Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration”. *AIChE Journal*, Vol. 50, pp. 2008–2019, 2004.
- [7] Schejbal M., Marek M., Kubicek M. y Koci P. “Modelling of diesel filters for particulates removal”. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 219–230, 2009.
- [8] Torregrosa A.J., Serrano J.R., Arnau F.J. y Piqueras P. “A fluid dynamic model for unsteady compressible flow in wall-flow diesel particulate filters”. *Energy*, Vol. 36, pp. 671–684, 2011.
- [9] Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E. “Filtration modelling in wall-flow particulate filters of low soot penetration thickness”. *Energy*, Vol. 112, pp. 883–898, 2016.
- [10] Konstandopoulos A.G., Skaperdas E. y Masoudi M. “Microstructural properties of soot deposits in Diesel particulate traps”. *SAE Technical Paper 2002-01-1015*, 2002.
- [11] Angiolini E. *Contribution to the understanding of filtration and pressure drop phenomena in wall-flow DPFs*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2017.
- [12] Fino D., Russo N., Millo F., Vezza D.S., Ferrero F. y Chianale A. “New tool for experimental analysis of diesel particulate filter loading”. *Top Catalysis*, Vol. 52, pp. 13–20, 2009.
- [13] Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y Garcia-Afonso O. “Packed bed of spherical particles approach for pressure drop prediction in wall-flow DPFs (diesel particulate filters) under soot loading conditions”. *Energy*, Vol. 58, pp. 644–54, 2013.
- [14] Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V. y Goranova M. “Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation”. *Fuel processing technology*, Vol. 87 n° 10, pp. 899–905, 2006.



# Capítulo 6

## Conclusiones y trabajos futuros

### Índice General

---

<b>6.1. Principales aportaciones y conclusiones . . . . .</b>	<b>231</b>
6.1.1. Desarrollo de un modelo de regeneración de filtros de partículas . . . . .	232
6.1.1.1. Modelo de regeneración de filtros de partículas	232
6.1.1.2. Análisis de los procesos de regeneración . . .	233
6.1.2. Efecto de la estrategia de regeneración activa . . . . .	235
6.1.2.1. Modelos de valor medio . . . . .	235
6.1.2.2. Impacto de la estrategia de post-inyección . .	235
6.1.3. Importancia de la distribución de hollín en los canales	236
6.1.3.1. Pérdida de presión y eficiencia de filtrado del DPF . . . . .	236
6.1.3.2. Transporte por difusión en la regeneración con distribución no homogénea de hollín . .	237
<b>6.2. Trabajos futuros . . . . .</b>	<b>238</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>241</b>

---

### 6.1. Principales aportaciones y conclusiones

La presente tesis doctoral se ha dirigido, según el objetivo principal enunciado en el Capítulo 1, al desarrollo de modelos computacionales para la simulación de procesos de regeneración de filtros de partículas diésel de flujo de pared.

Dentro de este marco, se presentaron una serie de objetivos parciales cuyo grado de consecución se discute a continuación, enunciando las principales aportaciones realizadas.

### 6.1.1. Desarrollo de un modelo de regeneración de filtros de partículas

La necesidad de obtener una herramienta que permita el análisis de los procesos de oxidación del hollín en filtros de partículas ha conducido al desarrollo de un modelo de regeneración que contempla la influencia de las principales etapas de este proceso, combinando aspectos tanto físicos como químicos. A continuación, se presentan las aportaciones realizadas en torno a la concepción de modelo y su evaluación.

#### 6.1.1.1. Modelo de regeneración de filtros de partículas

El modelo de regeneración de filtros de partículas propuesto se ha incluido en el modelo 1D de filtros de partículas de flujo de pared que forma parte del software OpenWAM. La interacción entre los diferentes submodelos que componen el modelo de filtros de partículas y el nuevo modelo de regeneración se describe a continuación:

- La resolución de la reactividad en el medio poroso define la composición del gas a la salida de la pared porosa y determina el término fuente de la ecuación de conservación de las especies químicas en el canal de salida del filtro.
- La oxidación del hollín en la capa de partículas y en la pared porosa influye en el balance de masa de hollín en cada región del medio poroso. La cantidad de hollín contenida, tanto en la pared porosa como en la capa de partículas, condiciona la microgeometría del medio afectando a los procesos de pérdida de presión, filtrado y transmisión de calor.
- El calor liberado por la oxidación del hollín actúa como término fuente en el submodelo de transmisión de calor.

El modelo de regeneración de filtros de partículas tiene como base la resolución de la ecuación de transporte por convección de las especies químicas reactivas en la capa de partículas y en la pared porosa con carga de hollín. En la definición de modelo se consideran como especies reactivas el  $O_2$  y el

NO<sub>2</sub>. En la ecuación de transporte de estas especies a través del medio poroso se incluye como término fuente la reactividad química. La definición de este término de reactividad química tiene en cuenta los siguientes aspectos:

- La oxidación causada por los agentes oxidantes se asume incompleta, evaluándose por medio de índices de completitud, que modifican la estequiometría de las reacciones de oxidación.
- Se incluyen las limitaciones a la reactividad química asociada a la adsorción de los reactivos gaseosos sobre la partícula de hollín por medio del empleo de la isoterma de Langmuir. La consideración de este fenómeno condiciona la concentración superficial de los reactivos.
- Se consideran las limitaciones a la reactividad química debidas a la transferencia de materia por difusión en el interior de los poros. Se define un modelo de combustión dual de las partículas de hollín que tiene en cuenta la superficie específica externa e interna de las partículas de hollín. Para la definición de la superficie específica efectiva se emplea el rendimiento del proceso de difusión interna en los poros, que es función del número de Thiele, calculado considerando el mecanismo de difusión configuracional.

#### 6.1.1.2. Análisis de los procesos de regeneración

La aplicación del modelo de regeneración a procesos de regeneración activa y pasiva ha permitido obtener mayor comprensión sobre el comportamiento del filtro:

- Incluir las reacciones de oxidación del hollín en la simulación de los procesos de carga junto con el modelo de filtrado permite reproducir la evolución de la pérdida de presión frente al tiempo, a diferencia del uso aislado del modelo de filtrado, que únicamente captura la dependencia frente a la masa de hollín acumulado. La especie oxidante principal en estas condiciones es el NO<sub>2</sub>, dependiendo la concentración de ésta especie y del NO a la salida del DPF del nivel de acumulación de hollín del filtro y de la temperatura.
- Los procesos de regeneración activa constan de tres fases, definidas por la derivada de la tasa de consumo de hollín, proporcionada por el modelo, y por la derivada de la pérdida de presión, que también puede ser proporcionada por medidas experimentales: la primera fase es la etapa de precalentamiento, seguida por la etapa de máxima reactividad y la etapa de oxidación tardía.

- La combustión del hollín en el filtro se inicia en las zonas más próximas a la entrada del filtro, propagándose hacia regiones posteriores. Así, durante la etapa de precalentamiento comienza la oxidación del hollín situado en la región de entrada al filtro. En la etapa de máxima reactividad, la combustión del hollín se desplaza hacia regiones posteriores del filtro, produciéndose una gran liberación de energía que se corresponde con el aumento de la temperatura del gas de salida observable en el inicio de la etapa de oxidación tardía debido a la inercia térmica del monolito. En la etapa de oxidación tardía se produce un descenso gradual en la tasa de combustión que afecta entorno al 60% del hollín inicialmente acumulado.

La simulación de los procesos de regeneración activa permite identificar las condiciones en las que la consideración de las etapas que componen el mecanismo de oxidación del hollín son relevantes. A este respecto se ha encontrado que:

- A medida que aumenta la temperatura ( $>400$  °C para el  $O_2$  y  $>300$  °C para el  $NO_2$ ) las limitaciones por transferencia de materia a los poros internos de la partícula se incrementan, hasta alcanzar el extremo en el que la oxidación tendría lugar principalmente sobre la superficie externa de la partícula. No incluir este término en la definición de la tasa de reacción conduce a una subestimación del efecto de la temperatura que se manifiesta en un menor valor de la energía de activación.
- La etapa de adsorción, que se ha modelado por medio de la isoterma de Langmuir, modifica la concentración superficial de las especies reactivas gaseosas sobre la partícula de hollín. Dado que la constante de equilibrio de adsorción presenta una dependencia exponencial inversa con la temperatura, la adsorción supone una limitación a la reactividad química en condiciones de alta temperatura. Para relacionar este proceso con el concepto de orden de reacción comúnmente empleado en la literatura, se ha definido el denominado orden de reacción equivalente, que relaciona la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de la especie reactiva en el seno del fluido. Se ha observado que el orden de reacción equivalente en el caso del  $NO_2$  tiene un valor alrededor de 0.4 en condiciones de operación propias de la regeneración pasiva. El caso del  $O_2$  resulta más complejo debido al orden de magnitud de su concentración molar. En condiciones de baja temperatura ( $<350$  °C) el orden de reacción equivalente del  $O_2$  se aproxima a cero, haciendo que

la reactividad no presente dependencia con la concentración de la especie reactiva. Si bien la baja temperatura limita la tasa de reacción este comportamiento supondría un incremento de la reactividad con respecto a la consideración de una cinética de 1<sup>er</sup> orden.

### 6.1.2. Efecto de la estrategia de regeneración activa

Para analizar el impacto de la estrategia de post-inyección en el cilindro sobre el proceso de regeneración del filtro ha sido necesario desarrollar modelos de valor medio de reactividad química de DOC y de regeneración de DPF, con el fin de abarcar el rango de condiciones de operación necesarias con un coste computacional asumible. A continuación se resumen los principales resultados obtenidos.

#### 6.1.2.1. Modelos de valor medio

- El modelo de regeneración de valor medio es una adaptación del modelo de regeneración 1D. Frente al modelo 1D, el modelo de valor medio ha demostrado una capacidad adecuada a la hora de predecir el comportamiento del DPF durante la regeneración activa. La falta de resolución axial del modelo de valor medio tiene como consecuencia que la oxidación sea homogénea en dirección axial, lo que afecta a la evolución de la pérdida de presión del sistema. Para compensar este comportamiento se requiere de un aumento de la velocidad de reacción, que puede lograrse por medio del cambio de los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación del hollín. Esta misma falta de resolución axial supone una limitación a la hora de calcular la máxima temperatura del gas de salida ya que se tiene un efecto difusivo en el tiempo.
- El modelo de reactividad química de DOC desarrollado permite considerar las reacciones de oxidación de CO y HC y la adsorción/desorción de HC en zeolitas. Este modelo ha demostrado una buena capacidad de predicción de la concentración de las especies químicas y, junto al submodelo de transmisión de calor del modelo de catalizadores de flujo continuo [1], de la temperatura del gas a la salida del DOC.

#### 6.1.2.2. Impacto de la estrategia de post-inyección

Se ha realizado un estudio del efecto de la estrategia de post-inyección sobre la regeneración del filtro empleando los modelos anteriores junto a un modelo

de motor desarrollado en GT-POWER. Se han considerado dos puntos de funcionamiento estacionario barriéndose, en un estudio paramétrico, el ángulo de la post-inyección y la masa de combustible post-inyectado.

- Las post-inyecciones realizadas con mayor retraso (50-60 °ATDC) muestran procesos de regeneración más rápidos. Los puntos de operación de mayor carga son especialmente sensibles a esta variable debido a que el mayor retraso de las post-inyecciones evita la combustión parcial del combustible post-inyectado en el interior del cilindro.
- El incremento de la cantidad de combustible introducido en la post-inyección presenta dos efectos contrapuestos sobre la velocidad de la regeneración: por un lado incrementa la temperatura de entrada al DPF, pero, por otro, provoca un descenso en la concentración de oxígeno en el DPF.
- La estrategia de post-inyección óptima ha de combinar un elevado retraso de la post-inyección, que como se ha comentado reduce notablemente la duración del evento de regeneración, con una masa de post-inyección reducida (próxima al 20% de la masa de combustible propia de la combustión) para reducir el consumo de combustible.

### 6.1.3. Importancia de la distribución de hollín en los canales

El estudio realizado con el fin de entender las causas por las que la técnica de inyección de agua a la entrada del filtro reduce la pérdida de presión sin afectar a la eficiencia de filtrado ha evidenciado la importancia de la distribución del hollín a lo largo de los canales de entrada al monolito. Para el correcto desarrollo de este trabajo ha sido necesario modificar el modelo de regeneración para incluir el efecto del transporte por difusión de las especies químicas.

#### 6.1.3.1. Pérdida de presión y eficiencia de filtrado del DPF

Las conclusiones alcanzadas acerca de la influencia de la distribución del hollín en la capa de partículas sobre la pérdida de presión y la eficiencia de filtrado se muestran a continuación:

- El modelado de la pérdida de presión del DPF después de cada inyección de agua pre-DPF sugiere un desplazamiento de la masa de hollín acumulada en la capa de partículas hacia la región posterior del canal de



entrada, lo que está de acuerdo con las imágenes obtenidas vía SEM en trabajos previos.

- Los estudios paramétricos realizados, variando el comienzo de la distribución del hollín en la capa y su porosidad, han demostrado que la compactación de la capa de partículas tiene un efecto insignificante sobre la respuesta del DPF tras los eventos de inyección de agua.
- El cambio en el perfil de la distribución de hollín como consecuencia de la inyección de agua no tiene efecto sobre la eficiencia de filtrado del sistema, manteniéndose en valores superiores al 99%. Esto se debe a que la penetración del hollín en la pared porosa se mantiene, lo que hace que la fracción saturada actúe como filtro de barrera. Además, la existencia de una fina capa de partículas a lo largo del canal de entrada, de acuerdo a evidencias experimentales, contribuye a mantener la capacidad de filtrado del DPF.

Las conclusiones alcanzadas en este estudio permiten justificar la variabilidad que se observa en el comportamiento de DPFs que operan bajo condiciones de funcionamiento análogas. En estas circunstancias, se ha demostrado que cambios en la distribución del hollín acumulado, que pueden estar motivados por condiciones de operación previas, pueden condicionar enormemente la pérdida de presión.

#### **6.1.3.2. Transporte por difusión en la regeneración con distribución no homogénea de hollín**

Los resultados obtenidos en la simulación del proceso de regeneración activa del filtro posterior a la aplicación de la técnica de inyección de agua durante el proceso de carga, han mostrado discrepancias con las medidas experimentales, dado que el modelado predice grandes cantidades de hollín acumulado al final del canal de entrada. Los gradientes de concentración de oxígeno que aparecen a lo largo del medio poroso, apuntan a la necesidad de considerar el transporte por difusión de los reactivos gaseosos.

- Se ha presentado una adaptación del modelo de regeneración que incluye la resolución de la ecuación de transporte convectivo-difusivo en el medio poroso.
- La validación del modelo de regeneración con transporte difusivo ha demostrado que este fenómeno no presenta relevancia en las condiciones

que se dan durante regeneraciones controladas, caracterizadas por gradientes de concentración de reactivo limitados.

- La simulación del proceso de regeneración tras la inyección de agua empleando el modelo de regeneración con transporte por difusión muestra el gran impacto de este mecanismo cuando se genera un gran gradiente de concentración de oxígeno. En estas condiciones, la difusión aumenta la disponibilidad de reactivo procedente del canal de salida, que presenta una mayor concentración de oxígeno si en la región de entrada al monolito la reactividad química es baja. Este fenómeno permite la oxidación del hollín situado en la región posterior del canal de entrada y proporciona mayor congruencia con los resultados experimentales. Por lo tanto se puede concluir que la regeneración activa tras eventos de inyección de agua tiene una dinámica condicionada por el transporte difusivo a través del medio poroso, a diferencia de una regeneración activa convencional. No obstante las velocidades globales de ambas regeneraciones son comparables

## 6.2. Trabajos futuros

Las herramientas computacionales desarrolladas y las conclusiones alcanzadas en los casos de estudio planteados durante la elaboración de esta tesis doctoral permiten definir diferentes vías de investigación que den continuidad a los trabajos presentados.

### Modelo de regeneración 1D.

- En la presente tesis doctoral se ha desarrollado un modelo de regeneración de filtros de partículas que considera la influencia de las etapas que componen el mecanismo de oxidación del hollín. Este modelo puede adaptarse a la simulación de la tasa de oxidación del hollín en un reactor termogravimétrico. Ello permitiría transferir la calibración de los parámetros cinéticos (factor pre-exponencial y energía de activación) obtenidos por TGA de manera directa a modelos termofluidodinámicos de filtros de partículas de flujo de pared.
- El modelo desarrollado permite considerar la existencia de una región de la pared catalizada, permitiendo modificar los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación del hollín en esta región. Sin embargo, se ha demostrado que la presencia del catalizador también implica una

modificación de la cinética de combustión del hollín situado en la capa de partículas. Esta modificación es debida a la generación de  $\text{NO}_2$  en la región catalizada y su difusión a la capa de partículas. Para considerar este efecto, el modelo de regeneración con transporte convectivo-difusivo debería modificarse para contemplar la cinética del equilibrio de  $\text{NO}_x$  en la región catalizada, su transporte hacia la capa de partículas y el efecto de la oxidación de  $\text{CO}$  y  $\text{HC}$  sobre la temperatura de pared.

- En este mismo sentido, cada vez son más populares los sistemas de post-tratamiento que combinan diversas funciones de reducción de emisiones en un mismo monolito. Entre ellos se encuentran los SCRF. El modelo de DPF puede modificarse para tener en cuenta el mecanismo de reacción de un sistema SCR. Esto conlleva la inclusión de un término fuente debido a la reactividad en la ecuación de conservación de las especies químicas en los canales de entrada y salida del monolito. Por otra parte, debe incluirse la ecuación de conservación de las especies en la capa de recubrimiento catalítico de SCR a fin de contemplar la tasa de las reacciones que se producen en un SCR.

#### **Modelo de valor medio de regeneración de DPF.**

- Los resultados del estudio sobre las estrategias de post-inyección evidencian el interés de analizar el efecto que los cambios en la geometría de los canales del DPF tendrían sobre la dinámica del proceso de regeneración. El modelo de valor medio ha probado ser una herramienta útil por su precisión y bajos coste computacional para este tipo de tareas. Por lo tanto, podría emplearse para realizar estudios paramétricos con distintas configuraciones de meso-geometría del monolito, incluyendo canales asimétricos o explorando diferentes geometrías de sección transversal de los canales.

#### **Modelo de valor medio de reactividad química de catalizadores.**

- En este trabajo se ha presentado un modelo de reactividad química de DOC que permite considerar las reacciones de oxidación de  $\text{HC}$  y  $\text{CO}$  y la acumulación de  $\text{HC}$ . El modelo descrito considera el decano como la única especie que compone los  $\text{HC}$ . A pesar de su representatividad, una mejora que se puede realizar a este modelo es la posibilidad de incluir la especiación de los hidrocarburos, lo que permitiría incluir especies de distinta reactividad o con un diferente comportamiento ante

la acumulación, mejorando así la precisión del modelo y el alcance de la calibración.

- Otra de las limitaciones del modelo es considerar la concentración de oxígeno como constante para el cálculo de la eficiencia de conversión. Esta hipótesis es razonable cuando existe un exceso de  $O_2$ , debido a que en estas condiciones la variación de concentración de esta especie es mucho menor que la de las especies contaminantes. Sin embargo limita el rango de aplicación del modelo cuando la concentración de  $O_2$  es reducida. Para disponer de un modelo de reactividad química de DOC válido en todas las condiciones de funcionamiento debe explorarse como alternativa a esta hipótesis una concepción 1D que pueda hacer uso de la solución explícita propuesta mediante una aproximación por volúmenes finitos y que permita emplear las especies que componen los  $NO_x$  como oxidante.
- El método considerado para la resolución de la reactividad química del DOC, especialmente en su concepción 1D, presenta potencial para su aplicación a otros sistemas de post-tratamiento, siendo una vía de trabajo la definición de modelos de valor medio para otros catlizadores de flujo continuo como LNT, SCR, ASC<sup>1</sup> y PNA<sup>2</sup>.

### **Influencia de la distribución de las partículas en el comportamiento del DPF.**

- Partiendo de las conclusiones alcanzadas en el estudio del efecto de la distribución del hollín, y de la metodología de trabajo seguida, resulta de interés abordar el análisis de los efectos que la acumulación de ceniza tendría sobre el comportamiento de los filtros. Estos fenómenos no solo son relevantes en DPFs [2], sino que son un condicionante crítico sobre las prestaciones de los GPFs [3].
- A este último respecto, una vez se dispone de modelos de DPF que permite simular sus procesos principales, es posible realizar su adaptación para el modelado de GPFs. En este sentido, es interesante explorar si la respuesta de los modelos de DPF sigue siendo adecuada cuando se emplean parámetros geométricos, características de las partículas y condiciones de contorno propias de GPFs.

---

<sup>1</sup>Del inglés *Ammonia Slip Catalyst*.

<sup>2</sup>Del inglés *Passive NOx Adsorber*.

---

## Bibliografía

- [1] Payri F., Arnau F.J., Piqueras P., y Ruiz M.J. “Lumped approach for flow-through and wall-flow monolithic reactors modelling for real-time automotive applications”. *SAE Technical Paper 2018-01-0954*, 2018.
- [2] Wang Y., Wong V., Sappok A. y Munnis S. “The sensitivity of DPF performance to the spatial distribution of ash inside DPF inlet channels”. *SAE Technical Paper 2013-01-1584*, 2013.
- [3] Shimoda T., Ito Y., Saito C., Nakatani T., Shibagaki Y., Yuuki K., Sakamoto H., Vogt C., Matsumoto T. y Furuta Y. y otros. “Potential of a low pressure drop filter concept for direct injection gasoline engines to reduce particulate number emission”. *SAE Technical Paper 2012-01-1241*, 2012.



# Índice Bibliográfico

- .  
91/441/EEC of 26 June 1991 amending Directive 70/220/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles, 1991. (citado en p. 27)
- .  
Directive 94/12/EC of the European Parliament and of the Council of 23 March 1994 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Directive 70/220/EEC, 1994. (citado en p. 28)
- .  
Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC, 1998. (citado en p. 28)
- .  
Commission Directive 2002/80/EC of 3 October 2002 adapting to technical progress Council Directive 70/220/EEC relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles, 2002. (citado en p. 28)
- .  
Wall-flow monoliths.  
DieselNet Technology Guide, [www.dieselnets.com](http://www.dieselnets.com), September 2005. (citado en p. 33)
- .  
Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.  
Official Journal of the European Union, June 2007. (citado en p. 14)
- .  
2008/692/EC, Implementing and amending regulation (EC) N. 715/2007 of the European Parliament and of the council on type-Approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.  
Official Journal of the European Union, 2008. (citado en pp. 29, 34)
- .  
OpenWAM website, CMT-Motores Térmicos (UPV). [www.openwam.org](http://www.openwam.org), 2018. (citado en pp. 94, 163)

**Adelman B.J., Lei G.D. y Sachtler W.M.H.**

Co-adsorption of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide in zeolitic de-NO<sub>x</sub> catalysts.  
*Catalysis Letters*, Vol. 28 n° 2, pp. 119–130, 1994. (citado en p. 72)

**Adomeit P., Pischinger S., Becker M., Rohs H. y Greis A.**

Laser optical diagnostics and numerical analysis of HSDI combustion systems.  
In *THIESEL 2004 Int. Conference on Thermo- and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*, Valencia, Spain, 2004. (citado en p. 16)

**Agarwal D. y Agarwal A.K.**

Performance and emissions characteristics of Jatropa oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine.  
*Applied Thermal Engineering*, Vol. 27 n° 13, pp. 2314–2323, 2007. (citado en p. 23)

**Ahlström A.F. y Odenbrand C.U.I.**

Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines.  
*Carbon*, Vol. 27 n° 3, pp. 475–483, 1989. (citado en p. 59)

**Akagawa H., Miyamoto T., Harada A., Sasaki S., Shimazaki N., Hashizume T. y Tsujimura K.**

Approaches to solve problems of the premixed lean diesel combustion.  
In *SAE Technical Paper 1999-01-0183*, 1999. (citado en p. 19)

**Al-Qayim K., Nimmo W., Hughes K. y Pourkashanian M.**

Kinetic parameters of the intrinsic reactivity of woody biomass and coal chars via thermogravimetric analysis.  
*Fuel*, Vol. 210, pp. 811–825, 2017. (citado en p. 59)

**Allansson R., Blakeman P.G., Cooper B.J., Hess H., Silcock P.J. y Walker A.P.**

Optimising the low temperature performance and regeneration efficiency of the continuously regenerating diesel particulate filter (CR-DPF) system.  
In *SAE Technical Paper 2002-01-0428*, 2002. (citado en pp. 32, 46)

**Angiolini E.**

*Contribution to the understanding of filtration and pressure drop phenomena in wall-flow DPFs*.  
Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2017. (citado en pp. 5, 200)

**Aryafar M. y Zaera F.**

Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils.  
*Catalysis Letters*, Vol. 48 n° 3-4, pp. 173–183, 1997. (citado en p. 64)

**Atkinson R., Aschmann S.M., Carter W.P.L., Winer A.M. y Pitts Jr. J.N.**

Alkyl nitrate formation from the nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>)-air photooxidations of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes.  
*The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86 n° 23, pp. 4563–4569, 1982. (citado en p. 22)

**Avila P., Montes M. y Miró E.E.**

Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies.  
*Chemical Engineering Journal*, Vol. 109 n° 1, pp. 11–36, 2005. (citado en p. 64)

**Ball D.J. y Stack R.G.**

Catalysts for diesel powered vehicles.  
*Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 71, pp. 337–351, 1991. (citado en pp. 64, 65)



- Banno Y., Tanaka Y., Hihara T. y Nagata M.**  
Pre-filter diesel oxidation catalyst development for DOC-CSF system.  
In *SAE Technical Paper 2004-01-1430*, 2004. (citado en pp. 71, 107)
- Barataud C., Bardon S., Bouteiller B., Gleize V., Charlet A. y Higelin P.**  
Diesel particulate filter optimization.  
In *SAE Technical Paper 2003-01-0376*, 2003. (citado en p. 34)
- Bartley G.J.**  
Identifying Limiters to Low Temperature Catalyst Activity.  
In *SAE Technical Paper 2015-01-1025*, 2015. (citado en p. 71)
- Beatrice C., Di Iorio S., Guido C. y Napolitano P.**  
Detailed characterization of particulate emissions of an automotive catalyzed DPF using actual regeneration strategies.  
*Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 39, pp. 45–53, 2012.  
(citado en pp. 6, 45, 136)
- Beckett W.S.**  
The epidemiology of occupational asthma.  
*The European Respiratory Journal*, Vol. 7 n° 1, pp. 161–164, 1994. (citado en p. 18)
- Beelen R., Hoek G., van Den Brandt P.A., Goldbohm R. A., Fischer P., Schouten L.J., Jerrett M., Hughes E., Armstrong B. y Brunekreef B.**  
Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study).  
*Environmental Health Perspectives*, Vol. 116 n° 2, pp. 196, 2008. (citado en p. 25)
- Bell M.L., Davis D.L. y Fletcher T.**  
A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution.  
*Environmental Health Perspectives*, Vol. 112 n° 1, pp. 6, 2004. (citado en p. 26)
- Benaqqa C., Gomina M., Beurotte A., Boussuge M., Delattre B., Pajot K., Pawlak E. y Rodrigues F.**  
Morphology, physical, thermal and mechanical properties of the constitutive materials of diesel particulate filters.  
*Applied Thermal Engineering*, Vol. 62 n° 2, pp. 599–606, 2014. (citado en p. 32)
- Benignus V.A. y Annau Z.**  
Carboxyhemoglobin formation due to carbon monoxide exposure in rats.  
*Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 128 n° 1, pp. 151–157, 1994.  
(citado en p. 18)
- Bennett C.J., Hayes R.E., Kolaczowski S.T. y Thomas W.J.**  
An experimental and theoretical study of a catalytic monolith to control automobile exhaust emissions.  
*Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 439 n° 1907, pp. 465–483, 1992. (citado en p. 64)
- Benson R.S.**  
*The thermodynamics and gas dynamics of internal-combustion engines*, volume 1.  
Clarendon Press, New York, 1982. (citado en p. 95)
- Bermúdez V., Serrano J.R., Piqueras P. y Campos D.**  
Analysis of the influence of pre-DPF water injection technique on pollutants emission.  
*Energy*, Vol. 89, pp. 778–792, 2015. (citado en p. 7)

**Bermúdez V., Serrano J.R., Piqueras P. y Sanchis E.J.**

On the impact of particulate matter distribution on pressure drop of wall-flow particulate filters.

*Applied Sciences*, Vol. 7 n° 3, pp. 234, 2017. (citado en pp. 106, 107, 196, 198)

**Biggs M.J. y Buts A.**

Virtual porous carbons: what they are and what they can be used for.

*Molecular Simulation*, Vol. 32 n° 7, pp. 579–593, 2006. (citado en pp. 107, 108)

**Bisset E.J.**

Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter.

*Chemical Engineering Science*, Vol. 39 n° 7-8, pp. 1233–1244, 1984.

(citado en pp. 35, 49)

**Bissett E.J. y Shadman F.**

Thermal regeneration of diesel-particulate monolithic filters.

*AIChE Journal*, Vol. 31 n° 5, pp. 753–758, 1985. (citado en pp. 5, 6, 44, 49, 58, 107, 114)

**Blanchard G., Colignon C., Griard C., Rigaudeau C., Salvat O. y Seguelong T.**

Passenger car series application of a new diesel particulate filter system using a new ceria-based fuel-borne catalyst: from the engine test bench to european vehicle certification.

In *SAE Technical Paper 2002-01-2781*, 2002.

(citado en p. 48)

**Blanchard G., Seguelong T., Michelin J., Schuerholz S. y Terres F.**

Ceria-based fuel-borne catalysts for series diesel particulate filter regeneration.

In *SAE Technical Paper 2003-01-0378*, 2003.

(citado en pp. 35, 48)

**Blumenthal I.**

Carbon monoxide poisoning.

*Journal of the Royal Society of Medicine*, Vol. 94 n° 6, pp. 270–272, 2001.

(citado en p. 18)

**Boger T. y Heibel A.**

Heat transfer in conductive monolith structures.

*Chemical Engineering Science*, Vol. 60, pp. 1823–1835, 2005.

(citado en p. 35)

**Boger T., Rose D., Tilgner I.C. y Heibel A.K.**

Regeneration strategies for an enhanced thermal management of oxide diesel particulate filters.

*SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 1 n° 1, pp. 162–172, 2009.

(citado en pp. 35, 47, 141, 180, 183)

**Bohac S.V., Han M., Jacobs T.J., López A.J., Assanis D.N. y Szymkowicz P.G.**

Speciated hydrocarbon emissions from an automotive diesel engine and DOC utilizing conventional and PCI combustion.

In *SAE Technical Paper 2006-01-0201*, 2006.

(citado en p. 69)

**Boldo E., Medina S., Le Tertre A., Hurley F., Mücke H., Ballester F., Aguilera I. et al.**

Apheis: Health impact assessment of long-term exposure to PM<sub>2.5</sub> in 23 European cities.

*European Journal of Epidemiology*, Vol. 21 n° 6, pp. 449–458, 2006.

(citado en p. 25)

**Bouchez M. y Dementhon J.B.**

Strategies for the control of particulate trap regeneration.

In *SAE technical paper 2000-01-0472*, 2000.

(citado en p. 46)

**Brienes M.**

Smog comes to Los Angeles.

*Southern California Quarterly*, Vol. 58 n° 4, pp. 515–532, 1976. (citado en p. 26)

**Brilhac J.F., Bensouda F., Gilot P., Brillard A. y Stanmore B.**

Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black.

*Carbon*, Vol. 38 n° 7, pp. 1011–1019, 2000. (citado en p. 55)

**Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E.**

Adsorption of gases in multimolecular layers.

*Journal of the American chemical society*, Vol. 60 n° 2, pp. 309–319, 1938.

(citado en pp. 103, 104)

**Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V. y Goranova M.**

Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation.

*Fuel processing technology*, Vol. 87 n° 10, pp. 899–905, 2006. (citado en p. 213)

**Calvert J.G.**

Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere.

*Environmental Science and Technology*, Vol. 10 n° 3, pp. 256–262, 1976.

(citado en pp. 20, 22)

**Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Castro M.S. y Cavalieri A.L.**

Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials.

*Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21 n° 16, pp. 2917–2923, 2001.

(citado en p. 34)

**Caro J.**

Hierarchy in inorganic membranes.

*Chemical Society Reviews*, Vol. 45 n° 12, pp. 3468–3478, 2016.

(citado en p. 32)

**Chen K. y Sun T.**

Nonuniformity behavior during regeneration of the diesel particulate filter.

*Asia-Pacific Journal of Chemical Engineerin*, Vol. 8 n° 6, pp. 922–930, 2013.

(citado en p. 100)

**Chen M. y Schmidt L.D.**

Morphology and sintering of Pt crystallites on amorphous SiO<sub>2</sub>.

*Journal of Catalysis*, Vol. 55 n° 3, pp. 348–360, 1978.

(citado en p. 65)

**Chen P., Ibrahim U. y Wang J.**

Experimental investigation of diesel and biodiesel post injections during active diesel particulate filter regenerations.

*Fuel*, Vol. 130, pp. 286–295, 2014.

(citado en pp. 165, 166)

**Cheng A. y Harriott P.**

Kinetics of oxidation and chemisorption of oxygen for porous carbons with high surface area.

*Carbon*, Vol. 24 n° 2, pp. 143–150, 1986.

(citado en p. 61)

**Choi C.Y. y Reitz R.D.**

An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions.

*Fuel*, Vol. 78, pp. 1303–1317, 1999.

(citado en p. 14)

**Choi D., Colban W., Ekoto I., Kim D., Kook S., Miles P.I., Oh S., Andrie M., Foster D., Koci C. et al.**

Sources of CO and UHC emissions in low-temperature diesel combustion systems.  
In *Diesel Engine Efficiency and Emissions Research Conference (Vol. 14)*, volume 14, 2008.  
(citado en pp. 16, 17)

**Chughtai A.R., Welch W.F., Akhter M.S. y Smith D.M.**

A spectroscopic study of gaseous products of soot-oxides of nitrogen/water reactions.  
*Applied Spectroscopy*, Vol. 44 n° 2, pp. 294–298, 1990. (citado en p. 51)

**Clague A.D.H., Donnet J.B., Wang T.K. y Peng J.C.M.**

A comparison of diesel engine soot with carbon black.  
*Carbon*, Vol. 37 n° 10, pp. 1553–1565, 1999. (citado en p. 23)

**Collura S., Chaoui N., Azambre B., Fingueneisel G., Heintz O., Krzton A., Koch A. y Weber J.V.**

Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot.  
*Carbon*, Vol. 43 n° 3, pp. 605–613, 2005. (citado en p. 23)

**Colombo M., Koltsakis G. y Koutoufaris I.**

A modeling study of soot and de-NO<sub>x</sub> reaction phenomena in SCR systems.  
In *SAE Technical Paper 2011-37-0031*, 2011. (citado en p. 53)

**Colombo M., Nova I., Tronconi E., Schmeißer V., Bandl-Konrad B. y Zimmermann L.**

NO/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O–NH<sub>3</sub> SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling.  
*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 111–112, pp. 106–118, 2012. (citado en p. 20)

**Cooper B., Jung H.J. y Thoss J.E.**

Treatment of diesel exhaust gases.  
US Patent US4902487 A, 1990. (citado en p. 51)

**Currie D.P.**

Motor Vehicle Air Pollution: State Authority and Federal Pre-emption.  
*Michigan Law Review*, Vol. 68, pp. 1083, 1969. (citado en p. 26)

**Cybulski A. y Moulijn J.A.**

*Structured catalysts and reactors*.  
Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2005. (citado en p. 63)

**Dada A.O., Olalekan A.P. y Olatunya A.M.**

Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk.  
*Journal of Applied Chemistry*, Vol. 3, pp. 38–45, 2012. (citado en p. 103)

**Dagaut P.**

On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel.  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4 n° 11, pp. 2079–2094, 2002.  
(citado en p. 19)

**De Soete G.**

Catalysis of soot combustion by metal oxides.  
In *Western States section meeting, Salt Lake City*, 1988. (citado en pp. 54, 103)

**Demers D. y Walters G.**

*Guide to exhaust emission control options.*

BAeSAME, Bristol, 1999.

(citado en p. 16)

**Deng Y., Nevell T.G., Ewen R.J. y Honeybourne C.L.**

Sulfur poisoning, recovery and related phenomena over supported palladium, rhodium and iridium catalysts for methane oxidation.

*Applied Catalysis A: General*, Vol. 101 n° 1, pp. 51–62, 1993.

(citado en p. 65)

**Desantes J.M., Arrègle J., López J.J. y García A.**

A comprehensive study of diesel combustion and emissions with post-injection.

In *SAE Technical Paper 2007-01-0915*, 2007.

(citado en pp. 171, 172)

**Desantes J.M., Bermudez V., Molina S. y Waldemar G.L.**

Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions using an engine test under transient operating conditions.

*Measurement Science and Technology*, Vol. 22, pp. 115101, 2011.

(citado en p. 112)

**Desantes J.M., Payri F., Piqueras P. y Serrano J.R.**

Sistema de filtro de partículas para motor y método de reducción de pérdida de presión de dicho filtro, Patente Española ES2408243(B1), 2013.

(citado en p. 6)

**Desantes J.M., Serrano J.R., Arnau F.J. y Piqueras P.**

Derivation of the Method of Characteristics for the fluid-dynamic solution of flow advection along porous wall channels.

*Applied Mathematical Modelling*, Vol. 36, pp. 3144–3152, 2012.

**Deutschmann O., Knözinger H., Kochloeff K. y Turek T.**

*Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, capítulo Heterogeneous catalysis and solid catalysts.

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

(citado en p. 68)

**Di Sarli V., Landi G., Lisi L., Saliva A. y Di Benedetto A.**

Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: Effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 197, pp. 116–124, 2016.

(citado en p. 47)

**Dixit L. y Prasada Rao T.S.R.**

Heats of adsorption of hydrocarbons on zeolite surfaces: a mathematical approach.

*Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, Vol. 2 n° 39, pp. 218–223, 1999.

(citado en p. 149)

**Du Z., Sarofim A.F., Longwell J.P. y Mims C.A.**

Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation.

*Energy and Fuels*, Vol. 5 n° 1, pp. 214–221, 1991.

(citado en pp. 56, 61)

**Dubský J. y Beran S.**

Quantum chemical study of oxygen adsorption on graphite: II. Molecular orbital study of dissociation of molecular oxygen on graphite.

*Surface Science*, Vol. 79 n° 1, pp. 53–62, 1979.

(citado en p. 109)

**Edelbauer W., Kutschi S. y Wurzenberger J.C.**

xD+1D Catalyst Simulation A Numerical Study on the Impact of Pore Diffusion.

In *SAE Technical Paper 2012-01-1296*, 2012.

(citado en p. 145)

**Ernst A. y Zibrak J.D.**

Carbon monoxide poisoning.

*New England Journal of Medicine*, Vol. 339 n° 22, pp. 1603–1608, 1998. (citado en p. 15)**Essenhig R.H.**

An integration path for the carbon-oxygen reaction with internal reaction.

*Symposium (International) on Combustion*, Vol. 22 n° 1, pp. 89–96, 1989.

(citado en pp. 62, 104)

**Essenhig R.H.**

Rate equations for the carbon-oxygen reaction: an evaluation of the Langmuir adsorption isotherm at atmospheric pressure.

*Energy & fuels*, Vol. 5 n° 1, pp. 41–46, 1991.

(citado en pp. 103, 104)

**Essenhig R.H.**

Influence of initial particle density on the reaction mode of porous carbon particles.

*Combustion and Flame*, Vol. 99 n° 2, pp. 269–279, 1994.

(citado en p. 6)

**Eurostat Regional Yearbook: 2017 Edition.**

Passenger cars in the EU, April 2017. (citado en pp. 1, 14)

**Faiz A., Weaver C.S. y Walsh P.W.***Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions.*

The World Bank, Washington, 1996.

(citado en p. 16)

**Farrauto R.J. y Heck R.M.**

Catalytic converters: state of the art and perspectives.

*Catalysis Today*, Vol. 51 n° 3, pp. 351–360, 1999.

(citado en p. 20)

**Ferrandon M., Carnö J., Järås S. y Björnbom E.**

Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation.

*Applied Catalysis A: General*, Vol. 180 n° 1, pp. 141–151, 1999.

(citado en p. 65)

**Field B.C. y Field M.K.***Environmental economics: an introduction.*

McGraw-Hill, Nueva York, 2009.

(citado en p. 26)

**Field M.A.**

Measurements of the effect of rank on combustion rates of pulverized coal.

*Combustion and Flame*, Vol. 14 n° 2, pp. 237–248, 1970.

(citado en p. 62)

**Fino D.**

Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal.

*Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 8 n° 1, pp. 93–100, 2007.

(citado en p. 32)

**Fino D., Russo N., Millo F., Vezza D.S., Ferrero F. y Chianale A.**

New tool for experimental analysis of diesel particulate filter loading.

*Top Catalysis*, Vol. 52, pp. 13–20, 2009.

(citado en p. 200)

**Fogler H.S.***Elements of chemical reaction engineering.*

Prentice-Hall International, Londres, 1999.

(citado en p. 145)

**Fontaras G., Franco V., Dilara P., Martini G. y Manfredi U.**

Development and review of Euro 5 passenger car emission factors based on experimental results over various driving cycles.

*Science of The Total Environment*, Vol. 468-469, pp. 1034–1042, 2014. (citado en p. 34)

**Frenklach M.**

Reaction mechanism of soot formation in flames.

*Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4, pp. 2028–2037, 2002. (citado en p. 24)

**Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C. y Stein S.E.**

Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene.

*Symposium (International) on Combustion*, Vol. 20 n° 1, pp. 887–901, 1985.

(citado en p. 24)

**Galindo J., Serrano J. R., Arnau F. J. y Piqueras P.**

Description and analysis of a one-dimensional gas-dynamic model with Independent Time Discretization.

In *Proceedings of the ASME Internal Combustion Engine Division 2008 Spring Technical Conference ICES2008*, 2008. (citado en p. 94)

**Galindo J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O.**

Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters.

*Energy*, Vol. 43, pp. 201–213, 2012.

(citado en pp. 5, 98, 113, 126)

**García-Afonso O.**

*Análisis teórico-experimental de la arquitectura pre-turbo de sistemas de post-tratamiento en MCIA*.

Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2013.

(citado en p. 5)

**Gardner T., Yetkin A., Shotwell R., Kotrba A., Gysling H., Mustafa Z. y Holroyd J.**

Evaluation of a DPF regeneration system and DOC performance using secondary fuel injection.

In *SAE Technical Paper 2009-01-2884*, 2009.

(citado en p. 46)

**Gélin P. y Primet M.**

Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39 n° 1, pp. 1–37, 2002.

(citado en pp. 64, 65)

**Gerard D. y Lave L.B.**

Implementing technology-forcing policies: The 1970 Clean Air Act Amendments and the introduction of advanced automotive emissions controls in the United States.

*Technological Forecasting and Social Change*, Vol. 72 n° 7, pp. 761–778, 2005.

(citado en p. 26)

**Gieshoff J., Schäfer-Sindlinger A., Spurk P.C., Van Den Tillaart J.A.A. y Garr G.**

Improved SCR systems for heavy duty applications.

In *SAE Technical Paper 2000-01-0189*, 2000.

(citado en pp. 21, 47, 67, 70, 142)

**Gilot P., Bonnefoy F., Marcuccilli F. y Prado G.**

Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis.

*Combustion and Flame*, Vol. 95 n° 1, pp. 87–100, 1993.

(citado en pp. 55, 56, 57, 105)

- Giménez-Mañogil J., Quiles-Díaz S., Guillén-Hurtado N. y García-García A.**  
Catalyzed Particulate Filter Regeneration by Platinum Versus Noble Metal-Free Catalysts: From Principles to Real Application.  
*Topics in Catalysis*, Vol. 60 n° 1-2, pp. 2–12, 2017. (citado en p. 47)
- Görsmann C.**  
Catalytic coatings for active and passive diesel particulate filter regeneration.  
*Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, Vol. 136 n° 1, pp. 91–105, 2005. (citado en p. 47)
- Greeves G., Khan I.M., Wang C.H.T. y Fenne I.**  
Origins of hydrocarbon emissions from diesel engines.  
In *SAE Technical Paper 770259*, 1977. (citado en p. 19)
- Grimsrud E.P., Westberg H.H. y Rasmussen R.A.**  
Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO<sub>x</sub> photooxidation and ozonolysis.  
*International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 7 n° 1, 1975. (citado en p. 19)
- Gross M.S., Ulloa M.A. y Querini C.A.**  
Diesel particulate matter combustion with CeO<sub>2</sub> as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism.  
*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 352, pp. 86–94, 2012. (citado en p. 53)
- Group IARC Working.**  
Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.  
*IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 92 n° 1, 2010. (citado en p. 25)
- Guan B., Zhan R., Lin H. y Huang Z.**  
Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines.  
*Journal of Environmental Management*, Vol. 154, pp. 225–258, 2015. (citado en pp. 43, 44, 48, 123)
- Guardiola C., Pla B., Mora J. y Lefebvre D.**  
Control oriented model for diesel oxidation catalyst diagnosis.  
*IFAC-PapersOnLine*, Vol. 48 n° 15, pp. 427–433, 2015. (citado en p. 71)
- Guardiola C., Pla B., Piqueras P., Mora J. y Lefebvre D.**  
Model-based passive and active diagnostics strategies for diesel oxidation catalysts.  
*Applied Thermal Engineering*, Vol. 110, pp. 962–971, 2017. (citado en p. 71)
- Guénel P., Imbernon E., Chevalier A., Crinquand-Calastreng A. y Goldberg M.**  
Leukemia in relation to occupational exposures to benzene and other agents: A case-control study nested in a cohort of gas and electric utility workers.  
*American Journal of Industrial Medicine*, Vol. 42 n° 2, pp. 87–97, 2002. (citado en p. 20)
- Haagen-Smit A.J.**  
Chemistry and physiology of Los Angeles smog.  
*Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44 n° 6, pp. 1342–1346, 1952. (citado en p. 26)
- Han Z., Uludogan A., Hampson G.J. y Reitz R.D.**  
Mechanism of soot and NO<sub>x</sub> emission reduction using multiple-injection in a diesel engine.  
In *SAE Technical Paper 960633*, 1996. (citado en pp. 22, 25)



**Haralampous O.A. y Koltsakis G.C.**

Intra-layer temperature gradients during regeneration of Diesel particulate filters.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 57, pp. 2345–2355, 2002. (citado en p. 126)

**Haralampous O.A. y Koltsakis G.C.**

Back-diffusion modeling of NO<sub>2</sub> in catalyzed diesel particulate filters.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, pp. 875–883, 2004.  
(citado en p. 53)

**Haralampous O.A. y Koltsakis G.C.**

Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration.  
*AIChE Journal*, Vol. 50, pp. 2008–2019, 2004.  
(citado en pp. 36, 52, 53, 100, 143, 196, 220, 221)

**Hariharan P.C. y Pople J.A.**

The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies.  
*Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Vol. 28 n° 3, pp. 213–222, 1973. (citado en p. 21)

**Harkins J. y Goodwine J.K.**

Oxides of nitrogen in diesel exhaust.  
*Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 14 n° 1, pp. 34–38, 1964.  
(citado en pp. 21, 66)

**Harned J.L.**

Analytical evaluation of a catalytic converter system.  
In *SAE Technical Paper 720520*, 1972. (citado en p. 70)

**Hasar H.**

Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk.  
*Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97 n° 1-3, pp. 49–57, 2003. (citado en p. 104)

**Hashimoto S., Miyairi Y., Hamanaka T., Matsubara R., Harada T. y Miwa S.**

SiC and cordierite diesel particulate filters designed for low pressure drop and catalyzed, uncatalyzed systems.  
In *SAE Technical Paper 2002-01-0322*, 2002. (citado en p. 37)

**Hauff K., Tuttlies U., Eigenberger G. y Nieken U.**

Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst—Experimental results.  
*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 123, pp. 107–116, 2012. (citado en p. 47)

**Hawthorn R.D.**

Afterburner catalysts effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface.  
In *AIChE Symposium Series*, volume 70, pp. 428–438, 1974. (citado en p. 143)

**Hayes R.E. y Kolaczkowski S.T.**

*Introduction to catalytic combustion*.  
CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1998. (citado en p. 65)

**Heck R.M.**

Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications.  
*Catalysis Today*, Vol. 53 n° 4, pp. 519–523, 1999. (citado en pp. 22, 28, 69)

**Heck R.M. y Farrauto R.J.**

Automobile exhaust catalysts.

*Applied Catalysis*, Vol. 221, pp. 443–457, 2001.

(citado en pp. 20, 64)

**Hessel R., Reitz R., Musculus M., O'Connor J. y Flowers D.**

A CFD study of post injection influences on soot formation and oxidation under diesel-like operating conditions.

*SAE International Journal of Engines*, Vol. 7, pp. 694–713, 2014.

(citado en p. 171)

**Heywood J.B.***Internal combustion engine fundamentals*.

McGraw-Hill, Nueva York, 1988.

(citado en pp. 14, 16, 19, 20, 21, 24)

**Hill C.G.***An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*.

John Wiley &amp; Sons, Nueva York, 1977.

(citado en p. 109)

**Hoffmann U., Rieckmann T. y Ma J.**

Kinetic study and modelling of diesel particulate filter regeneration.

*Chemical Engineering Science*, Vol. 46 n° 4, pp. 1101–1113, 1991.

(citado en p. 58)

**Hong J., Hecker W.C. y Fletcher T.H.**Improving the accuracy of predicting effectiveness factors for m<sup>th</sup> order and Langmuir rate equations in spherical coordinates.*Energy and Fuels*, Vol. 14 n° 3, pp. 663–670, 2000.

(citado en pp. 55, 108)

**Hooftman N., Messagie M., Van Mierlo J. y Coosemans T.**

A review of the European passenger car regulations–Real driving emissions vs local air quality.

*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 86, pp. 1–21, 2018.

(citado en p. 31)

**Horibe N., Komizo T., Mamizuka Y., Sumimoto T., Kawanabe H. e Ishiyama T.**

Analysis of mixture formation process in a diesel engine with post Injection.

In *SAE Technical Paper 2015-01-1836*, 2015.

(citado en p. 164)

**Howitt J. y Montierth M.**

Cellular ceramic diesel particulate filter.

In *SAE Technical Paper 81104*, 1981.

(citado en pp. 2, 31, 34)

**Huo W., Zhou Z., Wang F.N., Wang Y. y Yu G.**Experimental study of pore diffusion effect on char gasification with CO<sub>2</sub> and steam.*Fuel*, Vol. 131, pp. 59–65, 2014.

(citado en pp. 55, 107, 145)

**Hurt R.H. y Haynes B.S.**

On the origin of power-law kinetics in carbon oxidation.

*Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30 n° 2, pp. 2161–2168, 2005.

(citado en pp. 6, 56)

**Ichikawa S., Uchida Y., Otsuka A., Harada T. y Hamanaka T.**

Material development of high porous SiC for catalyzed Diesel particulate filters.

In *SAE Technical Paper 2003-01-0380*, 2003.

(citado en p. 37)

**Ishiguro T., Suzuki N., Fujitani Y. y Morimoto H.**

Microstructural changes of diesel soot during oxidation.

*Combustion and Flame*, Vol. 85 n° 1-2, pp. 1–6, 1991.

(citado en pp. 55, 106)

**Itodo A.U. e Itodo H.U.**

Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms.

*Life Science Journal*, Vol. 4 n° 7, pp. 31–39, 2010. (citado en p. 149)

**Iwai K., Adachi S., Takahashi M., Möller L., Udagawa T., Mizuno S. y Sugawara I.**

Early oxidative DNA damages and late development of lung cancer in diesel exhaust-exposed rats.

*Environmental Research*, Vol. 84 n° 3, pp. 255–264, 2000. (citado en p. 19)

**Jacquot F., Logie V., Brilhac J.F. y Gilot P.**

Kinetics of the oxidation of carbon black by NO<sub>2</sub>: influence of the presence of water and oxygen.

*Carbon*, Vol. 40 n° 3, pp. 335–343, 2002. (citado en pp. 43, 100)

**Jaffe L.S.**

Ambient carbon monoxide and its fate in the atmosphere.

*Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 18, pp. 534–540, 1968.

(citado en p. 17)

**Jansen J.C., Koegler J.H., Van Bekkum H., Calis H.P.A., Van Den Bleek C.M., Kapteijn F., Moulijn J.A., Geus E.R. y Van der Puil N.**

Zeolitic coatings and their potential use in catalysis.

*Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 21 n° 4, pp. 213–226, 1998.

(citado en p. 64)

**Jaramillo I.C., Gaddam C.K., Vander, W. Randy L. y Lighty J.S.**

Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity.

*Combustion and Flame*, Vol. 162 n° 5, pp. 1848–1856, 2015. (citado en pp. 57, 106, 107)

**Jaworek A., Krupa A. y Czech T.**

Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review.

*Journal of Electrostatics*, Vol. 65 n° 3, pp. 133–155, 2007. (citado en p. 32)

**Jeftić M., Tjong J., Reader G., Wang M. y Zheng M.**

Combustion and exhaust gas speciation analysis of diesel and butanol post injection.

In *SAE Technical Paper 2015-01-0803*, 2015. (citado en pp. 46, 164, 166, 169, 171, 174)

**Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J.F. y Ehrburger P.**

Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: effect of water vapour.

*Fuel*, Vol. 84 n° 14, pp. 1949–1956, 2005. (citado en pp. 43, 100)

**Jensen H.S. y Andersen F.O.**

Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes.

*Limnology and Oceanography*, Vol. 37 n° 3, pp. 577–589, 1992. (citado en p. 22)

**Johnson J.E. y Kittelson D.B.**

Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 10 n° 1-3, pp. 117–137, 1996. (citado en p. 20)

**Johnson T.V.**

Diesel engine emissions and their control. An overview.

*Platinum Metals Review*, Vol. 52 n° 1, pp. 23–27, 2008. (citado en p. 14)

**Johnson T.V.**

Review of vehicular emissions trends.

In *SAE Technical Paper 2015-01-0993*, 2015.

(citado en pp. 25, 28, 29, 30)

**Johnson T.V.**

Review of vehicle engine efficiency and emissions.

In *SAE International 2018-01-0329*, 2018.

(citado en pp. 22, 31)

**Johnson T.V. y Joshi A.**

Review of vehicle engine efficiency and emissions.

In *SAE Technical Paper 2017-01-0907*, 2017.

(citado en pp. 3, 15)

**Jong G., Fox J., Daly A. y Pieters M.**

A comparison of car ownership models.

*Transport Reviews*, Vol. 24, pp. 379–408, 2004.

(citado en p. 14)

**Jung H., Kittelson D.B. y Zachariah M.R.**

Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy.

*Combustion and Flame*, Vol. 136 n° 4, pp. 445–456, 2004.

(citado en p. 105)

**Jung H., Kittelson D.B. y Zachariah M.R.**

The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation.

*Combustion and Flame*, Vol. 142 n° 3, pp. 276–288, 2005.

(citado en p. 35)

**Kajitani S., Suzuki N., Ashizawa M. y Hara S.**

CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier.

*Fuel*, Vol. 85 n° 2, pp. 163–169, 2006.

(citado en p. 55)

**Kalberer M., Ammann M., Gäggeler H.W. y Baltensperger U.**

Adsorption of NO<sub>2</sub> on carbon aerosol particles in the low ppb range.

*Atmospheric Environment*, Vol. 33 n° 17, pp. 2815–2822, 1999.

(citado en p. 104)

**Kampa M. y Castanas E.**

Human health effects of air pollution.

*Environmental Pollution*, Vol. 151 n° 2, pp. 362–367, 2008.

(citado en p. 22)

**Kandas A.W., Senel I.G., Levendis Y. y Sarofim A.F.**

Soot surface area evolution during air oxidation as evaluated by small angle X-ray scattering and CO<sub>2</sub> adsorption.

*Carbon*, Vol. 43 n° 2, pp. 241–251, 2005.

(citado en pp. 6, 55, 106, 107)

**Kandylas I.P., Haralampous O.A. y Koltsakis G.C.**

Diesel soot oxidation with NO<sub>2</sub>: engine experiments and simulations.

*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41 n° 22, pp. 5372–5384, 2002.

(citado en pp. 35, 43, 66)

**Kandylas I.P. y Koltsakis G.C.**

NO<sub>2</sub>-assisted regeneration of diesel particulate filters: a modeling study.

*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 21152123, 2002.

(citado en pp. 47, 51, 66, 70, 99)

**Kashdan J.T., Mendez S. y Bruneaux G.**

On the origin of unburned hydrocarbon emissions in a wall guided, low NO<sub>x</sub> diesel combustion system.

In *SAE Technical Paper 2007-01-1836*, 2007.

(citado en p. 19)

**Kašpar J., Fornasiero P. y Hickey N.**

Automotive catalytic converters: current status and some perspectives.  
*Catalysis Today*, Vol. 77 n° 4, pp. 419–449, 2003. (citado en p. 63)

**Kasper M., Sattler K., Siegmann K., Matter U. y Siegmann H.C.**

The influence of fuel additives on the formation of carbon during combustion.  
*Journal of Aerosol Science*, Vol. 30 n° 2, pp. 217–225, 1999. (citado en p. 23)

**Kast W. y Hohenthanner C.R.**

Mass transfer within the gas-phase of porous media.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 43 n° 5, pp. 807–823, 2000.  
(citado en p. 55)

**Khair M.G.**

A review of Diesel particulate filter technologies.  
In *SAE Technical Paper 2003-01-2303*, 2003. (citado en p. 31)

**Kim D.J., Kim J.W., Yie J.E. y Moon H.**

Temperature-programmed adsorption and characteristics of honeycomb hydrocarbon adsorbents.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 25 n° 41, pp. 6589–6592, 2002.  
(citado en p. 142)

**Kim Y., Van Nieuwstadt M., Stewart G. y Pekar J.**

Model predictive control of DOC temperature during DPF regeneration.  
In *SAE Technical Paper 2014-01-1165*, 2014. (citado en p. 71)

**Kim Y.D. y Kim W.S.**

Re-evaluation and modeling of a commercial diesel oxidation catalyst.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 48 n° 14, pp. 6579–6590, 2009.  
(citado en p. 66)

**Kimura S., Aoki O., Ogawa H., Muranaka S. y Enomoto Y.**

New combustion concept for ultra-clean and high-efficiency small DI diesel engines.  
In *SAE Technical Paper 1999-01-3681*, 1999. (citado en p. 20)

**Kitagawa J., Hijikata T. y Makino M.**

Effects of DPF volume on thermal shock failures during regeneration.  
In *SAE Technical Paper 890173*, 1989. (citado en p. 49)

**Kittelson D.B., Watts W.F. y Johnson J.P.**

On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols—Part1: Summary of diesel engine results.  
*Journal of Aerosol Science*, Vol. 37 n° 8, pp. 913–930, 2006. (citado en p. 23)

**Klaewkla R., Arend M. y Hoelderich W.F.**

*Mass transfer—advanced aspects*, capítulo A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic system.  
InTechOpen, Londres, 2011. (citado en p. 69)

**Kočí P., Štěpánek F., Kubíček M. y Marek M.**

Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 62 n° 18, pp. 5380–5385, 2007. (citado en p. 145)

**Koltsakis G.C., Haralampous O.A., Dardiotis C.K., Samaras Z.C., Vogt C.D., Ohara E., Watanabe Y. y Mizutani T.**

Performance of catalyzed particulate filters without upstream oxidation catalyst.  
In *SAE Technical Paper 2005-01-0952*, 2005. (citado en pp. 35, 146)

**Koltsakis G.C., Haralampous O.A., Samaras Z.C., Kraemer L., Heimlich F. y Behnk K.**

Control strategies for peak temperature limitation in DPF regeneration supported by validated modeling.

In *SAE Technical Paper 2007-01-1127*, 2007. (citado en pp. 36, 46)

**Koltsakis G.C., Kandyas I. y Gulakhe V.**

Synergetic DOC-DPF system optimization using advanced models.  
*SAE International Journal of Engines*, Vol. 10, pp. 81–94, 2017. (citado en p. 3)

**Koltsakis G.C., Konstantinidis P.A. y Stamatelos A.M.**

Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters.  
*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 12 n° 2 - 3, pp. 161–191, 1997.

(citado en p. 70)

**Koltsakis G.C., Margaritis N.K., Haralampous O.A. y Samaras Z.C.**

Development and experimental validation of a NOx trap model for diesel exhaust.  
In *SAE Technical Paper 2006-01-0471*, 2006. (citado en p. 22)

**Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M.**

Modeling thermal regeneration of wall-flow diesel particulate filters. Reactors, kinetics and catalysis.

*AIChE Journal*, Vol. 42 n° 6, pp. 1662–1672, 1996. (citado en pp. 6, 50, 58, 99)

**Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M.**

Catalytic automotive exhaust aftertreatment.  
*Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 23 n° 1, pp. 1–39, 1997.

(citado en pp. 63, 67)

**Koltsakis G.C. y Stamatelos A.M.**

Modes of catalytic regeneration in Diesel particulate filters.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 36 n° 10, pp. 4155–4165, 1997.  
(citado en pp. 51, 71, 141)

**Konstandopoulos A.G.**

Flow resistance descriptors for Diesel particulate filters: definitions, measurements and testing.

In *SAE Technical Paper 2003-01-0846*, 2003. (citado en pp. 38, 158)

**Konstandopoulos A.G. y Johnson J.H.**

Wall-flow diesel particulate filters - Their pressure drop and collection efficiency.  
In *SAE Technical Paper 890405*, 1989. (citado en pp. 39, 96)

**Konstandopoulos A.G. y Kostoglou M.**

Analysis of asymmetric and variable cell geometry wall-flow particulate filters.  
*SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 7 n° 2, pp. 489–495, 2014.  
(citado en p. 37)

**Konstandopoulos A.G., Kostoglou M., Skaperdas E., Papaioannou E., Zarvalis D. y Kladopoulou E.**

Fundamental studies of Diesel particulate filters: transient loading, regeneration and aging.  
In *SAE Technical Paper 2000-01-1016*, 2000. (citado en p. 32)

- Konstandopoulos A.G., Kostoglou M., Vlachos N. y Kladopoulo E.**  
Progress in Diesel particulate filter simulation.  
In *SAE Technical Paper 2005-01-0946*, 2005. (citado en p. 37)
- Konstandopoulos A.G., Skaperdas E. y Masoudi M.**  
Inertial contributions to the pressure drop of Diesel particulate filters.  
In *SAE Technical Paper 2001-01-0909*, 2001. (citado en p. 39)
- Konstandopoulos A.G., Skaperdas E. y Masoudi M.**  
Microstructural properties of soot deposits in Diesel particulate traps.  
In *SAE Technical Paper 2002-01-1015*, 2002. (citado en pp. 199, 203)
- Kook S., Bae C., Miles P., Choi D. y Pickett L. M.**  
The influence of charge dilution and injection timing on low-temperature diesel combustion and emissions.  
In *SAE technical paper 2005-01-3837*, 2005. (citado en p. 18)
- Kook S., Bae C., Miles P.C., Choi D., Bergin M. y Reitz R.D.**  
The effect of swirl ratio and fuel injection parameters on CO emission and fuel conversion efficiency for high-dilution, low-temperature combustion in an automotive diesel engine.  
In *SAE Technical Paper 2006-01-0197*, 2006. (citado en p. 18)
- Kostoglou M., Housiada P. y Konstandopoulos A.G.**  
Multi-channel simulation of regeneration in honeycomb monolithic diesel particulate filters.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 58 n° 14, pp. 3273–3283, 2003. (citado en p. 35)
- Krier J.E. y Ursin E.**  
*Pollution and policy: a case essay on California and federal experience with motor vehicle air pollution, 1940-1975*.  
University of California Press, Berkeley, 1977. (citado en p. 26)
- Krishna K. y Makkee M.**  
Pt–Ce-soot generated from fuel-borne catalysts: soot oxidation mechanism.  
*Topics in Catalysis*, Vol. 42 n° 1, pp. 229–236, 2007. (citado en p. 48)
- Kryl D., Kocí P., Kubíček M., Marek M., Maunula T. y Härkönen M.**  
Catalytic converters for automobile diesel engines with adsorption of hydrocarbons on zeolites.  
*Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n° 25, pp. 9524–9534, 2005. (citado en pp. 21, 70, 142)
- Kumar K.V., Porkodi K. y Rocha F.**  
Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study.  
*Catalysis Communications*, Vol. 9 n° 1, pp. 82–84, 2008. (citado en p. 67)
- Kummer J.T.**  
Catalysts for automobile emission control.  
*Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 6 n° 2, pp. 177–199, 1980. (citado en p. 65)
- Kuo J.C.W., Morgan C.R. y Lassen H.G.**  
Mathematical modeling of CO and HC catalytic converter systems.  
In *SAE Technical Paper 710289*, 1971. (citado en p. 70)
- Kuwahara T., Nishii S., Kuroki T. y Okubo M.**  
Complete regeneration characteristics of diesel particulate filter using ozone injection.  
*Applied Energy*, Vol. 111, pp. 652–656, 2013. (citado en p. 48)

**Ladommatos N., Balian R., Horrocks R. y Cooper L.**

The effect of exhaust gas recirculation on combustion and NO<sub>x</sub> emissions in a high-speed direct-injection diesel engine.

In *SAE Technical Paper 960840*, 1996.

(citado en p. 28)

**Lahaye L. y Ehrburger P.**

*Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, volume 192.

Springer Science & Business Media, Berlin, 2012.

(citado en pp. 59, 109)

**Lapuerta M., Ballesteros R. y Martos F.J.**

A method to determine the fractal dimension of diesel soot agglomerates.

*Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 303, pp. 149–158, 2006.

(citado en pp. 23, 97, 106, 107)

**Lapuerta M., Hernández J.J. y Oliva F.**

Strategies for active diesel particulate filter regeneration based on late injection and exhaust recirculation with different fuels.

*International Journal of Engine Research*, Vol. 15 n° 2, pp. 209–221, 2014.

(citado en pp. 46, 169, 181)

**Lapuerta M., Oliva F., Agudelo J.R. y Boehman A.L.**

Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters.

*Combustion and Flame*, Vol. 159 n° 2, pp. 844–853, 2012.

(citado en p. 31)

**Lashof D.A. y Ahuja D.R.**

Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming.

*Nature*, Vol. 344, pp. 529–531, 1990.

(citado en pp. 16, 18)

**Lax P.D. y Wendroff B.**

Systems of conservation laws.

*Communications on Pure and Applied Mathematics*, Vol. 17, pp. 381–398, 1964.

(citado en p. 95)

**Lear A.E., Brown T.C. y Haynes B.S.**

Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures.

*Symposium (International) on Combustion*, Vol. 23, pp. 1191–1197, 1991.

(citado en p. 50)

**Lee K.J., Han I H. y Choi K.H.**

Oxygen chemisorption on microporous carbons: An analysis of experimental data.

*Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12 n° 2, pp. 228–235, 1995.

(citado en p. 104)

**Lee S. y Reitz R.D.**

Spray targeting to minimize soot and CO formation in premixed charge compression ignition (PCCI) combustion with a HSDI diesel engine.

In *SAE Technical Paper 2006-01-0918*, 2006.

(citado en p. 18)

**Lee S.J., Jeong S.J. y Kim W.S.**

Numerical design of the diesel particulate filter for optimum thermal performances during regeneration.

*Applied Energy*, Vol. 86 n° 7–8, pp. 1124–1135, 2009.

(citado en p. 37)



**Lefebvre L.P., Banhart J. y Dunand D.C.**

Porous metals and metallic foams: current status and recent developments.

*Advanced Engineering Materials*, Vol. 10 n° 9, pp. 775–787, 2008. (citado en p. 32)

**Leistner K., Nicolle A. y Da Costa P.**

Detailed kinetic analysis of soot oxidation by NO<sub>2</sub>, NO, and NO+O<sub>2</sub>.

*The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116 n° 7, pp. 4642–4654, 2012.  
(citado en p. 100)

**Lenoble J.**

*The particulate matter from biomass burning-A tutorial and critical review of its radiative impact*, capítulo 46, pp. 381–386.

MIT Press, Cambridge, Mass, 1991. (citado en p. 25)

**Li Z., Song C., Song J., Lv G., Dong S. y Zhao Z.**

Evolution of the nanostructure, fractal dimension and size of in-cylinder soot during diesel combustion process.

*Combustion and Flame*, Vol. 158 n° 8, pp. 1624–1630, 2011. (citado en p. 24)

**Liati A., Eggenschwiler P.D., Schreiber D., Zelenay V. y Ammann M.**

Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles.

*Combustion and Flame*, Vol. 160 n° 3, pp. 671–681, 2013.

**Likens G.E. y Bormann F.H.**

Acid rain: a serious regional environmental problem.

*Science*, Vol. 184 n° 4142, pp. 1176–1179, 1974. (citado en p. 27)

**Lim S.S., Vos T., Flaxman A.D., Danaei G., Shibuya K., Adair-Rohani H., AlMazroa M.A., Amann M., Anderson H.R., Andrews Kathryn G. et al.**

A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010.

*The Lancet*, Vol. 380 n° 9859, pp. 2224–2260, 2012. (citado en p. 25)

**Logan B.E., Jewett D.G., Arnold R.G., Bouwer E.J. y O'Melia C.R.**

Clarification of clean-bed filtration models.

*Journal of Environmental Engineering*, Vol. 121, pp. 869–873, 1995. (citado en p. 97)

**Maiboom A., Tautzia X. y Hétet J.**

Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine.

*Energy*, Vol. 33, pp. 22–34, 2008. (citado en pp. 14, 22)

**Mandelbrot B.B. y Pignoni R.**

*The fractal geometry of nature*, volume 173.

WH Freeman, Nueva York, 1983. (citado en p. 23)

**Manual GT-Power Users.**

*GT-Suite<sup>TM</sup> Version 6.1*, 2004.

(citado en pp. 163, 164)

**Marcuccilli F., Gilot P., Stanmore B. y Prado G.**

Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity.

*Symposium (International) on Combustion*, Vol. 25 n° 1, pp. 619–626, 1994.

(citado en pp. 56, 57)

**Maricq M.M.**

Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review.  
*Journal of Aerosol Science*, Vol. 38 n° 11, pp. 1079–1118, 2007. (citado en p. 23)

**Maricq M.M.**

An examination of soot composition in premixed hydrocarbon flames via laser ablation particle mass spectrometry.  
*Journal of Aerosol Science*, Vol. 40 n° 10, pp. 844–857, 2009. (citado en p. 23)

**Martín J., Piqueras P., García-Cuevas L.M. y Sanchis E.J.**

Lumped DOC modelling approach for fluid-dynamic simulation under engine dynamic operation.  
In *15th EAEC European Automotive Congress, Leganés, Spain*, 2017. (citado en p. 137)

**Mayer A., Lutz T., Lämmle C., Wyser M. y Legerer F.**

Engine intake throttling for active regeneration of diesel particle filters.  
In *SAE Technical Paper 2003-01-0381*, 2003. (citado en p. 46)

**Meille V.**

Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces.  
*Applied Catalysis A: General*, Vol. 315, pp. 1–17, 2006. (citado en pp. 63, 64)

**Mendez S., Kashdan J.T., Bruneaux G., Thirouard B. y Vangraefschepe F.**

Formation of unburned hydrocarbons in low temperature diesel combustion.  
*SAE International Journal of Engines*, Vol. 2 n° 2009-01-2729, pp. 205–225, 2009. (citado en p. 19)

**Messerer A., Niessner H. y Pöschi U.**

Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters.  
*Carbon*, Vol. 44, pp. 307–324, 2006. (citado en pp. 6, 60, 62, 102, 104)

**Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A. y Hering S.V.**

On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles.  
*Environmental Science and Technology*, Vol. 32 n° 4, pp. 450–455, 1998. (citado en p. 19)

**Mikulic I., Zhan R. y Eakle S.**

Dependence of fuel consumption on engine backpressure generated by a DPF.  
In *SAE Technical Paper 2010-01-0535*, 2010. (citado en pp. 33, 42)

**Miller J.A. y Melius C.F.**

Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels.  
*Combustion and Flame*, Vol. 91 n° 1, pp. 21–39, 1992. (citado en p. 24)

**Miyakawa N., Sato H., Maeno H. y Takahashi H.**

Characteristics of reaction-bonded porous silicon nitride honeycomb for DPF substrate.  
*JSAE Review*, Vol. 24 n° 3, pp. 269–276, 2003. (citado en p. 34)

**Miyamoto N., Ogawa H., Shibuya M., Arai K. y Esmilaire O.**

Influence of the molecular structure of hydrocarbon fuels on diesel exhaust emissions.  
In *SAE Technical Paper 940676*, 1994. (citado en p. 19)

- Mizrah T., Maurer A., Gauckler L. y Gabathuler J.P.**  
Open pore ceramic foam as Diesel particulate filter.  
In *SAE Technical Paper 890172*, 1989. (citado en p. 32)
- Mizutani T., Ito M., Masukawa N., Ichikawa S., Yuuki K., Kurachi H., Toyoshima T., Ito T., Lappas I., Schaefer-Sindlinger A. et al.**  
The study for structural design of the segmented SiC-DPF.  
In *2006-01-1527 SAE Technical Paper*, 2006. (citado en p. 34)
- Mochida I., Kizamori S., Hironaka M., Kawano S., Matsumura Y. y Yoshikawa M.**  
Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over active carbon fibers.  
*Energy and Fuels*, Vol. 8 n° 6, pp. 1341–1344, 1994. (citado en p. 21)
- Mock P., Kühlwein J., Tietge U., Franco V., Bandivadekar A. y German J.**  
The WLTP: How a new test procedure for cars will affect fuel consumption values in the EU.  
*International Council on Clean Transportation*, Vol. 9, pp. 35–47, 2014. (citado en p. 31)
- Mohammed H., Triana A.P., Yang S.L. y Johnson J.H.**  
An advanced 1D 2-layer catalyzed Diesel particulate filter model to simulate: filtration by the wall and particulate cake, oxidation in the wall and particulate cake by NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and regeneration by heat addition.  
In *SAE Technical Paper 2006-01-0467*, 2006. (citado en p. 32)
- Molina M.J., Ivanov A.V., Trakhtenberg S. y Molina L.T.**  
Atmospheric evolution of organic aerosol.  
*Geophysical Research Letters*, Vol. 31 n° 22, pp. –, 2004. (citado en p. 19)
- Morlang A., Neuhausen U., Klementiev K.V., Schütze F.W., Miehe G., Fuess H. y Lox E.S.**  
Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour.  
*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 60 n° 3, pp. 191–199, 2005. (citado en p. 65)
- Mulemane A., Han J., Lu P., Yoon S. y Lai M.**  
Modeling dynamic behavior of diesel fuel injection systems.  
In *SAE Technical Paper 2004-01-0536*, 2004. (citado en p. 20)
- Murch A.V.**  
Public concern for environmental pollution.  
*The Public Opinion Quarterly*, Vol. 35, pp. 100–106, 1971. (citado en p. 14)
- Murphy J.J. y Shaddix C.R.**  
Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments.  
*Combustion and Flame*, Vol. 144 n° 4, pp. 710–729, 2006. (citado en pp. 6, 62)
- Murtagh M.J.**  
Diesel particulate filters (DPF): A short course.  
In *Diesel particulate and NOx emissions course*, Ann Arbor, MI, 2002. University of Leeds. (citado en p. 32)
- Murtagh M.J., Sherwood D.L. y Socha L.S.**  
Development of a diesel particulate filter composition and its effect on thermal durability and filtration performance.  
In *SAE Technical Paper 940235*, 1994. (citado en p. 32)

**Musculus M.P.B., Lachaux T., Pickett L.M. e Idicheria C.A.**

End-of-injection over-mixing and unburned hydrocarbon emissions in low-temperature-combustion diesel engines.

In *SAE Technical Paper 2007-01-0907*, 2007.

(citado en p. 19)

**Nagle J. y Strickland-Constable R.F.**

Oxidation of carbon between 1000-2000 °C.

In *In Proceedings of the Fifth Carbon Conference*, volume 1, pág. 154, 1962.

(citado en pp. 56, 61)

**Naik V., Voulgarakis A., Fiore A.M., Horowitz L.W., Lamarque J.F., Lin M., Prather M.J., Young P.J., Bergmann D. y Cameron-Smith P.J. et. al.**

Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP).

*Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 13 n° 10, pp. 5277–5298, 2013.

(citado en p. 18)

**Neeft J.P.A., Makkee M. y Moulijn J.A.**

Diesel particulate emission control.

*Fuel Processing Technology*, Vol. 47 n° 1, pp. 1–69, 1996.

(citado en p. 60)

**Neeft J.P.A., Nijhuls T.X., Smakman E., Makkee M. y Moulijn J.**

Kinetics of the oxidation of diesel soot.

*Fuel*, Vol. 76 n° 12, pp. 1129–1136, 1997.

(citado en pp. 56, 60, 100)

**Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F. y Moulijn J.A.**

Preparation of monolithic catalysts.

*Catalysis Reviews*, Vol. 43 n° 4, pp. 345–380, 2001.

(citado en p. 63)

**Nikolaou K., Mascret P. y Mouvier G.**

Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere: A critical review.

*Science of the Total Environment*, Vol. 32 n° 2, pp. 103–132, 1984.

(citado en p. 101)

**Nova I. y Tronconi E.**

*Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*.

Springer, Berlin, 2014.

(citado en p. 65)

**O'Connor J. y Musculus M.P.B.**

Post injections for soot reduction in Diesel engines: a review of current understanding.

*SAE International Journal of Engines*, Vol. 6 n° 1, pp. 400–421, 2013.

(citado en p. 46)

**O'Connor J., Musculus M.P.B. y Pickett L.M.**

Effect of post injections on mixture preparation and unburned hydrocarbon emissions in a heavy-duty diesel engine.

*Combustion and Flame*, Vol. 170, pp. 111–123, 2016.

(citado en p. 45)

**Ogyu K., Oya T., Ohno K. y Konstandopoulos A.G.**

Improving of the filtration and regeneration performance by the SiC-DPF with the layer coating of PM oxidation catalyst.

In *SAE Technical Paper 2008-01-0621*, 2008.

(citado en p. 48)

**Oh S.H. y Carpenter J.E.**

Platinum-rhodium synergism in three-way automotive catalysts.

*Journal of Catalysis*, Vol. 98 n° 1, pp. 178–190, 1986.

(citado en p. 65)

**Oh S.H. y Cavendish J.C.**

Transients of monolithic catalytic converters: Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions.

*Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 1 n° 21, pp. 29–37, 1982. (citado en pp. 70, 144)

**Ohno K., Taoka N., Ninomiya T., Sungtae H., Kojima M. y Komori T.**

SiC Diesel particulate filter application to electric heater system.

In *SAE Technical Paper 1999-01-0464*, 1999. (citado en p. 46)

**Opat R., Ra Y., Krieger R., Reitz R.D., Foster D.E., Durrett R.P. y Siewert R.M.**

Investigation of mixing and temperature effects on HC/CO emissions for highly dilute low temperature combustion in a light duty diesel engine.

In *SAE Technical Paper 2007-01-0193*, 2007. (citado en pp. 16, 20)

**Opris C.N. y Johnson J.H.**

A 2-D computational model describing the flow and filtration characteristics of a ceramic Diesel particulate trap.

In *SAE Technical Paper 980545*, 1998. (citado en p. 35)

**Otto K., Sieg M. H., Zinbo M. y Bartosiewicz L.**

The oxidation of soot deposits from diesel engines.

In *SAE Technical Paper 800336*, 1980. (citado en p. 51)

**Outland R.J.**

Ceramic filters for diesel exhaust particulates.

US Patent 4,276,071 (General Motors), 1981. (citado en p. 34)

**Palmaa V., Ciambellia P., Melonia E. y Sinb A.**

Catalytic DPF microwave assisted active regeneration.

*Fuel*, Vol. 140, pp. 50–61, 2015. (citado en p. 46)

**Park C. y Appleton J.P.**

Shock-tube measurements of soot oxidation rates.

*Combustion and Flame*, Vol. 20, pp. 369–379, 1973. (citado en p. 56)

**Park S.Y., Narayanaswamy K., Schmieg S.J. y Rutland C.J.**

A model development for evaluating soot-NO<sub>x</sub> interactions in a blended 2-way diesel particulate filter/selective catalytic reduction.

*Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51 n° 48, pp. 15582–15592, 2012. (citado en pp. 35, 54)

**Park S.Y., Rutland C.J., Narayanaswamy K., Schmieg S.J., He Y.S. y Brown D.B.**

Development and validation of a model for wall-flow type selective catalytic reduction system.

*Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, Vol. 225 n° 12, pp. 1641–1659, 2011. (citado en p. 53)

**Parks J., Huff S., Kass M. y Storey J.**

Characterization of in-cylinder techniques for thermal management of diesel aftertreatment.

In *SAE Technical Paper 2007-01-3997*, 2007. (citado en pp. 46, 182)

**Pataky G.M., Baumgard K.J., Gratz L.D., Bagley S.T., Leddy D.G. y Johnson J.H.**

Effects of an oxidation catalytic converter on regulated and unregulated diesel emissions.  
In *SAE Technical Paper 940243*, 1994. (citado en p. 27)

**Patterson M.J., Angove D.E. y Cant N.W.**

The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C 6 to C 8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 26 n° 1, pp. 47–57, 2000. (citado en p. 65)

**Payri F., Arnau F.J., Piqueras P., y Ruiz M.J.**

Lumped approach for flow-through and wall-flow monolithic reactors modelling for real-time automotive applications.

In *SAE Technical Paper 2018-01-0954*, 2018.

(citado en pp. 3, 71, 137, 138, 139, 152, 158, 235)

**Payri F., Benajes J., Pastor J.V. y Molina S.**

Influence of the post-injection pattern on performance, soot and NOx emissions in a HD diesel engine.

In *SAE Technical Paper 2002-01-0502*, 2002.

(citado en p. 171)

**Payri F., Bermúdez V.R., Tormos B. y Linares W.G.**

Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts.

*Atmospheric Environment*, Vol. 43, pp. 1273–1279, 2009.

(citado en p. 145)

**Payri F., Broatch A., Serrano J.R. y Piqueras P.**

Experimental–theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs).

*Energy*, Vol. 36 n° 12, pp. 6731–6744, 2011.

(citado en pp. 40, 113, 158)

**Payri F. y Desantes J.M.**

*Motores de combustión interna alternativos.*

Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2011.

(citado en p. 14)

**Pekář M.**

*Thermodynamics-interaction studies—solids, liquids and gases*, capítulo Thermodynamics and reaction rates.

InTechIn, Londres, 2011.

(citado en p. 70)

**Pitsch H., Barths H. y Peters N.**

Three-dimensional modeling of NOx and soot formation in DI-diesel engines using detailed chemistry based on the interactive flamelet approach.

In *SAE Technical Paper 962057*, 1996.

(citado en p. 21)

**Piumetti M., Bensaïd S., Russo N. y Fino D.**

Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: investigations on the surface sensitivity.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 165, pp. 742–751, 2015.

(citado en p. 48)

**Piumetti M., Bensaïd S., Russo N. y Fino D.**

Investigations into nanostructured ceria–zirconia catalysts for soot combustion.

*Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180, pp. 271–282, 2016.

(citado en p. 48)

**Poling B.E., Prausnitz J.M. y O’Connell J.P.**

*The properties of gases and liquids, Fifth edition.*

McGraw-Hill Education, Nueva York, 2001.

(citado en p. 143)

**Pope III C.A. y Dockery D.W.**

Acute health effects of PM10 pollution on symptomatic and asymptomatic children.  
*American Review of Respiratory Disease*, Vol. 145 n° 5, pp. 1123–1128, 1992.

(citado en p. 25)

**Posada F., Bandivadekar A. y German J.**

Estimated cost of emission control technologies for light-duty vehicles Part 2-Diesel.  
In *SAE Technical Paper 2013-01-0539*, 2013.

(citado en p. 36)

**Reşitoğlu İ.A., Altinişik K. y Keskin A.**

The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems.  
*Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 17 n° 1, pp. 15–27, 2015.

(citado en pp. 16, 18)

**Richards P.**

*Fundamentals of chemical reaction engineering*.  
McGraw-Hill, Nueva York, 2003.

(citado en p. 145)

**Richter J.M., Klingmann R., Spiess S. y Wong K.**

Application of catalyzed gasoline particulate filters to GDI vehicles.  
*SAE International Journal of Engines*, Vol. 5 n° 3, pp. 1361–1370, 2012.

(citado en p. 30)

**Riva D.R., Magalhaes C.B., Lopes A.A., Lancas T., Mauad T., Malm O., Valença S.S., Saldiva P.H., Faffe D.S. y Zin W.A.**

Low dose of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) can induce acute oxidative stress, inflammation and pulmonary impairment in healthy mice.

*Inhalation Toxicology*, Vol. 23 n° 5, pp. 257–267, 2011.

(citado en p. 25)

**Rodríguez-Fernández J., Oliva F. y Vázquez R.A.**

Characterization of the diesel soot oxidation process through an optimized thermogravimetric method.

*Energy & Fuels*, Vol. 25 n° 5, pp. 2039–2048, 2011.

(citado en p. 57)

**Russell A. y Epling W.S.**

Diesel oxidation catalysts.

*Catalysis Reviews*, Vol. 53 n° 4, pp. 337–423, 2011.

(citado en p. 18)

**Salatino P. y Zimbardi F.**

A fractal approach to the analysis of low temperature combustion rate of a coal char. II: Model development.

*Carbon*, Vol. 32 n° 1, pp. 51–59, 1994.

(citado en pp. 55, 108, 109)

**Samoli E., Peng R., Ramsay T., Pipikou M., Touloumi G., Dominici F., Burnett R., Cohen A., Krewski D., Samet J. et al.**

Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA study.

*Environmental Health Perspectives*, Vol. 116 n° 11, pp. 1480, 2008.

(citado en p. 25)

**Sampara C.S., Bissett E.J. y Chmielewski M.**

Global kinetics for a commercial diesel oxidation catalyst with two exhaust hydrocarbons.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47 n° 2, pp. 311–322, 2008.

(citado en p. 71)

**Sandra F., Ballester A., Tsampas M.N., Vernoux P., Balan C., Iwamoto Y., Demirci U. B., Miele P., Bernard S. et al.**

Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficiency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion.

*Journal of Membrane Science*, Vol. 501, pp. 79–92, 2016. (citado en p.32)

**Sappok A., Govani I., Kamp C., Wang Y. y Wong V.**

In-situ optical analysis of ash formation and transport in diesel particulate filters during active and passive regeneration processes.

*SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 6, pp. 336–349, 2013.

(citado en p.196)

**Sappok A., Rodriguez R. y Wong V.**

Characteristics and effects of lubricant additive chemistry on ash properties impacting diesel particulate filter service life.

*SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 3 n° 2010-01-1213, pp. 705–722, 2010.

(citado en p.23)

**Satterfield C.N.**

*Heterogeneous catalysis in industrial practice.*

McGraw Hill Book Co., Nueva York, 1991.

(citado en p.65)

**Schejbal M., Marek M., Kubicek M. y Koci P.**

Modelling of diesel filters for particulates removal.

*Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 219–230, 2009.

(citado en pp.6, 43, 53, 220)

**Schejbal M., Stepanek J., Marek M., Koci P. y Kubicek M.**

Modelling of soot oxidation by NO<sub>2</sub> in various types of diesel particulate filters.

*Fuel*, Vol. 89, pp. 2365–2375, 2010.

(citado en pp.48, 53, 71, 144)

**Schrade F., Brammer M., Schaeffner J., Langeheinecke K. y Kraemer L.**

Physico-chemical modeling of an integrated SCR on DPF (SCR/DPF) system.

*SAE International Journal of Engines*, Vol. 5 n° 1083, pp. 958–974, 2012.

(citado en p.53)

**Schrenk H.H., Heimann H., Clayton G.D., Gafafer W.M., Wexler H. et al.**

*Air pollution in Donora, Pa. epidemiology of the unusual smog episode of october 1948. Preliminary report.*, volume 143.

Public Health Bulletin No. 306, Federal Security Agency, Public Health Service (USA), 1949.

(citado en p.26)

**Seo H.K., Oh J.W., Lee S.C., Sung J.Y. y Choung S.J.**

Adsorption characteristics of HCA (Hydrocarbon Adsorber) catalysts for hydrocarbon and NO<sub>x</sub> removals under cold-start engine conditions.

*Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 18 n° 5, pp. 697–703, 2001.

(citado en p.66)

**Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y Garcia-Afonso O.**

Packed bed of spherical particles approach for pressure drop prediction in wall-flow DPFs (diesel particulate filters) under soot loading conditions.

*Energy*, Vol. 58, pp. 644–654, 2013. (citado en pp.40, 41, 42, 96, 97, 98, 107, 113, 200)



**Serrano J.R., Arnau F.J., Piqueras P. y García-Afonso O.**

Application of the two-step Lax&Wendroff-FCT and the CE-SE method to flow transport in wall-flow monoliths.

*International Journal of Computer Mathematics*, Vol. 91(1), pp. 71–84, 2014.

(citado en p. 95)

**Serrano J.R., Bermúdez V., Piqueras P. y Angiolini E.**

Application of pre-DPF water injection technique for pressure drop limitation.

In *SAE Technical Paper 2015-01-0985*, 2015.

(citado en pp. 196, 212)

**Serrano J.R., Bermudez V., Piqueras P. y García-Afonso O.**

Pre-DPF water injection technique for loaded DPF pressure drop reduction and control.

*Applied Energy*, Vol. 140, pp. 234–245, 2015.

(citado en pp. 7, 111, 195, 197, 198, 206, 212)

**Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E.**

Analysis of fluid-dynamic guidelines in diesel particulate filter sizing for fuel consumption reduction in post-turbo and pre-turbo placement.

*Applied Energy*, Vol. 132, pp. 507–523, 2014.

(citado en p. 5)

**Serrano J.R., Climent H., Piqueras P. y Angiolini E.**

Filtration modelling in wall-flow particulate filters of low soot penetration thickness.

*Energy*, Vol. 112, pp. 883–898, 2016.

(citado en pp. 32, 40, 42, 97, 98, 110, 112, 113, 118, 137, 197, 198, 203)

**Serrano J.R., Olmeda P., Arnau F.J., Dombrovsky A. y Smith L.**

Analysis and methodology to characterize heat transfer phenomena in automotive turbochargers.

*Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 137 n° 3, pp. 021901, 2015.

(citado en p. 163)

**Serrano J.R., Piqueras P., Navarro R., Gómez J., Michel M. y Thomas B.**

Modelling analysis of aftertreatment inlet temperature dependence on exhaust valve and ports design parameters.

In *SAE Technical Paper 2016-01-0670*, 2016.

(citado en p. 163)

**Shimoda T., Ito Y., Saito C., Nakatani T., Shibagaki Y., Yuuki K., Sakamoto H., Vogt C., Matsumoto T. y Furuta Y. y otros.**

Potential of a low pressure drop filter concept for direct injection gasoline engines to reduce particulate number emission.

In *SAE Technical Paper 2012-01-1241*, 2012.

(citado en p. 240)

**Shundoh S., Komori M., Tsujimura K. y Kobayashi S.**

NOx reduction from diesel combustion using pilot injection with high pressure fuel injection.

In *SAE Technical Paper 920461*, 1992.

(citado en p. 22)

**Siegl W.O., Hammerle R.H., Herrmann H.M., Wenclawiak B.W. et al.**

Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle.

*Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 797–805, 1999.

(citado en p. 145)

**Silva I.F. y Lobo L.S.**

Uncatalysed and MoO<sub>3</sub>-catalysed carbon-oxygen reaction: a kinetic study.

*Journal of Catalysis*, Vol. 126 n° 2, pp. 489–495, 1990.

(citado en pp. 60, 61)

**Singh N., Rutland C.J., Foster D.E., Narayanaswamy K. y He Y.**

Investigation into different DPF regeneration strategies based on fuel economy using integrated system simulation.

In *SAE Technical Paper 2009-01-1275*, 2009.

(citado en p. 42)

**Singh P., Thalagavara A.M., Naber J., Johnson J.H. y Bagley S.T.**

An experimental study of active regeneration of an advanced catalyzed particulate filter by diesel fuel injection upstream of an oxidation catalyst.

In *SAE Technical Paper 2006-01-0879*, 2006.

(citado en pp. 46, 107)

**Smith I.W.**

The combustion rate of coal chars: a review.

*Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 1045–1065, 1982.

(citado en p. 6, 54)

**Smith O.I.**

Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions.

*Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 7, pp. 275–291, 1981.

(citado en p. 101)

**Song J., Alam M., Boehman A.L y Kim U.**

Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot.

*Combustion and Flame*, Vol. 146 n° 4, pp. 589–604, 2006.

(citado en pp. 6, 55, 105, 107)

**Song Q., He B., Yao Q., Meng Z. y Chen C.**

Influence of diffusion on thermogravimetric analysis of carbon black oxidation.

*Energy & Fuels*, Vol. 20 n° 5, pp. 1895–1900, 2006.

(citado en p. 55)

**Spivey J.J. y Butt J.B.**

Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds.

*Catalysis Today*, Vol. 11 n° 4, pp. 465–500, 1992.

(citado en p. 65)

**Stanglmaier R.H. y Roberts C.E.**

Homogeneous charge compression ignition (HCCI): benefits, compromises, and future engine applications.

In *SAE Technical Paper 1999-01-3682*, 1999.

(citado en p. 22)

**Stanmore B.R., Brilhac J.F. y Gilot P.**

The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models.

*Carbon*, Vol. 39, pp. 2247–2268, 2001.

(citado en pp. 54, 56, 103, 107, 108)

**Stanmore B.R., Tschamber V. y Brilhac J.F.**

Oxidation of carbon by NO<sub>x</sub>, with particular reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O.

*Fuel*, Vol. 87 n° 2, pp. 131–146, 2008.

(citado en p. 5)

**Stefanopoulou A.G., Kolmanovsky I. y Freudenberg J.S.**

Control of variable geometry turbocharged diesel engines for reduced emissions.

*IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Vol. 8, pp. 733–745, 2000.

(citado en p. 14)

**Steinhagen W.H. y Barrow C.S.**

Sensory irritation structure-activity study of inhaled aldehydes in B6C3F1 and Swiss-Webster mice.

*Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 72 n° 3, pp. 495–503, 1984.

(citado en p. 20)

**Stoddard J.L., Jeffries D.S., Lükewille A., Clair T.A., Dillon P.J., Driscoll C.T., Forsius M., Johannessen M., Kahl J.S., Kellogg J.H. et al.**

Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe.  
*Nature*, Vol. 401 n° 6753, pp. 575–578, 1999. (citado en p. 22)

**Stratakis G.A. y Stamatelos A.M.**

Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel.

*Combustion and Flame*, Vol. 132 n° 1, pp. 157–169, 2003. (citado en pp. 23, 24)

**Summers J.C., Skowron J.F., Williamson W.B. y Mitchell K.I.**

Fuel sulfur effects on automotive catalyst performance.

In *SAE Technical Paper 920558*, 1992. (citado en p. 27)

**Takeda Y., Keiichi N. y Keiichi N.**

Emission characteristics of premixed lean diesel combustion with extremely early staged fuel injection.

In *SAE Technical Paper 961163*, 1996. (citado en p. 20)

**Tanaka Y., Hihara T., Nagata M., Azuma N. y Ueno A.**

Modeling of diesel oxidation catalyst.

*Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 n° 22, pp. 8205–8212, 2005.  
(citado en pp. 6, 45, 66)

**Tao F., Golovitchev V.I. y Chomiak J.**

A phenomenological model for the prediction of soot formation in diesel spray combustion.

*Combustion and Flame*, Vol. 136 n° 3, pp. 270–282, 2004. (citado en p. 23)

**Tennison P. y Lambert, C. and Levin M.**

NO<sub>x</sub> control development with urea SCR on a diesel passenger car.

In *SAE Technical Paper 2004-01-1291*, 2004. (citado en pp. 22, 28)

**Terasaki T. y Hayashi S.**

The effects of fuel-air mixing on NO<sub>x</sub> formation in non-premixed swirl burners.

*Symposium (International) on Combustion*, Vol. 26 n° 2, pp. 2733–2739, 1996.  
(citado en p. 21)

**Tighe C.J., Twigg M.V., Hayhurst A.N. y Dennis J.S.**

Adsorption and reaction of NO<sub>2</sub> on carbon black and diesel soot at near-ambient temperatures.

*Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50 n° 18, pp. 10480–10492, 2011.  
(citado en p. 106)

**Tighe C.J., Twigg M.V., Hayhurst A.N. y Dennis J.S.**

The kinetics of oxidation of diesel soots by NO<sub>2</sub>.

*Combustion and Flame*, Vol. 159 n° 1, pp. 77–90, 2012. (citado en pp. 5, 55)

**Torregrosa A.J., Arnau F.J., Piqueras P., Sanchis E.J. y Tartoussi H.**

Phenomenological methodology for assessing the influence of flow conditions on the acoustic response of exhaust aftertreatment systems.

*Journal of Sound and Vibration*, Vol. 396, pp. 289–306, May 2017. (citado en p. 96)

**Torregrosa A.J., Piqueras P., Sanchis E.J., Guilain S. y Dubarry M.**

Assessment of acoustic reciprocity and conservativeness in exhaust aftertreatment systems.

*Journal of Sound and Vibration*, Vol. 436, pp. 46–61, 2018.

**Torregrosa A.J., Serrano J.R., Arnau F.J. y Piqueras P.**

A fluid dynamic model for unsteady compressible flow in wall-flow diesel particulate filters.  
*Energy*, Vol. 36, pp. 671–684, 2011. (citado en pp. 95, 96, 126, 197)

**Torregrosa A.J., Serrano J.R., Piqueras P. y García-Afonso O.**

Experimental and computational approach to the transient behaviour of wall-flow diesel particulate filters.  
*Energy*, Vol. 119, pp. 887–900, 2016. (citado en pp. 96, 159)

**Tree D.R. y Svensson K.I.**

Soot processes in compression ignition engines.  
*Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33 n° 3, pp. 272–309, 2007. (citado en p. 24)

**Tsinoglou D., Koltsakis G.C. Samaras Z.**

Performance of OBD systems for Euro 4 level vehicles, and implications for the future OBD legislation.  
In *Third conference On-Board Diagnostics (OBD) - Status of legislation and effects on vehicle developments*, Braunschweig, 2007. (citado en p. 29)

**Tzamkiozis T., Ntziachristos L. y Samaras Z.**

Diesel passenger car PM emissions: From Euro 1 to Euro 4 with particle filter.  
*Atmospheric Environment*, Vol. 44 n° 7, pp. 909–916, 2010. (citado en p. 28)

**Umehara K., Yamada T., Hijikata T., Ichikawa Y. y Katsube F.**

Advanced ceramic substrate: catalytic performance improvement by high geometric surface area and low heat capacity.  
In *SAE Technical Paper 971029*, 1997. (citado en p. 63)

**Van Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H. y de Jong K.P.**

Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts.  
*Catalysis Reviews*, Vol. 45 n° 2, pp. 297–319, 2003. (citado en p. 145)

**Vardi J. y Biller W.F.**

Thermal behavior of exhaust gas catalytic convertor.  
*Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 7 n° 1, pp. 83–90, 1968. (citado en p. 70)

**Vargaftik N.B.**

*Handbook of physical properties of liquids and gases-pure substances and mixtures*.  
Hemisphere Publishing Corporation, Nueva York, 1975. (citado en p. 19)

**Verbeek R., van Aken M. y Verkiel M.**

DAF Euro-4 heavy duty diesel engine with TNO EGR system and CRT particulates filter.  
In *SAE Technical Paper 2001-01-1947*, 2001. (citado en p. 47)

**Voltz S.E., Morgan C.R., Liederman D. y Jacob S.M.**

Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts.  
*Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 12 n° 4, pp. 294–301, 1973. (citado en p. 70)

**Von Storch H., Costa Cabral M., Hagner C., Feser F., Pacyna J., Pacyna E. y Kolb S.**

Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment.  
*Science of the Total Environment*, Vol. 311 n° 1-3, pp. 151–17, 2003. (citado en p. 27)

- Wagman D.D., Evans W.H., Paskes V.B. y Schumm R.H.**  
The NBS tables of chemical thermodynamic properties.  
*Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 11, pp. Supplement No.2, 1982.  
(citado en p. 16)
- Wang B., Xu D.L., Chu K.W. y Yu A.B.**  
Numerical study of gas–solid flow in a cyclone separator.  
*Applied Mathematical Modelling*, Vol. 30 n° 11, pp. 1326–1342, 2006. (citado en p. 32)
- Wang H., Dlugogorski B. Z. y Kennedy E. M.**  
Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling.  
*Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29 n° 6, pp. 487–513, 2003.  
(citado en pp. 6, 56, 62)
- Wang Y., Wong V., Sappok A. y Munnis S.**  
The sensitivity of DPF performance to the spatial distribution of ash inside DPF inlet channels.  
In *SAE Technical Paper 2013-01-1584*, 2013. (citado en pp. 196, 240)
- Watanabe K., Zelikoff M. e Inn E.C.**  
Absorption coefficients of several atmospheric gases.  
*Air Force Cambridge Research Center Technical Report*, Vol. 53 n° 23, 1953.  
(citado en p. 17)
- Weiss M., Bonnel P., Kühlwein J., Provenza A., Lambrecht U., Alessandrini S., Carriero M., Colombo R., Forni F., Lanappe G. et al.**  
Will Euro 6 reduce the NO<sub>x</sub> emissions of new diesel cars?—Insights from on-road tests with Portable Emissions Measurement Systems (PEMS).  
*Atmospheric Environment*, Vol. 62, pp. 657–665, 2012. (citado en p. 26)
- Wiinikka H., Gebart R., Boman C., Boström D. y Öhman M.**  
Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets.  
*Fuel*, Vol. 86 n° 1, pp. 181–193, 2007. (citado en p. 23)
- Wilkins A.J.J. y Hannington N.A.**  
The effect of fuel and oil additives on automobile catalyst performance.  
*Platinum Metals Review*, Vol. 34 n° 1, pp. 16–24, 1990. (citado en p. 27)
- Wunsch R., Fichtner M., Görke O., Haas-Santo K. y Schubert K.**  
Process of applying Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings in microchannels of completely manufactured microstructured reactors.  
*Chemical Engineering and Technology*, Vol. 25 n° 7, pp. 700–703, 2002.  
(citado en pp. 63, 64)
- Yamamoto K., Takada K., Kusaka J., Kanno Y. y Nagata M.**  
Influence of diesel post injection timing on HC emissions and catalytic oxidation performance.  
In *SAE Technical Paper 2006-01-3442*, 2006. (citado en p. 169)
- Yang J., Stewart M., Maupin G., Herling D. y Zelenyuk A.**  
Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 64 n° 8, pp. 1625–1634, 2009. (citado en pp. 33, 37)

**Yang R.T. y Wong C.**

Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite.  
*The Journal of Chemical Physics*, Vol. 75 n° 9, pp. 4471–4476, 1981. (citado en p. 109)

**Yang Y., Cho G. y Rutland C.**

Model based study of deNO<sub>x</sub> characteristics for integrated DPF/SCR system over Cu-Zeolite.  
In *SAE Technical Paper 2015-01-1060*, 2015. (citado en p. 53)

**Yoon S., Kim H., Kim D. y Park S.**

Effect of fuel injection strategy on DPF regeneration in single cylinder diesel engine.  
In *ASME 2015 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, 2015.  
(citado en pp. 165, 169, 171, 174)

**York A.P.E., Ahmadinejad M., Watling T.C., Walker A.P., Cox J.P., Gast J., Blakeman P.G. y Allansson R.**

Modeling of the catalyzed continuously regenerating diesel particulate filter (CCR-DPF) system: model development and passive regeneration studies.  
In *SAE Technical Paper 2007-01-0043*, 2007. (citado en p. 47)

**Young L.C. y Finlayson B.A.**

*Chemical reaction engineering-II*, capítulo Mathematical modeling of the monolith converter.  
American Chemical Society, Washington, 1974. (citado en p. 70)

**Yu R., Wong V. y Shahed S.**

Sources of hydrocarbon emissions from direct injection Diesel engines.  
In *SAE Technical Paper 800048*, 1980. (citado en p. 19)

**Zeldovich Y.B.**

The oxidation of nitrogen in combustion explosions.  
*Acta Physicochimica U.S.S.R.*, Vol. 21, pp. 577–628, 1946. (citado en p. 21)

**Zeng T. y Fu W.B.**

The ratio CO/CO<sub>2</sub> of oxidation on a burning carbon surface.  
*Combustion and Flame*, Vol. 107 n° 3, pp. 197–210, 1996. (citado en p. 100)

**Zhan R., Huang Y. y Khair M.**

Methodologies to control DPF uncontrolled regenerations.  
In *SAE Technical Paper 2006-01-1090*, 2006. (citado en p. 23)

**Zhao Z. y Pfeffer R.**

A simplified model to predict the total efficiency of gravity settlers and cyclones.  
*Powder Technology*, Vol. 90 n° 3, pp. 273–280, 1997. (citado en p. 32)

**Zheng M., Reader G.T. y Hawley J.G.**

Diesel engine exhaust gas recirculation—a review on advanced and novel concepts.  
*Energy Conversion and Management*, Vol. 45 n° 6, pp. 883–900, 2004. (citado en p. 28)

**Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Whitney K. y D.R. Lawson.**

Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles.  
*Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 54, pp. 1138–1150, 2004.  
(citado en p. 14)

**Zouaoui N., Labaki M. y Jeguirim M.**

Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism.

*Comptes Rendus Chimie*, Vol. 17, pp. 672–680, 2014.

(citado en pp. 5, 42)

**Zwinkels M.F.M., Järås S.G., Menon P.G. y Griffin T.A.**

Catalytic materials for high-temperature combustion.

*Catalysis Reviews–Science and Engineering*, Vol. 35 n° 3, pp. 319–358, 1993.

(citado en p. 65)