



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Implementación del mecanismo de reacción detallado de
NO_x y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el
post-tratamiento de gases de escape.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Conde Cortabitarte, Carla

Tutor/a: Sanchis Pacheco, Enrique José

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

IMPLEMENTACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DETALLADO DE NO_x E HIDRÓGENO EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE

AUTORA: CARLA CONDE CORTABITARTE

TUTOR: ENRIQUE JOSÉ SANCHIS PACHECO

Curso Académico: 2021-22

RESUMEN

Durante los últimos años, se ha producido un aumento de la preocupación social por el efecto que las emisiones contaminantes procedentes de los motores térmicos tienen sobre la salud humana y el medio ambiente. Esto se ha visto reflejado en la aprobación de diversas normativas, de carácter cada vez más restrictivo, cuyo fin es limitar las emisiones de los sistemas propulsivos empleados en vehículos.

Para poder cumplir con estas normativas, se han desarrollado diversos sistemas de post-tratamiento para eliminar las emisiones contaminantes del gas de escape antes de su emisión a la atmósfera. Entre estos sistemas se encuentra el catalizador de oxidación, que permite reducir la concentración de monóxido de carbono e hidrocarburos en los gases de escape del motor.

Desde hace décadas, el catalizador de oxidación se ha empleado en motores diésel bajo la denominación de catalizador de oxidación diésel (DOC por sus siglas en inglés). Dado que los gases de escape de los motores diésel contienen grandes cantidades de oxígeno, las reacciones principales que ocurrían en este sistema eran las de oxidación de CO y HC empleando el oxígeno como especie oxidante. Sin embargo, el desarrollo de nuevas estrategias de combustión, así como el empleo de nuevos tipos de combustible, hace que los catalizadores de reacción se enfrenten a nuevas condiciones de contorno en las que aumenta la importancia de nuevas vías de reacción.

Entre estas nuevas vías de reacción destacan las reacciones de oxidación de CO y HC empleando NOx como agente oxidante, siendo esta la vía principal de oxidación de estas especies en ausencia de O₂, además de tener un impacto directo sobre las emisiones de NOx. Así mismo, la presencia de H₂ en el gas de escape, que puede provenir de su introducción en el motor o producirse en el propio catalizador cuando la concentración de oxígeno es baja, abre una nueva vía a la oxidación de HC y CO que contempla la aparición de intermedios superficiales radicalarios.

En este contexto se desarrolla el presente trabajo, en el que se plantea modificar el mecanismo de reacción de un modelo de catalizador de oxidación para contemplar la reactividad del hidrógeno y las vías de oxidación radicalarias, lo cual no puede tenerse en cuenta con el mecanismo actual del DOC. Así, se consideran las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo y su efecto sobre la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar, así como las reacciones de reducción de NOx obteniendo un modelo más amplio y robusto. Por último, las modificaciones realizadas se implementan en la versión del modelo programada en Matlab para, finalmente, proceder a su validación frente a ensayos específicos en presencia de H₂ en los que se ponen de relevancia las funciones implementadas.

ABSTRACT

In recent years, there has been increasing social concern about the effect of pollutant emissions from internal combustion engines on human health and the environment. This has been reflected in the adoption of several increasingly restrictive regulations aimed at limiting emissions from propulsion systems used in vehicles.

In order to comply with these regulations, various after-treatment systems have been developed to remove pollutant emissions from the exhaust gas before it is released into the atmosphere. Among these systems is the oxidation catalyst, which reduces the concentration of carbon monoxide and hydrocarbons in engine exhaust gases.

For decades, the oxidation catalyst has been used in diesel engines under the name diesel oxidation catalyst (DOC). Since the exhaust gases of diesel engines contain large amounts of oxygen, the main reactions occurring in this system were the oxidation of CO and HC using oxygen as the oxidizing species. However, the development of new combustion strategies, as well as the use of new fuel types, means that the reaction catalysts are confronted with new boundary conditions in which new reaction pathways become increasingly important.

Among these new reaction pathways, the oxidation reactions of CO and HC using NO_x as the oxidizing agent stand out, this being the main oxidation pathway for these species in the absence of O₂, as well as having a direct impact on NO_x emissions. Likewise, the presence of H₂ in the exhaust gas, which can come from its introduction into the engine or be produced in the catalyst itself when the oxygen concentration is low, opens a new route for the oxidation of HC and CO that contemplates the appearance of radical surface intermediates.

In this context, the present work is developed, in which it is proposed to modify the reaction mechanism of an oxidation catalyst model to take into account the reactivity of hydrogen and radical oxidation pathways, which cannot be taken into account with the current DOC mechanism. Thus, the formation and consumption reactions of hydroxyl groups and their effect on the oxidation of carbon monoxide and unburned hydrocarbons are considered, as well as the NO_x reduction reactions, obtaining a broader and more robust model. Finally, the modifications made are implemented in the version of the model programmed in Matlab to, finally, proceed to its validation against specific tests in the presence of H₂ in which the implemented functions are highlighted.

RESUM

Durant els últims anys, s'ha produït un augment de la preocupació social per l'efecte que les emissions contaminants procedents dels motors tèrmics tenen sobre la salut humana i el medi ambient. Això s'ha vist reflectit en l'aprovació de diverses normatives, de caràcter cada vegada més restrictiu, la fi del qual és limitar les emissions dels sistemes propulsius emprats en vehicles.

Per a poder complir amb aquestes normatives, s'han desenvolupat diversos sistemes de post-tractament per a eliminar les emissions contaminants del gas de fuita abans de la seua emissió a l'atmosfera. Entre aquests sistemes es troba el catalitzador d'oxidació, que permet reduir la concentració de monòxid de carboni i hidrocarburs en els gasos de fuita del motor.

Des de fa dècades, el catalitzador d'oxidació s'ha emprat en motors dièsel sota la denominació de catalitzador d'oxidació dièsel (DOC per les seues sigles en engonals). Atés que els gasos de fuita dels motors dièsel contenen grans quantitats d'oxigen, les reaccions principals que ocorrien en aquest sistema eren les d'oxidació de CO i HC emprant l'oxigen com a espècie oxidant. No obstant això, el desenvolupament de noves estratègies de combustió, així com l'ús de nous tipus de combustible, fa que els catalitzadors de reacció s'enfronten a noves condicions de contorn en les quals augmenta la importància de noves vies de reacció.

Entre aquestes noves vies de reacció destaquen les reaccions d'oxidació de CO i HC emprant *NOx com a agent oxidant, sent aquesta la via principal d'oxidació d'aquestes espècies en absència d'O₂, a més de tindre un impacte directe sobre les emissions de NOx. Així mateix, la presència d'H₂ en el gas de fuita, que pot provindre de la seua introducció en el motor o produir-se en el propi catalitzador quan la concentració d'oxigen és baixa, obri una nova via a l'oxidació de HC i CO que contempla l'aparició d'intermedis superficials radicalaris.

En aquest context es desenvolupa el present treball, en el qual es planteja modificar el mecanisme de reacció d'un model de catalitzador d'oxidació per a contemplar la reactivitat de l'hidrogen i les vies d'oxidació radicalarias, la qual cosa no pot tindre's en compte amb el mecanisme actual del DOC. Així, es consideren les reaccions de formació i consum de grups hidroxil i el seu efecte sobre l'oxidació de monòxid de carboni i hidrocarburs sense cremar, així com les reaccions de reducció de NOx obtenint un model més ampli i robust. Finalment, les modificacions realitzades s'implementen en la versió del model programada en Matlab per a, finalment, procedir a la seua validació enfront d'assajos específics en presència d'H₂ en els quals es posen de rellevància les funcions implementades.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a mi tutor Pedro Piqueras Cabrera, por la confianza depositada en mí no solo para realizar este proyecto, sino por la oportunidad de desarrollar mi futuro en el CMT. Por supuesto, gracias también a Enrique Sanchis Pacheco por su ayuda y por haber confiado en mí desde el primer día, sin él no hubiese sido posible.

Gracias también a toda la gente maravillosa que he conocido en Valencia, porque han cambiado mi vida por completo estos dos últimos años. José Luis, Anna, Carla, Lucía, Eli, Laura, Clara... e infinitud de personas que podría incluir en esta hoja, gracias. Este trabajo va por vosotros.

Y por último y no menos importante, gracias a mis padres y a mi hermano por estar a mi lado en cada decisión que tomo.

ÍNDICE GENERAL

Documentos contenidos en el Trabajo Fin de Máster:

- Memoria técnica
- Presupuesto
- Anexo A

I. MEMORIA TÉCNICA	1
Capítulo 1. Introducción.....	2
1.1 Motivación y justificación.....	2
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Antecedentes	3
1.4 Metodología	3
Capítulo 2. Revisión bibliográfica	5
2.1 Introducción	5
2.2 Emisiones contaminantes	5
2.2.1 Monóxido de carbono	6
2.2.2 Óxidos de nitrógeno	7
2.2.3 Hidrocarburos sin quemar	7
2.2.4 Partículas.....	8
2.3 Normativa de emisiones contaminantes	9
2.4 Sistemas postratamiento en motores diésel	10
2.4.1 Catalizador de oxidación diésel (DOC)	11
2.4.3 Trampa de NO _x (LNT).....	12
2.4.3 Sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR).....	13
2.4.3 Filtros de partículas diésel (DPF)	14
2.5 Revisión bibliográfica de modelos de catalizadores bicapa	15
2.5.1 Consideraciones generales de los modelos	15
2.5.2 Modelo de promediado transversal con difusión	16
2.5.3 Modelo de coeficientes de transferencia de masa	17
2.5.4 Modelo de solución asintótica	17
2.5.5 Modelo pseudo-homogéneo.....	18
2.6 Solución general del modelo.....	18
2.6.1 Desarrollo de la solución general para los flujos	18

2.6.2 Definición de parámetros.....	22
2.6.3 Contribución de cada reacción a la variación de concentración.....	23
2.7 Modelado cinético de un catalizador DOC.....	24
Capítulo 3. Mecanismo de reacción y desarrollo de la solución específica.....	26
3.1 Mecanismo de reacción	26
3.2 Solución específica	28
3.2.1. Solución para CO	28
3.2.2 Solución para NO.....	29
3.2.3 Solución para NO ₂	30
3.2.4 Solución para H ₂ O	31
3.2.5 Solución para H ₂	33
3.2.6 Solución para O ₂	34
3.2.7 Solución para CO ₂	35
3.2.8 Solución para HC	37
3.2.9 Contribución de las reacciones en la variación de concentración	38
3.2.10 Solución para el <i>coverage</i> de HC.....	38
3.2.11 Solución para <i>coverage</i> de grupos hidroxilo	40
Capítulo 4. Implementación en Matlab y calibración.....	41
4.1 Algoritmo de calibración	41
4.2 Calibración del modelo.....	43
Capítulo 5. Validación del modelo y discusión de resultados	45
5.1.2 Estudio del recubrimiento de grupos hidroxilo.....	47
5.2.2 Estudio de las contribuciones de las reacciones en la concentración de salida.	48
Capítulo 6. Conclusiones y trabajos futuros	51
6.1 Conclusiones.....	51
6.2 Trabajos futuros	52
Capítulo 7. Bibliografía.....	53
II. PRESUPUESTO.....	58
1. Introducción.....	59
2. Mano de obra	59
3. Hardware.....	59
4. Software	60
5. Presupuesto total.....	60

III. ANEXOS	62
Anexo A	64
Contribución de cada reacción a la variación de concentración	64
Contribución de CO	64
Contribución de NO.....	66
Contribución de NO ₂	67
Contribución de H ₂ O	68
Contribución de H ₂	69
Contribución de O ₂	70
Contribución CO ₂	71
Contribución HC	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Evolución de las normativas de emisiones en turismos (datos en g/km). Adaptado de [17]. ..	9
Tabla 2. Mecanismo de reacción básico en un catalizador DOC.....	24
Tabla 3. Energías de activación de las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo [31].	26
Tabla 4. Mecanismo de reacción en ambas capas.	27
Tabla 5. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de CO.....	29
Tabla 6. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de NO.	30
Tabla 7. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de NO ₂	31
Tabla 8. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de H ₂ O.	32
Tabla 9. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de H ₂	33
Tabla 10. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de O ₂	34
Tabla 11. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de CO ₂	35
Tabla 12. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de HC.....	37
Tabla 13. Reacciones en las que participan los grupos hidroxilo.	40
Tabla 14. Especificaciones del motor empleado en los ensayos experimentales. Adaptado de [23]. .	43
Tabla 15. Características del combustible empleado en los ensayos experimentales. Adaptado de [23].	43
Tabla 16. Resultados de las constantes de calibración.	44
Tabla 17. Coste de la mano de obra del proyecto.....	59
Tabla 18. Coste del equipo informático empleado en el proyecto.	59
Tabla 19. Coste del software del proyecto.....	60
Tabla 20. Presupuesto total del proyecto.	60
Tabla 21. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO.	64
Tabla 22. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del NO.....	66
Tabla 23. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del NO ₂	67
Tabla 24. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H ₂ O.	68
Tabla 25. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H ₂	69
Tabla 26. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del O ₂	70
Tabla 27. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO ₂	71
Tabla 28. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del HC.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema sobre la metodología en la realización de proyecto.....	4
Figura 2. Emisiones resultantes en la combustión de motores MCI. Adaptado de [10].....	6
Figura 3. Mapa de las condiciones de temperatura y dosado relativo local en las que se generan las principales emisiones gaseosas en un motor diésel. Adaptado de [13].	6
Figura 4. Material catalítico (Pt) disperso sobre Al ₂ O ₃ depositado sobre un sustrato monolítico. Adaptado de [15].....	12
Figura 5. Esquema de los procesos de adsorción, desorción y reacción en la superficie de LNT durante condiciones ricas y pobres de oxígeno. Adaptado de [24].....	12
Figura 6. Esquema de funcionamiento de un catalizador SCR.....	13
Figura 7. Esquema de funcionamiento de un catalizador DOC acoplado a un catalizador SCR.....	13
Figura 8. Esquema de funcionamiento de un catalizador ASC posterior al SCR para la oxidación del amoníaco.....	14
Figura 9. Esquema de funcionamiento de un filtro de partículas diésel (DPF).	14
Figura 10. Geometría del catalizador DOC de doble capa.	22
Figura 11. Relación entre los elementos del algoritmo de calibración del modelo en Matlab.	41
Figura 12. Influencia del hidrógeno en la eficiencia de conversión del CO (a) y HC (b). Resultados experimentales. Adaptado de [23].....	44
Figura 13. Influencia del hidrógeno en la eficiencia de conversión del CO (a) y de HC (b). Resultados del modelo.	45
Figura 14. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 0 ppm H ₂ : (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.	45
Figura 15. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 500 ppm H ₂ : (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.	46
Figura 16. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 1000 ppm H ₂ : (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.	46
Figura 17. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 2500 ppm H ₂ : (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.	46
Figura 18. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 8000 ppm H ₂ : (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.	47
Figura 19. Variación de recubrimiento de OH en función de la temperatura a lo largo del monolito para una concentración de (a) 500 ppm de H ₂ , (b) 1000 ppm H ₂ , (c) 2500 ppm H ₂ y (d) 8000 ppm H ₂	48
Figura 20. Contribuciones de las reacciones de oxidación de CO para (a) 0 ppm H ₂ , (b) 1000 ppm H ₂ , (c) 2500 ppm H ₂ y (d) 8000 ppm H ₂	49
Figura 21. Contribuciones de las reacciones de oxidación de HC para (a) 0 ppm H ₂ , (b) 1000 ppm H ₂ , (c) 2500 ppm H ₂ y (d) 8000 ppm H ₂	50

Figura 22. Contribución de las reacciones de oxidación, adsorción y desorción de HC en la primera zona del catalizador. 50

Tabla de símbolos

Latinos

$A_{n,r}$	—	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius en la reacción
c	—	Concentración media
D_{ef}	—	Difusividad efectiva
$E_{a,r}$	—	Energía de activación de la ecuación de Arrhenius en la reacción r
$J_{0,1}$	—	Flujos interfaciales desde el gas hasta la capa superior
$J_{1,2}$	—	Flujos interfaciales entre las capas del <i>washcoat</i>
k	—	Constante cinética de Arrhenius
K_{eq}	—	Constante de la reacción de equilibrio
L	—	Longitud del monolito
R	—	Tasa de reacción
r	—	Número de reacción
R_f	—	Radio del canal del monolito
Sh	—	Número de Sherwood
S_p	—	Superficie específica
t_D	—	Tiempo de difusión
T	—	Temperatura
V	—	Volumen del gas en el monolito del catalizador
Zeol	—	Zeolita

Griegos

α	—	Lado del canal
θ	—	Recubrimiento poroso
ν	—	Coefficiente estequiométrico
τ	—	Tiempo de residencia
ϕ	—	Capacidad de almacenamiento del recubrimiento

Subíndices

0	—	Fase gas
1	—	<i>Washcoat</i> 1
2	—	<i>Washcoat</i> 2
eq	—	Equilibrio
exp	—	Experimental
in	—	Entrada
mod	—	Modelo
out	—	Salida
wc	—	Referido al recubrimiento catalítico (<i>washcoat</i>)

Especies químicas

C _n H _m	—	Hidrocarburos
CO	—	Monóxido de carbono
CO ₂	—	Dióxido de carbono
H ₂	—	Hidrógeno
H ₂ O	—	Agua
HC	—	Hidrocarburos
N ₂	—	Nitrógeno
NO	—	Monóxido de nitrógeno
NO ₂	—	Dióxido de nitrógeno
NO _x	—	Óxido de nitrógeno
O ₂	—	Oxígeno
Pd	—	Paladio
PM	—	Partículas
Pt	—	Platino

Siglas

CI	—	Compression Ignition engine
DOC	—	Diesel Oxidation Catalyst
DPF	—	Diesel Particulate Filter
LNT	—	Lean NO _x Trap
MCIA	—	Motor de Combustión Interna Alternativo
MEC	—	Motor de Encendido por Compresión
MEP	—	Motor de Encendido Provocado
SCR	—	Selective Catalytic Reduction
SI	—	Spark Ignition engine

I. MEMORIA TÉCNICA

Capítulo 1. Introducción

1.1 Motivación y justificación

En los últimos años, el uso de motores de encendido por compresión (MEC) conocidos comúnmente como motores diésel, ha crecido notablemente debido a las altas prestaciones y elevada eficiencia que presentan. Sin embargo, la sociedad continúa luchando por un posible reemplazo de los combustibles de origen fósil debido al agotamiento de estos y el perjuicio que provocan sobre el medio ambiente.

Por esta razón, las normativas que regulan las emisiones en los motores MCI (motores de combustión interna alternativos) se han vuelto más estrictas estos últimos años, lo que ha llevado a los fabricantes a desarrollar nuevas tecnologías que consigan cumplir con los requisitos que exige la normativa sin perjudicar la eficiencia del motor.

Se ha recurrido a diversas técnicas, desde la optimización de la inyección hasta la introducción de sistemas de recirculación de los gases de escape (EGR). Sin embargo, el constante aumento en las restricciones ha llevado a la necesidad de emplear sistemas de post-tratamiento de gases de escape.

El principal problema en este tipo de motores son las emisiones de los óxidos de nitrógeno y las emisiones de partículas. Para estas últimas, se emplean filtros de partículas diésel (DPF). En cuanto a las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), se encuentran los sistemas SCR, los cuales son sistemas de post-tratamiento que necesitan urea para su funcionamiento, con la que reducen los NO_x. En el caso de las emisiones de hidrocarburos (HC) y de monóxidos de carbono (CO), se consigue su reducción en motores diésel mediante los catalizadores de oxidación diésel (DOC), los cuales se estudian en este trabajo. Estos catalizadores eliminan el HC y el CO oxidándolos a H₂O y CO₂ empleando el O₂ contenido en el gas de escape.

El estudio y desarrollo de estos sistemas es largo y complejo, por lo que es necesario desarrollar modelos computacionales que reproduzcan de la forma más exacta posible el funcionamiento de los mismos. En este contexto, surge el presente trabajo que busca desarrollar y simular un modelo del catalizador DOC multicapa teniendo en cuenta la presencia de hidrógeno en los gases de escape.

1.2 Objetivos

Teniendo como base proyectos anteriores de desarrollo de modelos para catalizadores DOC monocapa y bicapa, así como para otros sistemas post-tratamiento de gases de escape, este trabajo busca la implementación del mecanismo de reacción de un DOC en un modelo computacional para catalizadores multicapa teniendo en cuenta la presencia de H₂ y la formación de intermedios radicalarios con el objetivo de analizar la influencia de H₂ en el proceso. Así mismo, se incluyen las reacciones de reducción de NO_x consiguiendo un modelo más preciso de este tipo de sistemas de post-tratamiento, que permita predecir de forma exacta las cantidades de emisiones contaminantes emitidas reduciendo el número necesario de ensayos experimentales y aumentar la capacidad de predicción del modelo.

Para conseguirlo, es necesario alcanzar una serie de objetivos específicos:

- Conocer el estado del arte del modelado para el catalizador de oxidación DOC, así como todas las reacciones químicas que tienen lugar en él.
- Desarrollar el mecanismo de reacción detallado para un catalizador DOC teniendo en cuenta la presencia de hidrógeno y las reacciones de reducción de NO_x.
- Desarrollar la solución específica de las especies que intervienen en el mecanismo de reacción planteado.
- Implementar el modelo en Matlab, llevando a cabo su calibración y validación mediante ensayos experimentales con diferentes cantidades de hidrógeno.
- Extraer los resultados del modelo para posteriormente realizar una comparativo respecto a los datos experimentales demostrando así el efecto positivo de la presencia de hidrógeno en la oxidación de HC y CO.

1.3 Antecedentes

Este proyecto nace de la necesidad de desarrollar modelos computacionales que permitan reproducir los comportamientos físico-químicos de las especies contaminantes presentes en los gases de escape de los vehículos de combustión interna alternativos. Así, este proyecto entronca con una serie de trabajos desarrollados por el grupo de investigación de sistemas de post-tratamiento del Instituto Universitario de Investigación CMT de la Universidad Politécnica de Valencia.

Estos trabajos tuvieron su principio con la Tesis doctoral de Pedro Piqueras [1], en la que se llevó a cabo un modelo de filtro de partículas con capacidad de predicción de la pérdida de presión y transmisión de calor. A este proyecto le siguieron investigaciones posteriores como las realizadas durante la Tesis Doctoral de Óscar García-Afonso. [2], donde se llevó a cabo un modelo de transmisión de calor avanzado y la simulación de la pérdida de presión cuando los filtros se van cargando. Así mismo, en la Tesis Doctoral de Emanuele Angiolini [3] se estudió la carga y modelado del filtro. Posteriormente, en la Tesis Doctoral de Enrique Sanchis [4] se creó un modelo de regeneración en los filtros, así como un modelo de DOC preliminar.

Estos trabajos han seguido con la Tesis Doctoral de María José Ruiz (pendiente de defensa) en la cual se han desarrollado modelos de valor medio para diferentes catalizadores en sistemas post-tratamiento de monolito de flujo continuo. Finalmente, en el contexto de la Tesis Doctoral de Elena García se empezó a desarrollar modelos para catalizadores multifuncionales; entre ellos, para catalizadores multicapa.

1.4 Metodología

En la Figura 1 se muestra un esquema de la metodología empleada para la realización de este proyecto. En primer lugar, se plantea el problema objeto de estudio y posteriormente, se realiza un estudio bibliográfico detallado en el Capítulo 2 con el objetivo de conocer el estado del arte sobre las emisiones contaminantes en motores diésel y los diferentes sistemas post-tratamiento existentes para este tipo de motores, así como los modelos presentes en la literatura sobre catalizadores multicapa.

En el Capítulo 3 se plantea el mecanismo de reacción detallado para un catalizador de oxidación bicapa teniendo en cuenta la presencia de NO_x y H₂ en el mismo. Después, se desarrolla la solución específica teniendo en cuenta la solución general planteada anteriormente en el Capítulo 2. Así, se definen las concentraciones de cada especie, los parámetros geométricos del catalizador y las velocidades de reacción. En el Capítulo 4, el resultado obtenido para el mecanismo de reacción planteado se implementa en Matlab, para después llevar a cabo el calibrado del mismo a partir de datos experimentales teniendo en cuenta la presencia de H₂.

Por último, en el Capítulo 5 se lleva a cabo la validación del modelo empleando ensayos experimentales con presencia de H₂. De esta forma, se comprueba la validez del modelo desarrollado.

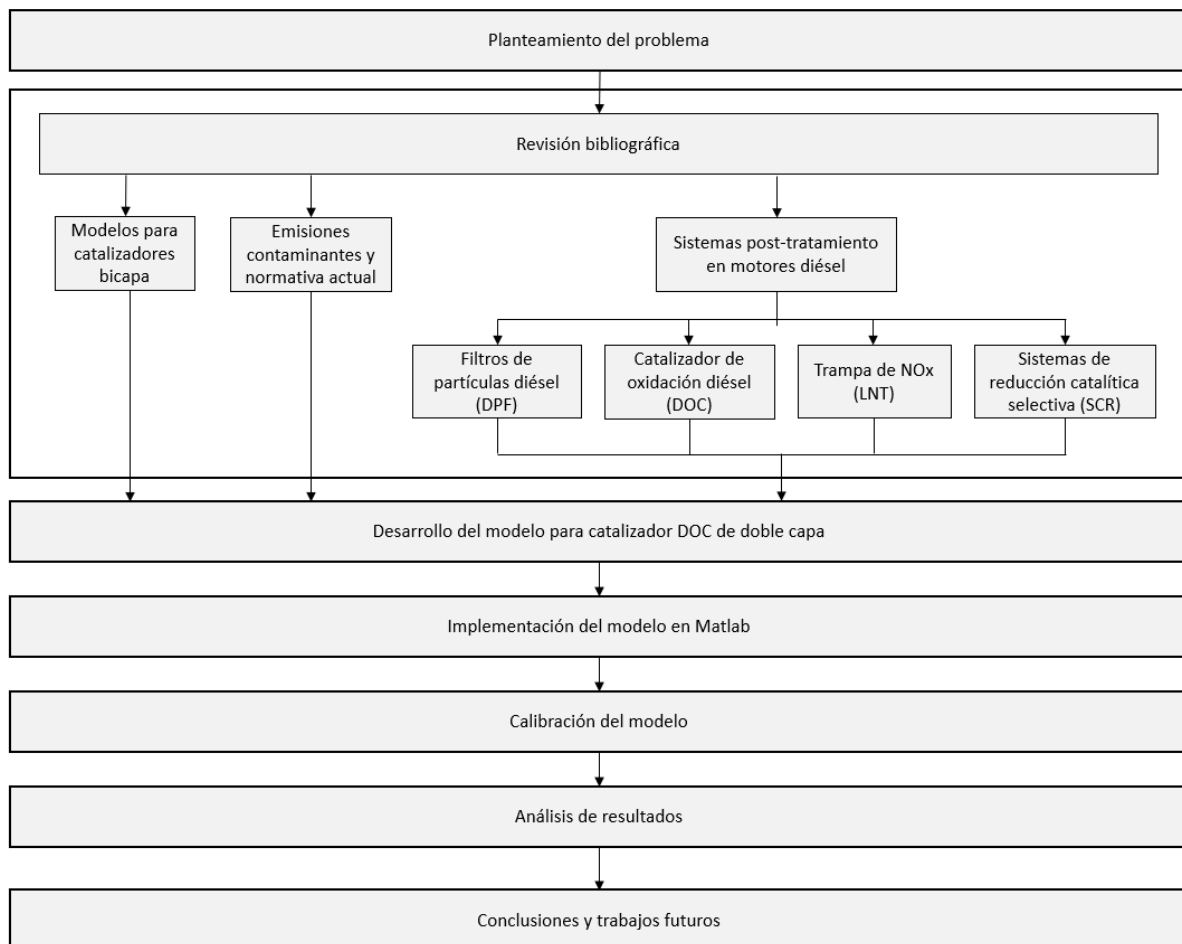


Figura 1. Esquema sobre la metodología en la realización de proyecto.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

2.1 Introducción

Hoy en día, aproximadamente el 80% de los turismos en España están equipados con motores de combustión interna [5]. Este tipo de motores utilizan la energía que se libera en la combustión de un hidrocarburo para transformarla en trabajo.

En función del tipo de combustible y el sistema de inyección, los motores de combustión interna se clasifican en motores diésel y motores gasolina, principalmente [6]. En los motores de gasolina, se necesita la presencia de una bujía que produzca una chispa para que se produzca la combustión de la mezcla aire-gasolina [7]. En el caso de los motores diésel, el combustible es rociado por los inyectores y se inflama con aire comprimido a alta temperatura. La mezcla de aire y diésel produce una explosión expansiva que empuja el pistón y hace que el cigüeñal gire. Por último, las válvulas de escape se abren para permitir que los gases quemados producto de esta combustión sean expulsados [8].

Entre las principales diferencias entre ambos motores, destaca el menor consumo en el caso de los motores diésel, además del menor precio del combustible. Sin embargo, el motor de gasolina aporta más potencia y es más silencioso [9]. La elección de un tipo de motor u otro depende en gran medida del tipo de prestaciones que busque el usuario.

Sin embargo, aunque el uso de motores de combustión interna esté ampliamente extendido en el mundo, este tipo de motores presenta un problema muy importante para la sociedad, ya que se emiten una serie de contaminantes en los gases de escape tras la combustión.

2.2 Emisiones contaminantes

Las emisiones generadas por los motores de combustión interna (IC) del sector del transporte y del sector no relacionado con el transporte son considerables y constituyen un desafío importante tanto para la comunidad científica como para los gobiernos [10].

Las reacciones que ocurren en los motores de combustión interna alternativos (MCIA) producen sustancias como CO, CO₂, H₂O, H₂, NO_x, hidrocarburos sin quemar y partículas. Los tres principales contaminantes que están sujetos a la legislación sobre emisiones de escape son el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos no quemados (HC) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) [11]. El CO₂ y el H₂O se liberan debido a la combustión completa, mientras que la mayoría de los gases tóxicos como el CO y los hidrocarburos sin quemar se liberan debido a varias razones, como la combustión incompleta, la heterogeneidad de la mezcla de aire y combustible y la falta de oxígeno. Mientras tanto, las elevadas temperaturas alcanzadas debido a la combustión generan también NO_x por la presencia de nitrógeno en el aire. Todas las emisiones mencionadas anteriormente, como HC, CO, NO_x, CO₂ y partículas, son contaminantes primarios emitidos por los motores de combustión interna y son de naturaleza antropogénica [10]. En la Figura 2 se muestra un esquema con las emisiones resultantes de la combustión en motores MCIA.

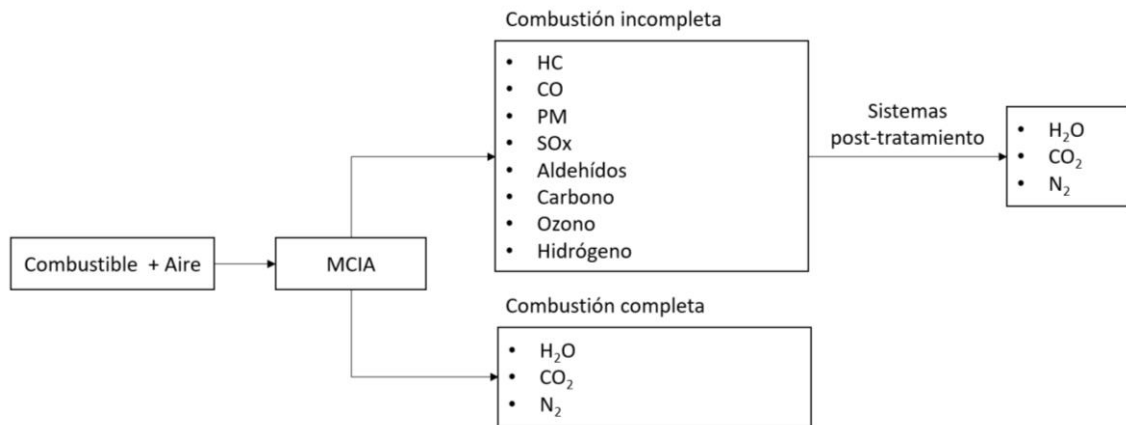


Figura 2. Emisiones resultantes en la combustión de motores MCI. Adaptado de [10].

2.2.1 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es tóxico para la salud humana, ya que ralentiza la oxidación de los tejidos en la sangre sustituyendo al oxígeno y agravando insuficiencias cardíacas. También puede provocar problemas sensoriales a dosis muy elevadas, y en un 0,3% en volumen en aire resultaría mortal en 30 min [12].

La formación de CO en los MCI se produce principalmente debido a una combustión incompleta del hidrocarburo, lo cual se encuentra fuertemente relacionado con la relación aire/combustible y la temperatura que se alcanza dentro del cilindro [4], tal y como se muestra en la Figura 3. Así, teniendo en cuenta que el dosado relativo se define como la relación combustible/aire, el CO se genera con más facilidad en aquellos casos en los que existe déficit de oxígeno, es decir, con mezclas ricas (dosado relativo superior a 1).

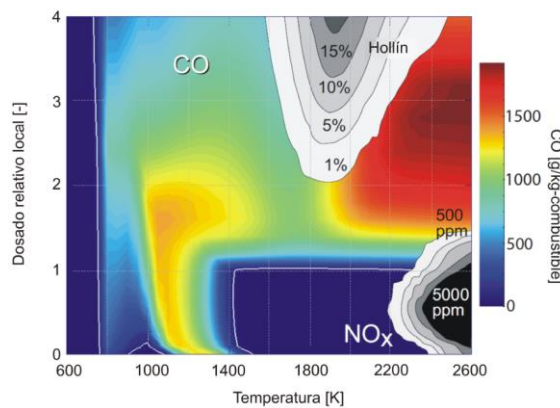


Figura 3. Mapa de las condiciones de temperatura y dosado relativo local en las que se generan las principales emisiones gaseosas en un motor diésel. Adaptado de [13].

La liberación de CO provoca graves problemas al medio ambiente. Por esta razón, la normativa que regula las emisiones contaminantes en motores MEC (motor de encendido por compresión) cada vez es más estricta. Para reducir las emisiones de CO, existen diferentes estrategias. Desde el punto de vista de la combustión, la reducción de CO puede lograrse mediante el uso de soluciones activas. Así, se hace uso de geometrías en el cilindro que favorezcan la turbulencia y se emplean sistemas de inyección

que permitan que la pulverización del combustible sea más homogénea [4]. En cuanto a soluciones pasivas, la cantidad de CO emitido a la atmósfera puede reducirse empleando sistemas de post-tratamiento de los gases de escape del motor.

De esta forma, se emplean catalizadores de oxidación diésel, conocidos como DOC (*Diesel Oxidation Catalyst*). El funcionamiento de este es objeto de estudio en este trabajo, y su función con respecto al CO es favorecer su oxidación a CO₂ con el oxígeno presente en el gas de escape [4]. Esta reacción es muy 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 [14].

2.2.2 Óxidos de nitrógeno

Otro contaminante que se genera en un proceso de combustión son los óxidos de nitrógeno (NO_x). El nitrógeno (N₂), que está presente con el oxígeno en el aire, se puede oxidar dando lugar a monóxido de nitrógeno (NO), y éste a su vez, se oxida dando lugar a dióxido de nitrógeno (NO₂) [15], tal y como se muestra en las Ecuaciones 2.1 y 2.2.



El mecanismo predominante de formación de NO_x ocurre cuando el nitrógeno molecular reacciona con el oxígeno durante la combustión a alta temperatura (NO_x térmico). Se trata de una reacción de equilibrio donde las temperaturas elevadas favorecen la formación de los NO_x [15].

La formación de NO_x en los motores MEC es mayor que en los motores MEP debido a las altas temperaturas y presiones generadas por la alta relación de compresión. Un aumento en la relación de compresión aumenta la temperatura al final de la compresión y, por lo tanto, la formación de NO_x es mayor durante las etapas iniciales de la carrera de expansión. Además, la formación de NO_x es también mayor en este tipo de motores debido a la abundante disponibilidad de aire.

Las altas temperaturas, el contenido de oxígeno y el tiempo de residencia de la llama son los factores clave para la formación de NO_x. La formación de NO_x, sin embargo, no es igual en todas partes dentro de la cámara de combustión debido a la naturaleza heterogénea de la mezcla de aire y combustible en los motores diésel. Pero su formación es ligeramente superior donde la mezcla local de aire y combustible es pobre.

Los NO_x puede producir diversos problemas a la salud humana y medio ambiente, entre los que destacan disminución en el rendimiento de los cultivos, problemas respiratorios, lluvia ácida o reducción de la visibilidad [10].

2.2.3 Hidrocarburos sin quemar

En los motores diésel se libera una cantidad considerable de hidrocarburos sin quemar en comparación a los motores gasolina, ya que el peso molecular en los primeros es superior.

En los motores diésel, debido a la introducción separada de aire y combustible, existen numerosas zonas pobres disponibles donde la relación combustible/aire será menor que 1. La formación de zonas pobres predomina en las paredes de la cámara de combustión, ya que la turbulencia generada cerca

de las paredes es menor. Por tanto, la mezcla pobre de aire y combustible no puede arder por sí misma y solo puede arder absorbiendo el calor de los productos de combustión. Sin embargo, durante determinadas condiciones de funcionamiento, este proceso no puede comenzar antes de que comience la expansión y el enfriamiento del cilindro durante la carrera de expansión. Por lo tanto, el combustible presente en la mezcla pobre permanece sin quemar o se quema parcialmente y se libera como emisiones de hidrocarburos sin quemar [10].

Otro mecanismo de formación de hidrocarburos en motores diésel se debe a una pequeña porción del combustible que queda en los orificios de las boquillas de los inyectores. El combustible que queda en la boquilla se evapora y entra lentamente en la cámara de combustión. Esto ocurre solo después de producirse el aumento de temperatura debido a la combustión. Pero, de nuevo, como el proceso de expansión y el enfriamiento han comenzado, este combustible de baja velocidad no puede mezclarse con el aire de manera eficiente. El apagado de la llama, que es una razón para la formación de HC en los motores de gasolina, también está presente en los motores diésel. En general, la formación de HC en los motores de combustión interna se debe a una mezcla demasiado pobre, mezcla insuficiente de la mezcla de aire y combustible, apagado de la llama y una pequeña porción del combustible que queda en los orificios de las boquillas de los inyectores [10].

Los efectos de este tipo de contaminante sobre la salud humana son diversos. Las olefinas son tóxicas tras conversiones metabólicas. El benceno puede producir leucemia en concentraciones superiores a 40 ppm, anomalías cromosómicas y alteraciones del sistema nervioso central. Otras especies como hidrocarburos policíclicos aromáticos pueden ser cancerígenos, irritantes y tóxicos. En cuanto al medio ambiente, los hidrocarburos sin quemar pueden dar lugar a la formación de ozono a nivel del suelo, capacidad reducida de fotosíntesis en plantas y trastornos genéticos en animales [10].

2.2.4 Partículas

PM es la emisión más problemática de todos los contaminantes en los motores diésel, ya que contiene hidrocarburos poliaromáticos. El material particulado se clasifica en PM_{2.5} y PM₁₀, ya que 2.5 y 10 representan el diámetro de las partículas en micras. Las partículas finas son mucho más peligrosas y pueden entrar en partes clave del sistema humano, causando enfermedades cancerígenas, en comparación con las partículas de carbono de mayor diámetro. PM se compone principalmente de carbono elemental (hollín), azufre, hidrocarburos no quemados y partículas de aceite lubricante no quemado. Sin embargo, la composición de las partículas de carbón denominadas hollín y aceite parcialmente quemado es mayor que las demás sustancias. Las partículas emitidas por el motor son visibles como humo negro. Dada la amenaza que supone para el medio ambiente y la salud humana, las normas de emisión de partículas son más estrictas en comparación con el resto de los contaminantes [10].

La causa principal de la formación de partículas en los motores de combustión interna es la naturaleza heterogénea de la mezcla de aire y combustible. En los motores MEC, se envía aire durante la carrera de succión y se inyecta combustible en el cilindro del motor antes del final de la carrera de compresión. Por lo tanto, el combustible y el aire se envían al cilindro del motor durante períodos separados. Como el combustible se inyecta antes del final de la carrera de compresión, se dispone de menos tiempo para que el aire y el combustible se mezclen uniformemente. Debido a esto, siempre hay zonas locales en los motores MEC. La relación aire-combustible en las zonas locales varía de

demasiado rica a demasiado pobre. En las zonas demasiado ricas, se formarán partículas elementales de carbono de diferentes diámetros debido a la escasa disponibilidad de oxígeno en esas zonas. Las emisiones de partículas también se forman en las zonas demasiado pobres porque no se puede iniciar la combustión, lo que termina apagando la llama. Además, el combustible inyectado inicialmente en los motores MEC consume la mayor parte del oxígeno, lo que resulta en una deficiencia de oxígeno para el combustible inyectado posteriormente en el mismo ciclo termodinámico. Como resultado, se forma una gran cantidad de partículas que contienen átomos de carbono por el combustible inyectado más tarde en el ciclo [10].

2.3 Normativa de emisiones contaminantes

Debido a la preocupación que se ha generado en los últimos años por el avanzado crecimiento de los contaminantes en los gases de escape de los motores de combustión en vehículos, la Unión Europea implementó la norma Euro. Esta normativa obliga a que los vehículos cumplan con una serie de exigencias que limitan aquellos contaminantes potencialmente peligrosos descritos en el apartado 2.2

La primera norma Euro entró en vigor en el año 1992 con el nombre de Euro 1. A medida que han pasado los años, han ido entrando en vigor las normas Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5 y la actual, Euro 6. Todas ellas añaden nuevos requisitos más exigentes [16].

La constante evolución de la norma Euro, siempre ha buscado mejorar la calidad del aire pidiendo a los fabricantes implementar y acondicionar nuevas tecnologías que limpien cada vez más los gases de salida a toda clase de vehículos. En la Tabla 1 se muestra la evolución de los límites de contaminantes en los gases de escape tanto para motores de gasolina como para motores diésel.

Tabla 1. Evolución de las normativas de emisiones en turismos (datos en g/km). Adaptado de [17].

Tipo	Fecha	CO	THC	HC+NOx	NOx	PM
Diésel						
Euro 1	Julio de 1992	2.72 (3.16)	–	0.97 (1.13)	–	0.14 (0.18)
Euro 2, IDI	Enero de 1996	1.0	–	0.7	–	0.08
Euro 2, DI	Enero de 1996	1.0	–	0.9	–	0.10
Euro 3	Enero de 2000	0.64	–	0.56	0.50	0.05
Euro 4	Enero de 2005	0.50	–	0.30	0.25	0.025
Euro 5	Septiembre de 2009	0.50	–	0.23	0.18	0.005
Euro 6	Septiembre de 2014	0.50	–	0.17	0.08	0.005
Euro 6c	Septiembre de 2018	0.15	0.0 15	0.02	0.01 5	10 ⁻¹¹

Euro 6d-TEMP-EVAP-ISC	Septiembre de 2019	Controles evaporativos (EVAP) + controles de emisiones a coches en circulación (ISC)				
Euro 6d-ISC	Enero de 2020	Controles de emisiones a coches en circulación (ISC)				
Euro 6d-ISC-FCM	Enero de 2021	Supervisión del consumo de combustible (FCM)				
Gasolina						
Euro 1	Julio de 1992	2.72 (3.16)	–	0.97 (1.13)	–	–
Euro 2	Enero de 1996	2.2	–	0.5	–	–
Euro 3	Enero de 2000	2.30	0.2	–	0.15	–
Euro 4	Enero de 2005	1.0	0.1	–	0.08	–
Euro 5	Septiembre de 2009	1.0	0.1	–	0.06	0.005b
Euro 6	Septiembre de 2014	1.0	0.1	0.160	0.06	0.005
Euro 6c	Septiembre de 2018	1.0	0.1	–	0.06	0.005
Euro 6d-TEMP-EVAP-ISC	Septiembre de 2019	Controles evaporativos (EVAP) + controles de emisiones a coches en circulación (ISC)				
Euro 6d-ISC	Enero de 2020	Controles de emisiones a coches en circulación (ISC)				
Euro 6d-ISC-FCM	Enero de 2021	Supervisión del consumo de combustible (FCM)				

2.4 Sistemas postratamiento en motores diésel

Los gases de escape diésel exhiben varias características únicas en comparación con el motor de gasolina: menos HC y CO; materia particulada superior (PM); menor temperatura de escape debido a una mayor relación aire-combustible; y química de gases de escape oxidantes que suprimen la reducción química de NO_x. Los modernos dispositivos de postratamiento de gases de escape diésel constan de un catalizador de oxidación diésel (DOC), un filtro de partículas diésel (DPF) y posiblemente un dispositivo de postratamiento de NO_x como reducción catalítica selectiva (SCR) o trampa pobre de NO_x (LNT, también conocida como adsorbedor de NO_x) [18].

Las soluciones activas en motores diésel contemplan diversas opciones que van desde el diseño de la cámara de combustión, el efecto del movimiento del aire durante la carrera de admisión y la turbulencia generada por el movimiento del pistón, y la estrategia EGR, la cual consiste en recircular parte de los gases de escape hacia la admisión con el fin de reducir las emisiones de NO_x [19].

Sin embargo, las soluciones activas no consiguen reducir las emisiones contaminantes hasta los valores que exige la normativa Euro, por lo que es necesario emplear distintos dispositivos post-tratamiento. Los sistemas empleados en los motores diésel son: catalizador de oxidación (DOC por sus siglas en inglés), Trampa de NO_x (LNT), catalizador selectivo de reducción (SCR) y filtro de partículas (DPF).

2.4.1 Catalizador de oxidación diésel (DOC)

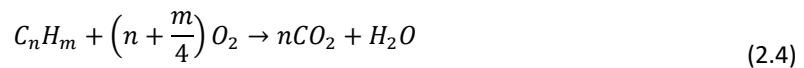
Los catalizadores de oxidación diésel se emplean para reducir el CO y los hidrocarburos sin quemar (HC) de los gases de escape del motor utilizando el oxígeno presente en dicha corriente para convertirlos en H₂O y CO₂. La capacidad de eliminación de NO_x en presencia de HC es muy baja [20], aunque se produce la oxidación del NO a NO₂ [21], lo cual facilita la regeneración del filtro de partículas (DPF), así como el funcionamiento de sistemas de reducción catalítica (SCR) en etapas posteriores.

Las reacciones que se llevan a cabo en el DOC son las siguientes:

- Oxidación de CO en CO₂



- Oxidación de HC en H₂O



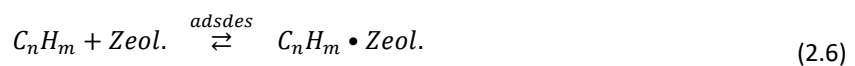
- Reacción redox de NO_x



Dado que los motores diésel funcionan en condiciones generales de mezcla pobre, sus gases de escape suelen contener entre un 2 y un 17 % en volumen de oxígeno sin reaccionar. Este oxígeno sin reaccionar se consume constantemente en el catalizador DOC [22].

En las emisiones de los gases de escape sin tratar, la concentración de NO₂ en el NO_x es de solo alrededor del 10 % en la mayoría de los puntos de operación. Además, el calor liberado durante la oxidación de HC y CO eleva la temperatura de los gases de escape aguas abajo del DOC lo que ayuda en la regeneración del DPF posterior [22].

La estructura del catalizador DOC consta generalmente de una estructura de panel monolítica cerámica o metálica (menos habitual) que actúa como soporte. Además, dispone de una mezcla de óxidos (*washcoat*) compuesta por alúmina, óxido de cerio u óxido de circonio, así como componentes catalíticos activos como el Pt o Pd. El *washcoat* facilita una gran superficie para una mejor dispersión del catalizador y ralentiza su sinterización a temperaturas elevadas [22]. Las zeolitas adsorben y atrapan los hidrocarburos en fase gaseosa, de manera que a bajas temperaturas de acumulan, y a temperaturas elevadas, se desorben.



El material catalizador, platino (Pt) utilizado como ejemplo, se une a una capa de *washcoat* de Al₂O₃ que, a su vez, se recubre sobre un sustrato monolítico [15].

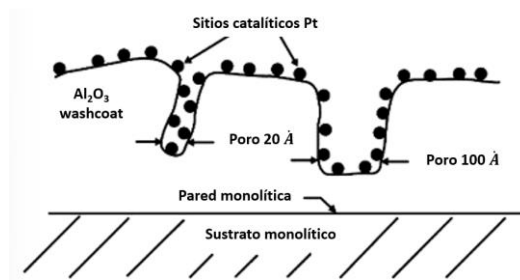


Figura 4. Material catalítico (Pt) disperso sobre Al₂O₃ depositado sobre un sustrato monolítico. Adaptado de [15].

La presencia de hidrógeno (H₂) tiene un efecto positivo en el CO, en la oxidación de HC y en la formación de NO₂. La combustión del hidrógeno aumenta la temperatura local del catalizador, lo que hace que disminuya la temperatura a la cual comienza la oxidación del CO. Diferentes estudios han demostrado que a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de oxidación de CO y HC aumenta también [23], hasta llegar a alcanzar una eficiencia de conversión cercana al 100%.

2.4.3 Trampa de NOx (LNT)

Las trampas de NOx son sistemas basados en la acumulación de NOx que funcionan de forma discontinua para conseguir la eliminación de estos. Disponen de un componente adicional para el almacenamiento de los NOx, que puede ser bario (Ba) o potasio (K). También presentan un componente para el almacenamiento de oxígeno necesario durante la etapa de regeneración, como es el caso del cerio (Ce).

Además, para llevar a cabo la reducción de los NOx a N₂, se emplea el rodio (Rh), mientras que la oxidación del CO, NO y el HC se debe a la presencia de platino (Pt) o paladio (Pd).

El funcionamiento se basa en 2 etapas:

- Almacenamiento de NOx durante condiciones de operación pobre. Los NOx quedan atrapados en el Ba mientras que el CO y HC son oxidados por el oxígeno en exceso dando lugar a CO₂ y H₂O.
- Regeneración de los NOx. Cuando existe un déficit de oxígeno, el Ce expulsa el O₂ que reaccionará con el HC y CO. Los NOx almacenados en el Ba reaccionan con el rodio dando lugar a N₂. Esta etapa supone un mayor consumo en el motor.

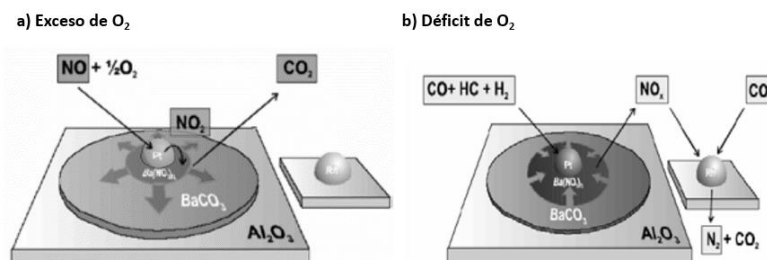


Figura 5. Esquema de los procesos de adsorción, desorción y reacción en la superficie de LNT durante condiciones ricas y pobres de oxígeno. Adaptado de [24].

2.4.3 Sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR)

Este tipo de sistemas emplean la adición de una disolución de urea (32,5%) diluida en agua (comercialmente denominada *AdBlue*) para transformar los NOx en H₂O y N₂ de forma continua [25]. El método se basa, fundamentalmente, en dos pasos:

- Conversión de urea a NH₃



- Reducción de NOx



La urea se utiliza para generar amoníaco por descomposición térmica. Para ello, se inyecta en la línea de escape para posteriormente evaporarse y descomponerse por completo en amoníaco y CO₂. En la etapa posterior, el amoníaco es menos reactivo al oxígeno que los hidrocarburos, por lo que puede ser oxidado principalmente por los NOx. De esta forma, los NOx se reducen a nitrógeno y agua [20].

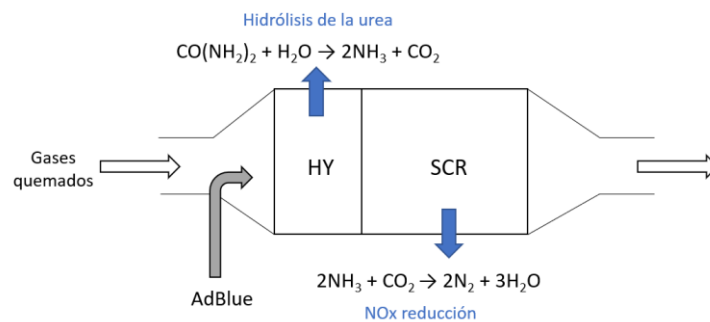


Figura 6. Esquema de funcionamiento de un catalizador SCR.

La composición típica de NOx en un motor diésel es de 90% NO y 10% NO₂. Como una elevada concentración de NO₂ facilita la reducción, es común que exista un catalizador de oxidación previo al SCR.

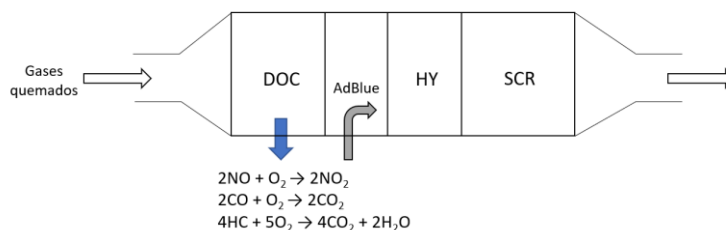


Figura 7. Esquema de funcionamiento de un catalizador DOC acoplado a un catalizador SCR.

Sin embargo, es necesario llevar a cabo un control adecuado de la inyección de *AdBlue* para evitar el escape de amoníaco a la atmósfera, lo que comúnmente se conoce como NH₃ slip. Con este fin, se utiliza otro catalizador de oxidación a la salida para oxidar el amoníaco, denominado catalizador de oxidación de amoníaco (ASC).

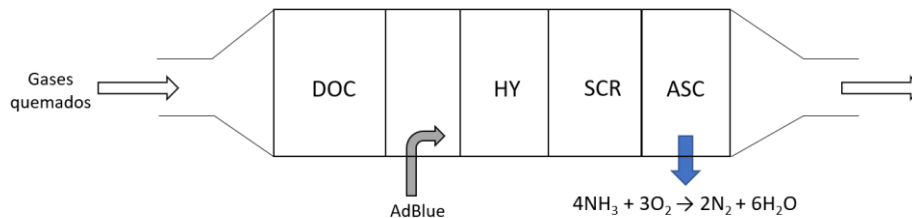


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un catalizador ASC posterior al SCR para la oxidación del amoníaco.

Los sistemas post-tratamiento ASC contienen dos capas. La primera de ellas actúa acumulando amoníaco con el objetivo de reducir los NO_x, al igual que el SCR. En la segunda capa se produce la oxidación del amoníaco dando lugar a la obtención de nitrógeno y agua.

2.4.3 Filtros de partículas diésel (DPF)

Los filtros de partículas diésel son dispositivos que atrapan las partículas de los gases de escape que se generan durante la combustión en motores MEC. Para ello, estos sistemas disponen de un filtro monolítico extruido que está sellado en el interior de una envoltura metálica. Presentan una serie de canales paralelos que están alternativamente bloqueados en la parte delantera y trasera.

De esta forma, cuando los gases de escape atraviesan el filtro, las partículas quedan retenidas en los canales de entrada, mientras que los gases pueden avanzar a través de las paredes del filtro porosas.

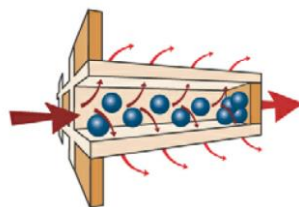


Figura 9. Esquema de funcionamiento de un filtro de partículas diésel (DPF).

Para eliminar las partículas retenidas debe llevarse a cabo un proceso de oxidación de estas denominado regeneración. Este proceso depende de la temperatura y del oxidante, y puede llevarse a cabo de dos formas:

- Regeneración pasiva. Las condiciones del gas de escape son suficientes para oxidar las partículas, normalmente con temperaturas superiores a 600°C. Se suelen añadir aditivos al combustible para reducir las temperaturas de oxidación a 350-450°C.
- Regeneración activa. Se utilizan calentadores eléctricos para alcanzar las temperaturas necesarias para la oxidación de las partículas. Esto lleva consigo modificaciones en el control del motor.

2.5 Revisión bibliográfica de modelos de catalizadores bicapa

En este apartado se plantean los diferentes modelos para sistemas multicapa hallados en la literatura basados en la solución de las ecuaciones de transporte de las especies químicas. Para ello, se partirá de la solución de las ecuaciones de conservación de las especies químicas, y posteriormente se desarrollarán cuatro modelos diferentes basados en la transferencia de masa, entre los que se encuentran el modelo de coeficientes de transferencia de masa, el modelo de solución asintótica, el modelo pseudo-homogéneo y el modelo promediado transversal con difusión. Teniendo en cuenta el modelo pseudo-homogéneo, se propone una solución para predecir la eficiencia de conversión en catalizadores monolíticos de flujo multifuncional basados en dos capas denominadas *washcoats*.

La transferencia de masa en esta configuración es más relevante que en los catalizadores de una sola capa debido a la interacción entre las capas catalíticas. Además, los diferentes mecanismos de reacción entre las capas hacen que la concentración de las especies químicas sea diferente en cada una de ellas.

Para hacer frente a este límite y teniendo en cuenta la necesidad de cálculo en tiempo real, se presenta una solución explícita de orden reducido para el transporte convectivo de reacción difusiva de las especies químicas a lo largo de los canales del monolito, para el caso de un catalizador de doble capa. Asumiendo un flujo cuasi-estacionario unidimensional, el procedimiento de solución consistirá en sustituir los flujos interfaciales que definen los términos difusivos de las ecuaciones de conservación de las especies químicas del gas y de los *washcoats* por expresiones que dependen explícitamente de la concentración media en la fase gaseosa.

2.5.1 Consideraciones generales de los modelos

El modelado de catalizadores de oxidación requiere considerar mecanismos de reacción complejos con varias especies químicas que participan simultáneamente en múltiples reacciones. Aunque cada ruta de flujo y *washcoat* supone diferentes ecuaciones de conservación, se puede comenzar planteando las ecuaciones de conservación de las especies químicas del gas, del *washcoat* de la capa superior (1) y del *washcoat* de la capa inferior (2).

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0(z) \frac{\partial c_0}{\partial x} = D_{m_0} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r_1} \nu_{r_1} R_{r_1}^m = -D_{eff_1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} + \sum_{r_2} \nu_{r_2} R_{r_2}^m = -D_{eff_2} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \quad (2.11)$$

La Ecuación 2.9 es la ecuación de conservación del gas, mientras que las Ecuaciones 2.10 y 2.11 representan las ecuaciones de conservación en la primera y en la segunda capa, respectivamente. Las condiciones iniciales y de entrada para estas ecuaciones vienen dadas por las Ecuaciones 2.1.12 y 2.13.

$$c_j|_{t=0} = c_j^0(z, x) \quad ; \quad j = 0,1,2 \quad (2.12)$$

$$c_0|_{x=0} = c_j^{in}(z, t) \quad (2.13)$$

Las condiciones de contorno en la dirección transversal para las concentraciones del gas, en la capa superior e inferior vienen definidas por las Ecuaciones 2.14 – 2.19.

$$c_0|_{z=0} = c_1|_{z=0} \quad (2.14)$$

$$c_1|_{z=w_1} = c_2|_{z=w_1} \quad (2.15)$$

$$D_{m_0} \frac{\partial c_0}{\partial x} \Big|_{z=-\alpha/2} = 0 \quad (2.16)$$

$$D_{m_0} \frac{\partial c_0}{\partial z} \Big|_{z=0} = D_{eff_1} \frac{\partial c_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = -J_{0,1} \quad (2.17)$$

$$D_{eff_2} \frac{\partial c_2}{\partial z} \Big|_{z=w_1+w_2} = 0 \quad (2.18)$$

$$D_{eff_1} \frac{\partial c_1}{\partial z} \Big|_{z=w_1} = D_{eff_2} \frac{\partial c_2}{\partial z} \Big|_{z=w_1} = -J_{1,2} \quad (2.19)$$

2.5.2 Modelo de promediado transversal con difusión

El modelo de promediado transversal propuesto por Balakotaiah et al. [26] proporciona una solución exacta para flujos entre capas con reacciones de cinética lineal, aunque también puede aplicarse para aquellos casos en los que la cinética no sea lineal.

Suponiendo gradientes de concentración en los *washcoats* despreciables y condiciones isotérmicas en ambas capas, se puede emplear la técnica de promediado de Lyapunov-Schmidt para obtener las expresiones de las ecuaciones de transporte tal y como se muestra en las Ecuaciones 2.20-2.22.

$$\frac{\partial c_{0s}}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_0}{\partial x} = -S_{p,gas} J_{0,1} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r_1} \nu_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} (J_{0,1} - J_{1,2}) \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} + \sum_{r_1} \nu_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} J_{1,2} \quad (2.22)$$

donde u_x es la velocidad del gas en la dirección axial, $S_{p,gas}$ es la superficie específica de la transferencia del gas a la pared del catalizador, S_{p,wc_1} y S_{p,wc_2} son las superficies específicas de la pared al volumen de los *washcoats* 1 y 2. Por otro lado, $J_{0,1}$ y $J_{1,2}$ son los términos de flujo, los cuales dependen de la diferencia de concentraciones entre capas, de los números de Sherwood y de los

tiempos de difusión. Por último, $\nu_{n,r}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie n en cada reacción r, y $R_{n,r}^m$ se corresponde con la tasa de reacción de la especie n en una reacción r de orden m.

2.5.3 Modelo de coeficientes de transferencia de masa

En el modelo de coeficientes de transferencia de masa propuesto por Votsmeier et al [27], los coeficientes de transferencia de masa para monolitos de doble capa se definen como la relación entre los flujos interfaciales y la diferencia de concentración entre una fase y la concentración en la interfaz de la capa vecina tal y como se muestra en la Ecuación 2.23.

$$D_{effn} \left. \frac{\partial c_n}{\partial z} \right|_{z=w_n} = -J_{n,n1} = -k_{m,n,n+1} (c_n - c_{n,n+1}) \quad (2.23)$$

Por tanto, las ecuaciones de conservación del gas, así como las de la primera y segunda capa, vienen definidas por las Ecuaciones 2.24- 2.26.

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_0}{\partial x} = -S_{p,gas} k_{m0,1} (c_0 - c_{0,1}) \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r1} \nu_{r1} R_{r1}^m = -S_{p,wc1} k_{m0,1} (c_0 - c_{0,1}) + S_{p,wc1} k_{m1,2} (c_1 - c_{1,2}) \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} + \sum_{r2} \nu_{r2} R_{r2}^m = -S_{p,wc2} k_{m1,2} (c_1 - c_{1,2}) \quad (2.26)$$

donde los coeficientes de transferencia de masa vienen definidos mediante los números de Sherwood según las Ecuaciones 2.27 y 2.28.

$$k_{m0,1} = S_{p,gas} Sh_{e,1} D_{eff,0} \quad (2.27)$$

$$k_{m1,2} = S_{p,wc1} Sh_{i,1} D_{eff,1} \quad (2.28)$$

Además, los gradientes de concentración en los *washcoats* son despreciables.

$$c_{0,1} = c_1 \quad (2.29)$$

$$c_{1,2} = c_2 \quad (2.30)$$

2.5.4 Modelo de solución asintótica

El modelo de solución asintótica propuesto por Bissett [28] proporciona una solución al perfil de concentración en cada capa asumiendo que no existe impacto del gradiente de concentración en la velocidad de reacción. Inicialmente se desarrolló para monolitos con una única capa, pero puede aplicarse para monolitos multicapa.

El método supone flujo cuasi-estacionario, de forma que la ecuación de conservación del gas se expresa mediante la Ecuación 2.31.

$$u_x \frac{\partial c_0}{\partial x} = -S_{p,gas} k_{m0,1} (c_0 - c_1) \quad (2.31)$$

La concentración interfacial puede calcularse mediante el perfil de concentración, el cual se obtiene por la solución asintótica de la ecuación de conservación en la dirección tangencial. Por lo tanto, las ecuaciones de conservación en la primera y en la segunda capa quedan como se muestra en las Ecuaciones 2.32 y 2.33.

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} = \frac{1}{-D_{eff1}} \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} = \frac{1}{-D_{eff2}} \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m \quad (2.33)$$

2.5.5 Modelo pseudo-homogéneo

Este modelo asume una difusividad efectiva muy elevada, por lo que los gradientes transversales de concentración desaparecen [29]. Así, la concentración de cada especie en el gas será igual a la concentración que llegue a ambas capas. Por lo tanto, no se tiene en cuenta el fenómeno limitante de transferencia de masa, ya que se considera que todas las moléculas que llegan a la pared son capaces de reaccionar.

Teniendo en cuenta que el modelo considera flujo cuasi-estacionario, la ecuación de transporte queda expresada por la Ecuación 2.34.

$$u_x \frac{\partial c_n}{\partial x} = \sum_i v_{n,i} R_{n,i}^m \quad (2.34)$$

Debido a que solo se considera como variable la concentración de cada especie a resolver, el resto de las concentraciones para cada especie se consideran constantes, así como los *coverages*. Para evitar variaciones considerables de otras especies a lo largo del monolito, se realiza una discretización axial de forma que cada nodo tiene como entrada la concentración a la salida del nodo anterior. Dividiendo el monolito en un número de nodos suficiente, la variación de concentración en los nodos no es elevada y es posible obtener unos resultados próximos a la realidad.

2.6 Solución general del modelo

2.6.1 Desarrollo de la solución general para los flujos

Para modelar el catalizador DOC estudiado en el presente trabajo, se tienen en cuenta los mecanismos convectivos, difusivos y reactivos a lo largo de un único canal del catalizador monolítico con una estructura de doble capa. Por tanto, se asume que las propiedades de flujo a la entrada del monolito son constantes a lo largo de la sección transversal del mismo. Gracias a esta hipótesis y

debido a que el gradiente de temperatura radial a través del monolito se puede suponer despreciable, el comportamiento en todos los canales es el mismo.

La solución explícita del instituto universitario CMT de la Universidad Politécnica de Valencia se aplica a cada especie para obtener su variación a lo largo del volumen de control. Se desarrolla para un flujo cuasi-estacionario, que es una hipótesis común debido al bajo número de Reynolds en los canales monolíticos. El modelo de Balakotiah [26] proporciona una buena base para ser acoplado con el solucionador del CMT para catalizadores de doble capa. Así, suponiendo un flujo casi estacionario y un perfil de velocidad plano (velocidad axial constante a lo largo del monolito), las ecuaciones de conservación pueden simplificarse según en las Ecuaciones 2.35-2.37.

$$u_x \frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = -S_{p,gas} J_{gas,wc_1} \quad (2.35)$$

$$-\sum_{r_{wc_1}} v_{r_{wc_1}} R_{r_{wc_1}}^m = S_{p,wc_1} (J_{gas,wc_1} - J_{wc_1,wc_2}) \quad (2.36)$$

$$-\sum_{r_{wc_2}} v_{r_{wc_2}} R_{r_{wc_2}}^m = S_{p,wc_2} J_{wc_1,wc_2} \quad (2.37)$$

donde J_{gas,wc_1} y J_{wc_1,wc_2} representan los flujos interfaciales desde el gas hasta el *washcoat* 1 (*wc1*), y entre *washcoat* 1 y el *washcoat* 2 (*wc2*), respectivamente. $S_{p,gas}$ es la superficie específica del gas, S_{p,wc_1} es la superficie específica del *washcoat* 1, y S_{p,wc_2} la del *washcoat* 2.

Los flujos interfaciales se expresaron en función de la concentración en cada fase, tal como proponen Ratnakar et al. [26]. Por lo tanto, los flujos interfaciales desde el gas al *washcoat* 1 y entre ambos *washcoats* se pueden expresar como función de la concentración en cada fase de las especies transportadas según las Ecuaciones 2.38 y 2.39.

$$J_{gas,wc_1} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} (c_{wc_1} - c_{wc_2}) - \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right) (c_{gas} - c_{wc_1})}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.38)$$

$$J_{wc_1,wc_2} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} (c_{gas} - c_{wc_1}) - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) (c_{wc_1} - c_{wc_2})}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.39)$$

donde t_D es el tiempo de difusión, Sh_c es el número de Sherwood y c es la concentración promedio.

La integración de estas ecuaciones debe realizarse considerando que la concentración en la velocidad de reacción y el flujo de las especies que se transportan es variable con el tiempo. Por tanto, las ecuaciones de conservación se reorganizan distinguiendo entre reacciones de orden cero y primer orden.

Partiendo del término izquierdo de las ecuaciones de conservación (Ecuaciones 2.10 y 2.11), y teniendo en cuenta que las reacciones de orden 1 se consideran como $R_r^1 = R_r' c_r$, se tienen las siguientes expresiones para ambas capas:

$$-\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_{wc_1}} \nu_{r_{wc_1}} R_{r_{wc_1}}^m = \underbrace{\left(-\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_{wc_1}} \nu_{r_{wc_1}} R'_{r_{wc_1}} \right)}_{r_{1_1}} c_{wc_1} - \underbrace{\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_{wc_1}} \nu_{r_{wc_1}} R_{r_{wc_1}}^0}_{r_{1_0}} = r_{1_1} c_{wc_1} + r_{1_0} \quad (2.40)$$

$$-\frac{1}{S_{p,wc_2}} \sum_{r_{wc_2}} \nu_{r_{wc_2}} R_{r_{wc_2}}^m = \underbrace{\left(-\frac{1}{S_{p,wc_2}} \sum_{r_{wc_2}} \nu_{r_{wc_2}} R'_{r_{wc_2}} \right)}_{r_{2_1}} c_{wc_2} - \underbrace{\frac{1}{S_{p,wc_2}} \sum_{r_{wc_2}} \nu_{r_{wc_2}} R_{r_{wc_2}}^0}_{r_{2_0}} = r_{2_1} c_{wc_2} + r_{2_0} \quad (2.41)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de conservación (Ecuaciones 2.10 y 2.11) quedan de la siguiente forma:

$$J_{gas,wc_1} - J_{wc_1,wc_2} = r_{1_1} c_{wc_1} + r_{1_0} \quad (2.42)$$

$$J_{wc_1,wc_2} = r_{2_1} c_{wc_2} + r_{2_0} \quad (2.43)$$

donde r_{1_1} representa las reacciones de orden 1 en el *washcoat* 1, r_{1_0} las reacciones de orden cero en el *washcoat* 1, r_{2_1} las reacciones de orden 1 en el *washcoat* 2 y r_{2_0} las reacciones de orden cero en el *washcoat* 2.

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_{wc_1}} \nu_{r_{wc_1}} R'_{r_{wc_1}} \quad (2.44)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_{wc_1}} \nu_{r_{wc_1}} R_{r_{wc_1}}^0 \quad (2.45)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \sum_{r_{wc_2}} \nu_{r_{wc_2}} R'_{r_{wc_2}} \quad (2.46)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \sum_{r_{wc_2}} \nu_{r_{wc_2}} R_{r_{wc_2}}^0 \quad (2.47)$$

Partiendo de las Ecuaciones 2.42 y 2.43 se expresan los flujos en función de la concentración agrupando los términos constantes:

$$J_{1,2} = j_{1,2_0} c_{gas} + j_{1,2_1} c_{wc_1} + j_{1,2_2} c_{wc_2} \quad (2.48)$$

$$J_{0,1} = j_{0,1_0} c_{gas} + j_{0,1_1} c_{wc_1} + j_{0,1_2} c_{wc_2} \quad (2.49)$$

donde:

$$j_{1,2_0} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c}}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.50)$$

$$j_{1,2_1} = \frac{-\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.51)$$

$$j_{1,2_2} = \frac{\left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.52)$$

$$j_{0,1_0} = \frac{-\left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.53)$$

$$j_{0,1_1} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} + \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.54)$$

$$j_{0,1_2} = \frac{-\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c}}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (2.55)$$

Las Ecuaciones 2.48 y 2.49 pueden combinarse dando lugar a la Ecuación 2.56 Así, las concentraciones en ambas capas pueden expresarse en función de los flujos j y la concentración del gas y de la otra capa.

$$r_{2_1} c_{wc_2} + r_{2_0} = j_{1,2_0} c_{gas} + j_{1,2_1} c_{wc_1} + j_{1,2_2} c_{wc_2} \quad (2.56)$$

$$c_{wc_2} = \frac{j_{1,2_0}}{r_{2_1} - j_{1,2_2}} c_{gas} + \frac{j_{1,2_1}}{r_{2_1} - j_{1,2_2}} c_{wc_1} - \frac{r_{2_0}}{r_{2_1} - j_{1,2_2}} \quad (2.57)$$

$$c_{wc_2} = a_{2_0} c_{gas} + a_{2_1} c_{wc_1} + a_2 \quad (2.58)$$

$$c_{wc_1} = \frac{j_{0,1_0} - j_{1,2_0}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} c_{gas} + \frac{j_{0,1_2} - j_{1,2_2}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} c_{wc_2} - \frac{r_{1_0}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} \quad (2.59)$$

$$c_{wc_1} = a_{1_0} c_{gas} + a_{1_2} c_{wc_2} + a_1 \quad (2.60)$$

Despejando los valores de las constantes a_{2_0} , a_{2_1} , a_2 , a_{1_0} , a_{1_2} y a_1 se obtiene:

$$a_{1_0} = \frac{j_{0,1_0} - j_{1,2_0}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} \quad (2.61)$$

$$a_{1_2} = \frac{j_{0,1_2} - j_{1,2_2}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} \quad (2.62)$$

$$a_1 = -\frac{r_{1_0}}{r_{1_1} - j_{0,1_1} + j_{1,2_1}} \quad (2.63)$$

$$a_{20} = \frac{j_{1,20}}{r_{21} - j_{1,22}} \quad (2.64)$$

$$a_{21} = \frac{j_{1,21}}{r_{21} - j_{1,22}} \quad (2.65)$$

$$a_2 = -\frac{r_{20}}{r_{21} - j_{1,22}} \quad (2.66)$$

Por último, sustituyendo los valores de c_{wc1} y c_{wc2} en $J_{gas,cwc1}$ y reorganizando, se obtiene la expresión que relaciona directamente el flujo entre el gas y el *washcoat* 1 con la concentración de gas, la cual se puede sustituir en la Ecuación 2.9 para obtener la concentración del gas a la salida.

$$u_x \frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = -S_{p,gas} \left(\underbrace{\left(j_{0,10} + j_{0,12} a_{20} + (j_{0,11} + j_{0,12} a_{21}) \frac{a_{10} + a_{12} a_{20}}{1 - a_{12} a_{21}} \right)}_b c_{gas} + \underbrace{(j_{0,11} + j_{0,12} a_{21}) \left(\frac{a_1 + a_{12} a_2}{1 - a_{12} a_{21}} \right) + j_{0,12} a_2}_d \right) \quad (2.67)$$

Considerando las constantes b y d, la concentración del gas de salida de las especies puede obtenerse integrando dentro del volumen de control, resultando una función de la macro y meso-geometría, las propiedades del flujo y las reacciones aplicadas a cada especie química.

$$\langle u_x \rangle \frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial x} = -S_{p,gas} (b \langle c \rangle_0 + d) \rightarrow \int_{\langle c \rangle_0, in}^{\langle c \rangle_0, out} \frac{1}{b \langle c \rangle_0 + d} d \langle c \rangle_0 = \int_0^{\Delta x} -S_{p,gas} \frac{1}{\langle u_x \rangle} dx \quad (2.68)$$

$$c_{gas, out} = \frac{(d + b c_{gas, in}) e^{-S_{p,gas} b \tau} - d}{b} \quad (2.69)$$

2.6.2 Definición de parámetros

La concentración del gas a la salida es función de una serie de parámetros que depende de la geometría del catalizador.

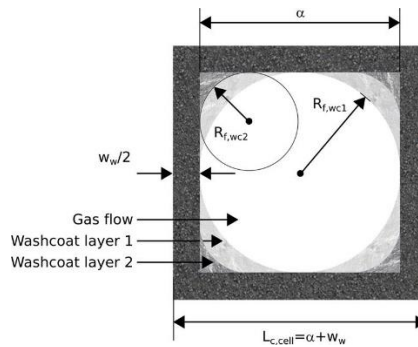


Figura 10. Geometría del catalizador DOC de doble capa.

La determinación de las superficies específicas se ha realizado según las hipótesis descritas por Piqueras et al. [30] sobre la geometría del *washcoat*.

$$S_{p,gas} = \frac{S_{cat1}}{V_{gas}} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f1}}{\alpha^2 - (4 - \pi)R_{f1}^2} \quad (2.70)$$

$$S_{p,wc_1} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f_1}}{(4 - \pi)(R_{f_1}^2 - R_{f_2}^2)} \quad (2.71)$$

$$S_{p,wc_2} = \frac{S_{cat_2}}{V_{wc_2}} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f_2}}{(4 - \pi)R_{f_2}^2} \quad (2.72)$$

Se definen también los tiempos de difusión del gas y de ambas capas en función de la difusividad efectiva (D_{m_0}, D_{e_1}) y de la superficie específica de cada capa (w_{wc_1}, w_{wc_2}).

$$t_{D_0} = \frac{\alpha^2}{16D_{m_0}} \quad (2.73)$$

$$t_{D_1} = \frac{w_{wc_1}^2}{D_{e_1}} \quad (2.74)$$

$$t_{D_2} = \frac{w_{wc_2}^2}{D_{e_2}} \quad (2.75)$$

Por otro lado, los números de Sherwood representan la relación entre el flujo convectivo y difusivo. Se tienen en cuenta tres números de Sherwood. El número de Sherwood interno que depende del módulo de Thiele y de la geometría de la reacción transversal. El número de Sherwood externo que depende de la geometría de las celdas y de las propiedades del flujo, y por último los números de Sherwood de intercambio cruzado que surgen en la interfaz de las capas de *washcoat* debido al acoplamiento entre flujos. El flujo en $J_{0,1}$ depende del flujo en $J_{1,2}$ y viceversa.

2.6.3 Contribución de cada reacción a la variación de concentración

Partiendo de las ecuaciones de conservación y reorganizando términos, se puede obtener la siguiente expresión:

$$\frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = \frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial x} = \frac{1}{u_x} \left(\frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \sum v_{r_{wc_1}} R_{r_{wc_1}}^m + \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \sum v_{r_{wc_2}} R_{r_{wc_2}}^m \right) \quad (2.76)$$

Integrando dentro del volumen de control:

$$A = c_{0,out} - c_{0,in} = \frac{1}{u_x} \left(\frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m dx + \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum_{r_2} v_{r_2} R_{r_2}^m dx \right) \quad (2.77)$$

Teniendo en cuenta la contribución de cada reacción en función de su orden, se puede distinguir entre reacciones de orden cero y primer orden. En el primer caso, la contribución de cada reacción de orden cero es la siguiente:

$$A_{wc_i, r_i^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_i}} v_{r_{wc_i}} R_{r_{wc_i}}^0 \tau \quad (2.78)$$

donde τ es el tiempo de residencia del gas en el catalizador, i representa *washcoat* 1 o *washcoat* 2, y k la especie química.

La contribución total de todas las reacciones de orden cero de cada una de las especies presentes en el mecanismo de reacción será:

$$A_{w_{c_i}, \sum r_i^0} = \tau \sum \frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^0 \quad (2.79)$$

De igual forma para las reacciones de primer orden, la contribución de cada reacción de primer orden es la siguiente:

$$A_{w_{c_i}, r_k^1} = \frac{\frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^1}{\sum_i \sum_j \frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^1} A_{\sum r_k^1} = \frac{\frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^1}{\underbrace{\sum_i \sum_j \frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^1}_{\text{Total reacciones primer orden}}} \left(\underbrace{c_{out} - c_{in} - \sum_i \sum_j \frac{S_{p,gas}}{S_{p,w_{c_i}}} \nu_{r_{w_{c_1}}} R_{r_{w_{c_1}}}^0}_{\text{Variación total reacciones orden cero}} \right) \quad (2.80)$$

2.7 Modelado cinético de un catalizador DOC

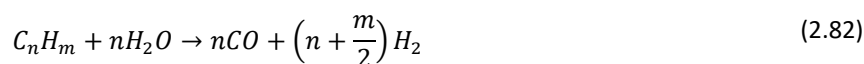
Las principales reacciones químicas que intervienen en un catalizador de oxidación diésel (DOC) se muestran en la Tabla 2. Sin embargo, existen otros caminos de reacción para la oxidación de CO y HC sobre Pt en los cuales la presencia de H₂ tiene especial importancia.

Tabla 2. Mecanismo de reacción básico en un catalizador DOC.

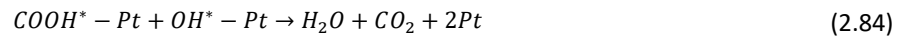
Oxidación del CO	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
Oxidación de HC	$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow n CO_2 + \frac{m}{2} H_2 O$
Adsorción/desorción HC	$C_n H_m + Zeol. \xrightleftharpoons{adsdes} C_n H_m \cdot Zeol.$
Reducción de NOx	$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO_2$

Así, se ha demostrado experimentalmente que la adición de H₂ reduce las temperaturas de activación del CO de forma no lineal: pequeñas cantidades de H₂ añadidas afectan significativamente a la temperatura de activación de la oxidación del CO en el catalizador (*light off temperature*) [31]. Mhadeshwar y Vlachos [32] propusieron un esquema microcinético para la interacción del CO con el H₂, que pone de manifiesto la importancia de la denominada vía del carboxilo, en la que el CO adsorbido en el platino del catalizador reacciona con el OH adsorbido para formar una especie carboxílica como alternativa a la ruta de oxidación directa del CO con el oxígeno adsorbido [31].

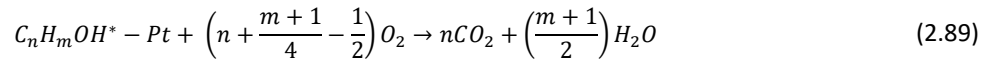
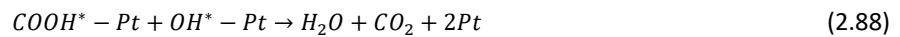
De esta forma, puede producirse hidrógeno (H₂) a través de la reacción wáter-gas shift (WGS), la cual se muestra en la Ecuación 2.81. Así mismo, el H₂ también puede formarse mediante reacciones de reformado con vapor (*steam reforming*) de los hidrocarburos presentes en la mezcla según la Ecuación 2.82 [32].



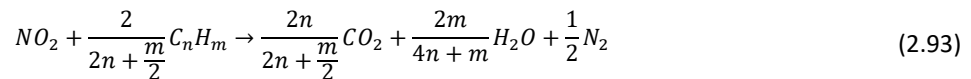
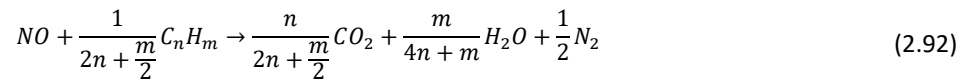
Otro aspecto importante es la combinación de las especies químicas que surge en las mezclas de CO y H₂, o bien, CO, O₂ y H₂O, las cuales no se recogen en ninguno de los modelos cinéticos presentes en la literatura. Un ejemplo de estas combinaciones es la formación de compuestos oxigenados como los grupos carboxílicos mediante la reacción que se muestra en la Ecuación 2.83, así como su desaparición según la Ecuación 2.84.



Estudios realizados por Bergald et al [33] demuestran que el H₂O adsorbido promueve la oxidación del CO a bajas temperaturas, dando lugar a que la presencia de grupos hidroxilo desempeña un papel autocatalítico en la oxidación del CO a baja temperatura según las reacciones de las Ecuaciones 2.85 - 2.88.



Así mismo, la presencia de NOx en los gases de escape da lugar a la aparición de reacciones de reducción entre estas especies y el H₂, CO y HC tal y como se muestra en las Ecuaciones 2.89 – 2.94 [31].



Capítulo 3. Mecanismo de reacción y desarrollo de la solución específica

En este capítulo, se detalla el mecanismo de reacción empleado en el modelo para llevar a cabo el desarrollo de la solución específica de cada una de las especies químicas presentes en el mismo. Posteriormente, se desarrolla el procedimiento empleado para la implementación del modelo en Matlab.

3.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción a estudiar tiene en cuenta las reacciones básicas del catalizador DOC (Ecuaciones de la Tabla 2), así como la formación y el consumo de grupos hidroxilo, formación de H₂ y las reacciones de reducción de NOx según las Ecuaciones 2.83-2.95 del Capítulo 2.7.

Así mismo, las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo y carboxilo pueden simplificarse según la cinética de estas. Las energías de activación de las reacciones se muestran en la Tabla 3 [31].

Tabla 3. Energías de activación de las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo [31].

Reacción	Energía de activación, E _a (kJ/mol)
$OH^* - Pt + CO \rightleftharpoons COOH^* - Pt$	79,9 (reacción directa)
	22,2 (reacción inversa)
$H_2 + 2OH^* - Pt \rightleftharpoons 2H_2O + 2Pt$	66,2 (reacción directa)
	$101+167,4 \cdot \theta_{OH-Pt}$ (reacción inversa)
$COOH^* - Pt + OH^* - Pt \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	49,7

Teniendo en cuenta que un valor de energía de activación en una reacción química supone que la reacción se lleve a cabo a menor velocidad, se puede deducir que la etapa limitante es la formación de $COOH^* - Pt$. De esta forma, se combinan las reacciones directa e inversa de la Ecuación 2.83 con la reacción de la Ecuación 2.88, asumiendo que cuando se forma el intermedio $COOH^*$, se genera de forma inmediata CO_2 . La expresión final sería la siguiente:



En el caso de las reacciones de las Ecuaciones 2.87 y 2.89, se puede considerar que la oxidación de hidrocarburos con OH^* ocurre en un solo paso [34]. Así, se combinan dichas reacciones dando lugar a la siguiente expresión:



Para tener en cuenta la presencia de dos *washcoats* en los cuales se llevan a cabo las reacciones, se considera que ocurren las mismas reacciones en ambas capas, aunque la reactividad de cada una de ellas no sea la misma. Sin embargo, esto permite obtener un modelo más completo que permita tratar condiciones no usuales para analizar experimentos donde se demuestre que la presencia de H₂ mejora la reactividad química. De esta forma, el mecanismo de reacción final, así como las tasas de reacción, se presentan en la Tabla 4. La primera capa (*washcoat 1*) se compone de las reacciones 1-22, mientras que la segunda capa (*washcoat 2*) contiene las reacciones 23-44.

Tabla 4. Mecanismo de reacción en ambas capas.

	Washcoat 1	Washcoat 2
Reacciones de oxidación		
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$	$R_{23} = \frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$
$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow n CO_2 + \frac{m}{2} H_2 O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	$R_{24} = \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O$	$R_3 = k_3 c_{H_2} c_{O_2}$	$R_{25} = k_{25} c_{H_2} c_{O_2}$
Reacciones de adsorción/desorción		
$C_n H_m + Zeol. \xrightleftharpoons{adsdes} C_n H_m \cdot Zeol.$	$R_4 = k_4 c_{HC} (1 - \theta_{HC}) \varphi_{HC}$	$R_{26} = k_{26} c_{HC} (1 - \theta_{HC}) \varphi_{HC}$
	$R_5 = k_5 \varphi_{HC} \theta_{HC}$	$R_{27} = k_{27} \varphi_{HC} \theta_{HC}$
Reacción redox NOx		
$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$R_6 = k_6 c_{O_2} c_{NO}$	$R_{28} = k_{28} c_{O_2} c_{NO}$
	$R_7 = k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	$R_{29} = k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$
Reacciones de reducción NOx		
$NO + CO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2} N_2$	$R_8 = k_8 c_{NO} c_{CO}$	$R_{30} = k_{30} c_{NO} c_{CO}$
$NO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + \frac{1}{2} N_2$	$R_9 = k_9 c_{NO_2} c_{CO}$	$R_{31} = k_{31} c_{NO_2} c_{CO}$
$NO + \frac{1}{2n + \frac{m}{2}} C_n H_m \rightarrow \frac{n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{m}{4n + m} H_2 O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{HC}$	$R_{32} = k_{32} c_{NO} c_{HC}$
$NO_2 + \frac{2}{2n + \frac{m}{2}} C_n H_m \rightarrow \frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{2m}{4n + m} H_2 O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{11} = k_{11} c_{NO_2} c_{HC}$	$R_{33} = k_{33} c_{NO_2} c_{HC}$
$NO + H_2 \rightarrow H_2 O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{12} = k_{12} c_{H_2} c_{NO}$	$R_{34} = k_{34} c_{H_2} c_{NO}$
$NO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2 O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{13} = k_{13} c_{NO_2} c_{H_2}$	$R_{35} = k_{35} c_{NO_2} c_{H_2}$

Reacciones de formación /desaparición de grupos hidroxilo		
$H_2 + O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2OH^* - Pt$	$R_{14} = k_{14}c_{O_2}c_{H_2}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH}$	$R_{36} = k_{36}c_{O_2}c_{H_2}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH}$
	$R_{15} = k_{15}\varphi_{OH}\theta_{OH}$	$R_{37} = k_{37}\varphi_{OH}\theta_{OH}$
$H_2 + 2OH^* - Pt \rightleftharpoons 2H_2O + 2Pt$	$R_{16} = k_{16}C_{H_2}\theta_{OH}\varphi_{OH}$	$R_{38} = k_{38}C_{H_2}\theta_{OH}\varphi_{OH}$
	$R_{17} = k_{17}C_{H_2O}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH}$	$R_{39} = k_{39}C_{H_2O}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH}$
Reacción de formación de agua		
$2OH^* - Pt + CO \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	$R_{18} = k_{18}\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{CO}$	$R_{40} = k_{40}\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{CO}$
$C_nH_m + OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)H_2O$	$R_{19} = k_{19}\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{HC}$	$R_{41} = k_{41}\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{HC}$
Reacción <i>water gas shift</i>		
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$R_{20} = k_{20}c_{CO}c_{H_2O}$	$R_{42} = k_{42}c_{CO}c_{H_2O}$
	$R_{21} = \frac{k_{20}}{K_{eq,water}}c_{CO_2}c_{H_2}$	$R_{43} = \frac{k_{42}}{K_{eq,water}}c_{CO_2}c_{H_2}$
Reacción <i>steam reforming</i>		
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	$R_{22} = k_{22}c_{HC}c_{H_2O}$	$R_{44} = k_{44}c_{HC}c_{H_2O}$

3.2 Solución específica

Partiendo de la solución general desarrollada en el Capítulo 2.6, así como el mecanismo de reacción detallado en el apartado anterior, se plantea la solución específica para cada una de las especies a resolver.

En el mecanismo de reacción propuesto se consideran las siguientes especies químicas: CO, HC, NO, NO₂, CO₂, H₂, H₂O, O₂ y N₂. Se plantea la solución específica para todas ellas ya que pueden ser limitantes en transcurso de la reacción, exceptuando el N₂ que se resuelve por estequiometría. El exceso de O₂ no será limitante, pero existen diferentes condiciones de operación en las que podría serlo, por lo que se opta por su resolución.

3.2.1. Solución para CO

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del CO se muestran en la Tabla 5. Las reacciones de orden 1 son aquellas en

las que se consume CO, mientras que aquellas en las que el CO es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 5. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de CO.

Reacción	Washcoat 1	Washcoat 2	Orden	
Oxidación CO	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$	$R_{23} = \frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$	Orden 1
Oxidación CO con NO	$NO + CO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_8 = k_8 c_{NO} c_{CO}$	$R_{30} = k_{30} c_{NO} c_{CO}$	Orden 1
Oxidación CO con NO ₂	$NO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_9 = k_9 c_{NO_2} c_{CO}$	$R_{31} = k_{31} c_{NO_2} c_{CO}$	Orden 1
Oxidación CO con OH*	$2OH^* - Pt + CO \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	$R_{18} = k_{18} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{CO}$	$R_{40} = k_{40} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{CO}$	Orden 1
Water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$R_{20} = k_{20} c_{CO} c_{H_2O}$	$R_{42} = k_{42} c_{CO} c_{H_2O}$	Orden 1
		$R_{21} = \frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	$R_{43} = \frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	Orden 0
Steam reforming	$C_n H_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + \frac{m}{2})H_2$	$R_{22} = k_{22} c_{HC} c_{H_2O}$	$R_{44} = k_{44} c_{HC} c_{H_2O}$	Orden 0

■ Producción de CO ■ Consumo de CO

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el CO son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-\frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} - k_8 c_{NO} - 2k_9 c_{NO_2} - k_{18} \theta_{OH} - k_{20} c_{H_2O} \right) \quad (3.3)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(\frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{22} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad (3.4)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(-\frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{O_2} - k_{30} c_{NO} - 2k_{31} c_{NO_2} - k_{40} \theta_{OH} - k_{42} c_{H_2O} \right) \quad (3.5)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(\frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{44} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad (3.6)$$

3.2.2 Solución para NO

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del NO se muestran en la Tabla 6. Las reacciones de orden 1 son aquellas en

las que se consume NO, mientras que aquellas en las que el NO es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 6. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de NO.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Reacción redox NOx	$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$R_6 = k_6 c_{O_2} c_{NO}$	$R_{28} = k_{28} c_{O_2} c_{NO}$	Orden 1
		$R_7 = k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	$R_{29} = k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	Orden 0
Oxidación CO con NO	$NO + CO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_8 = k_8 c_{NO} c_{CO}$	$R_{30} = k_{30} c_{NO} c_{CO}$	Orden 1
Oxidación HC con NO	$NO + \frac{1}{2n + \frac{m}{2}} C_n H_m \rightarrow \frac{n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{10} = k_{10} \frac{c_{NO}}{c_{HC}}$	$R_{32} = k_{32} c_{NO} c_{HC}$	Orden 1
Oxidación H ₂ con NO	$NO + H_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}N_2$	$R_{12} = k_{12} c_{H_2} c_{NO}$	$R_{34} = k_{34} c_{H_2} c_{NO}$	Orden 1
■ Producción de NO ■ Consumo de NO				

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el NO son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} (-k_6 c_{O_2} - k_8 c_{CO} - k_{10} c_{HC} - k_{12} c_{H_2}) \quad (3.7)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}} \right) \quad (3.8)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} (-k_{28} c_{O_2} - k_{30} c_{CO} - k_{32} c_{HC} - k_{34} c_{H_2}) \quad (3.9)$$

$$r_{2_0} = \frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}} \right) \quad (3.10)$$

3.2.3 Solución para NO₂

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del NO₂ se muestran en la Tabla 7. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume NO₂, mientras que aquellas en las que el NO₂ es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 7. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de NO₂.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Reacción redox NOx	$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$R_6 = k_6 c_{O_2} c_{NO}$	$R_{28} = k_{28} c_{O_2} c_{NO}$	Orden 0
		$R_7 = k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	$R_{29} = k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	Orden 1
Oxidación CO con NO ₂	$NO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_9 = k_9 c_{NO_2} c_{CO}$	$R_{31} = k_{31} c_{NO_2} c_{CO}$	Orden 1
Oxidación HC con NO ₂	$NO_2 + \frac{2}{2n + \frac{2}{m}} C_n H_m \rightarrow \frac{2n}{2n + \frac{2}{m}} CO_2 + \frac{2m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{11} = k_{11} c_{NO_2} c_{HC}$	$R_{33} = k_{33} c_{NO_2} c_{HC}$	Orden 1
Oxidación H ₂ con NO ₂	$NO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{13} = k_{13} c_{NO_2} c_{H_2}$	$R_{35} = k_{35} c_{NO_2} c_{H_2}$	Orden 1
■ Producción de NO ₂ ■ Consumo de NO ₂				

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el NO₂ son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-\frac{k_6}{K_{eq,NOx}} - k_9 c_{CO} - k_{11} c_{HC} - k_{13} c_{H_2} \right) \quad (3.11)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} (k_6 c_{O_2} c_{NO}) \quad (3.12)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(-\frac{k_{28}}{K_{eq,NOx}} - k_{31} c_{CO} - k_{33} c_{HC} - k_{35} c_{H_2} \right) \quad (3.13)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} (k_{28} c_{O_2} c_{NO}) \quad (3.14)$$

3.2.4 Solución para H₂O

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del H₂O se muestran en la Tabla 8. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume H₂O, mientras que aquellas en las que el H₂O es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Implementación del mecanismo de reacción detallado de NOx y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

Tabla 8. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de H₂O.

Reacción	Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación HC $C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	$R_{24} = \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 0
Oxidación H ₂ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$R_3 = k_3 c_{H_2} c_{O_2}$	$R_{25} = k_{25} c_{H_2} c_{O_2}$	Orden 0
Oxidación HC con NO $NO + \frac{1}{2n + \frac{m}{2}} C_nH_m \rightarrow \frac{n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{HC}$	$R_{32} = k_{32} c_{NO} c_{HC}$	Orden 0
Oxidación HC con NO ₂ $NO_2 + \frac{2}{2n + \frac{m}{2}} C_nH_m \rightarrow \frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{2m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{11} = k_{11} c_{NO_2} c_{HC}$	$R_{33} = k_{33} c_{NO_2} c_{HC}$	Orden 0
Oxidación H ₂ con NO $NO + H_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{12} = k_{12} c_{H_2} c_{NO}$	$R_{34} = k_{34} c_{H_2} c_{NO}$	Orden 0
Oxidación H ₂ con NO ₂ $NO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{13} = k_{13} c_{NO_2} c_{H_2}$	$R_{35} = k_{35} c_{NO_2} c_{H_2}$	Orden 0
Oxidación H ₂ con OH* $H_2 + 2OH^* - Pt \leftrightarrow 2H_2O + 2Pt$	$R_{16} = k_{16} c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	$R_{38} = k_{38} c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	Orden 0
	$R_{17} = k_{17} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{39} = k_{39} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 1
Oxidación CO con OH* $2OH^* - Pt + CO \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	$R_{18} = k_{18} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	$R_{40} = k_{40} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	Orden 0
Oxidación HC con OH* $C_nH_m + OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)H_2O$	$R_{19} = k_{19} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	$R_{41} = k_{41} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	Orden 0
Water gas shift $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{20} = k_{20} c_{CO} c_{H_2O}$	$R_{42} = k_{42} c_{CO} c_{H_2O}$	Orden 1
	$R_{21} = \frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	$R_{43} = \frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	Orden 0
Steam reforming $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	$R_{22} = k_{22} c_{HC} c_{H_2O}$	$R_{44} = k_{44} c_{HC} c_{H_2O}$	Orden 1

■ Producción de H₂O ■ Consumo de H₂O

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{11} , r_{10} , r_{21} y r_{20} para el H₂O son las siguientes:

$$r_{11} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} (-2k_{17}(1 - \theta_{OH}) - k_{20}c_{CO} - nk_{22}c_{HC}) \quad (3.15)$$

$$r_{10} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(\frac{m}{2} \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2} c_{O_2} + \frac{m}{4n+m} k_{10} c_{NO} c_{HC} + \frac{2m}{4n+m} k_{11} c_{NO_2} c_{HC} + k_{12} c_{H_2} c_{NO} \right. \\ \left. + 2k_{13} c_{NO_2} c_{H_2} + 2k_{16} c_{H_2} \theta_{OH} + k_{18} \theta_{OH} c_{CO} + \frac{m+1}{2} k_{19} \theta_{OH} c_{HC} + \frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} \right) \quad (3.16)$$

$$r_{21} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} (-2k_{39}(1 - \theta_{OH}) - k_{42}c_{CO} - nk_{44}c_{HC}) \quad (3.17)$$

$$r_{20} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(\frac{m}{2} \frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_{25} c_{H_2} c_{O_2} + \frac{m}{4n+m} k_{32} c_{NO} c_{HC} + \frac{2m}{4n+m} k_{33} c_{NO_2} c_{HC} + k_{34} c_{H_2} c_{NO} \right. \\ \left. + 2k_{35} c_{NO_2} c_{H_2} + 2k_{38} c_{H_2} \theta_{OH} + k_{40} \theta_{OH} c_{CO} + \frac{m+1}{2} k_{41} \theta_{OH} c_{HC} + \frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} \right) \quad (3.18)$$

3.2.5 Solución para H₂

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del H₂ se muestran en la Tabla 9. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume H₂, mientras que aquellas en las que el H₂ es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 9. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de H₂.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación H ₂	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$R_3 = k_3 c_{H_2} c_{O_2}$	$R_{25} = k_{25} c_{H_2} c_{O_2}$	Orden 1
Oxidación H ₂ con NO	$NO + H_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}N_2$	$R_{12} = k_{12} c_{H_2} c_{NO}$	$R_{34} = k_{34} c_{H_2} c_{NO}$	Orden 1
Oxidación H ₂ con NO ₂	$NO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2}N_2$	$R_{13} = k_{13} c_{NO_2} c_{H_2}$	$R_{35} = k_{35} c_{NO_2} c_{H_2}$	Orden 1
Producción grupos hidroxilo	$H_2 + O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2OH^* - Pt$	$R_{14} = k_{14} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{36} = k_{36} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 1
		$R_{15} = k_{15} \varphi_{OH} \theta_{OH}$	$R_{37} = k_{37} \varphi_{OH} \theta_{OH}$	Orden 0
H ₂ oxidación con OH*	$H_2 + 2OH^* - Pt \rightleftharpoons 2H_2O + 2Pt$	$R_{16} = k_{16} c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	$R_{38} = k_{38} c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	Orden 1
		$R_{17} = k_{17} c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{39} = k_{39} c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 0
		■ Producción de H ₂	■ Consumo de H ₂	

Implementación del mecanismo de reacción detallado de NOx y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$R_{20} = k_{20}c_{CO}c_{H_2O}$	$R_{42} = k_{42}c_{CO}c_{H_2O}$	Orden 0
		$R_{21} = \frac{k_{20}}{K_{eq,water}}c_{CO_2}c_{H_2}$	$R_{43} = \frac{k_{42}}{K_{eq,water}}c_{CO_2}c_{H_2}$	Orden 1
Steam reforming	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	$R_{22} = k_{22}c_{HC}c_{H_2O}$	$R_{44} = k_{44}c_{HC}c_{H_2O}$	Orden 0

■ Producción de H₂ ■ Consumo de H₂

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el H₂ son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-k_3c_{O_2} - k_{12}c_{NO} - 2k_{13}c_{NO_2} - k_{14}c_{O_2}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH} - k_{16}\theta_{OH} - \frac{k_{20}}{K_{eq,water}}c_{CO_2} \right) \quad (3.19)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(k_{15}\theta_{OH} + k_{17}c_{H_2O}(1 - \theta_{OH}) + k_{20}c_{CO}c_{H_2O} + \left(n + \frac{m}{2}\right)k_{22}c_{HC}c_{H_2O} \right) \quad (3.20)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(-k_{25}c_{O_2} - k_{34}c_{NO} - 2k_{35}c_{NO_2} - k_{36}c_{O_2}(1 - \theta_{OH})\varphi_{OH} - k_{38}\theta_{OH} - \frac{k_{42}}{K_{eq,water}}c_{CO_2} \right) \quad (3.21)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(k_{37}\theta_{OH} + k_{39}c_{H_2O}(1 - \theta_{OH}) + k_{42}c_{CO}c_{H_2O} + \left(n + \frac{m}{2}\right)k_{44}c_{HC}c_{H_2O} \right) \quad (3.22)$$

3.2.6 Solución para O₂

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del O₂ se muestran en la Tabla 10. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume O₂, mientras que aquellas en las que el O₂ es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 10. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de O₂.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación CO	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}}c_{O_2}c_{CO}$	$R_{23} = \frac{k_{23}}{G_{ox}}c_{O_2}c_{CO}$	Orden 1
Oxidación HC	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}}c_{HC}c_{O_2}$	$R_{24} = \frac{k_{24}}{G_{ox}}c_{HC}c_{O_2}$	Orden 1

■ Producción de O₂ ■ Consumo de O₂

Implementación del mecanismo de reacción detallado de NOx y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
NOx redox	$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$R_6 = k_6 c_{O_2} c_{NO}$	$R_{28} = k_{28} c_{O_2} c_{NO}$	Orden 1
		$R_7 = k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	$R_{29} = k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}}$	Orden 0
Formación grupos hidroxilo	$H_2 + O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2OH^* - Pt$	$R_{14} = k_{14} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{36} = k_{36} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 1
		$R_{15} = k_{15} \varphi_{OH} \theta_{OH}$	$R_{37} = k_{37} \varphi_{OH} \theta_{OH}$	Orden 0

■ Producción de O₂ ■ Consumo de O₂

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el O₂ son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-\frac{1}{2} \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} - \left(n + \frac{m}{4} \right) \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} - \frac{1}{2} \frac{k_3}{G_{ox}} c_{H_2} - \frac{1}{2} k_6 c_{NO} - k_{14} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \right) \quad (3.23)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(\frac{1}{2} k_6 \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}} + k_{15} \theta_{OH} \right) \quad (3.24)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(-\frac{1}{2} \frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{CO} - \left(n + \frac{m}{4} \right) \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} - \frac{1}{2} \frac{k_{25}}{G_{ox}} c_{H_2} - \frac{1}{2} k_{28} c_{NO} - k_{36} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \right) \quad (3.25)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(\frac{1}{2} k_{28} \frac{c_{NO_2}}{K_{eq,NOx}} + k_{37} \theta_{OH} \right) \quad (3.26)$$

3.2.7 Solución para CO₂

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del CO₂ se muestran en la Tabla 11. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume CO₂, mientras que aquellas en las que el CO₂ es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 11. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de CO₂.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación CO	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$	$R_{23} = \frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO}$	Orden 0
Oxidación HC	$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4} \right) O_2 \rightarrow n CO_2 + \frac{m}{2} H_2 O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	$R_{24} = \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 0

■ Producción de CO₂ ■ Consumo de CO₂

Implementación del mecanismo de reacción detallado de NOx y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación CO con NO	$NO + CO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_8 = k_8 c_{NO}c_{CO}$	$R_{30} = k_{30} c_{NO}c_{CO}$	Orden 0
Oxidación CO con NO ₂	$NO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	$R_9 = k_9 c_{NO_2}c_{CO}$	$R_{31} = k_{31} c_{NO_2}c_{CO}$	Orden 0
Oxidación HC con NO	$NO + \frac{1}{2n + \frac{m}{2}} C_n H_m \rightarrow \frac{n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{HC}$	$R_{32} = k_{32} c_{NO} c_{HC}$	Orden 0
Oxidación HC con NO ₂	$NO_2 + \frac{2}{2n + \frac{m}{2}} C_n H_m \rightarrow \frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{2m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{11} = k_{11} c_{NO_2} c_{HC}$	$R_{33} = k_{33} c_{NO_2} c_{HC}$	Orden 0
Oxidación CO con OH*	$2OH^* - Pt + CO \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	$R_{18} = k_{18} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{CO}$	$R_{40} = k_{40} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{CO}$	Orden 0
Oxidación HC con OH*	$C_n H_m + OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_{19} = k_{19} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{HC}$	$R_{41} = k_{41} \theta_{OH} \phi_{OH} c_{HC}$	Orden 0
Water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$R_{20} = k_{20} c_{CO} c_{H_2O}$	$R_{42} = k_{42} c_{CO} c_{H_2O}$	Orden 0
		$R_{21} = \frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	$R_{43} = \frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	Orden 1

Producción de CO₂
 Consumo de CO₂

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el CO₂ son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-\frac{k_{20}}{K_{eq,water}} c_{H_2} \right) \quad (3.27)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(\frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO} + n \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_8 c_{NO} c_{CO} + 2k_9 c_{NO_2} c_{CO} + \left(\frac{n}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{10} c_{NO} c_{HC} \right. \\ \left. + \left(\frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{11} c_{NO_2} c_{HC} + k_{18} \theta_{OH} c_{CO} + n k_{19} \theta_{OH} c_{HC} + k_{20} c_{CO} c_{H_2O} \right) \quad (3.28)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(\frac{k_{42}}{K_{eq,water}} c_{H_2} \right) \quad (3.29)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(\frac{k_{23}}{G_{ox}} c_{O_2} c_{CO} + n \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_{30} c_{NO} c_{CO} + 2k_{31} c_{NO_2} c_{CO} + \left(\frac{n}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{32} c_{NO} c_{HC} \right. \\ \left. + \left(\frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{33} c_{NO_2} c_{HC} + k_{40} \theta_{OH} c_{CO} + n k_{41} \theta_{OH} c_{HC} + k_{42} c_{CO} c_{H_2O} \right) \quad (3.30)$$

3.2.8 Solución para HC

Según el mecanismo de reacción planteado en la Tabla 4, las reacciones que intervienen en la formación y el consumo del HC se muestran en la Tabla 12. Las reacciones de orden 1 son aquellas en las que se consume HC, mientras que aquellas en las que el HC es el producto de la reacción, se trata de reacciones de orden 0.

Tabla 12. Reacciones involucradas en la desaparición y formación de HC.

Reacción		Washcoat 1	Washcoat 2	Orden
Oxidación HC	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	$R_{24} = \frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 1
Reacciones de ads/des HC	$C_nH_m + Zeol. \xrightleftharpoons{adsdes} C_nH_m \cdot Zeol.$	$R_4 = k_4 c_{HC} (1 - \theta_{HC}) \varphi_{HC}$	$R_{26} = k_{26} c_{HC} (1 - \theta_{HC}) \varphi_{HC}$	Orden 1
		$R_5 = k_5 \varphi_{HC} \theta_{HC}$	$R_{27} = k_{27} \varphi_{HC} \theta_{HC}$	Orden 0
Oxidación HC con NO	$NO + \frac{1}{2n + \frac{m}{2}} C_nH_m \rightarrow \frac{n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{10} = k_{10} c_{NO} c_{HC}$	$R_{32} = k_{32} c_{NO} c_{HC}$	Orden 1
Oxidación HC con NO ₂	$NO_2 + \frac{2}{2n + \frac{m}{2}} C_nH_m \rightarrow \frac{2n}{2n + \frac{m}{2}} CO_2 + \frac{2m}{4n + m} H_2O + \frac{1}{2} N_2$	$R_{11} = k_{11} c_{NO_2} c_{HC}$	$R_{33} = k_{33} c_{NO_2} c_{HC}$	Orden 1
Oxidación HC con OH*	$C_nH_m + OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_{19} = k_{19} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	$R_{41} = k_{41} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	Orden 1
Steam reforming	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	$R_{22} = k_{22} c_{HC} c_{H_2O}$	$R_{44} = k_{44} c_{HC} c_{H_2O}$	Orden 1
■ Producción de HC ■ Consumo de HC				

Por tanto, teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.44-2.47, las expresiones de r_{1_1} , r_{1_0} , r_{2_1} y r_{2_0} para el HC son las siguientes:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \left(-\frac{k_2}{G_{ox}} c_{O_2} - k_4 (1 - \theta_{HC,wc_1}) \varphi_{HC} - \left(\frac{1}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{10} c_{NO} - \left(\frac{2}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{11} c_{NO_2} - k_{19} \theta_{OH} \varphi_{OH} - k_{22} c_{H_2O} \right) \quad (3.31)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} (k_5 \varphi_{HC} \theta_{HC}) \quad (3.32)$$

$$r_{2_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} \left(-\frac{k_{24}}{G_{ox}} c_{O_2} - k_{26}(1 - \theta_{HC,wc_1}) \varphi_{HC} - \left(\frac{1}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{32} c_{NO} - \left(\frac{2}{2n + \frac{m}{2}} \right) k_{33} c_{NO_2} - k_{41} \theta_{OH} \varphi_{OH} - k_{44} c_{H_2O} \right) \quad (3.33)$$

$$r_{2_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_2}} (k_{27} \varphi_{HC} \theta_{HC}) \quad (3.34)$$

3.2.9 Contribución de las reacciones en la variación de concentración

Teniendo en cuenta las Ecuaciones 2.79 y 2.80 del Capítulo 2.6 para el cálculo de la contribución de cada reacción en la variación de concentración de cada especie, se puede calcular la contribución de todas las reacciones asociadas a cada una de las especies calculadas por estequiometría, lo cual es posible gracias a la cinética lineal de las reacciones presenten en el mecanismo. Así, se puede asumir que las variaciones de concentración son proporcionales a la tasa de reacción. La solución, por tanto, es exacta.

Tomando como ejemplo la especie química CO, la contribución de cada una de las reacciones de orden cero en presentes en la Tabla 5 se calcula como se muestra a continuación:

$$\Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau \left(\frac{k_{18}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{20} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad (3.35)$$

$$\Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau \left(\frac{k_{38}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{40} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad (3.36)$$

En el caso de las reacciones de primer orden, la expresión para la reacción de oxidación con O₂ es la siguiente:

$$\Lambda_{wc_1, r_{CO_1}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_1}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right] \quad (3.37)$$

Siguiendo el mismo procedimiento para el resto de las especies químicas calculadas, se obtienen los resultados que se muestran en el Anexo A de este trabajo.

3.2.10 Solución para el coverage de HC

El recubrimiento (*coverage*) del HC en un catalizador de oxidación condiciona las tasas de reacción, por lo que es necesario determinar su influencia. Así, el *coverage* de HC se calcula por estequiometría a partir de la solución de las especies involucradas.

En la Tabla 12 se muestran las reacciones en las cuales interviene el HC. Teniendo en cuenta aquellas reacciones en las que se produce la adsorción y desorción del HC, se calculan los *coverages* en ambos *washcoats* según las Ecuaciones 3.38 y 3.39.

$$\theta_{HC,wc_1} = \theta_{HC,wc_1}^{t-1} + \Delta \theta_{HC,wc_1}^t = \theta_{HC,wc_1}^{t-1} + (-\Lambda_{HC,4} - \Lambda_{HC,5}) \frac{V_{ef,gas}}{\Psi_{HC,wc_1}} \quad (3.38)$$

$$\theta_{HC,wc_2} = \theta_{HC,wc_2}^{t-1} + \Delta\theta_{HC,wc_2}^t = \theta_{HC,wc_2}^{t-1} + (-\Lambda_{HC,26} - \Lambda_{HC,27}) \frac{V_{ef, gas}}{\Psi_{HC,wc_2}} \quad (3.39)$$

El cálculo del *coverage* de HC requiere determinar la variación de concentración de las especies en las que participa el HC adsorbido. Así, la contribución de las reacciones de orden cero será:

$$\Lambda_{HC,5^0} = \tau \left[\frac{S_{p, gas}}{S_{p, wc_1}} k_5 \theta_{HC, wc_1} \Psi_{HC} \right] \quad (3.40)$$

$$\Lambda_{HC,27^0} = \tau \left[\frac{S_{p, gas}}{S_{p, wc_2}} k_{25} \theta_{HC, wc_2} \Psi_{HC} \right] \quad (3.41)$$

La contribución de las reacciones de primer orden será:

$$\Lambda_{HC,2^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_2}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.42)$$

$$\Lambda_{HC,4^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_4}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.43)$$

$$\Lambda_{HC,10^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{10}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.44)$$

$$\Lambda_{HC,11^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{11}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.45)$$

$$\Lambda_{HC,19^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{19}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.46)$$

$$\Lambda_{HC,22^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{22}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.47)$$

$$\Lambda_{HC,24^1} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{24}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.48)$$

$$\Lambda_{HC,26^1} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{26}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p, ratio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44})} (c_{HC, out} - c_{HC, in} - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}) \quad (3.49)$$

$$\Lambda_{HC,32^1} = \frac{S_{p,radio_2} R_{32}}{S_{p,radio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p,radio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44}) - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}} (c_{HC,out} - c_{HC,in}) \quad (3.50)$$

$$\Lambda_{HC,33^1} = \frac{S_{p,radio_2} R_{33}}{S_{p,radio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p,radio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44}) - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}} (c_{HC,out} - c_{HC,in}) \quad (3.51)$$

$$\Lambda_{HC,41^1} = \frac{S_{p,radio_2} R_{41}}{S_{p,radio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p,radio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44}) - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}} (c_{HC,out} - c_{HC,in}) \quad (3.52)$$

$$\Lambda_{HC,44^1} = \frac{S_{p,radio_2} R_{44}}{S_{p,radio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{19} + R_{22}) + S_{p,radio_2} (R_{24} + R_{26} + R_{32} + R_{33} + R_{41} + R_{44}) - \Lambda_{HC,5^0} - \Lambda_{HC,27^0}} (c_{HC,out} - c_{HC,in}) \quad (3.53)$$

3.2.11 Solución para coverage de grupos hidroxilo

Al igual que en el caso del coverage de HC, el coverage para los grupos hidroxilo (OH) se calcula mediante estequiometría. Las reacciones en las que participan los grupos hidroxilo se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Reacciones en las que participan los grupos hidroxilo.

Reacción	Washcoat 1	Washcoat 2
$H_2 + O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2OH^* - Pt$	$R_{14} = k_{14} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{36} = k_{36} c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
	$R_{15} = k_{15} \varphi_{OH} \theta_{OH}$	$R_{37} = k_{37} \varphi_{OH} \theta_{OH}$
$H_2 + 2OH^* - Pt \rightleftharpoons 2H_2O + 2Pt$	$R_{16} = k_{16} C_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	$R_{38} = k_{38} C_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$
	$R_{17} = k_{17} C_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	$R_{39} = k_{39} C_{H_2O} C_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
$2OH^* - Pt + CO \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Pt$	$R_{18} = k_{18} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	$R_{40} = k_{40} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$
$C_n H_m + OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_{19} = k_{19} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	$R_{41} = k_{41} \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$

El cálculo del coverage de los grupos hidroxilo se calcula por estequiometría con las contribuciones de las especies H₂, CO y HC en las reacciones en las que participan los grupos hidroxilo (OH). El cálculo de las contribuciones de cada especie se encuentra en el Anexo A de este trabajo.

$$\theta_{OH,wc_1} = \theta_{OH,wc_1}^{t-1} + \Delta\theta_{OH,wc_1}^t = \theta_{OH,wc_1}^{t-1} + (-2\Lambda_{H_2,14} - 2\Lambda_{H_2,15} + 2\Lambda_{H_2,16} + 2\Lambda_{H_2,17} + 2\Lambda_{CO,18} + \Lambda_{HC,19}) \frac{V_{ef,gas}}{\Psi_{OH,wc_1}} \quad (3.54)$$

$$\theta_{OH,wc_2} = \theta_{OH,wc_2}^{t-1} + \Delta\theta_{OH,wc_2}^t = \theta_{OH,wc_2}^{t-1} + (-2\Lambda_{H_2,36} - 2\Lambda_{H_2,37} + 2\Lambda_{H_2,38} + 2\Lambda_{H_2,39} + 2\Lambda_{CO,40} + \Lambda_{HC,41}) \frac{V_{ef,gas}}{\Psi_{OH,wc_2}} \quad (3.55)$$

Capítulo 4. Implementación en Matlab y calibración

4.1 Algoritmo de calibración

En este apartado se describe el algoritmo de calibración utilizado en la metodología descrita. Este algoritmo consta de un script principal, llamado 'CallingFunction' y tres funciones: *fminsearchbnd*, *Solver*, *p3_calculateRMSE*. La relación entre estos elementos se muestra en la Figura 11.

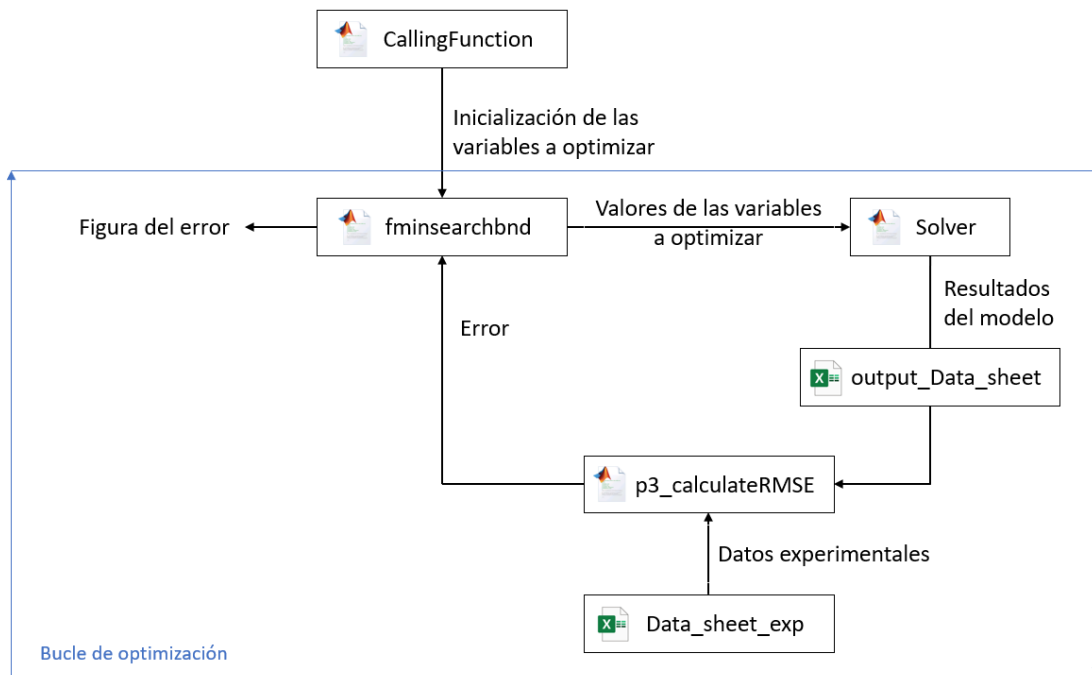


Figura 11. Relación entre los elementos del algoritmo de calibración del modelo en Matlab.

El objetivo del script y las funciones se describen a continuación.

- **CallingFunction.** Este script llama a la función de optimización *fminsearchbnd*. En este script el usuario debe definir 3 vectores: el vector *u*, en el que se indica la inicialización de los valores, el vector *u_min*, en el que se indican los valores mínimos, y *u_max* en el que se indican los valores máximos. El orden predefinido para introducir las variables de calibración del modelo es, en primer lugar, los factores preexponenciales de las 4 reacciones que se calibran siguiendo el orden del primero al cuarto, seguido de las energías de activación en este mismo orden, y, por último, el *coverage* de HC.
- **fminsearchbnd.** La función *fminsearchbnd* ha sido desarrollada por D'Errico [35] a partir de la función *fminsearch*. La función *fminsearch* es una función del complemento *Matlab Optimization* y permite encontrar los valores mínimos de una función sin límites utilizando el método de búsqueda simple de Lagarias et al. [36] La función *fminsearchbnd* utiliza este mismo método con la excepción de que permite aplicar límites a las variables. Estos límites se aplican internamente utilizando una transformación de las variables (cuadrática para límites simples y $\sin(x)$ para límites duales). La función *fminsearchbnd* recibe la inicialización de las variables y sus límites desde el script *CallingFunction*. Después, realiza la llamada en cada iteración y suministra los valores de las variables a la función *Solver*

recibiendo el valor de la función de error correspondiente desde la función *p3_calculateRMSE*. Esta función también grafica la evolución del error con el número de iteraciones.

- **Solver.** La función *Solver* es una adaptación del modelo de Matlab que permite simular en serie las diferentes pruebas que se considerarán en la calibración. Los archivos Excel que contienen los datos de entrada al modelo de cada una de las pruebas se denominan "*Data_sheet_XX.xls*", donde XX es el número que identifica a cada una de las pruebas. Estos archivos contienen los valores de la configuración del DOC, así como los valores de entrada al catalizador. La función del *Solver* genera una hoja de resultados para cada una de las simulaciones que se identifica como "*output_Data_sheet_XX.xls*". Estos resultados se utilizarán en la función *p3_calculateRMSE* para calcular el error correspondiente con los valores de las variables de calibración.
- **p3_calculateRMSE.** Esta función compara los resultados experimentales procedentes del archivo Excel '*Data_sheet_exp*' y los obtenidos en la modelización según el archivo Excel '*output_Data_sheet*'. Así, calcula el error asociado utilizando la función objetivo definida. Una vez leídos los datos del modelo y del experimento, se realiza el cálculo de la función de error, definida para cada una de las calibraciones realizadas como se refleja en cada apartado correspondiente.

Como se ha visto en el Capítulo 4 de este proyecto, la velocidad de reacción de todas las reacciones depende de una constante cinética modelada según la ecuación de Arrhenius. La constante cinética tiene un factor pre-exponencial (Pf) y una energía de activación (Ea). Estas dos variables deben calibrarse. El modelo tiene 22 reacciones por cada capa, pero como dos de ellas componen una reacción de equilibrio (reacción redox y reacción *water shift*), el sistema se simplifica a 20 constantes cinéticas. Además, la energía de activación para las reacciones de adsorción en el *washcoat* 1 y 2 se considera nula.

La estrategia de calibración empleada minimiza los parámetros de ajuste del modelo. El objetivo es minimizar el error entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos del modelo, de manera que se pueda prescindir de las pruebas gracias a la precisión de los resultados del modelo y a su correcta predicción. Para ello, se ha limitado el número de reacciones a optimizar con el objetivo de disminuir la complejidad del mecanismo de reacción. Así, se optimiza la reacción de oxidación de CO, la reacción de oxidación de HC, la reacción de adsorción/desorción de HC y las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo.

El cálculo del error de los datos experimentales y los datos obtenidos en el modelo se lleva a cabo mediante las Ecuaciones 4.1-4.3.

$$Ef_{CO} = |CO_{mod} - CO_{exp}| \quad (4.1)$$

$$Ef_{HC} = |HC_{mod} - HC_{exp}| \quad (4.2)$$

$$Error_{total} = 0,5Ef_{CO} + 0,5Ef_{HC} \quad (4.3)$$

4.2 Calibración del modelo

La calibración del modelo se centra en la parte radicalaria del mecanismo de reacción, ya que se trata de la parte más novedosa y la que mayor incertidumbre genera para su validación. Se trata de una calibración simplificada, pues no se tienen en cuenta las reacciones secundarias como la *water gas shift* o *steam reforming*.

Para llevar a cabo la calibración, se utilizan una serie de ensayos con diferentes concentraciones de hidrógeno. En dichos ensayos se ha utilizado un motor diésel de un cilindro cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Especificaciones del motor empleado en los ensayos experimentales. Adaptado de [23].

Número de cilindros	1
Diámetro/carrera	98.4 mm/101.6 mm
Longitud de la biela	165 mm
Volumen recorrido	733 cm ³
Ratio de compresión	15.5:1
Potencia nominal (kW)	8,6@2500 rpm
Par máximo (Nm)	39,2@1800 rpm
Sistema de inyección	Bomba-boquilla de tres agujeros
Regulación de la inyección (°bTDC)	22
Pistón del motor	<i>Bowl-in-piston</i>

El catalizador de oxidación utilizado se carga con platino. El monolito tiene una densidad de celdas de 400 cpsi y un grosor de pared de 3 mil. La carga total del catalizador en términos de masa se mantiene constante (120 g/ft³) con un *washcoat* de alúmina (2,6 g/in.³ de carga). La superficie es de aproximadamente 100 m²/g y está recubierta en un monolito de cordierita en forma de panal de abeja de dimensiones 1×3,6 [23].

Por otro lado, las condiciones de trabajo del motor son de una velocidad de 1500 rpm y una carga del motor de 3 bar IMEP que refleja aproximadamente el 40% de la carga total. El combustible empleado es diésel con un porcentaje muy bajo de azufre, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Características del combustible empleado en los ensayos experimentales. Adaptado de [23].

Análisis del combustible		Método de análisis
Número de cetano	53,9	ASTM D613
Densidad a 15°C (kg/cm ³)	827,1	ASTM D4052
Viscosidad a 40°C (m ² s ⁻¹)	2,467·10 ⁻⁶	ASTM D445
50% destilados (°C)	264	ASTM D86
90% destilados (°C)	326	ASTM D86
LCV (MJ kg ⁻¹)	42,6	-
Azufre (mg kg ⁻¹)	46	ASTM D2622

Los ensayos se realizan en para 5 concentraciones diferentes de H₂: 0, 500, 1000, 2500 y 8000 ppm. Para cada una de ellas se representa la evolución de la eficiencia de conversión de CO y HC con la temperatura tal y como se muestra en la Figura 12.

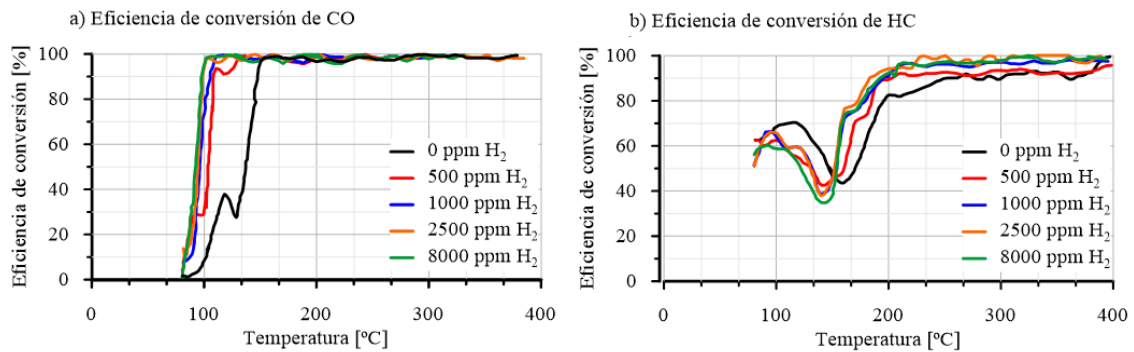


Figura 12. Influencia del hidrógeno en la eficiencia de conversión del CO (a) y HC (b). Resultados experimentales. Adaptado de [23].

Para llevar a cabo la calibración, se sigue el siguiente procedimiento dividido en dos partes:

- Calibración de las constantes de reacción de las reacciones de oxidación de HC y CO empleando un ensayo con 0 ppm H₂.
- Tomando como punto de partida la calibración anterior, se calibran las reacciones restantes con diferentes proporciones de H₂: 500 ppm, 1000 ppm, 2500 ppm y 8000 ppm.

Los resultados obtenidos tras realizar la calibración del modelo ajustando las reacciones de citadas en el Capítulo 4.1 se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados de las constantes de calibración.

Reacción	A _n [-]	E _a [J/mol]
4	8,89·10 ²	0
5	3,41·10 ¹¹	7,15·10 ⁴
23	1,49·10 ¹⁵	8,29·10 ⁴
24	1,08·10 ¹⁵	8,39·10 ⁴
36	1,11·10 ⁴	0
37	1,00·10 ⁹	7,03·10 ⁴
40	9,81·10 ¹¹	5,02·10 ⁴
41	3,97·10 ¹⁰	6,40·10 ⁴
Acumulación HC	1,06·10 ⁻⁴	
Acumulación H ₂	1,76·10 ⁻⁴	

Capítulo 5. Validación del modelo y discusión de resultados

Una vez determinados los parámetros cinéticos tras la calibración, así como la capacidad de acumulación del HC, se procede a validar el modelo utilizando los 5 ensayos experimentales con diferentes concentraciones de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 13.

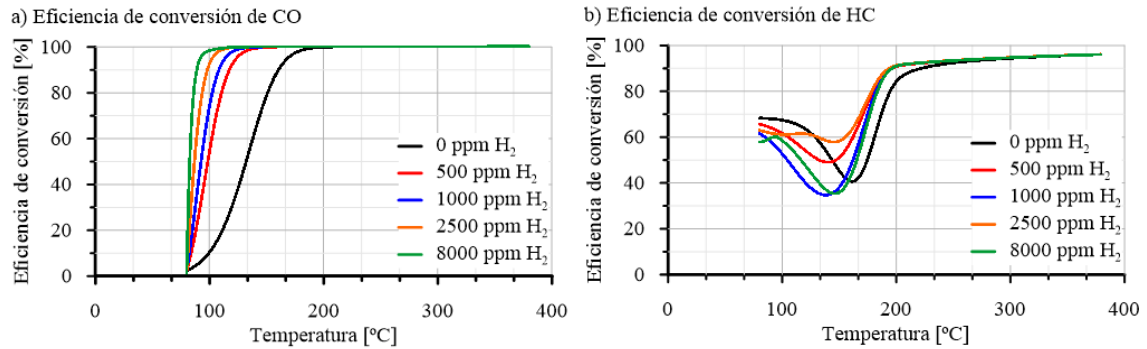


Figura 13. Influencia del hidrógeno en la eficiencia de conversión del CO (a) y de HC (b). Resultados del modelo.

En las siguientes Figuras se muestra con mayor detalle la comparativa entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos en el modelo tras llevar a cabo la calibración. De esta forma se puede observar que los resultados obtenidos en el modelo se ajustan adecuadamente a los datos experimentales propuestos por Herreros et al. [23].

En la Figura 13 (a) puede observarse como la eficiencia de conversión para el CO aumenta con la temperatura. La presencia de H₂ hace que la temperatura light-off (temperatura a la que se inicia la reacción) disminuya. Esta disminución se va más pronunciada con 500 ppm de H₂, siendo menor para el resto de las proporciones de H₂. Sin embargo, en la Figura 13 (b) puede observarse que la eficiencia de conversión de HC frente a la temperatura no sigue la misma dinámica que en el caso de CO, ya que la curva muestra un mínimo a una temperatura dada. En ambos casos se alcanzan eficiencias de conversión cercanas al 100%.

En las Figuras 14 y 15 se muestra la eficiencia de conversión para CO y HC en función de la temperatura en ausencia de H₂ y con 500 ppm de H₂, respectivamente.

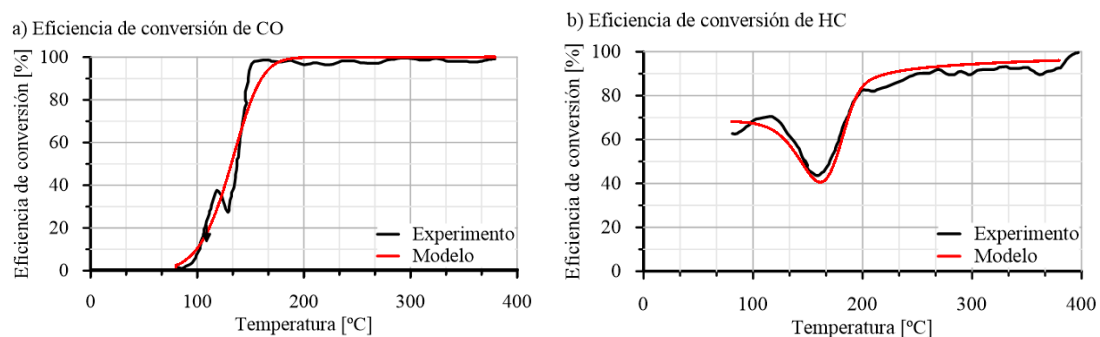


Figura 14. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 0 ppm H₂: (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.

Implementación del mecanismo de reacción detallado de NO_x y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

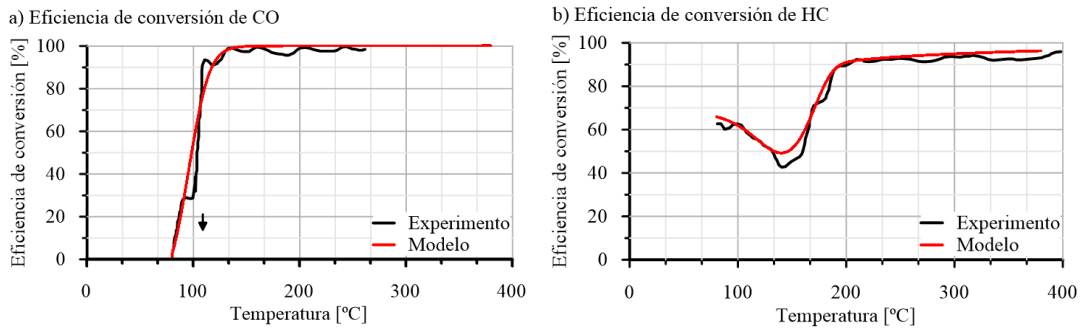


Figura 15. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 500 ppm H₂: (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.

En el caso de CO, el efecto de la oxidación de CO con H₂ desplaza por completo a la oxidación por la ruta normal. Así, la presencia de H₂ disminuye la temperatura light-off logrando mayor conversión a menor temperatura. Sin embargo, la eficiencia de conversión para el HC no sigue la misma dinámica, ya que conlleva etapas de acumulación. De esta forma, la curva alcanza un mínimo debido a la adsorción de HC. El posterior aumento en la tasa de oxidación se corresponde con la desorción del HC acumulado.

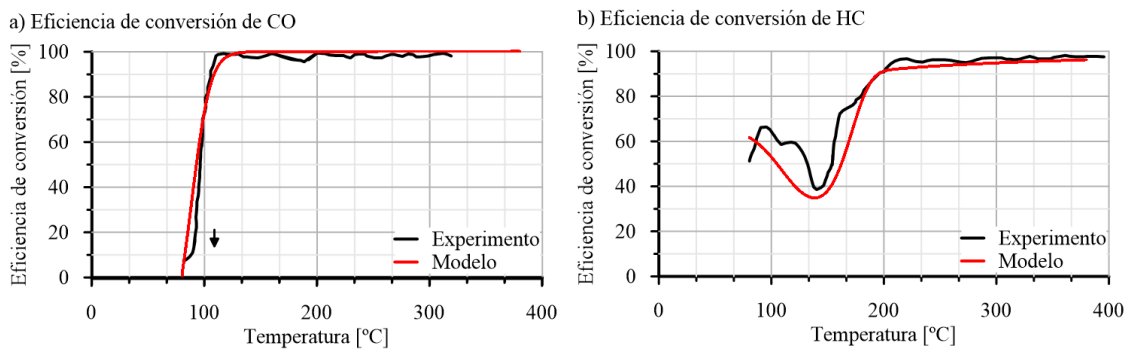


Figura 16. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 1000 ppm H₂: (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.

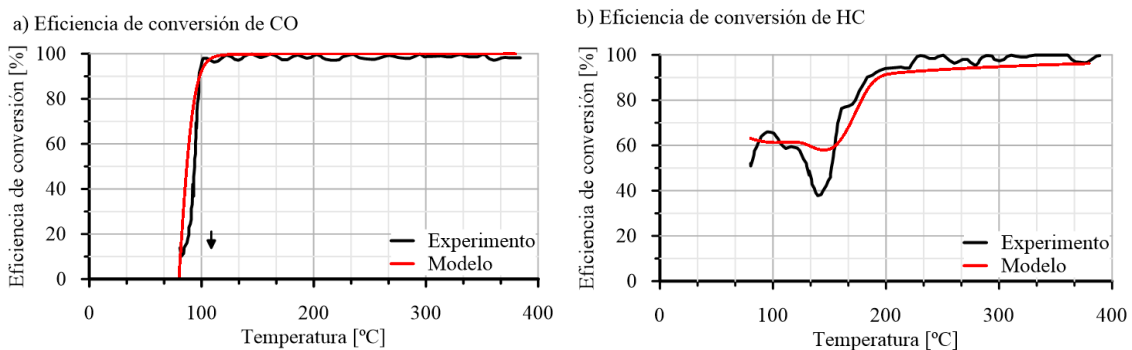


Figura 17. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 2500 ppm H₂: (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.

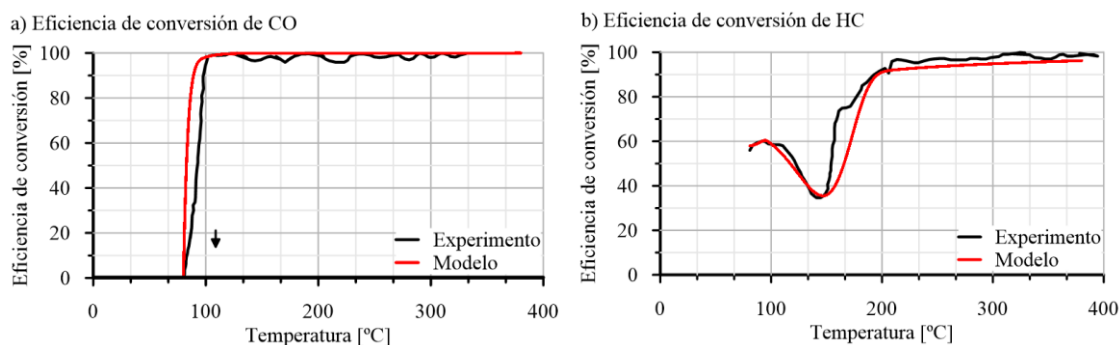


Figura 18. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo y experimentales tras la calibración para 8000 ppm H₂: (a) Eficiencia de conversión de CO, (b) Eficiencia de conversión de HC.

Teniendo en cuenta la oxidación de HC, estas tendencias confirman las diferencias de reactividad de las distintas especies de hidrocarburos presentes en el gas de escape del motor. Los hidrocarburos saturados son más difíciles de oxidar que los hidrocarburos insaturados [37]. En lo que respecta a los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos de cadena corta, como el metano, son más difíciles de oxidar que el etano, ya que la proporción de metano aumenta considerablemente a 250 °C con respecto a 170 °C [23]. Según Herreros et al. [23], la conversión incompleta de los hidrocarburos se puede deber a la presencia hidrocarburos saturados de cadena larga, cuya oxidación está limitada por la transferencia de masa a los sitios activos del catalizador y/o a los componentes aromáticos, así como a la presencia de metano y etano en la composición del gas de escape del motor.

En presencia de H₂, tanto la temperatura de activación necesaria para que se lleve a cabo la oxidación como la eficiencia de conversión de hidrocarburos aumenta notablemente. Sin embargo, concentraciones superiores a 2500 ppm de H₂ no mejoran adicionalmente estos aspectos. Los resultados obtenidos demuestran que las mejoras no se deben únicamente al efecto exotérmico del H₂, sino a una combinación de varios factores especialmente a temperaturas superiores a 400 °C, ya que la adición de hidrógeno sigue mejorando la eficiencia de conversión máxima de HC, lo cual no puede explicarse por la liberación de calor de la oxidación del hidrógeno [23].

En cuanto a la oxidación del CO, las adiciones de hidrógeno aumentan la tasa de oxidación del CO a bajas temperaturas, de manera que para una adición de 1000 ppm de H₂, la temperatura de activación necesaria para que se lleve a cabo la oxidación se reduce aproximadamente 30 °C. Sin embargo, al igual que en el caso de HC, para concentraciones superiores a 2500 ppm de H₂, la tasa de oxidación no aumenta significativamente. Por lo tanto, se puede deducir que la oxidación del CO no sólo está relacionada con el efecto exotérmico del hidrógeno puesto que permanece limitado a bajas temperaturas [23].

Estudios llevados a cabo por Salomons et al. [38] sugieren que la oxidación de CO se lleva a cabo antes que la de H₂. Sin embargo, las especies químicas que han sido absorbidas por el hidrógeno dan lugar a un aumento en la desorción del CO y una reducción en la cobertura de los sitios activos del mismo. Así, la oxidación del CO se retrasaría y la disponibilidad de los sitios activos para la adsorción de O₂ promueven la oxidación del CO a bajas temperaturas.

5.1.2 Estudio del recubrimiento de grupos hidroxilo

La evolución del recubrimiento de OH a lo largo de la longitud del monolito para los ensayos con diferentes concentraciones de H₂ se presenta en la Figura 19.

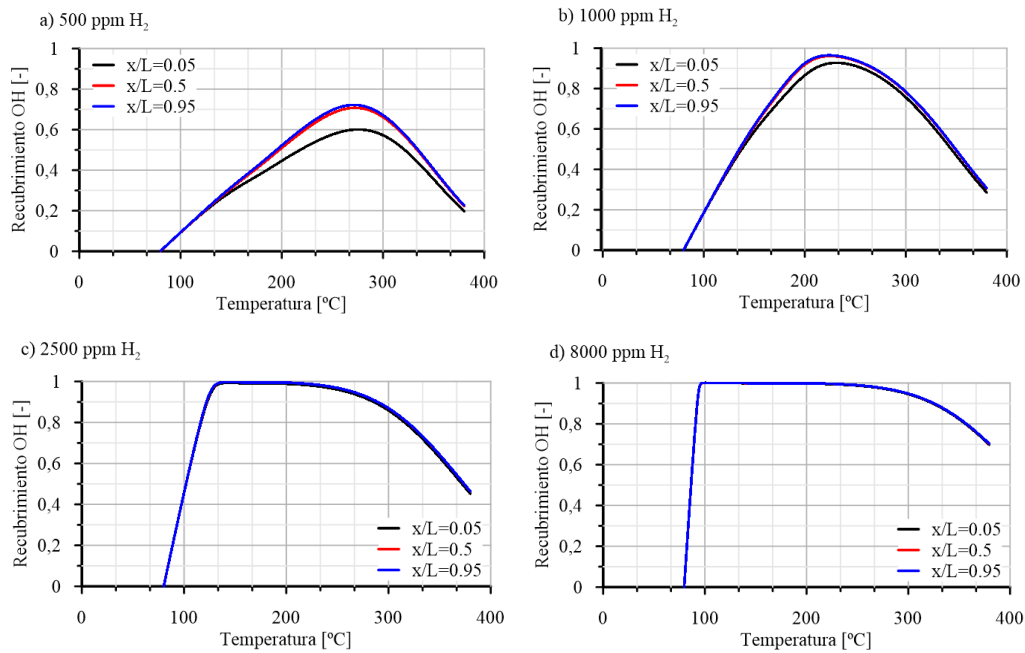


Figura 19. Variación de recubrimiento de OH en función de la temperatura a lo largo del monolito para una concentración de (a) 500 ppm de H₂, (b) 1000 ppm H₂, (c) 2500 ppm H₂ y (d) 8000 ppm H₂.

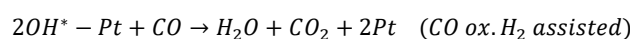
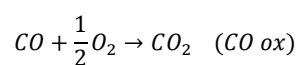
Como se puede observar, el recubrimiento de grupos hidroxilo aumenta con la temperatura hasta llegar a un máximo. La temperatura a la cual se alcanza ese máximo varía con la concentración de H₂ empleada en cada ensayo. Así, para una concentración de 500 ppm de H₂, tan solo se llega a alcanzar un recubrimiento de 0,7 mientras que concentraciones superiores de H₂ permiten alcanzar recubrimiento de 1 a menor temperatura. Sin embargo, cabe destacar que aumentar la concentración de hidrógeno a valores superiores de 2500 ppm no supone una mejora, ya que el *coverage* satura.

Por otro lado, a medida que aumenta la concentración de H₂ de cada ensayo, no se observa diferencia en la evolución para diferentes posiciones a lo largo de la longitud del monolito (x/L). De esta forma, con una concentración de 8000 ppm de H₂ no se observa ninguna diferencia.

Esta forma de acumulación es clave para entender el potencial de oxidación de los HC después de la desorción, debido al uso de la región posterior del monolito para este fin. A medida que aumenta la temperatura, se produce la desorción de los grupos hidroxilo, lo cual es más evidente en la entrada del monolito debido a la menor temperatura en el extremo posterior por la inercia térmica y la menor cobertura, lo que también contribuye a la menor tasa de desorción.

5.2.2 Estudio de las contribuciones de las reacciones en la concentración de salida.

Teniendo en cuenta las contribuciones de cada una de las reacciones en las que participa cada especie presentes en el Anexo A, se puede obtener la evolución de dichas concentraciones en función de la temperatura para cada uno de los ensayos con diferentes concentraciones de H₂. De esta forma, la Figura 20 representa la contribución del CO a la entrada y a la salida del monolito en las reacciones de oxidación de CO, tanto con O₂ como con grupos hidroxilo (R₂₃ y R₄₀, respectivamente):



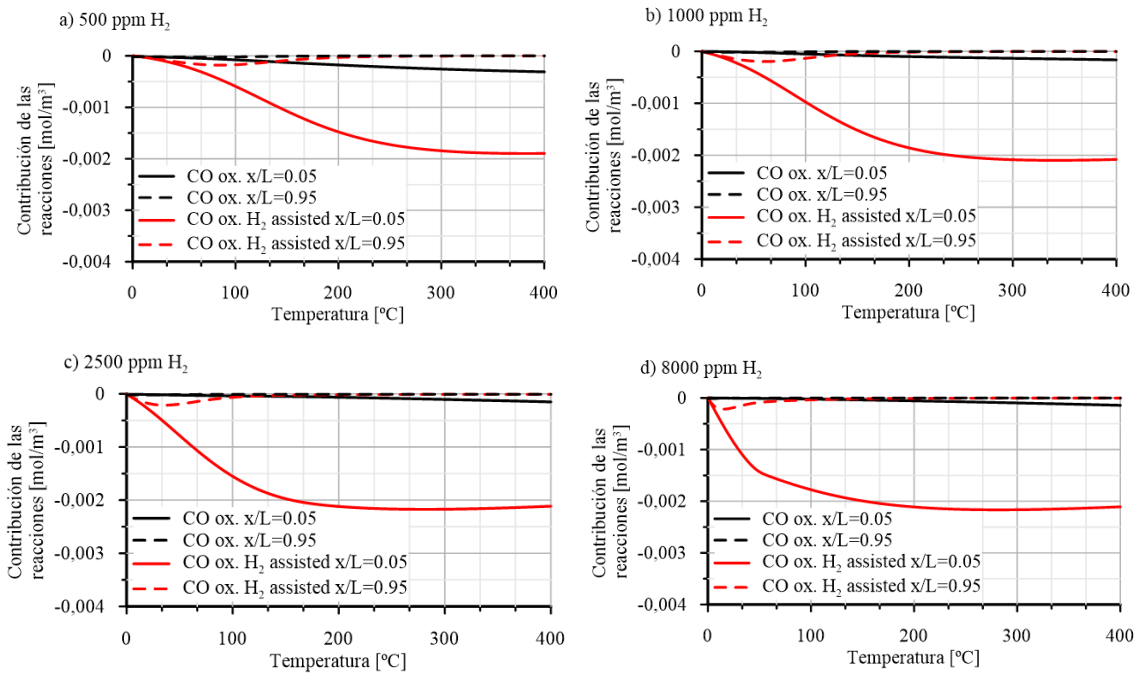
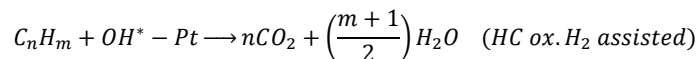
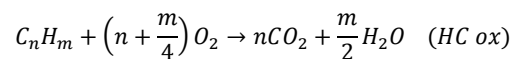


Figura 20. Contribuciones de las reacciones de oxidación de CO para (a) 0 ppm H₂, (b) 1000 ppm H₂, (c) 2500 ppm H₂ y (d) 8000 ppm H₂.

A la entrada del monolito, apenas existe variación de la contribución de cada reacción con el aumento de temperatura. Sin embargo, a la salida del monolito se produce una disminución en la contribución de la reacción R₄₀, mientras que en la R₂₃ apenas sufre ningún cambio. Cuando crece la eficiencia de conversión de CO en el nodo 1, lo que llega al nodo final es muy bajo, por eso la contribución desciende y la reactividad principal está en la primera parte del catalizador.

Estas contribuciones son crecientes con la concentración de H₂. Cuanto mayor es la concentración de H₂, más predominante es este mecanismo. El comportamiento no es lineal ya que el comportamiento con 8000 ppm no es 16 veces más grande que la de 500 ppm de H₂. Esto es así debido al recubrimiento de grupos hidroxilo ya que llega un momento que éste satura; por esta razón, aumentar H₂ no conlleva una mejora de la tasa de reacción.

Por otro lado, la Figura 21 representa la contribución del HC a la entrada y a la salida del monolito en las reacciones de oxidación de HC, tanto con O₂ como con grupos hidroxilo (R₂₄ y R₄₁, respectivamente):



Implementación del mecanismo de reacción detallado de NO_x y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape

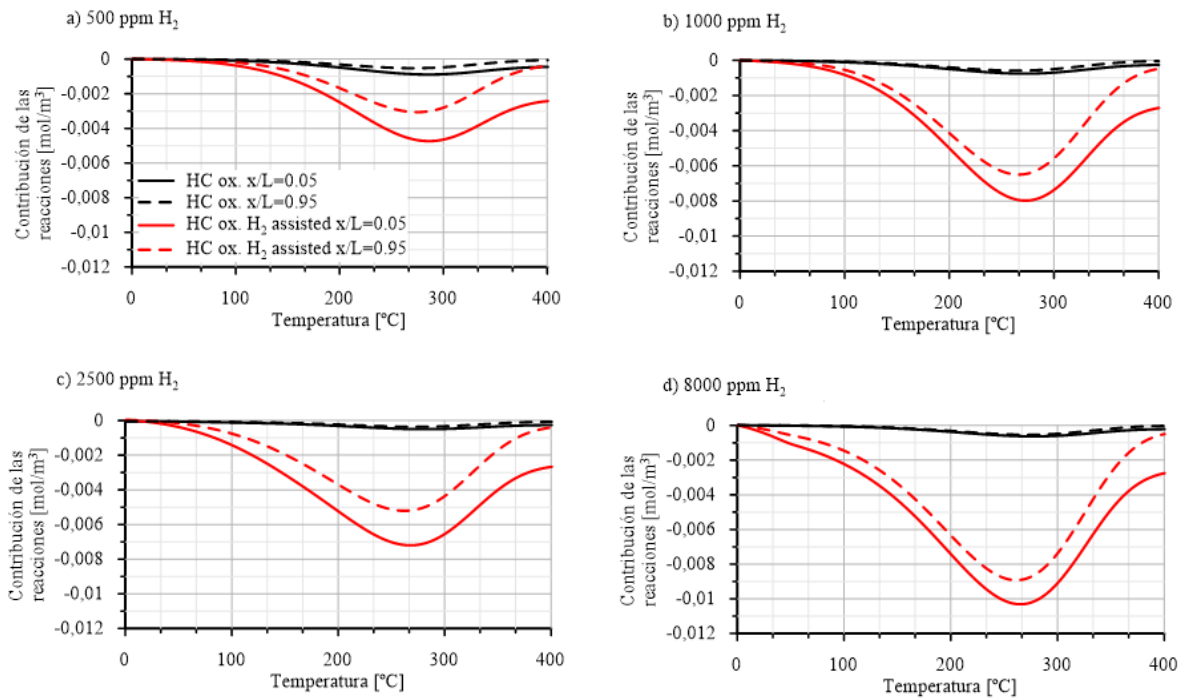


Figura 21. Contribuciones de las reacciones de oxidación de HC para (a) 0 ppm H₂, (b) 1000 ppm H₂, (c) 2500 ppm H₂ y (d) 8000 ppm H₂.

En este caso, aumentar la concentración de H₂ en cada ensayo supone una mayor variación en la contribución de las reacciones, sobre todo para la reacción de oxidación con grupos hidroxilo. Debido a que el HC conlleva etapas de acumulación, existe un aumento en la tasa de oxidación, ya que se desorbe el HC acumulado, lo cual es más relevante en las reacciones con H₂. En este caso, al final del monolito sí que existe reacción ya que, debido al proceso de desorción, se tiene un exceso importante de HC que llega a recorrer todo el monolito y se oxida a su través.

En la Figura 22 se muestra la evolución de la contribución de las reacciones de oxidación y adsorción/desorción de HC con la temperatura. En este caso puede observarse como la contribución reacción de desorción aumenta según se ha detallado anteriormente.

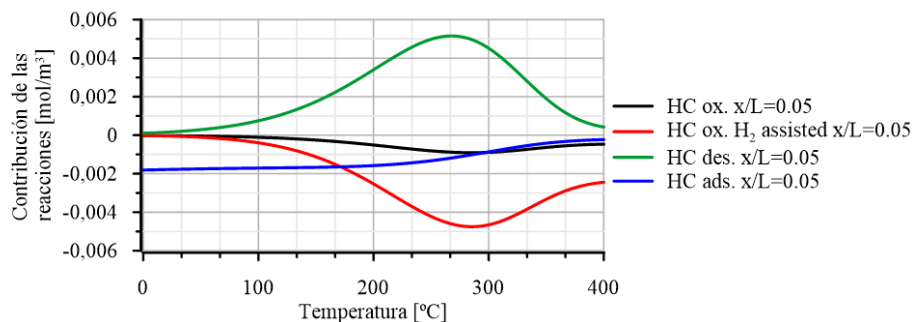


Figura 22. Contribución de las reacciones de oxidación, adsorción y desorción de HC en la primera zona del catalizador.

Capítulo 6. Conclusiones y trabajos futuros

6.1 Conclusiones

- Se ha realizado una revisión bibliográfica acerca de los diferentes tipos de emisiones contaminantes presentes en el gas de escape de motores de combustión alternativos, así como sus efectos sobre el medio ambiente, la normativa vigente para su minimización y regulación y los distintos sistemas post-tratamiento necesarios para poder cumplir con la normativa, centrándose en el catalizador de oxidación diésel (DOC). Así mismo, se han recopilado los diferentes modelos matemáticos para catalizadores bicapa presentes en la literatura. Entre ellos, destaca el modelo de promediado transversal con difusión, desarrollado por el grupo de EATS del instituto universitario CMT.
- Para llevar a cabo el desarrollo del modelo del DOC, se ha desarrollado un mecanismo de reacción teniendo en cuenta las reacciones de oxidación habituales de CO y HC. Así mismo, teniendo en cuenta los estudios realizados por Herreros et al. [23] sobre el efecto de H₂ y agua en las reacciones de oxidación, se incluyen las reacciones de formación y consumo de grupos hidroxilo y las reacciones redox de NO_x. Así, se ha obtenido un modelo de DOC completo que muestra el potencial de los intermediarios radicalarios y que permite tratar condiciones no usuales en las cuales se demuestra la mejora de reactividad debido a la presencia de H₂.
- Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto, se ha desarrollado la solución específica de cada una de las especies químicas presentes en el proceso, obteniendo expresiones explícitas para el cálculo de su concentración a la salida de cada volumen de control.
- Se ha desarrollado una metodología de calibración centrada en el ajuste de las reacciones radicalaria del mecanismo de reacción. Así mismo, se ha considerado que la reactividad en ambas capas del catalizador es la misma. De esta forma, se obtiene un modelo computacional que permite configurar el mecanismo de reacción íntegro en las dos capas con mayor flexibilidad. La implementación y calibración del modelo se ha llevado a cabo en Matlab.
- El modelo se ha validado mediante el ajuste ensayos experimentales con diferentes cantidades de H₂ y el análisis de las variables intermedias. Así, se confirma que el modelo es consistente con las evidencias experimentales que demuestran el aumento de reactividad en el catalizador en presencia de H₂.
- Los resultados obtenidos en el modelo demuestran una mejora en la tasa de las reacciones de oxidación debido a la presencia de H₂. Esta mejora se ve influenciada por el aumento del recubrimiento de grupos hidroxilo, ya que el aumento del *coverage* no es lineal y aumentar la concentración de H₂ no implica una mejora lineal en la oxidación de HC y CO.

6.2 Trabajos futuros

Los resultados alcanzados durante la elaboración de este proyecto permiten seguir estudiando otras líneas de investigación relacionadas con el modelado catalizadores de oxidación diésel. Así, una vez concluido que no solo la exotermicidad derivada de la oxidación del hidrógeno influye en la oxidación del CO y HC, es posible estudiar qué otros factores influyen en la oxidación de estas especies.

Además, en el desarrollo del modelo se han incluido las reacciones de reducción de NO_x, lo cual ha permitido obtener un modelo más completo que permite tratar condiciones no usuales durante la operación del DOC. Por lo tanto, es posible llevar a cabo un estudio más detallado de la influencia de estas reacciones sobre los procesos de oxidación de otras especies.

Capítulo 7. Bibliografía

- [1] P. Piqueras Cabrera Dirigida por and D. D. José Ramón Serrano Cruz Francisco José Arnau Martínez Valencia, “Contribución al modelado termofluidodinámico de filtros de partículas Diesel de flujo de pared,” *Riunet*, Feb. 2010, doi: 10.4995/THESIS/10251/7341.
- [2] Ó. García Afonso, “Análisis teórico-experimental de la arquitectura pre-turbo de sistemas de post-tratamiento en MCIA,” *Riunet*, Nov. 2013, doi: 10.4995/THESIS/10251/34178.
- [3] E. Angiolini, “Contribution to the understanding of filtration and pressure drop phenomena in wall-flow DPFs,” Sep. 2017, doi: 10.4995/THESIS/10251/86157.
- [4] E. J. Sanchis Pacheco, “Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2019. doi: 10.4995/Thesis/10251/120455.
- [5] “¿Cuántos coches de gasolina, diésel y eléctricos/híbridos se venden ahora en España?” https://www.autopista.es/noticias-motor/cuantos-coches-de-gasolina-diesel-y-electricos-hibridos-se-venden-ahora-en-espana_159071_102.html (accessed May 12, 2022).
- [6] “Cómo funciona el motor de combustión interna de un automóvil.” <https://club.autodoc.es/magazin/como-funciona-el-motor-de-combustion-interna-de-un-automovil> (accessed May 12, 2022).
- [7] “Motor de combustión interna | Energía y Minería | Junta de Castilla y León.” <https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/motor-combustion-interna.html> (accessed May 12, 2022).
- [8] “Noticias | Cómo funciona un motor diésel | Dercocenter.” <https://www.dercocenter.cl/noticias/como-funciona-un-motor-diesel> (accessed May 12, 2022).
- [9] “¿Qué es mejor, diésel o gasolina? Elige bien - Clicars blog.” <https://www.clicars.com/blog/comparativa/que-es-mejor-diesel-o-gasolina/> (accessed May 12, 2022).
- [10] B. Ashok, A. N. Kumar, A. Jacob, and R. Vignesh, “Emission formation in IC engines,” *NO_x Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines*, pp. 1–38, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823955-1.00001-2.
- [11] A. A. Abdel-Rahman, “On the emission from internal combustion engines: A review.” Accessed: Apr. 30, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/230405365_On_the_emission_from_internal_combustion_engines_A_review
- [12] Héctor Climent Puchades, “Soluciones pasivas de control de emisiones,” *Control de emisiones en motores térmicos. Máster Universitario en Ingeniería Química. Universitat Politècnica de València*. 2022.
- [13] M. Andrie *et al.*, “Sources of CO and UHC Emissions in Low-Temperature Diesel Combustion Systems Dae Choi, Will Colban, Isaac Ekoto Duksang Kim, Sanghoon Kook Paul Miles, Seungmook Oh Work supported by: US DOE Office of Vehicle Technologies”.

- [14] I. A. Reşitoğlu, K. Altinişik, and A. Keskin, "The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems," *Clean Technol Environ Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 15–27, Jan. 2015, doi: 10.1007/S10098-014-0793-9.
- [15] J. Wade and R. J. Farrauto, "Controlling emissions of pollutants in urban areas," *Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment*, pp. 260–291, Jan. 2012, doi: 10.1533/9780857096463.3.260.
- [16] "¿Qué son las normas Euro y por qué evolucionan?" <https://www.revistaautocrash.com/que-son-las-normas-euro-y-por-que-evolucionan/> (accessed May 14, 2022).
- [17] "Normativa de emisiones EURO 6 ¡Y lo que va a llegar!" <https://www.autonocion.com/normativa-de-emisiones-euro6/> (accessed May 14, 2022).
- [18] Q. Xin, "Diesel aftertreatment integration and matching," *Diesel Engine System Design*, pp. 503–525, 2013, doi: 10.1533/9780857090836.2.503.
- [19] "Válvula EGR: qué es, funcionamiento, precio, problemas y cómo evitarlos | Actualidad Motor." https://www.actualidadmotor.com/valvula-egr-que-es-funcionamiento-averias/#Que_es_la_valvula_EGR (accessed May 14, 2022).
- [20] Q. Xin, "Diesel aftertreatment integration and matching," *Diesel Engine System Design*, pp. 503–525, Jan. 2013, doi: 10.1533/9780857090836.2.503.
- [21] A. P. E. York and A. Tsolakis, "Cleaner Vehicle Emissions," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1–7, 2010, doi: 10.1016/B978-008043152-9.02253-3.
- [22] Neha, R. Prasad, and S. Vir Singh, "Catalytic abatement of CO, HCs and soot emissions over spinel-based catalysts from diesel engines: An overview," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 2, p. 103627, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2019.103627.
- [23] J. M. Herreros, S. S. Gill, I. Lefort, A. Tsolakis, P. Millington, and E. Moss, "Enhancing the low temperature oxidation performance over a Pt and a Pt–Pd diesel oxidation catalyst," *Appl Catal B*, vol. 147, pp. 835–841, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.APCATB.2013.10.013.
- [24] S. E. Vrabie, E. Scarpete, S. E. Zbarcea, and O. " Dunărea, "THE NEW EXHAUST AFTERTREATMENT SYSTEM FOR REDUCING NO X EMISSIONS OF DIESEL ENGINES: LEAN NO X TRAP (LNT). A STUDY".
- [25] V. Praveena and M. L. J. Martin, "A review on various after treatment techniques to reduce NO_x emissions in a CI engine," *Journal of the Energy Institute*, vol. 91, no. 5, pp. 704–720, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.JOEI.2017.05.010.
- [26] R. R. Ratnakar, R. K. Dadi, and V. Balakotaiah, "Multi-scale reduced order models for transient simulation of multi-layered monolith reactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, pp. 293–305, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.04.053.
- [27] J. Rink, B. Mozaffari, S. Tischer, O. Deutschmann, and M. Votsmeier, "Real-time Simulation of Dual-Layer Catalytic Converters Based on the Internal Mass Transfer Coefficient Approach," *Top Catal*, vol. 60, no. 3–5, p. 225, Mar. 2016, doi: 10.1007/S11244-016-0602-2.
- [28] E. J. Bissett, "An Asymptotic Solution for Washcoat Pore Diffusion in Catalytic Monoliths," *Emission Control Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 3–16, Jan. 2015, doi: 10.1007/S40825-015-0010-2/FIGURES/3.

- [29] R. R. Ratnakar, R. K. Dadi, and V. Balakotaiah, "Multi-scale reduced order models for transient simulation of multi-layered monolith reactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, pp. 293–305, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.04.053.
- [30] P. Piqueras, M. J. Ruiz, J. M. Herreros, and A. Tsolakis, "Influence of the cell geometry on the conversion efficiency of oxidation catalysts under real driving conditions," *Energy Convers Manag*, vol. 233, p. 113888, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2021.113888.
- [31] N. Rankovic, A. Nicolle, D. Berthout, and P. da Costa, "Kinetic modeling study of the oxidation of carbon monoxide-hydrogen mixtures over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 41, pp. 20225–20236, Oct. 2011, doi: 10.1021/JP205476Y/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2011-05476Y_0004.JPEG.
- [32] A. B. Mhadeshwar and D. G. Vlachos, "Microkinetic modeling for water-promoted CO oxidation, water-gas shift, and preferential oxidation of CO on Pt," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 39, pp. 15246–15258, Sep. 2004, doi: 10.1021/JP048698G/ASSET/IMAGES/LARGE/JP048698GF00014.JPEG.
- [33] J. G. Wang and B. Hammer, "Density functional theory study of water dissociation in a double water bilayer with or without coadsorption of CO on Pt(111)," *J Chem Phys*, vol. 124, no. 18, p. 184704, May 2006, doi: 10.1063/1.2192514.
- [34] D. Bejan, E. Guinea, and N. J. Bunce, "On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex[®] anodes," *Electrochim Acta*, vol. 69, pp. 275–281, May 2012, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2012.02.097.
- [35] "fminsearchbnd, fminsearchcon - File Exchange - MATLAB Central." <https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon> (accessed Jun. 30, 2022).
- [36] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions," *SIAM Journal on Optimization*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, 1998, doi: 10.1137/S1052623496303470.
- [37] F. Diehl, J. Barbier, D. Duprez, I. Guibard, and G. Mabilon, "Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Influence of the structure of the molecule on its reactivity," *Appl Catal B*, vol. 95, no. 3–4, pp. 217–227, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.APCATB.2009.12.026.
- [38] S. Salomons, M. Votsmeier, R. E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel, and J. Gieshof, "CO and H₂ oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst," *Catal Today*, vol. 117, no. 4, pp. 491–497, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.CATTOD.2006.06.001.
- [39] "MSI GL75 Leopard 10SEK-276ES Intel Core i7-10750H/16GB/1TB SSD/RTX 2060/17.3" | PcComponentes.com." <https://www.pccomponentes.com/msi-gl75-leopard-10sek-276es-intel-core-i7-10750h-16gb-1tb-ssd-rtx-2060-173?offer=28c2c34e-5a52-4da3-bdfb-1260a5f58f18> (accessed Jul. 03, 2022).
- [40] "Grapher | Buy Now." <https://shop.goldensoftware.com/grapher> (accessed Sep. 13, 2022).
- [41] "Pricing and Licensing - MATLAB & Simulink." <https://es.mathworks.com/pricing-licensing.html?prodcode=ML&intendeduse=edu> (accessed Sep. 13, 2022).

- [42] “Comparar todos los planes de planes de Microsoft 365 | Microsoft.”
<https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/business/compare-all-microsoft-365-business-products-b> (accessed Sep. 13, 2022).

II. PRESUPUESTO

1. Introducción

En este apartado se va a desarrollar el presupuesto correspondiente al proyecto Implementación del mecanismo de reacción detallado de NO_x y H₂ en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape. De esta forma, se determinan los costes correspondientes a la mano de obra, los equipos informáticos empleados, así como las licencias y programas informáticos utilizados durante la realización de este. Al presupuesto final se le incluirá el 21% del IVA (Impuesto sobre el Valor Añadido).

2. Mano de obra

Para realizar este proyecto han participado un profesor contratado doctor, un ingeniero doctor y un ingeniero técnico. El tiempo empleado por cada uno de ellos se ha determinado en base a las horas empleadas en reuniones para el seguimiento de este. En cuanto al ingeniero técnico, se ha considerado un total de 300 horas, lo cual se corresponde con los 12 ETCS de la asignatura *Trabajo fin de máster* del Máster Universitario en Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

Para determinar los sueldos, se ha considerado que el ingeniero técnico dispone de un sueldo de 7€/h, lo cual se corresponde con el sueldo de un becario.

Tabla 17. Coste de la mano de obra del proyecto.

	Horas de trabajo (h)		Sueldo (€/h)	Total (€)
Profesor doctor	20		50	1000
Ingeniero doctor	70		35	2450
Ingeniero técnico	300		7	2100
			TOTAL	5550

3. Hardware

Para llevar a cabo este proyecto, se ha hecho uso de un ordenador portátil particular correspondiente al modelo MSI GL75 Leopard 10SEK-276ES Intel Core i7-10750H/16GB/1TB SSD/RTX 2060/17.3". Su coste ha sido de 1381,34 € [39]. Suponiendo un coeficiente de amortización de 0,25, se ha aplicado un coste de amortización lineal, según el artículo 12.1.a. de la Ley de Impuesto de Sociedades para elementos informáticos.

Tabla 18. Coste del equipo informático empleado en el proyecto.

	Adquisición (€)	Coficiente Amortización	Tiempo de uso	Subtotal (€)
Ordenador portátil	1381,34	0,25	6	172,65

4. Software

Finalmente, se incluyen los costes asociados a los programas informáticos empleados. En este proyecto se utilizaron el Matlab R2021a, Microsoft Office y el *Grapher*. En la Tabla 19 se muestra el coste anual de las licencias del software [40][41][42]. La duración del proyecto ha sido de 6 meses, por lo que los costes finales son los que se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Coste del software del proyecto.

	Coste anual (€)	Tiempo de uso	Total (€)
Matlab	250	6	125
Grapher	329	6	164,5
Microsoft Office	61,2	6	30,6
		TOTAL	320,1

5. Presupuesto total

Por último, se ha recopilado el coste la mano de obra, el hardware y el software y se ha aplicado el 21% correspondiente al IVA. El coste total del proyecto es de siete mil trescientos once euros con setenta céntimos, tal y como se recoge en la Tabla 20.

Tabla 20. Presupuesto total del proyecto.

	Coste (€)
Profesor doctor	1000,0
Ingeniero doctor	2450,0
Ingeniero técnico	2100,0
Ordenador portátil	172,7
Matlab	125,0
<i>Grapher</i>	164,5
Microsoft Office	30,6
Subtotal	6042,8
IVA (21%)	1269,0
TOTAL	7311,7

III. ANEXOS

Anexo A

Contribución de cada reacción a la variación de concentración

Contribución de CO

Tabla 21. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO.

$\Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau \left(\frac{k_{18}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{20} c_{HC} c_{H_2O} \right)$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau \left(\frac{k_{38}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{40} c_{HC} c_{H_2O} \right)$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_1}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_1}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_8}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_8}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_9}^1} = \frac{2S_{p,ratio_1} R_9}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_{16}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{16}}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_{18}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{18}}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{21}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{21}}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{28}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{28}}{S_{p,ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p,ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$

$A_{wc_2, r_{CO_{29}}^1} = \frac{2S_{p, ratio_1} R_{29}}{S_{p, ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p, ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO, out} - c_{CO, in} - A_{wc_1, r_{CO}^0} - A_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$A_{wc_2, r_{CO_{36}}^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{39}}{S_{p, ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p, ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO, out} - c_{CO, in} - A_{wc_1, r_{CO}^0} - A_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$
$A_{wc_2, r_{CO_{38}}^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{38}}{S_{p, ratio_1} (R_1 + R_8 + 2R_9 + R_{16} + R_{18}) + S_{p, ratio_2} (R_{21} + R_{28} + 2R_{29} + R_{36} + R_{38})} \left[c_{CO, out} - c_{CO, in} - A_{wc_1, r_{CO}^0} - A_{wc_2, r_{CO}^0} \right]$

Contribución de NO

Tabla 22. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del NO.

$\Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau(R_7)$
$\Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau(R_{27})$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_6}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_6}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_8}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_8}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_{10}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{10}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_{12}}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{12}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{26}}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{26}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{28}}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{28}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{30}}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{30}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_{32}}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{32}}{S_{p,ratio_1} (R_6 + R_8 + R_{10} + R_{12}) + S_{p,ratio_2} (R_{26} + R_{28} + R_{30} + R_{32})} \left[c_{NO,out} - c_{NO,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO}^0} \right]$

Contribución de NO₂

Tabla 23. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del NO₂.

$\Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau(R_6)$
$\Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau(R_{26})$
$\Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_7}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_9}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{11}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{13}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{27}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{29}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{31}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{33}}{S_{p,ratio_1}(R_7 + R_9 + R_{11} + R_{13}) + S_{p,ratio_2}(R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})} \left[c_{NO_2,out} - c_{NO_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{NO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{NO_2}^0} \right]$

Contribución de H₂O

Tabla 24. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H₂O.

$\Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau (R_2 + R_3 + R_{10} + R_{11} + R_{12} + 2R_{13} + 2R_{14} + R_{16} + ()R_{17} + R_{19})$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau (R_{22} + R_{23} + R_{30} + R_{31} + R_{32} + 2R_{33} + 2R_{34} + R_{36} + ()R_{37} + R_{39})$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^1} = \frac{2S_{p,ratio_1} R_{15}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{18}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^1} = \frac{nS_{p,ratio_1} R_{20}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^1} = \frac{2S_{p,ratio_2} R_{35}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{38}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^1} = \frac{nS_{p,ratio_2} R_{40}}{S_{p,ratio_1} (2R_{15} + R_{18} + nR_{20}) + S_{p,ratio_2} (2R_{35} + R_{38} + nR_{40})} [c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2O}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2O}^0}]$

Contribución de H₂

Tabla 25. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H₂.

$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau (R_{18} + R_{15} + R_{20})$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau (R_{33} + R_{35} + R_{40})$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_3}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{12}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^1} = \frac{2S_{p,ratio_1} R_{13}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{14}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{19}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{33}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{32}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^1} = \frac{2S_{p,ratio_2} R_{23}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{34}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{H_2}^1} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{39}}{S_{p,ratio_1} (R_3 + R_{12} + 2R_{13} + R_{14} + R_{19}) + S_{p,ratio_2} (R_{23} + R_{32} + 2R_{33} + R_{34} + R_{39})} [c_{H_2,out} - c_{H_2,in} - \Lambda_{wc_1, r_{H_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{H_2}^0}]$

Contribución de O₂

Tabla 26. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del O₂.

$\Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau \left(\frac{1}{2} R_7 \right)$
$\Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau \left(\frac{1}{2} R_{27} \right)$
$\Lambda_{wc_1, r_{O_2}^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_1}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{O_2}^1} = \frac{\left(n + \frac{m}{4} \right) S_{p, ratio_1} R_2}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{O_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} S_{p, ratio_1} R_3}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_1, r_{O_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} S_{p, ratio_1} R_6}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{O_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} S_{p, ratio_2} R_{21}}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{O_2}^1} = \frac{\left(n + \frac{m}{4} \right) S_{p, ratio_2} R_{22}}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{O_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} S_{p, ratio_2} R_{23}}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$
$\Lambda_{wc_2, r_{O_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} S_{p, ratio_2} R_{26}}{S_{p, ratio_1} \left(R_1 + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_2 + \frac{1}{2} R_3 + \frac{1}{2} R_6 \right) + S_{p, ratio_2} \left(\frac{1}{2} R_{21} + \left(n + \frac{m}{4} \right) R_{22} + \frac{1}{2} R_{23} + \frac{1}{2} R_{26} \right) - c_{O_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{O_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{O_2}^0}} \left[c_{O_2, out} \right]$

Contribución CO₂

Tabla 27. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO₂.

$\Lambda_{wc_1, r_{CO_2}^0} = \frac{S_{p, gas}}{S_{p, wc_1}} \tau (R_1 + nR_2 + R_8 + 2R_9 + ()R_{10} + R_{11} + R_{16} + nR_{17} + R_{18})$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^0} = \frac{S_{p, gas}}{S_{p, wc_2}} \tau (R_{21} + nR_{22} + R_{28} + 2R_{29} + ()R_{30} + R_{31} + R_{36} + nR_{37} + R_{38})$
$\Lambda_{wc_1, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{19}}{S_{p, ratio_1} (R_{19}) + S_{p, ratio_2} (R_{39})} [c_{CO_2, out} - c_{CO_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^1} = \frac{S_{p, ratio_1} R_{39}}{S_{p, ratio_1} (R_{19}) + S_{p, ratio_2} (R_{39})} [c_{CO_2, out} - c_{CO_2, in} - \Lambda_{wc_1, r_{CO_2}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{CO_2}^0}]$

Contribución HC

Tabla 28. Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del HC.

$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_1}} \tau(R_5)$
$\Lambda_{wc_2, r_{HC}^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_2}} \tau(R_{25})$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^1} = \frac{S_{p,ratio_1} R_2}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^4} = \frac{S_{p,ratio_1} R_4}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^{10}} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{10}}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^{11}} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{11}}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^{17}} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{17}}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_1, r_{HC}^{20}} = \frac{S_{p,ratio_1} R_{20}}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$
$\Lambda_{wc_2, r_{HC}^{21}} = \frac{S_{p,ratio_2} R_{21}}{S_{p,ratio_1}(R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p,ratio_2}(R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC,out} - c_{HC,in} - \Lambda_{wc_1, r_{HC}^0} - \Lambda_{wc_2, r_{HC}^0}]$

$A_{w_{c_2}, r_{HC}^{24}} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{24}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p, ratio_2} (R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC, out} - c_{HC, in} - A_{w_{c_1}, r_{HC}^0} - A_{w_{c_2}, r_{HC}^0}]$
$A_{w_{c_2}, r_{HC}^{30}} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{30}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p, ratio_2} (R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC, out} - c_{HC, in} - A_{w_{c_1}, r_{HC}^0} - A_{w_{c_2}, r_{HC}^0}]$
$A_{w_{c_2}, r_{HC}^{31}} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{31}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p, ratio_2} (R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC, out} - c_{HC, in} - A_{w_{c_1}, r_{HC}^0} - A_{w_{c_2}, r_{HC}^0}]$
$A_{w_{c_2}, r_{HC}^{37}} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{37}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p, ratio_2} (R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC, out} - c_{HC, in} - A_{w_{c_1}, r_{HC}^0} - A_{w_{c_2}, r_{HC}^0}]$
$A_{w_{c_2}, r_{HC}^{40}} = \frac{S_{p, ratio_2} R_{40}}{S_{p, ratio_1} (R_2 + R_4 + R_{10} + R_{11} + R_{17} + R_{20}) + S_{p, ratio_2} (R_{22} + R_{24} + R_{30} + R_{31} + R_{37} + R_{40})} [c_{HC, out} - c_{HC, in} - A_{w_{c_1}, r_{HC}^0} - A_{w_{c_2}, r_{HC}^0}]$

