



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Modelado del mecanismo de reacción de un catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape de oxicombustión

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Mendez Lombardía, Afonso

Tutor/a: Piqueras Cabrera, Pedro

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024



# AGRADECIMIENTOS

Este trabajo pone el cierre a una etapa de mi vida muy importante, en ella he vivido muchas cosas y muy importante. Sin embargo, no habría podido hacerlo sin la gente que está a mi lado y siempre lo ha estado aún en la distancia, es por ellos que me han brindado el apoyo necesario para llegar a donde estoy.

Primeramente, me gustaría agradecerle a mi tutor Pedro Piqueras Cabrera por haber depositado la confianza mí y haberme motivado para continuar mi desarrollo en el CMT. Naturalmente, agradecerle a Enrique Sanchís Pacheco todo el apoyo y conocimientos transmitidos durante estos meses, marcando un antes y un después en mi formación. Sin la ayuda y apoyo proporcionado no hubiese sido posible.

Me gustaría hacer una especial mención a mi primo, que me ha dado el apoyo y la posibilidad de venir a formarme a Valencia. Cuando surgió la idea, él me animó de inmediato e hizo todo lo posible para que pudiera comenzar esta etapa de mi vida. No sé cómo habría sido mi vida si no hubiera venido a Valencia, pero lo que se, es que no hubiera crecido y formado como aquí lo hice y eso se lo debo especialmente a él.

Agradecer también a mis padres, que siempre me han apoyado incondicionalmente y me han dado la oportunidad de hacer lo que más me gustara. A mi familia, que siempre ha estado ahí y me han dado el cariño y apoyo necesario en los peores momentos. Y por supuesto, a mis amigos que tengo en la distancia, esos que me han escuchado en esas llamadas y audios, con los he pasado momentos increíbles aun estando lejos y con menos posibilidades para vernos. Han sido y serán una segunda familia para mí.

Por último, pero no menos importante, me siento muy agradecido por la gente que he conocido aquí en Valencia. Me han ayudado a sentirme acogido y arropado desde el primer día que llegué, razón por la que, entre otras cosas, he decidió continuar mi formación en Valencia. Sin ellos no esta etapa en mi vida y la etapa que estoy por comenzar, no sería igual.



# RESUMEN

La oxicomcombustión es un proceso de combustión en ausencia de nitrógeno. Este proceso permite realizar una combustión sin formación de óxidos de nitrógeno, presentes en los motores de combustión interna alternativos con combustión convencional debido a reacciones secundarias entre el nitrógeno presente en el aire.

Ahora bien, el proceso de oxicomcombustión puede generar otros contaminantes, como el monóxido de carbono o los hidrocarburos sin quemar. Por ello, es necesario utilizar un catalizador de oxidación como postratamiento de los gases de oxicomcombustión. El catalizador de oxidación se comenzó a utilizar en el siglo XX en los motores de diésel para la oxidación de las especies reactivas procedentes del proceso de combustión, en exceso de oxígeno. Como se puede prever, las condiciones de la oxicomcombustión son similares en cuanto a la disponibilidad de oxígeno, debido a que la ausencia de nitrógeno propicia una elevada concentración de oxígeno.

No obstante, los gases de escape procedentes de este proceso de combustión tienen una composición diferente, tanto que, precisamente por dicha ausencia de  $N_2$  en el comburente, como resultado de la oxidación del combustible se obtiene también una elevada concentración de  $CO_2$  y  $H_2O$ . Esta variación en la composición de los gases de escape requiere analizar la influencia de estos compuestos en el mecanismo de reacción del catalizador de oxidación, ya que su presencia puede inhibir o promover nuevas vías de reacción.

Esta influencia sobre la reactividad no se tiene en cuenta habitualmente en los mecanismos de reacción propuestos para estos sistemas. En las combustiones convencionales, el rango de concentraciones de estas especies está limitado, por lo que su efecto es siempre similar y su concentración no se considera una variable crítica. Sin embargo, esto cambia con los gases provenientes de una oxicomcombustión.

Para ello, el presente trabajo propone explorar la necesidad de explicitar la dependencia del mecanismo de reacción respecto de la concentración de  $CO_2$  y vapor de agua en los gases de escape. Esto incluye la incorporación de la concentración de estas en las tasas de las reacciones ya presentes el mecanismo, ya sea de forma directa o mediante términos de inhibición, así como la definición de nuevas reacciones que involucren estas especies y generen nuevas vías de reacción para los contaminantes. El mecanismo se implementará en un modelo de catalizador de oxidación que resuelve el transporte convectivo, difusivo y reactivo en reactores monolíticos, con el fin de validarlo frente a resultados experimentales.

**Palabras Clave:** Oxicomcombustión, catalizador, oxidación, emisiones

# RESUM

La oxicomcombustió és un procés de combustió en absència de nitrogen. Este procés permet realitzar una combustió sense formació d'òxids de nitrogen, presents en els motors de combustió interna alternatius amb combustió convencional a causa de reaccions secundàries entre el nitrogen present en l'aire.

Ara bé, el procés de oxicomcombustió pot generar altres contaminants, com el monòxid de carboni o els hidrocarburs sense cremar. Per això, és necessari utilitzar un catalitzador d'oxidació com a posttractament dels gasos de oxicomcombustió. El catalitzador d'oxidació es va començar a utilitzar en el segle XX en els motors de dièsel per a l'oxidació de les espècies reactives procedents del procés de combustió, en excés d'oxigen. Com es pot preveure, les condicions de la \*oxicomcombustió són similars quant a la disponibilitat d'oxigen, pel fet que l'absència de nitrogen propicia una elevada concentració d'oxigen.

No obstant això, els gasos de fuita procedents d'este procés de combustió tenen una composició diferent, tant que, precisament per esta absència de N<sub>2</sub> en el comburent, com a resultat de l'oxidació del combustible s'obté també una elevada concentració de CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Esta variació en la composició dels gasos de fuita requereix analitzar la influència d'estos compostos en el mecanisme de reacció del catalitzador d'oxidació, ja que la seua presència pot inhibir o promoure noves vies de reacció.

Esta influència sobre la reactivitat no es té en compte habitualment en els mecanismes de reacció proposats per a estos sistemes. En les combustions convencionals, el rang de concentracions d'estes espècies està limitat, per la qual cosa el seu efecte és sempre similar i la seua concentració no es considera una variable crítica. Tanmateix, això canvia amb els gasos provinents d'una oxicomcombustió.

Per a això, el present treball proposa explorar la necessitat d'explicitar la dependència del mecanisme de reacció respecte de la concentració de CO<sub>2</sub> i vapor d'aigua en els gasos de fuita. Això inclou la incorporació de la concentració d'estes en les taxes de les reaccions ja presents el mecanisme, ja siga de manera directa o mitjançant termes d'inhibició, així com la definició de noves reaccions que involucren estes espècies i generen noves vies de reacció per als contaminants. El mecanisme s'implementarà en un model de catalitzador d'oxidació que resol el transport convectiu, difusiu i reactiu en reactors monolítics, amb la finalitat de validar-lo enfront de resultats experimentals.

**Paraules clau:** Oxicomcombustió, catalitzador, oxidació, emissions

# ABSTRACT

Oxy-combustion is a combustion process in the absence of nitrogen. This process allows combustion without the formation of nitrogen oxides, which are present in alternative internal combustion engines with conventional combustion due to secondary reactions between the nitrogen present in the air.

However, the oxy-combustion process can generate other pollutants, such as carbon monoxide or unburned hydrocarbons. Therefore, it is necessary to use an oxidation catalyst as an after-treatment of the oxy-fuel gases. The oxidation catalyst started to be used in the 20th century in diesel engines for the oxidation of reactive species from the combustion process, in excess of oxygen. As can be expected, oxy-combustion conditions are similar in terms of oxygen availability, because the absence of nitrogen leads to a high oxygen concentration.

Translated with DeepL.com (free version) However, the exhaust gases from this combustion process have a different composition, so much so that, precisely because of the absence of N<sub>2</sub> in the comburent, as a result of the oxidation of the fuel, a high concentration of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O is also obtained. This variation in the composition of the exhaust gases requires an analysis of the influence of these compounds on the reaction mechanism of the oxidation catalyst, as their presence can inhibit or promote new reaction pathways.

This influence on reactivity is not usually taken into account in the reaction mechanisms proposed for these systems. In conventional combustion, the range of concentrations of these species is limited, so their effect is always similar and their concentration is not considered a critical variable. However, this changes with oxy-combustion gases.

To this end, the present work proposes to explore the need to make the dependence of the reaction mechanism on the concentration of CO<sub>2</sub> and water vapour in the exhaust gases explicit. This includes incorporating the concentration of these into the rates of the reactions already present in the mechanism, either directly or through inhibition terms, as well as defining new reactions involving these species and generating new reaction pathways for the pollutants. The mechanism will be implemented in an oxidation catalyst model that solves convective, diffusive and reactive transport in monolithic reactors, in order to validate it against experimental results.

**Keywords:** Oxyfuel combustion, catalyst, oxidation, emissions



# ÍNDICE DE LA MEMORIA

Documentos contenidos en el Trabajo Fin de Máster:

- Memoria técnica
- Presupuesto

<b>I. MEMORIA TÉCNICA.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Justificación.....	1
1.2 Objetivos .....	4
1.3 Antecedentes .....	4
1.4 Viabilidad del proyecto.....	5
1.5 Metodología.....	5
1.6 Relación del trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible .....	7
<b>Capítulo 2. Estado del arte .....</b>	<b>9</b>
2.1 Introducción .....	9
2.2 Motores de oxcombustión .....	10
2.3 Emisiones contaminantes .....	11
2.3.1 Monóxido de carbono .....	12
2.3.2 Hidrocarburos sin quemar .....	13
2.3.3 Óxidos de nitrógeno .....	13
2.3.4 Partículas .....	14
2.4 Normativa de emisiones contaminantes.....	14
2.5 Sistemas de postratamiento.....	15
2.5.1 Reactores Catalíticos .....	17
2.5.2 Reactores catalíticos de oxidación.....	19
2.6 Modelado de reactores catalíticos.....	21
2.6.1 Consideraciones generales de los modelos .....	21

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

---

2.6.2	Modelo de solución asintótica .....	21
2.6.3	Modelo promediado transversal con difusión .....	22
2.6.4	Solución general del modelo.....	23
2.6.5	Definición de parámetros físicos.....	25
2.6.6	Influencia de cada reacción en la variación de concentración.....	27
2.7	Modelado cinético de un catalizador OC para oxidación.....	27
2.7.1	Oxidación del CO .....	27
2.7.2	Oxidación del HC .....	29
2.7.3	Inhibición del CO <sub>2</sub> .....	30
2.7.4	Inhibición del H <sub>2</sub> O .....	30
2.8	Mecanismo de reacción .....	30
2.9	Solución específica.....	31
2.9.1	Solución para el CO.....	32
2.9.2	Solución para el H <sub>2</sub> O .....	32
2.9.3	Solución para el O <sub>2</sub> .....	33
2.9.4	Solución para el CO <sub>2</sub> .....	34
2.9.5	Solución para el HC.....	35
2.9.6	Contribución de las reacciones en la variación de la concentración.....	35
2.9.7	Solución para el recubrimiento de grupos hidroxilo .....	36
<b>Capítulo 3. Aplicación del modelo .....</b>		<b>38</b>
3.1	Parámetros geométricos .....	38
3.2	Inhibición del CO <sub>2</sub> .....	40
3.3	Inhibición del H <sub>2</sub> O .....	40
<b>Capítulo 4. Implementación y calibración en Matlab.....</b>		<b>42</b>
4.1	Rutina de calibración del modelo .....	42
4.2	Calibración del modelo .....	44
4.2.1	Calibración del modelo con CO <sub>2</sub> .....	45
4.2.2	Calibración del modelo con H <sub>2</sub> O .....	47
<b>Capítulo 5. Discusión de Resultados.....</b>		<b>51</b>
5.1	Análisis de resultados .....	51
5.1.1	Modelo con CO <sub>2</sub> .....	51

5.1.2	Modelo con H <sub>2</sub> O .....	54
5.2	Análisis del recubrimiento de grupos hidroxilo .....	57
5.3	Error de los modelos .....	58
5.3.1	Modelo con CO <sub>2</sub> .....	58
5.3.2	Modelo con H <sub>2</sub> O .....	60
5.4	Análisis de las contribuciones de las reacciones.....	62
<b>Capítulo 6. Conclusiones y trabajos futuros .....</b>		<b>67</b>
1.	Conclusiones .....	67
2.	Trabajos futuros.....	68
<b>Capítulo 7. Bibliografía.....</b>		<b>69</b>
<b>II. Presupuesto.....</b>		<b>75</b>
1.	Introducción.....	77
2.	Mano de obra.....	77
3.	Hardware .....	77
4.	Software.....	78
5.	Presupuesto total .....	78
<b>III. Anexos .....</b>		<b>80</b>
Anexo A.....		82
Contribución de cada reacción a la variación de concentración.....		82
Contribución del CO .....		82
Contribución del H <sub>2</sub> O.....		82
Contribución del CO <sub>2</sub> .....		82
Contribución del O <sub>2</sub> .....		83

## **INDICE DE TABLAS**

Tabla 2.1. Evolución de las emisiones según las normativas para los turismos (g/km).....	15
Tabla 2.2. Mecanismo de reacción .....	31
Tabla 2.3. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de CO.....	32
Tabla 2.4. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de H <sub>2</sub> O .....	33
Tabla 2.5. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de O <sub>2</sub> .....	34
Tabla 2.6 Reacciones involucradas en la producción y el consumo de CO <sub>2</sub> .....	34
Tabla 2.7. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de HC.....	35
Tabla 2.8 Reacciones en las que participan los grupos hidroxilos .....	36
Tabla 3.1 Radios de acuerdo medidos experimentalmente .....	39
Tabla 4.1. Especificaciones del motor utilizado para los ensayos .....	44
Tabla 4.2. Composición de los gases de entrada de los ensayos para la inhibición del CO <sub>2</sub> .....	45
Tabla 4.3. Resultados de las constantes de reacción .....	46
Tabla 4.4. Resultado de las constantes de independización.....	47
Tabla 4.5 Composición de los gases de entrada de los ensayos para la inhibición del H <sub>2</sub> O.....	47
Tabla 4.6. Resultados de las constantes de reacción .....	49
Tabla 4.7. Resultado de las constantes de independización.....	49
Tabla 5.1. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de CDC.....	59
Tabla 5.2. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicombustión .....	59
Tabla 5.3. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicombustión y SV 100000 h <sup>-1</sup> .....	61
Tabla 5.4 Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicombustión y SV 100000 h <sup>-1</sup> . Ensayo con el 46% de H <sub>2</sub> O .....	61
Tabla 5.5. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicombustión y SV 150000 h <sup>-1</sup> .....	62
Tabla 5.6. Reacciones que se utilizan en el análisis de las contribuciones .....	63

### **Tablas del presupuesto**

Tabla P.1. Desglose del coste de la mano de obra del proyecto .....	77
Tabla P.2. Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto .....	78
Tabla P.3. Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto .....	78
Tabla P.4. Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto .....	79

### **Tablas de los anexos**

Tabla A.1 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO. ....	82
Tabla A.2 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H <sub>2</sub> O. ....	82
Tabla A.3 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO <sub>2</sub> . ....	82
Tabla A.4 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del O <sub>2</sub> . ....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Emisiones medias mensuales 2019-2024 de CO <sub>2</sub> en ppm [1].....	1
Figura 1.2. Emisiones medias mensuales 1980-2024 de CO <sub>2</sub> en ppm [1].....	1
Figura 1.3. Emisiones brutas de GEI en 2021 por sectores en España. Adaptado de [2] .....	2
Figura 1.4. Emisiones brutas de GEI en 2021 por tipo de gas en España. Adaptado de [2].....	2
Figura 1.5. Variación de emisiones de CO <sub>2</sub> por tipo de combustible respecto 2019 a nivel global. Adaptado de [4].....	3
Figura 1.6. Esquema de la metodología seguida en el trabajo.....	6
Figura 1.7. ODS relacionados con el trabajo. Adaptado de [17] .....	7
Figura 2.1. Clasificación de los motores. Adaptado de [18] .....	9
Figura 2.2. Variación de la temperatura en los análisis de simulaciones químicas a 3000 rpm y 11 bar [19].....	11
Figura 2.3. Variación de la velocidad de llama en los análisis de simulaciones químicas a 3000 rpm y 11 bar [19].....	11
Figura 2.4. Representación gráfica del funcionamiento de un sistema SCR. Adaptado de [24]..	16
Figura 2.5. Evolución de las paredes de un DPF con el tiempo. Adaptado de [25] .....	17
Figura 2.6. Monolito de un catalizador [27] .....	18
Figura 2.7. Funcionamiento de un TWC [29] .....	19
Figura 2.8. Esquema de funcionamiento de un OC [30].....	20
Figura 2.9. Geometría del catalizador OC monocapa .....	26
Figura 2.10. Oxidación del CO con grupos ·OH. Adaptado de [50] .....	28
Figura 3.1. Microscopía de las celdas del OC .....	38
Figura 3.2. Medida de referencia para la medida del radio de acuerdo .....	39
Figura 3.3. Medida de los radios de acuerdo del 1-5.....	39
Figura 3.4. Medida de los radios de acuerdo del 6-9.....	39
Figura 3.5. Medida de los radios de acuerdo del 10-14 .....	39

Figura 4.1. Representación gráfica de la rutina de calibración .....	43
Figura 4.4. Influencia del CO <sub>2</sub> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales .....	46
Figura 4.3. Influencia del H <sub>2</sub> O en la oxicomcombustión a SV 100000 h <sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales .....	48
Figura 4.4 Influencia del H <sub>2</sub> O en oxicomcombustión a SV 150000 h <sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales .....	48
Figura 5.1. Influencia del CO <sub>2</sub> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados del modelo .....	51
Figura 5.2. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 50000 h <sup>-1</sup> .....	52
Figura 5.3. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 100000 h <sup>-1</sup> .....	52
Figura 5.4. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 150000 h <sup>-1</sup> .....	52
Figura 5.5. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y 50000 h <sup>-1</sup> .....	53
Figura 5.6. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y 100000 h <sup>-1</sup> .....	53
Figura 5.7. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y 150000 h <sup>-1</sup> .....	53
Figura 5.8. Influencia del H <sub>2</sub> O en la oxicomcombustión a SV 100000 h <sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados del modelo .....	54
Figura 5.9. Influencia del H <sub>2</sub> O en la oxicomcombustión a SV 150000 h <sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados del modelo .....	54
Figura 5.10. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en ausencia de H <sub>2</sub> O y 100000 h <sup>-1</sup> .....	55
Figura 5.11. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 6% H <sub>2</sub> O y 100000 h <sup>-1</sup> .....	55
Figura 5.12. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 46% H <sub>2</sub> O y 100000 h <sup>-1</sup> .....	56
Figura 5.13. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en ausencia de H <sub>2</sub> O y 150000 h <sup>-1</sup> .....	56
Figura 5.14. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 6% H <sub>2</sub> O y 150000 h <sup>-1</sup> .....	56

Figura 5.15. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 9% H <sub>2</sub> O y 150000 h <sup>-1</sup> .....	57
Figura 5.14. Comparación del recubrimiento de grupos ·OH entre distintas cantidades de agua en función de la temperatura para una SV 100000 h <sup>-1</sup> (a) y una SV 150000 h <sup>-1</sup> (b) .....	57
Figura 5.22. Error entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia conversión del CO (a) y de los HC (b) en CDC y oxicomustión en ausencia de H <sub>2</sub> O.....	58
Figura 5.23. Error entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia conversión del CO (a) y de los HC (b) en oxicomustión.....	60
Figura 5.17. Contribución de las reacciones para una SV 100000 h <sup>-1</sup> en ausencia de agua.....	63
Figura 5.18. Contribución de las reacciones para una SV 100000 h <sup>-1</sup> con un 6% de agua .....	64
Figura 5.19. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h <sup>-1</sup> en ausencia de agua.....	65
Figura 5.20. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h <sup>-1</sup> con un 6% de agua .....	65
Figura 5.21. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h <sup>-1</sup> con un 9% de agua .....	66

# TABLA DE SÍMBOLOS

## Latinos

$A$	– Factor pre-exponencial
$c$	– Concentración de la especie química
$D$	– Diámetro del monolito
$D_e$	– Difusividad efectiva
$D_m$	– Difusividad molecular
$E$	– Error
$E_a$	– Energía de activación
$G_{ox}$	– Factor de inhibición de la oxidación (CO y HC)
$J_{i,j}$	– Flujo entre las fases $i$ e $j$
$j_i$	– Coeficiente de flujo $j$ que afecta a la fase $i$
$K_{eq}$	– Constante de equilibrio
$K_i$	– Constante cinética del factor de inhibición de la oxidación
$k$	– Constante cinética
$R$	– Tasa de reacción
$R_f$	– Radio de acuerdo
$r_i$	– Constante del proceso de resolución a resolución de orden $i$
$S_s$	– Superficie específica
$Sh$	– Número de Sherwood
$T_w$	– Temperatura de la pared
$t$	– Tiempo
$t_D$	– Tiempo característico de la difusión
$u$	– Dirección axial
$u_x$	– Velocidad axial del fluido

- $v_r$  – Coeficiente estequiométrico de la reacción  
 $z$  – Dirección transversal

### Griegos

- $\alpha$  – Longitud lateral del canal  
 $\varepsilon$  – Porosidad  
 $\theta$  – Grado de acumulación  
 $\lambda$  – Relación entre el aire y combustible de la mezcla  
 $\varphi$  – Módulo de Thiele

### Subíndices

- 0 – Fase gas  
1 – Recubrimiento catalítico (*Washcoat*)  
 $c$  – Cruzado  
 $e$  – Efectivo  
 $j$  – Fase (gas o washcoat)  
 $k$  – Especie química  
 $wc$  – Recubrimiento catalítico (*Washcoat*)

### Superíndices

- 0 – Orden de reacción 0  
1 – Orden de reacción 1  
 $m$  – Orden de reacción

## Especies químicas

$\text{Al}_2\text{O}_3$	–	Alúmina
$\text{C}_n\text{H}_m$	–	Hidrocarburos
$\text{C}_n\text{H}_m\text{OH}$	–	Grupo monoalcohol
$\text{CeO}_2$	–	Dióxido de cerio
$\text{CO}$	–	Monóxido de carbono
$\text{COOH}$	–	Grupo carboxílico
$\text{CO}_2$	–	Dióxido de carbono
$\text{Fe}$	–	Hierro
$\text{H}_2$	–	Hidrógeno
$\text{H}_2\text{O}$	–	Agua
$\text{HC}$	–	Hidrocarburos
$\text{La}$	–	Lantano
$\text{N}_2$	–	Nitrógeno
$\text{Ni}$	–	Níquel
$\text{NO}$	–	Monóxido de nitrógeno
$\text{NO}_2$	–	Dióxido de nitrógeno
$\text{NO}_x$	–	Óxido de nitrógeno
$\text{O}_2$	–	Oxígeno
$\text{SiO}_2$	–	Sílice
$\text{TiO}_2$	–	Dióxido de titanio
$\text{V}$	–	Vanadio
$\text{ZrO}_2$	–	Zircona

## **Siglas**

OC	–	Oxidación Catalyst
EGR	–	Exhaust Gas Recirculation
MCIA	–	Motor de Combustión Interna Alternativo
MEC	–	Motor de Encendido por Compresión
MEP	–	Motor de Encendido Provocado
MIEC	–	Mixed Ionic-electronic Conducting Membranes
SV	–	Space Velocity o Velocidad Espacial (inversa del tiempo de residencia)
THC	–	Total de hidrocarburos sin quemar

# **I. MEMORIA TÉCNICA**

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Justificación

En 1896 el ensayo “La influencia del carbónico en el aire, sobre la temperatura del suelo”, escrito por Svante August Arrhenius, hacía público el impacto del CO<sub>2</sub> sobre el medioambiente. Sin embargo, debido al bajo impacto que generaba el CO<sub>2</sub> en la naturaleza, la comunidad científica no lo consideró relevante. Con el aumento de la población y de la industria, aumentó significativamente la presencia de dióxido de carbono y otros gases precursores del cambio climático. Todo ello, llevó a que tanto la comunidad científica, como sucesivamente los líderes políticos, declararan el calentamiento global como una amenaza para el planeta.

Desde la primera convención sobre el cambio climático, llevada a cabo en Berlín en 1995, se han ido estableciendo protocolos y acuerdos cada vez más ambiciosos para reducir las emisiones y frenar el cambio climático. Por ende, las ciudades y la industria se han visto obligadas a implantar medidas con la finalidad de alcanzar los límites fijados de CO<sub>2</sub> y el resto de los gases contaminantes. No obstante, la tendencia del aumento del nivel de CO<sub>2</sub> a nivel global sigue siendo creciente, como queda reflejado en la Figura 1.1 y en Figura 1.2, donde se muestran los datos recopilados del NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) en el Observatorio Mauna Loa [1]. Se muestran con la línea roja la media mensual y con la línea negra, la media mensual eliminando la estacionalidad.

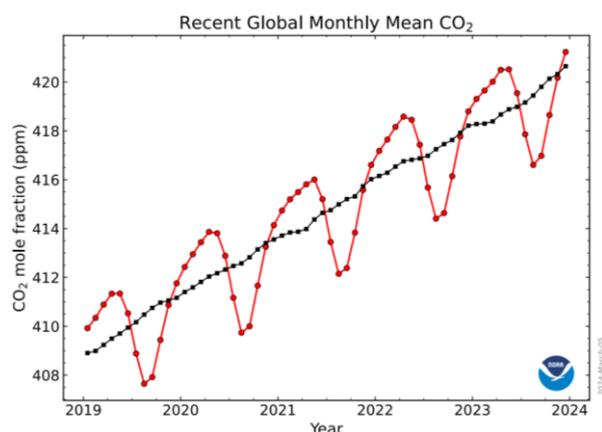


Figura 1.1. Emisiones medias mensuales 2019-2024 de CO<sub>2</sub> en ppm [1]

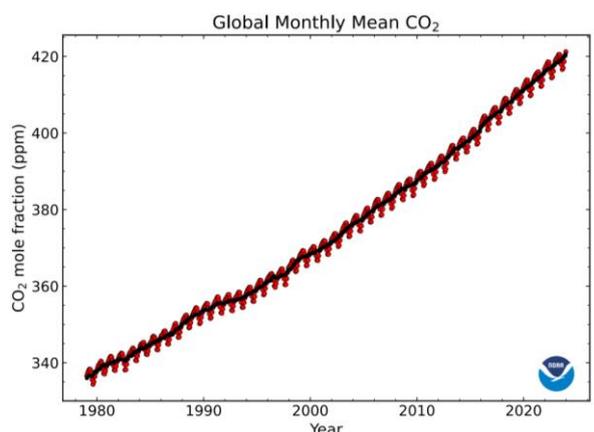


Figura 1.2. Emisiones medias mensuales 1980-2024 de CO<sub>2</sub> en ppm [1]

La situación actual ha propiciado una creciente necesidad de generar energía procedente de fuentes sostenibles impulsando nuevas investigaciones los últimos años. Aunque el CO<sub>2</sub> y el vapor de H<sub>2</sub>O son los productos principales de la combustión, también se generan otras

emisiones producto de los procesos de combustión convencional como los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos sin quemar (HC) y las partículas. Por lo que es necesario reducir tanto las emisiones de  $\text{CO}_2$ , como la del resto de contaminantes. En la Figura 1.4 se observa como el sector transporte y el sector industrial son los más influyentes, mientras que en la Figura 1.3 se detalla que aparte del  $\text{CO}_2$  se emiten otro tipo de gases subproducto de la combustión incompleta.

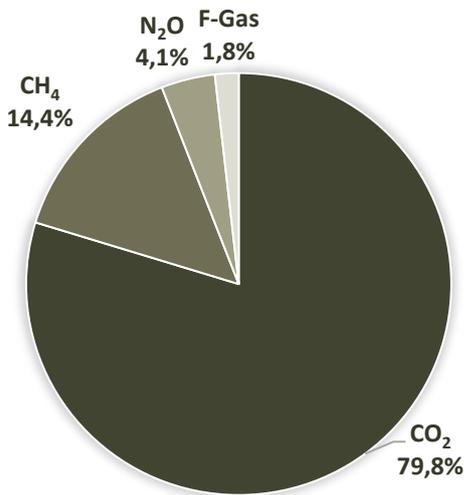


Figura 1.3. Emisiones brutas de GEI en 2021 por sectores en España. Adaptado de [2]

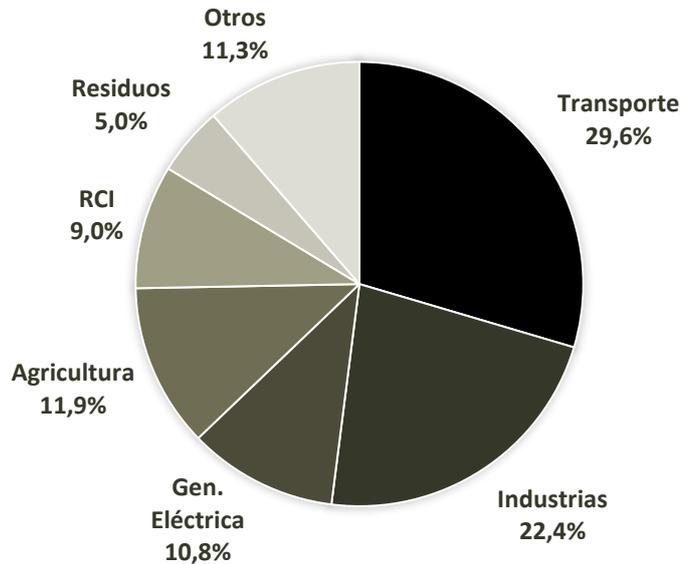


Figura 1.4. Emisiones brutas de GEI en 2021 por tipo de gas en España. Adaptado de [2]

La transición energética abarca, por lo tanto, los emisores de grandes fuentes estacionarias, como pueden ser las empresas, como a los emisores de fuentes pequeñas y/o móviles, como pueden ser los medios de transporte. Si se analizan las emisiones por sector a nivel mundial se observan pequeñas variaciones, pero manteniéndose la influencia del transporte y la industria sobre el resto de los sectores.

Por lo tanto, aunque se ha incrementado la inversión en fuentes de energía renovables, todavía se sigue produciendo energía mediante fuentes no renovables. En consecuencia, es necesario analizar el tipo de combustibles que se siguen utilizando para la generación de energía. En la Figura 1.5 se ilustra como el uso del carbón sigue teniendo una clara presencia en la producción de energía, seguido del gas natural y finalmente los productos del petróleo que se usan principalmente para el transporte. A su vez, la tendencia muestra que se prioriza el uso del gas natural, sin embargo, la necesidad de energía obliga a incrementar el uso del carbón.

Ante esta situación, la industria del transporte y de la energía se encuentran en la necesidad de investigar e implementar nuevas tecnologías más sostenibles que permitan cumplir con los límites medioambientales establecidos. El hidrogeno verde, el cual se obtienen a partir de la electrólisis del agua, se presenta como una de las alternativas en la transición energética por ser un proceso de obtención de combustible libre de carbono por medio de energías renovables. En la situación actual, España podría posicionarse como líder mundial de

hidrogeno verde por su posicionamiento geográfico y su apuesta por la generación de energías sostenibles [3]. En este contexto, la oxicomcombustión adquiere un importante papel como tecnología que busca optimizar y reducir el impacto de los procesos de combustión convencionales.



Figura 1.5. Variación de emisiones de CO<sub>2</sub> por tipo de combustible respecto 2019 a nivel global. Adaptado de [4]

En el proceso de obtención de hidrogeno verde mediante electrólisis, se lleva a cabo la ruptura de los enlaces de la molécula de agua para obtener H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, según la ecuación 1.1. En este proceso a diferencia del proceso convencional de reformado con vapor, no se genera CO<sub>2</sub>. Esto se debe a que se lleva a cabo a partir de energías renovables o de la energía residual de las centrales nucleares.



Los electrolizadores comercializados industrialmente son de tipo alcalino o tipo PEM, siendo el más comercializado el alcalino por la madurez de la tecnología y su coste, pese a tener una eficiencia que el PEM que se está introduciendo en el mercado [5].

El proceso de obtención de hidrogeno genera, por lo tanto, medio mol de oxígeno por cada mol de hidrogeno. Pero si lo pasamos a términos de masa, se generan 8 kg de oxígeno por cada kg de hidrogeno. Actualmente, el oxígeno producido en este proceso es liberado a la atmosfera, mientras que el hidrogeno es almacenado. Sin embargo, si se piensa en el oxígeno como comburente de un proceso de oxicomcombustión se podría considerar un subproducto de alto valor añadido.

El proceso de oxicomcombustión se fundamenta en el proceso de combustión, pero con oxigeno puro en vez de aire como comburente. De esta forma, el proceso se lleva a cabo de forma más eficiente, con menos productos de la combustión y con un postproceso más simple. Aunque el caso expuesto se fundamenta en la producción de oxígeno, a partir de la electrólisis del hidrogeno, existen investigaciones basadas en el uso de MIEC (Mixed Ionic-electronic

Conducting Membrane) [6] para separar el oxígeno del aire, teniendo así alternativas para la obtención de oxígeno.

Los procesos de combustión requieren postratamientos para transformar los contaminantes presentes en los gases de escape, procedentes de una combustión incompleta o de la reacción del nitrógeno presente en el aire. Sin embargo, en la oxicombustión los gases de escape son, principalmente,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y en menor medida productos de la combustión incompleta, asemejándose más a una combustión completa.

La ausencia de nitrógeno influye en varios aspectos. Por una parte, al no tener nitrógeno en la admisión tampoco se generan  $\text{NO}_x$ . A su vez, al tener un mayor contenido en oxígeno también se necesitan inertes que hagan la función del nitrógeno y disminuyan las temperaturas. Este papel lo realiza el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , que son los encargados de controlar las temperaturas del proceso de combustión, mediante los elevados caudales de recirculación de la válvula EGR (Exhaust Gas Recirculation). Por otra parte, los altos caudales disminuyen la presencia de CO y HC sin quemar en la línea de postratamiento. Por lo tanto, la alta concentración  $\text{CO}_2$  en los gases de escape facilita su captura para utilizarlo en la economía circular.

## 1.2 Objetivos

El presente trabajo se centra en la implementación del mecanismo de reacción de un catalizador de oxidación monocapa para sistemas de oxicombustión. Todo ello, teniendo en cuenta la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y la formación de grupos funcionales intermedios con la finalidad de analizar la influencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$ , en el proceso de conversión de CO y HC.

Para llevar a cabo el propósito del trabajo, es necesario alcanzar una serie de objetivos:

- Estudiar y profundizar en el estado del arte de los catalizadores de oxidación (OC), así como en los mecanismos de reacción que se llevan a cabo.
- Desarrollar el mecanismo de reacción detallado para un catalizador de oxicombustión teniendo en cuenta la influencia del  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$ .
- Definir la solución específica de las especies químicas que intervienen en el mecanismo de reacción expuesto.
- Implementar el modelo en Matlab para realizar la calibración y validación de los parámetros de reacción mediante ensayos experimentales.
- Realizar un análisis comparativo respecto a los datos experimentales con la finalidad de demostrar la influencia de las diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}$  en los gases de escape.

## 1.3 Antecedentes

La propuesta de implementar sistemas de oxicombustión que permitan reducir la cantidad de  $\text{CO}_2$  y contaminantes emitidos, propicia la necesidad de implementar modelos computacionales que permitan reproducir el comportamiento fisicoquímico de las especies presentes en los gases de escape del proceso de oxicombustión. Por lo tanto, este proyecto

está relacionado con las investigaciones anteriormente realizadas en Instituto Universitario de Investigación CMT-Clean Mobility&Thermofluids.

Las investigaciones tienen su origen en el CMT con la tesis doctoral de Pedro Piqueras [7], donde se elaboró un modelo de filtro de partículas con capacidad de predicción de la pérdida de presión y transmisión de calor. La investigación prosiguió con la Tesis Doctoral de Oscar Gracia Afonso [8], la cual llevo a cabo un modelo de transmisión de calor avanzado y la simulación de la pérdida de presión cuando los filtros se van cargando; la Tesis Doctoral de Emanuele Angiolini [9] donde se estudió la carga y modelado del filtro. Posteriormente, en la Tesis Doctoral de Enrique Sanchis [10] se creó un modelo de regeneración en los filtros y un modelo DOC preliminar y en la Tesis Doctoral de María José Ruiz [11] se han desarrollado modelos de valor medio para diferentes catalizadores en sistemas postratamiento de monolito de flujo continuo.

Por último, en el TFM de Carla Conde [12] se desarrolló un modelo de un DOC con implementación del mecanismo de reacción de óxidos de nitrógeno e hidrógeno y recientemente, en el TFM de Javier García [13] se realizó una evaluación de la eficiencia de conversión de los gases de un proceso de oxicombustión.

Por otra parte, se están llevando a cabo en el CMT diversas investigaciones para aplicar el proceso de oxicombustión a los sistemas de propulsión y generación de energía. Los estudios realizados en la Tesis Doctoral de Fabio Gutiérrez [14], en donde se analizan los ciclos de oxicombustión con producción de oxígeno *in situ* o los artículos de J. R. Serrano [15], [16] donde se evalúa la viabilidad de los sistemas de oxicombustión, constatan el esfuerzo de investigación de este tipo de sistemas en el CMT.

Todas las investigaciones mencionadas guardan relación dentro de la temática de presente trabajo y forman parte de bases en su desarrollo.

## 1.4 Viabilidad del proyecto

Este proyecto ha sido llevado a cabo íntegramente en el Instituto Universitario de Investigación CMT – Clean Mobility and Thermofluids de la Universidad Politécnica de Valencia. El centro cuenta con los medios adecuados para su realización, ya sea por su personal cualificado, recursos informáticos y su infraestructura. Por ende, la totalidad de los gastos necesarios para realizar la investigación son proporcionados por dicho departamento, lo cual garantiza la viabilidad del proyecto.

## 1.5 Metodología

La metodología seguida para el desarrollo y realización del trabajo se compone por una serie de pasos, mostrados en la Figura 1.6, que permiten llevar a cabo el trabajo.

En primer lugar, se realiza el planteamiento del trabajo al igual que se fijan los objetivos que se pretenden conseguir. Seguidamente, se realiza una revisión del estado del arte sobre las emisiones contaminantes, los sistemas de postratamientos actuales, el estado de la

## MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

investigación sobre sistemas de oxicomustión y el modelado de catalizadores. De esta forma, se tiene una visión teórica del problema a tratar y se conocen las herramientas para desarrollar una solución. Todo esto, se encuentra detallado en el Capítulo 2.

Acto seguido, en Capítulo 3. se particulariza el mecanismo del catalizador de oxidación teniendo en cuenta la influencia del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Todo esto, se realiza definiendo los parámetros geométricos y las concentraciones de las especies del catalizador correspondientes a los ensayos experimentales.

En el Capítulo 4. el modelo del mecanismo de reacción se implementa en Matlab para llevar a cabo la calibración a partir de los datos experimentales. Seguidamente, en el Capítulo 5. se validan los resultados con los ensayos experimentales en presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , comprobando la validez del modelo elaborado.

Finalmente, se exponen las conclusiones obtenidas del presente trabajo, así como se presentan las vías de desarrollo para futuras vías de investigación.

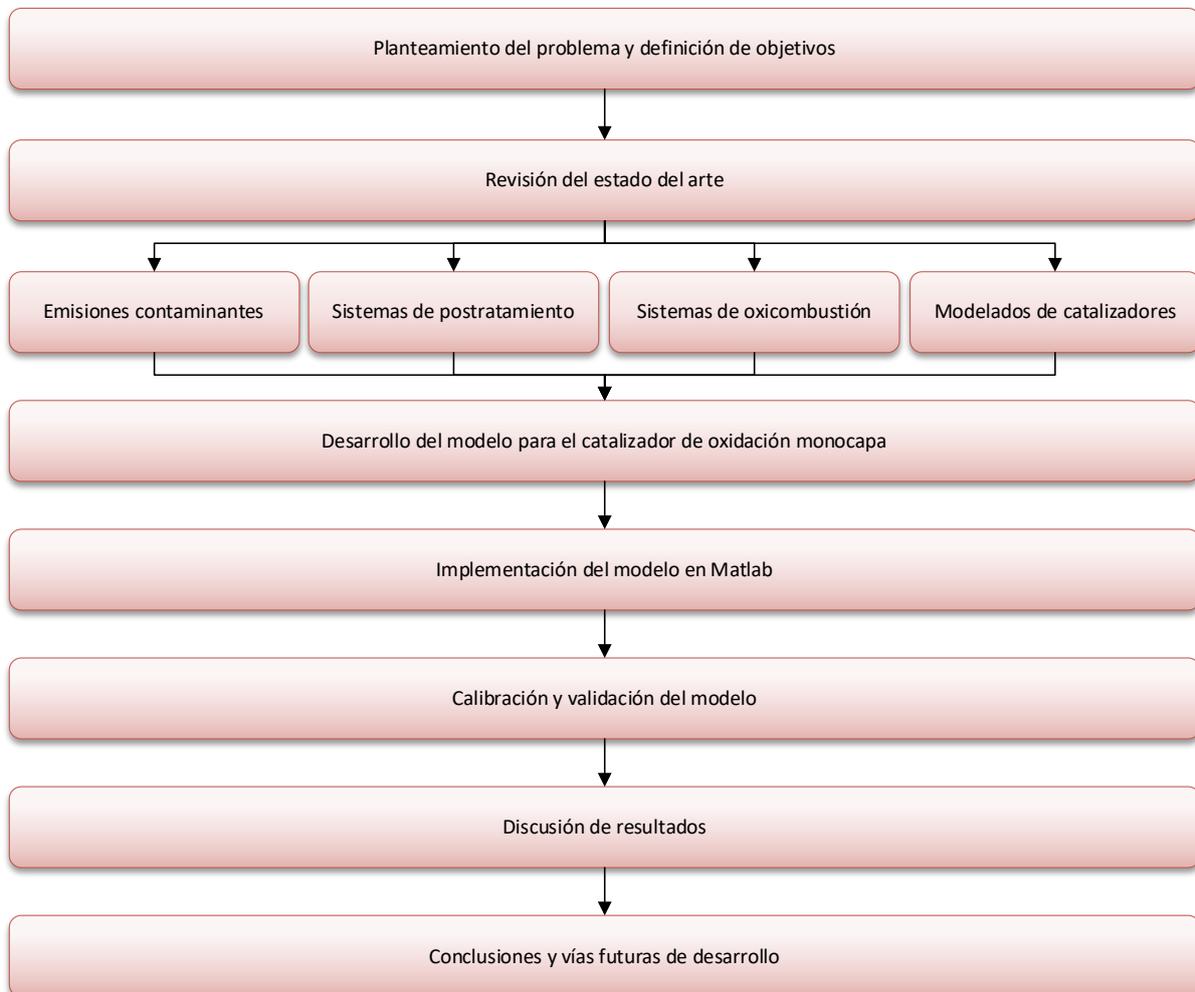


Figura 1.6. Esquema de la metodología seguida en el trabajo

## 1.6 Relación del trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

El presente trabajo se enmarca en la línea de investigación que se centra en la búsqueda de tecnologías de propulsión y generación de energía sin emisiones de contaminantes. Además, con el presente proyecto no solo se busca reducir la emisión de contaminantes, si no que, también se busca conseguir cero emisiones de carbono netas. Por lo tanto, el trabajo se encuentra dentro de los ODS establecidos por las Naciones Unidas [17]. En la Figura 1.7 se resaltan los ODS que guardan más relación con el trabajo.



Figura 1.7. ODS relacionados con el trabajo. Adaptado de [17]

A continuación, se detalla la relación de los ODS con el presente trabajo.

- **ODS 3: Salud y bienestar.** El proceso de oxidación se lleva a cabo en ausencia del nitrógeno presente en el aire, el cual se transforma en óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en el proceso de combustión convencional. Por un lado, al realizar el proceso sin nitrógeno, no se generan  $\text{NO}_x$ . Por otro lado, al eliminar el CO y los HC mediante el catalizador de oxidación desarrollado en este trabajo, se evita la emisión de contaminantes que afectan gravemente a la salud humana. Por consiguiente, este trabajo está alineado con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).
- **ODS 7: Energía sostenible y no contaminante.** El trabajo forma parte del proyecto de oxidación con captura de  $\text{CO}_2$  que busca tener 0 emisiones netas de carbono, lo que entra dentro de los objetivos de obtener energía limpia y no contaminante.
- **ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles.** La implementación de tecnologías de propulsión más limpias tiene un impacto positivo en la calidad del aire en las áreas urbanas contribuyendo a descarbonizar las zonas residenciales.

- **ODE 13: Acción por el clima.** Con el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , que es viable en el proceso de oxidación, se consigue cerrar el ciclo de carbono, evitando su emisión y contribución al aumento del calentamiento global.

## CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Introducción

Los MCI (Motores de Combustión Interna Alternativos) son mecanismos que transforman la energía química contenida en una sustancia en energía térmica, que se transforma a su vez en energía mecánica. Este proceso se realiza en el seno del fluido desarrollando trabajo sobre un dispositivo móvil de desplazamiento rectilíneo, quedando categorizado dentro de todos los tipos de motores que se muestran en la Figura 2.1.

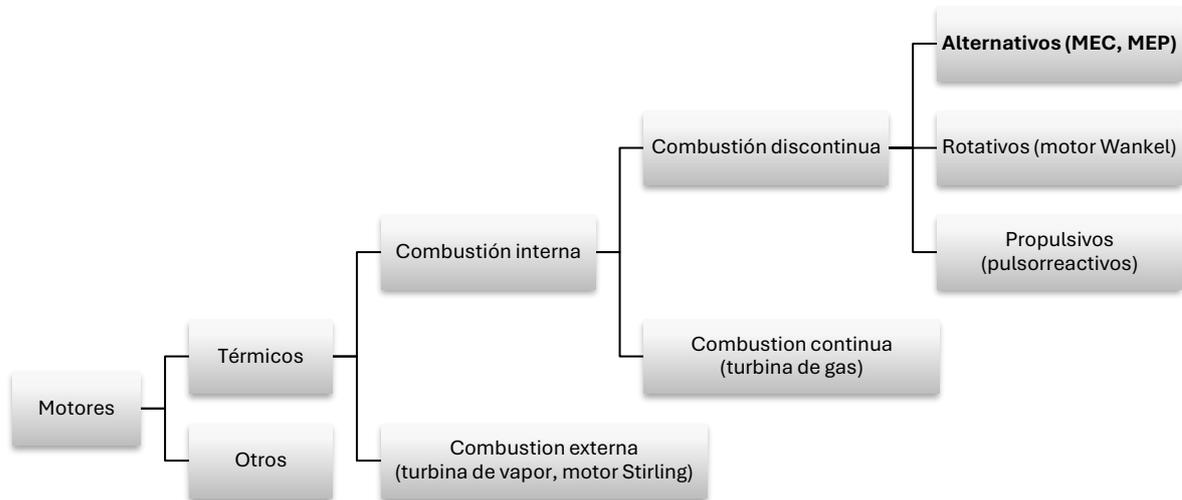


Figura 2.1. Clasificación de los motores. Adaptado de [18]

Los MCI se pueden clasificar principalmente según:

- El proceso de combustión: MEC (Motores de Encendido por Compresión) y MEP (Motores de Encendido Provocado)
- Los ciclos de trabajo: Motores de dos tiempos y motores de cuatro tiempos
- Presión de admisión: Natural y sobrealimentados
- Tipo de refrigeración: Por líquido y por aire
- Tipo y disposición de los cilindros

La clasificación expuesta es una generalización de las principales diferencias que pueden existir en los MCI, siendo muchas las diferencias que pueden tener los MCI actuales. Sin embargo, coinciden en las ventajas que los han hecho dominar en un gran número de aplicaciones.

Entre las ventajas resalta principalmente por:

- El alto rendimiento frente al resto de motores, llegando a alcanzar un 55%, referido a la energía disponible en el combustible.
- La adaptación a distintos rangos de trabajo. A diferencia de otros motores como las turbinas que solo se adaptan bien a grandes potencias.
- El tipo de combustible. Aunque los combustibles de trabajo son de alta calidad, los MCIA pueden trabajar con combustibles en distintas fases, sólida, líquida o gaseosa, siempre y cuando se pulverice. Los combustibles líquidos comúnmente usados presentan un gran PCI (Poder Calorífico Inferior) frente al volumen.
- Las características constructivas que permiten adaptar el tamaño de los elementos del motor en función de su finalidad y requerimientos.

Por otra parte, las desventajas que se presentan son la emisión de gases contaminantes de los combustibles tradicionales, la limitación de potencia máxima (frente a otras soluciones como las turbinas), la potencia específica máxima (relación peso-potencia) y la actual dependencia de los combustibles fósiles.

Los MCIA resultan interesantes para el proceso de la oxidación y el presente trabajo se centra en el postratamiento de los gases, por lo que, es de interés detallar el funcionamiento del proceso para así contextualizar y entender la composición de los gases.

## 2.2 Motores de oxidación

Los motores de oxidación llevan a cabo un proceso de combustión en un ambiente muy rico en  $O_2$ , donde la temperatura excesivamente alta se controla mediante la recirculación de los gases de escape con una válvula EGR, constituida principalmente por  $CO_2$  y  $H_2O$ , en lugar de  $N_2$ . Los gases de escape están compuestos por  $CO_2$  y vapor de  $H_2O$ , lo que facilita la captura de  $CO_2$ , que se puede separar del  $H_2O$  mediante condensación, estando el gas resultante principalmente compuesto por  $CO_2$ .

En los motores de combustión convencional  $\lambda$  se refiere a la relación entre el aire y combustible de la mezcla que entra por la admisión al motor. Sin embargo, en la oxidación como la entrada es oxígeno puro,  $\lambda$  mide la relación entre el oxígeno y el combustible. Mediante la variación de  $\lambda$  y las tasas de EGR se pueden encontrar una zona de funcionamiento óptimo [15]. De esta manera, se puede trabajar de forma estable con altos caudales de EGR y  $\lambda$  estequiométrica como con bajos caudales de EGR y valores de  $\lambda$  elevados. Esto es preciso para obtener una dilución gases-combustible adecuada en el cilindro para que no se produzca la autodetonación.

La zona donde la oxidación se puede llevar a cabo entre los puntos 1 y 2 de la Figura 2.2 y los puntos 3 y 4 de la Figura 2.3. Los puntos 1 y 2 establecen el límite de la región de temperaturas inferiores a 3000 K, límite que se estableció en los motores convencionales para no perjudicar la integridad del motor. Mientras que los 3 y 4 establecen la velocidad laminar de llama que limita la estabilidad de la combustión.

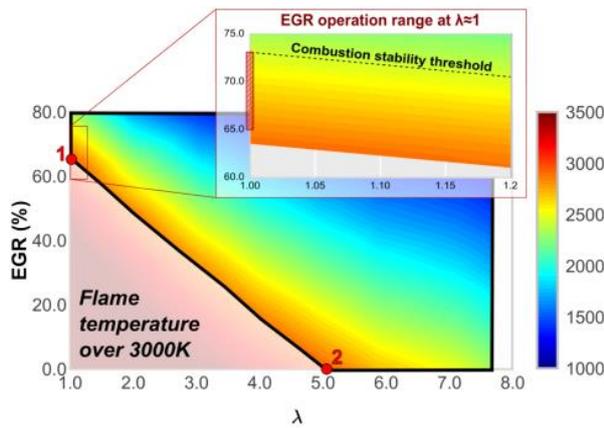


Figura 2.2. Variación de la temperatura en los análisis de simulaciones químicas a 3000 rpm y 11 bar [19]

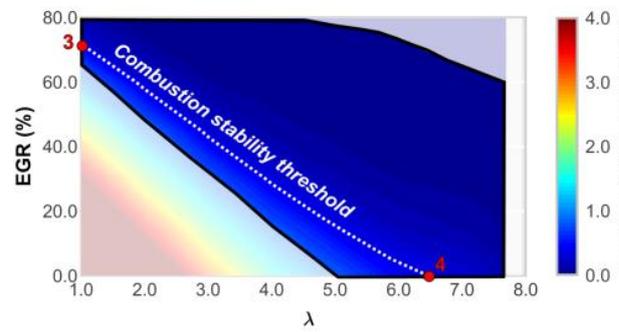


Figura 2.3. Variación de la velocidad de llama en los análisis de simulaciones químicas a 3000 rpm y 11 bar [19]

Cuando aumentamos la recirculación, es necesario inyectar menos caudal de oxígeno para llevar a cabo la combustión debido a la presencia de los gases recirculados. Por otra parte, en el proceso de combustión convencional, cuanto más homogénea sea la mezcla y la  $\lambda \approx 1$ , más fácil será conseguir una combustión completa. Por ende, se buscará trabajar con  $\lambda$  estequiométrica.

Los valores de EGR para la  $\lambda$  estequiométrica se encuentran por encima del 65%. Al aumentar la EGR se consigue disminuir la temperatura dentro del cilindro, evitando sobrepasar los 3000 K. Sin embargo, la combustión se ralentiza para valores superiores de 75% pudiendo llegarse a extinguir la llama. Como consecuencia los valores de EGR serán altos [20].

El funcionamiento del motor se lleva a cabo, por lo tanto, en condiciones estequiométricas ( $\lambda = 1$ ) o ligeramente superior, con tasas de EGR entre 67% y 73%. Se busca trabajar con una mezcla estequiométrica, como ya se comentó, pero al trabajar con un ligero exceso de oxígeno ( $\lambda = 1,1$ ), se consigue disminuir la presencia de CO frente a la de CO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta que en la oxicomustión los gases están compuestos por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, el agua presente también ayuda a evitar la autodetonación de la mezcla. En los estudios de Yu y Wu se analizó el efecto de la inyección de agua antes del PMS (Punto Muerto Superior) para distintos valores de recirculación de EGR, observando un aumento de la eficiencia, alcanzando valores del 46%.

El principal inconveniente de la oxicomustión es el suministro de O<sub>2</sub> necesario, el cual sería subsanado si se obtiene de la electrólisis del H<sub>2</sub>.

## 2.3 Emisiones contaminantes

Como ya se ha comentado en el apartado 1.1, en los gases de combustión existen dos productos inherentes al proceso, que son el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O. Sin embargo, debido a las desviaciones del ciclo de combustión que se producen en comparación a la combustión que se genera en un ciclo ideal, se producen otros contaminantes, como los óxidos de nitrógeno, los

hidrocarburos sin quemar de la combustión y las partículas. Además, los gases de escape de la combustión convencional contienen nitrógeno y oxígeno, presentes en el aire admitido para realizar la combustión.

Los contaminantes se pueden clasificar en primarios y secundarios. Los contaminantes primarios, son los emitidos directamente por el sistema de combustión, mencionados anteriormente. Por otra parte, los contaminantes secundarios, son los que se forman en la atmosfera como producto de las reacciones de los contaminantes primario. Por ello, actuando sobre los contaminantes primarios para evitar su emisión se reducen los contaminantes secundarios. Tanto los primarios como los secundarios afectan a la salud humana como al medio ambiente.

A su vez, los contaminantes se pueden clasificar como contaminantes de ciclo largo o de ciclo corto. Los contaminantes de ciclo largo no son reactivos en la atmosfera, por lo que, su vida atmosférica es prolongada estando presentes durante años o décadas. Entre los contaminantes de ciclo largo se destaca el  $\text{CO}_2$  como precursor del efecto invernadero, aunque existen otros contaminantes de ciclo largo, como el metano, que tienen un potencial mucho mayor que el  $\text{CO}_2$ . Por otra parte, se encuentran los contaminantes de ciclo corto, los cuales son más reactivos y pueden transformarse en contaminantes secundarios. Estos contaminantes pueden generar daños medioambientalmente, pero su impacto no es global. Dentro de este grupo se encuentran los  $\text{NO}_x$  que generan problemas respiratorios y lluvia ácida entre otros. Cabe destacar, que debido a la alta reactividad de los  $\text{NO}_x$  su emisión a elevadas altitudes por parte de los aviones fomenta la destrucción del ozono estratosférico, afectando a la protección que ofrece contra los rayos ultravioleta.

Por todo esto, es importante controlar tanto la emisión de contaminantes primarios para no producir secundarios, así como, evitar la emisión de contaminantes de ciclo corto a determinadas altitudes.

### **2.3.1 Monóxido de carbono**

El monóxido de carbono se produce debido a la combustión incompleta, que ocurre cuando hay una falta de oxígeno disponible. Por lo tanto, la presencia de CO en los gases de combustión depende del dosado o relación aire-combustible. El CO se puede producir por una mezcla rica, como ocurre en los motores MEP donde existe una elevada proporción de combustible o en las combustiones heterogéneas, como ocurre en los motores MEC donde por la presencia de zonas ricas y pobres en la mezcla. Por otra parte, la presencia de CO es superior en motores MEP por el fenómeno de disociación del CO que ocurre a temperaturas cercanas a 2000 K.

La conversión del CO a  $\text{CO}_2$  se produce en una atmosfera oxidante si se da el tiempo de residencia suficiente. Sin embargo, en los ciclos de combustión los tiempos de residencia son demasiado cortos, como ocurre en los motores de MEP, donde la mezcla pierde temperatura rápidamente. En cambio, cuando se da un tiempo de residencia del orden de segundos, como se ocurre en los sistemas de postratamiento, la reacción se completa a  $\text{CO}_2$  [21].

Por ende, los principales factores que propician la aparición de CO en los gases de escape son, las mezclas ricas y la baja propagación de la llama en sistemas heterogéneos para que se produzca la combustión completa.

Los principales efectos de la emisión de esta especie afectan tanto a la salud humana como al medio ambiente. Principalmente, este gas se caracteriza por ser tóxico para el ser humano, evitando que el oxígeno sea captado por los glóbulos rojos, además de generar problemas cardiovasculares y neurológicos. Por otra parte, en presencia de luz el CO produce ozono troposférico, contribuyendo al calentamiento global.

### 2.3.2 Hidrocarburos sin quemar

Al igual que el monóxido de carbono, los hidrocarburos se encuentran presentes en los gases de escape cuando la combustión ha sido incompleta, esto se puede deber por las razones anteriormente descritas, mezcla rica o mezcla heterogénea en la cámara de combustión. Sin embargo, el tipo de mezcla, así como la inyección en motores MEC cobran mucha importancia a la hora de tener HC en los gases de escape.

Los vehículos con mayor presencia de HC son los ciclomotores con motor de 2 tiempos debido a que al producirse la admisión de la carga a la vez que el escape de los gases quemados, se produce un bypass de un 30% del combustible introducido. Sin embargo, en la mayoría de los MCI la presencia de HC se debe a las razones descritas en el párrafo anterior y a la presencia de una pequeña porción de combustible que permanece en la boquilla de los inyectores [22].

Al igual que el CO, los hidrocarburos también contribuyen al calentamiento global, además también son tóxicos y cancerígenos para el ser humano.

### 2.3.3 Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno producidos durante el proceso de combustión son producto de una reacción complementaria a la combustión. Esta reacción se lleva a cabo por la oxidación del nitrógeno presente en el aire, donde las moléculas de  $N_2$  se oxidan con el oxígeno para formar óxido de nitrógeno. Este a su vez se puede oxidar a dióxido de nitrógeno, como se muestra en las reacciones 2.1 y 2.2, pero es necesario que se den tiempo de oxidación residencia mayores y condiciones oxidantes.



El proceso de formación de óxidos de nitrógeno se da cuando se alcanzan altas temperaturas en la cámara de combustión. Los óxidos de nitrógeno formados por este proceso se denominan  $NO_x$  térmico, y aunque los  $NO_x$  también se pueden formar por el contenido de nitrógeno de algunos combustibles, la proporción es considerablemente menor.

Debido a que los  $\text{NO}_x$  se forman a altas temperaturas, los motores MEP presentan mayor contenido de  $\text{NO}_x$  en los gases de escape. Sin embargo, debido a la atmósfera reductora que se consigue en el sistema de postratamiento se consiguen eliminar con facilidad.

Por otra parte, los motores MEC presentan altas relaciones de compresión que generan altas presiones y temperaturas, lo que implica la formación de  $\text{NO}_x$ . No obstante, debido a la atmósfera oxidante de estos motores, es imposible reducir los  $\text{NO}_x$  de la misma forma que se hace en los motores MEP.

### **2.3.4 Partículas**

La formación de partículas se produce en las combustiones a heterogéneas donde la temperatura no es elevada. Estas condiciones se dan en los motores MEC donde la entrada del aire se produce en la carrera de admisión mientras que la inyección del combustible se realiza al final de la carrera de compresión, teniendo poco tiempo para formar una mezcla homogénea. Debido a esto, existen zonas en el cilindro donde la mezcla es rica y por lo tanto se producen inquemados que se aglomeran en formando partículas.

La composición de las partículas es variada, debido a que depende de la combustión y del combustible utilizado. Por ello, la distribución de hidrocarburos en la composición es elevada. Por otra parte, el material particulado se puede clasificar por su tamaño, siendo  $\text{PM}_{2.5}$  si el diámetro de partícula es menor a 2.5 micras y  $\text{PM}_{10}$  si el diámetro de partícula el menor a 10 micras. En este caso, las partículas de menor tamaño son más peligrosas debido a que se pueden introducir en el organismo propiciando enfermedades y problemas de salud.

## **2.4 Normativa de emisiones contaminantes**

Debido a la preocupación por las consecuencias de los contaminantes producidos en la combustión, los organismos reguladores de la unión europea elaboraron una normativa que limita la emisión de los contaminantes descritos en el apartado 2.3. La normativa euro entró en vigor en el año 1992 y se ha ido actualizando, cambiando su número identificativo de la versión en números arábigos.

Con cada actualización desde la Euro 1 hasta la Euro 6, se ha ido disminuyendo los límites de emisión de contaminantes. La normativa en vigor, Euro 6 estableció límites muy estrictos, particularmente para los vehículos diesel.

La nueva normativa Euro 7, la cual se ha pospuesto hasta 2027, introduce cambios significativos para los vehículos electrificados, aumentando el periodo de garantía hasta 10 años o 200000 km. Por otra parte, también incluye nuevos límites de emisiones para frenos y neumáticos y reducen los límites de emisiones para vehículos pesados.

Sin embargo, los límites de emisiones de los vehículos ligeros se mantienen iguales, respecto a la Euro 6 ya vigente. Aun así, los vehículos estarán obligados a cumplir los requisitos de emisiones hasta 200000 km o 10 años de uso. La evolución de la normativa desde su primera versión hasta la versión actual, la Euro 6, se muestran en la Tabla 2.1.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 2.1. Evolución de las emisiones según las normativas para los turismos (g/km)

Tipo	Fecha	CO	THC	HC +NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
<b>Diésel</b>						
Euro 1	Julio de 1992	2.72	-	0.97	-	0.14
Euro 2, IDI	Enero de 1996	1	-	0.7	-	0.08
Euro 2, DI	Enero de 1996	1	-	0.9	-	0.1
Euro 3	Enero de 2000	0.64	-	0.56	0.5	0.05
Euro 4	Enero de 2005	0.5	-	0.3	0.25	0.025
Euro 5	Septiembre de 2009	0.5	-	0.23	0.18	0.005
Euro 6	Septiembre de 2014	0.5	-	0.17	0.18	0.005
Euro 6c	Septiembre de 2018	0.15	-	0.02	0.015	10 <sup>-11</sup>
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)				
<b>Gasolina</b>						
Euro 1	Julio de 1992	2.72	-	0.97	-	-
Euro 2, IDI	Enero de 1996	2.2	-	0.5	-	-
Euro 3	Enero de 2000	2.3	0.2	-	0.15	-
Euro 4	Enero de 2005	1	0.1	-	0.08	-
Euro 5	Septiembre de 2009	1	0.1	-	0.06	0.005b
Euro 6	Septiembre de 2014	1	0.1	0.160	0.06	0.005
Euro 6c	Septiembre de 2018	1	0.1	-	0.06	0.005
Euro 6d-TEMP-EVAP-ISC	Septiembre de 2019	Controles evaporativos (EVAP) + controles de emisiones a coche				
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)				

## 2.5 Sistemas de postratamiento

Las emisiones generadas en la combustión de los MCIAs pueden tratarse mediante soluciones activas o pasivas. Las primeras afectan al diseño del motor y sus componentes, como pueden ser el diseño de la cámara de combustión, sistema de formación de mezcla, el sistema de distribución o la recirculación de gases de escape, antes mencionada. Por otra parte, las soluciones pasivas se centran en el tratamiento de los gases de escape mediante reactores térmicos, catalíticos y químicos y filtros de partículas.

Los reactores térmicos consisten en eliminar el CO y los HC contenidos en los gases de escape mediante reacciones de oxidación a alta temperatura. Para conseguir un rendimiento superior

al 90% en la conversión de los HC, se necesitan temperaturas de 850 °C y tiempos de residencia de 50 ms, aumentado estos si la temperatura desciende. La temperatura se mantiene a lo largo del proceso ya que la reacción es exotérmica, aunque en mezclas ricas es necesario suministrar aire. Con todo esto, por los requerimientos energéticos que demandan y no ser efectivos tanta en mezclas ricas como en pobres se han dejado de utilizar desde la década de los 1970 [23].

Las soluciones actuales utilizadas para suplir la función de los reactores químicos son los reactores catalíticos. Este tipo de reactores contienen una sustancia catalizadora que permite alcanzar el equilibrio químico de las reacciones de oxidación y reducción con mayores rendimientos y menores temperaturas. El catalizador se coloca sobre un soporte por el que pasan los gases de escape a través de una elevada superficie de contacto.

Adicionalmente los reactores catalíticos, en los sistemas de tratamiento de gases de escape también se encuentran los reactores químicos y los filtros de partículas. Los reactores químicos buscan reducir la concentración de algunos productos contaminantes como los reactores catalíticos, pero adicionando alguna sustancia que se mezcla con los gases. Los más usados actualmente son los sistemas de reducción catalítica selectiva. Este sistema es el encargado de disminuir la concentración de  $\text{NO}_x$  presente en los gases de escape de los MEC. En ellos se utiliza una solución de urea, como se muestra en la Figura 2.4, donde mediante una hidrólisis se consigue el amoníaco necesario para tener una relación  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  de 0,9, alcanzando rendimientos de conversión de  $\text{NO}_x$  superiores al 90%. Debido a la alta toxicidad del amoníaco, la inyección de urea se realiza de forma precisa y se equipa el sistema con un catalizador de oxidación de seguridad que impida la emisión de amoníaco por el escape [23].

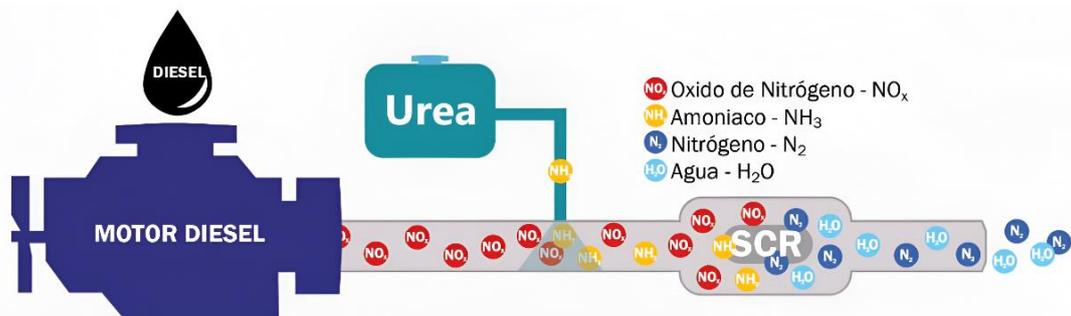


Figura 2.4. Representación gráfica del funcionamiento de un sistema SCR. Adaptado de [24]

Debido a la combustión a bajas temperaturas que se puede llevar a cabo en los MEC y los MEP de inyección directa es necesario el uso de filtros de partículas. Estos filtros inicialmente colocados en los motores MEC denominados DPF (Diesel Particulate Filter) retienen hollín, hidrocarburos, agua y cenizas de los que se componen principalmente las partículas. Sin embargo, la retención de las partículas implica una pérdida de carga que empeora el rendimiento del filtro. Por ello, se añaden catalizadores de oxidación para que, junto con las post-inyecciones del combustible, las cuales aumentan la temperatura de los gases de escape, se consiga llevar a cabo la regeneración del DPF [23].

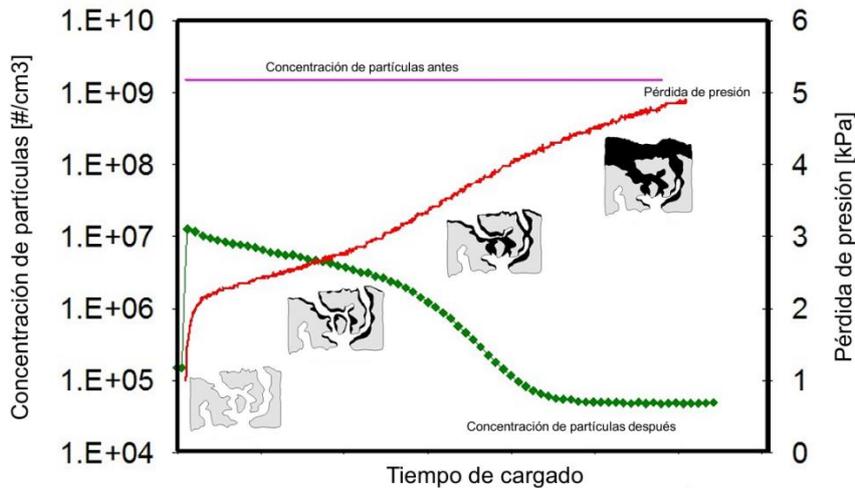


Figura 2.5. Evolución de las paredes de un DPF con el tiempo. Adaptado de [25]

### 2.5.1 Reactores Catalíticos

Existen tres elementos distinguibles en los reactores catalíticos que son el soporte o sustrato mecánico, el recubrimiento (washcoat) y el componente catalizador que es un metal noble. La reacción química se produce tras la absorción del reactante en la superficie de los metales nobles llevándose a cabo a menor temperatura de la que sería necesaria si el componente catalizador no estuviese presente.

El soporte es la estructura sobre la que se van a depositar todos los componentes activos. Su función principal es estructural, por lo que debe estar diseñado para soportar temperaturas superiores a los 1000 °C, tener buena inercia térmica, baja pérdida de carga frente a la corriente de gases de escape, suficiente resistencia mecánica y alta porosidad. El tamaño viene determinado por el caudal de gases de escape de forma que la relación entre el caudal ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) y el volumen del catalizador ( $\text{m}^3$ ) sea  $150000 \text{ h}^{-1}$  [23].

Los primeros soportes eran de esferas de alúmina sinterizadas y aunque actualmente también existen soportes metálicos la mayoría de ellos son cerámicos. El peso de los monolitos metálicos es mayor que el de los cerámicos y cuentan con menor inercia térmica, característica importante para disminuir el periodo de calentamiento en los arranques fríos. No obstante, por la misma razón, el enfriamiento se realiza en menos tiempo, teniendo que ser situados lo más cerca posible de la línea de escape [26].

Los canales del monolito suelen ser cuadrados, aunque pueden adoptar configuraciones triangulares o hexagonales, siendo el material más común la cordierita porosa, como se muestra en la Figura 2.6. El monolito se fabrica por extrusión, siendo posteriormente calcinada. La relación existente entre el diámetro de los canales y su longitud es tal que el flujo dentro del canal es laminar, teniendo una densidad de 60 canales por  $\text{cm}^2$ . Según se aumenta la densidad de canales, aumenta la superficie de contacto entre el gas y el catalizador, aumentando de esta forma el rendimiento. Pero, un aumento de canales también conlleva un aumento de la pérdida de carga [23].



*Figura 2.6. Monolito de un catalizador [27]*

Los recubrimientos (washcoat) de óxidos inorgánicos sobre las superficies interiores tienen como función principal aumentar la superficie de contacto con las sustancias activas, permitiendo obtener superficies en el orden de 10000 a 440000  $\text{m}^2/\text{dm}^3$  de monolito. Por otra parte, permite incluir otras sustancias que mejoren el rendimiento, reduzcan los óxidos de azufre, inhiban la sinterización de metales preciosos, como puede ser los aditivos de Ni, La, V, Zr o Fe.

Los componentes catalizadores principales utilizados en los vehículos ligeros son metales preciosos como el platino (Pt), paladio (Pd) o rodio (Rh) y mezclas entre ellos. El tamaño de las partículas del elemento catalizador está entre 50 y 100 nm y representa entre el 0,1 y el 0,15 % del peso del monolito de un vehículo ligero. El paladio es utilizado para oxidar principalmente CO y las olefinas, mientras que el platino se utiliza para la oxidación de parafinas de cadenas más grandes que al propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), sin embargo, ambos comparten una efectividad semejante en la oxidación de aromáticos. Por otra parte, el rodio se utiliza para la eliminación de  $\text{NO}_x$ , por lo tanto, se utilizan mezclas de Pt + Pd con Rh en los catalizadores de tres vías utilizados principalmente en los MEP [28].

Para llevar a cabo el proceso de oxidación en la mayoría de los sistemas se consigue un rendimiento superior al 80% si el proceso se lleva a cabo por encima de los 300 °C. No obstante, dependiendo de la composición del gas de escape los catalizadores se pueden ser de oxidación, de reducción o de tres vías [26].

Por una parte, los catalizadores de oxidación se utilizan en mezclas pobres, cuando hay oxígeno en el gas de escape, siendo eficaz frente al CO y los HC, y en circunstancias frente a partículas. Por otro lado, los catalizadores de reducción trabajan en mezclas ricas, cuando el gas contiene CO y  $\text{H}_2$  pero no oxígeno, y es activo frente a los  $\text{NO}_x$ , aunque su rendimiento es demasiado bajo. Finalmente, los catalizadores de tres vías (TWC) son eficaces tanto a los gases presentes en el de oxidación como en el de reducción, pero estos solo tienen buenos rendimientos si el gas proviene de una mezcla estequiométrica, como se muestra en la Figura 2.7. Debido a la ausencia de  $\text{NO}_x$ , el tipo de catalizador utilizado es el de oxidación.

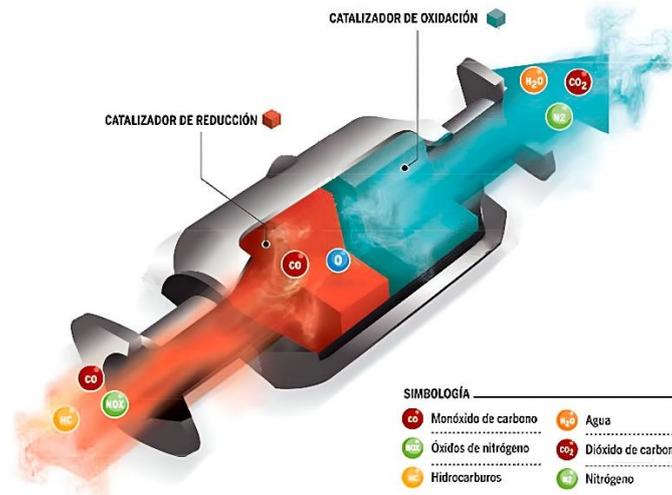
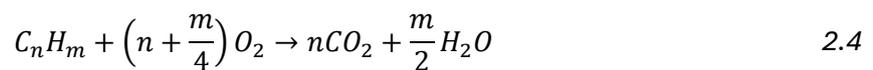


Figura 2.7. Funcionamiento de un TWC [29]

Estos sistemas de postratamiento son los principalmente utilizados en los MCIA actuales, sin embargo, debido a que los productos de la oxicomustión no contienen nitrógeno, el presente trabajo se centrará en los sistemas de oxidación para el tratamiento de los gases de escape.

### 2.5.2 Reactores catalíticos de oxidación

Los reactores de oxidación son empleados principalmente para oxidar el CO, según la ecuación 2.3, y los HC, según la ecuación 2.4, aunque también permiten la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, según la ecuación 2.5.



La estructura del OC (oxidation catalyst), mostrada en la Figura 2.8, está formada por un soporte normalmente cerámico, aunque en algunos casos puede ser metálico, y un recubrimiento que puede ser de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sílice (SiO<sub>2</sub>), zeolitas o zirconia (ZrO<sub>2</sub>) [23].

Cada material tiene su aplicación, por ejemplo, las zeolitas tienen un mejor desempeño en los arranques en frío, debido a que la zeolita puede adsorber los HC a bajas temperaturas y liberarlos cuando la temperatura ha aumentado. Aunque es un desafío equilibrar la liberación con la capacidad de oxidación del catalizador, el uso de la zeolita mejora las emisiones de HC y CO en los arranques en frío.

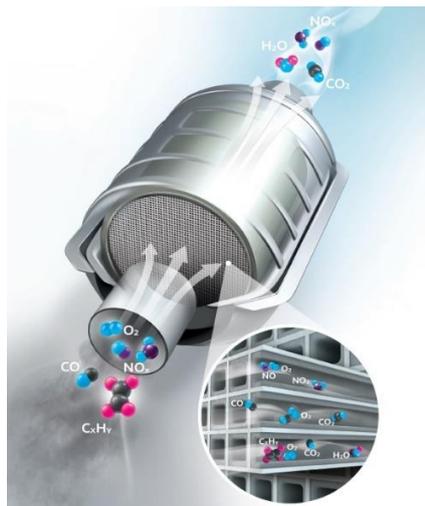


Figura 2.8. Esquema de funcionamiento de un OC [30]

La zirconia es un material muy cristalino, por lo que tiene una superficie menor que la  $Al_2O_3$ . Sin embargo, tal y como indica Hubbard C.P. et al. [31], la zirconia tiene una mayor capacidad de encendido a menores temperaturas y la ausencia de las interacciones que pueden darse entre el Pt y la  $Al_2O_3$ , lo que permite que el Pt/ $ZrO_2$  muestre un mejor rendimiento.

En los estudios realizados por Ishikawa et al. [32] y Yoshida et al. [33] se examinaron el efecto de las propiedades electrónicas del revestimiento sobre la formación de óxido de Pt y propusieron que un soporte ácido como el  $Al_2O_3$  y el  $SiO_2$  inducían una menor densidad electrónica en los catalizadores de Pt que los menos ácidos. Dicho de otra forma, los soportes más ácidos tienen una mayor actividad para el propano. Además, la presencia de soportes ácidos disminuye la formación de óxidos de platino, quienes disminuyen la capacidad de oxidación.

Los catalizadores metálicos más utilizados son el Pd y el Pt, aunque en ocasiones también se emplea el Rh. El Rh proporciona una mayor estabilidad contra la sinterización, pero, debido a su coste, es utilizado principalmente en los TWC para la reducción de  $NO_x$ . Debido a las condiciones de temperatura, los OC tienen entre 2 y 3 veces más cantidad de metal catalizador que un TWC para el mismo volumen de gases de escape.

Los metales muestran actividades diferentes dependiendo de la composición y temperatura de los gases de escape, así como el estado de oxidación de estos. De la misma forma, la actividad también varía si los catalizadores son monometálicos o se componen por la mezcla metales preciosos.

El uso del Pd favorece la oxidación de hidrocarburos de cadena corta como el metano y el propano. Por otra parte, se observaron mayores actividades en la oxidación de estos compuestos cuando el Pd se encuentra oxidado en forma de PdO. Yazawa, Y. et al. [34] descubrieron que la mezcla de PdO y Pd era más activa que un catalizador de PdO para la combustión del propano. Sin embargo, la actividad del catalizador desciende para temperatura superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  donde el PdO se disoció, de forma que no se encontró formación de PdO por encima de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Cuando se requiere oxidar HC de mayor peso molecular, el Pt muestra mayores rendimientos que el Pd. Además, cuando no se trabajan en temperaturas extremas, el Pt muestra una buena actividad de oxidación y actividad suficiente en presencia de SO<sub>2</sub>, que envenena los catalizadores. El Pt tiene mayor actividad de oxidación que el Pd, sin embargo, a diferencia del Pd, la formación de óxidos de Pt reduce la actividad del catalizador, reduciéndose igualmente la actividad por sinterización a altas temperaturas.

El uso de ambos metales en forma de mezcla se ha utilizado en la automoción con la intención de explotar las ventajas de ambos metales. Con todo esto, las mezclas de Pt y Pd mostraron rendimientos inferiores a los monolitos monometálicos de Pt. No obstante, el menor costo del Pd y la posibilidad de trabajar a mayores temperaturas ha generado el estudio de las mezclas para obtener monolitos de menor costo. Skoglundh, M. et al. [35] encontraron que la relación óptima de Pd:Pt era 80:20 % molar, en donde el Pt y el Pd se encuentran formando grupos bimetalicos de núcleo de Pd y coraza de Pt. Las actividades obtenidas fueron mayores que los conformados por núcleo de Pt y coraza de Pd, que presentan mayores rendimientos altas temperaturas.

## 2.6 Modelado de reactores catalíticos

Existen diferentes modelos para sistemas de catalizadores en la bibliografía. Estos modelos parten de las ecuaciones de la conservación de las especies químicas y se basan en la transferencia de masa. Entre ellos se encuentra el modelo de solución asintótica y el modelo promediado transversal con difusión. Con todo esto, se propone una solución con la finalidad de predecir la eficiencia de conversión en catalizadores monolíticos multifuncionales monocapa.

### 2.6.1 Consideraciones generales de los modelos

Los modelos utilizados para los catalizadores de oxidación requieren mecanismos complejos donde intervienen diferentes especies químicas en varias reacciones de forma simultánea. Adicionalmente, los modelos requieren de ecuaciones de conservación que representen los fenómenos físicos, como las ecuaciones de conservación de las especies químicas del gas, ecuación 2.6 , y del washcoat, ecuación 2.7.

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0(z) \frac{\partial c_0}{\partial x} = D_{m_0} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} \quad 2.6$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -D_{e_1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \quad 2.7$$

### 2.6.2 Modelo de solución asintótica

El modelo de solución asintótica propuesto por Bissett [36] propone una simplificación en el modelado de reactores de postratamiento de gases de escape, incluyendo la resistencia a la difusión en los poros del recubrimiento catalítico. El modelo aborda la resolución de las

ecuaciones de reacción-difusión de primer orden de forma analítica, evitando la carga computacional que supone la discretización y resolución numérica en toda la dimensión del grosor del recubrimiento. Por otra parte, pese a que se simplifica el modelado, se consigue conservar la complejidad y no linealidad del sistema de reacción, siendo aplicable en aplicaciones reales.

Sin embargo, aunque la solución abarca las aplicaciones prácticas, puede verse limitado en las situaciones donde las condiciones son extremas o complejas. Además, al ser una solución asintótica donde se aplican simplificaciones, las aproximaciones pueden no representar completamente la resistencia a la difusión.

En el modelo se supone flujo cuasi-estacionario, tal que la ecuación de la conservación del gas se expresa como en la ecuación 2.8. Mientras que, la concentración entre fases puede calcularse a través del perfil de concentraciones, mediante la ecuación 2.9, por la conservación en la dirección tangencial de la solución asintótica.

$$u_x \frac{\partial c_0}{\partial x} = S_{s,gas} k_{m_{0,1}} (c_0 - c_1) \quad 2.8$$

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} = \frac{1}{-D_{e_1}} \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m \quad 2.9$$

### 2.6.3 Modelo promediado transversal con difusión

El modelo desarrollado por Vemuri Balakotaiah [37], es un modelo multicapa de difusión-convección-reacción de orden reducido para catalizadores monolíticos. El modelado se compone por dos ecuaciones globales, una para la concentración existente en la fase fluida, ecuación 2.10, y otra para la concentración en el recubrimiento catalítico, ecuación 2.11. La simplificación del sistema se lleva a cabo sustituyendo la concentración interfacial, por un coeficiente de transferencia de masa externo, calculado a partir de número adimensionales como el número de Sherwood, y un coeficiente de masa interno asintótico. Por otra parte, también se puede llevar a cabo el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para modelos con diferentes geometrías de flujo, recubrimiento o canal, flujos totalmente desarrollados o en desarrollo.

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_0}{\partial x} = -S_{s,gas} J_{0,1} \quad 2.10$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r_1} v_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{s,wc_1} J_{0,1} \quad 2.11$$

La capacidad de acelerar los cálculos de los modelos de orden reducido frente a la resolución detallada implica un orden de aceleración entre 2 y 3 veces. Asimismo, este orden de magnitud se incrementa cuando el sistema presenta varias especies con cinéticas detalladas.

Por otra parte, también se pueden utilizar los modelos de orden reducido para obtener constantes cinéticas o coeficientes de transporte. De igual forma, si se lleva a cabo un caso no isotérmico, también permite usarse para realizar estudios de paramétricos y de bifurcación en el monolito. Sin embargo, cuando se trabaja en condiciones muy específicas, las ecuaciones utilizadas para determinar los flujos interfaciales pueden dar predicciones con validez limitada.

#### 2.6.4 Solución general del modelo

Para llevar a cabo el modelado del catalizador OC del presente trabajo, se tienen en consideración los términos difusivos, convectivos y de reacción a lo largo del conducto de un catalizador monolítico monocapa. Debido a ello, se considera que las propiedades del flujo de entrada en el monolito son constantes a lo largo de la sección transversal de monolito, además, se realiza la suposición de que el gradiente de temperatura radial a lo largo del monolito es despreciable. Con todo ello, se puede suponer una periodicidad en todos los canales del monolito.

El modelo de Balakotaiah se adecua para ser acoplado al solucionador del instituto universitario CMT de la Universidad Politécnica de Valencia. La solución explícita del modelo se aplica a cada especie para obtener su variación a lo largo del volumen de control. Asimismo, el flujo es desarrollado en condiciones cuasi-estacionarias debido al bajo número de Reynolds en los canales del monolito pudiendo simplificarse a través de las ecuaciones 2.12 y 2.13.

$$u_x \frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = -S_{s,gas} J_{gas,wc} \quad 2.12$$

$$-\sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^m = -S_{s,wc} J_{gas,wc} \quad 2.13$$

El flujo interfacial entre el gas y el recubrimiento,  $J_{gas,wc_1}$ , se expresa en función de la concentración de las especies transportadas en cada fase, tal y como se expresa en la ecuación 2.14 propuesta en el modelo por Ratnakar et al. [37].

$$J_{gas,wc} = \frac{\frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_c} c_{wc} - \frac{t_{D_1} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}} (c_{gas} - c_{wc})}{\frac{t_{D_{wc}}^2 S_{s,wc}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{D_{gas}} S_{s,gas}}{Sh_{e_{gas}}} + \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}} \right) \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}}} \quad 2.14$$

Debido a que tanto el flujo interfacial como la concentración de la velocidad de reacción,  $c$ , son dependientes del tiempo, las ecuaciones se diferencian entre ecuaciones de orden 0 y de orden 1.

A partir de solución general para el modelo, ecuación 2.10, se desarrolla la ecuación 2.15 donde interviene el orden de reacción, considerándose  $R_r^1 = R_r' c_r$  para las reacciones de orden 1.

$$-\frac{1}{S_{s,wc}} \sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^m = \left( -\frac{1}{S_{s,wc}} \sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R'_{r_{wc}} \right) c_{wc} - \frac{1}{S_{s,wc}} \sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^0 = r_1 c_{cw} + r_0 \quad 2.15$$

Por lo que, la ecuación de conservación del modelo queda definido como se observa en la ecuación 2.16, donde  $r_1$  y  $r_0$ , representan las reacciones de orden 1 y orden 0, respectivamente. Diferenciando el flujo interfacial para las reacciones de orden 0, ecuación 2.17, y las reacciones de orden 1, ecuación 2.18.

$$J_{gas,wc} = r_0 + r_1 c_{cw} \quad 2.16$$

$$r_0 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^0 \quad 2.17$$

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \sum_{r_{wc}} v_{r_{wc}} R'_{r_{wc}} \quad 2.18$$

A partir de la ecuación 2.16 se puede expresar el flujo en función de la concentración agrupando los términos constantes, ecuación 2.19. Los términos  $j_0$  y  $j_1$  representan los flujos interfaciales según la ecuación 2.14, descrita en el modelo.

$$J_{gas,wc} = j_0 c_{gas} + j_1 c_{cw} \quad 2.19$$

$$j_0 = \frac{-\frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}}}{\frac{t_{D_{wc}}^2 S_{s,wc}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{D_{gas}} S_{s,gas}}{Sh_{e_{gas}}} + \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}} \right) \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}}} \quad 2.20$$

$$j_1 = \frac{\frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_c} + \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}}}{\frac{t_{D_{wc}}^2 S_{s,wc}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{D_{gas}} S_{s,gas}}{Sh_{e_{gas}}} + \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}} \right) \frac{t_{D_{wc}} S_{s,wc}}{Sh_{i_{wc}}}} \quad 2.21$$

Combinando las ecuaciones 2.16 y 2.19, se puede obtener una expresión, ecuación 2.22 donde las concentraciones se expresen en función de los flujos  $j$  y la concentración del gas y el washcoat. De esta forma, con la ecuación 2.23 se obtiene una expresión para la concentración en el washcoat, con la que se puede obtener la concentración del gas de salida.

$$r_0 + r_1 c_{cw} = j_0 c_{gas} + j_1 c_{cw} \quad 2.22$$

$$c_{cw} = \frac{j_0}{r_1 - j_1} c_{gas} + \frac{r_0}{r_1 - j_1} \quad 2.23$$

Para obtener la expresión de la concentración de salida del gas, se sustituye la concentración en el washcoat,  $c_{cw}$ , en el flujo interfacial de la ecuación 2.12., obteniéndose la ecuación 2.24.

$$u_x \frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = -S_{s,gas} \left( \left( j_0 + j_1 \frac{j_0}{r_1 - j_1} \right) c_{gas} + j_1 \frac{r_0}{r_1 - j_1} \right) \quad 2.24$$

Integrando dentro del volumen de control se puede obtener la concentración del gas de salida, teniendo como resultado una ecuación que considera la macro y meso-geometría, las propiedades del flujo y las reacciones aplicadas a cada especie. Para ello se toman como constantes los flujos  $j$  y las reacciones  $r$ .

$$\int_0^{\Delta x} -S_{s,gas} \frac{1}{u_x} dx = \int_{c_{gas,in}}^{c_{gas,out}} \frac{1}{j_0 + j_1 \frac{j_0}{r_1 - j_1} c_{gas} + j_1 \frac{r_0}{r_1 - j_1}} j_1 \frac{r_0}{r_1 - j_1} c_{gas} \quad 2.25$$

$$c_{gas,out} = \frac{\left( j_1 \frac{r_0}{r_1 - j_1} + j_0 + j_1 \frac{j_0}{r_1 - j_1} c_{gas,in} \right) e^{-S_{s,gas} \left( j_0 + j_1 \frac{j_0}{r_1 - j_1} \right) \tau} - j_1 \frac{r_0}{r_1 - j_1}}{j_0 + j_1 \frac{j_0}{r_1 - j_1}} \quad 2.26$$

### 2.6.5 Definición de parámetros físicos

La dependencia de la velocidad de reacción y la velocidad de difusión determina que el modelo se vea controlado por la situación más limitante. Por ello la concentración del gas de salida depende además de los parámetros geométricos del catalizador.

La ecuación 2.14 muestra la dependencia de los flujos de la superficie específica, los tiempos característicos de difusión y los números de Sherwood. La superficie específica del gas se determina en la ecuación 2.27 como la relación de la superficie catalizada en contacto con el gas y el volumen de la fase gas. En el modelo propuesto por Piqueras et al. [11] la superficie específica del gas es función de la relación de la superficie específica del monolito y la fracción de la sección transversal abierta.

Debido a la periodicidad de las celdas del monolito y de sus propiedades todas las magnitudes se refieren a una celda, desarrollando la superficie específica del gas en su paso por una sección cuadrada, la cual depende del radio de acuerdo del recubrimiento catalítico,  $R_{f_{wc}}$ , y de la longitud lateral del canal,  $\alpha$ .

$$S_{s,gas} = \frac{S_{cat}}{V_g} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f_{wc}}}{\alpha^2 - (4 - \pi)R_{f_{wc}}^2} \quad 2.27$$

Con respecto a la superficie específica del recubrimiento catalítico, se define como la relación entre la superficie en contacto con el gas y el volumen del recubrimiento catalítico, detallado en la ecuación 2.28, tomando las mismas consideraciones que para la superficie específica del gas.

$$S_{s,wc} = \frac{S_{cat_{wc}}}{V_{wc}} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f_{wc}}}{(4 - \pi)R_{f_{wc}}^2} \quad 2.28$$

En lo que respecta a la definición del radio de acuerdo, Piqueras et al. [11] describen el radio de acuerdo máximo como se muestra en la ecuación 2.29, convergiendo a 0 en el centro de las paredes. Esta hipótesis se fundamenta en que el espesor existente es 100 veces mayor en los vértices del canal al presenten en las paredes del canal [38].

$$R_{f_{wc,max}} = \frac{\alpha}{2} \quad 2.29$$

En la Figura 2.9 se observa la estructura de un catalizador OC monocapa, en él se muestra el radio de acuerdo,  $R_{f_{wc}}$ , y la longitud lateral del canal,  $\alpha$ . Es necesario analizar estos parámetros a la hora de modelizar el sistema debido a que, aunque se suponen isótropos, la cantidad de promedio de superficie catalítica de un OC a otro puede variar sensiblemente.

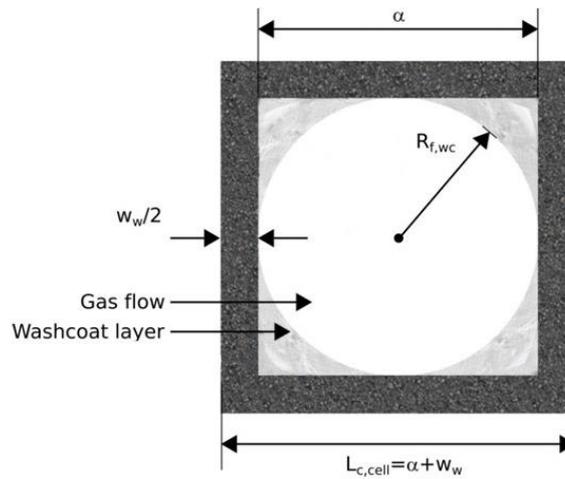


Figura 2.9. Geometría del catalizador OC monocapa

Por otra parte, se definen los tiempos característicos de la difusión en cada fase en función de la superficie específica y la difusión efectiva, representado en la ecuación 2.30, para el gas y en la ecuación 2.31, para el recubrimiento catalítico.

$$t_{D_{gas}} = \frac{1}{S_{s,gas} D_{m_{gas}}} \quad 2.30$$

$$t_{D_1} = \frac{1}{S_{s,wc} D_{e_{wc}}} \quad 2.31$$

En lo que respecta a los números de Sherwood, es necesario considerar dos variables: el número de Sherwood interno y el externo. El número de Sherwood interno depende del número de Thiele, cuyo cuadrado se relaciona con la tasa de reacción y la tasa de difusión, variando si el modelo se encuentra dominado por las reacciones químicas o por la difusión. Por otro lado, el número de Sherwood externo depende de la geometría de las celdas y de las propiedades del flujo.

### 2.6.6 Influencia de cada reacción en la variación de concentración

Cada reacción química tiene una tasa de reacción diferente, que depende de las concentraciones de los reactivos y las condiciones del reactor. A partir de las ecuaciones de conservación, se puede obtener la ecuación 2.32. La cual se puede utilizar para obtener una expresión, ecuación 2.33, que integra la ecuación de conservación de fases para cada especie dentro del volumen de control.

$$\frac{\partial c_{gas}}{\partial x} = \frac{1}{u_x} \left( \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \sum v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^m \right) \quad 2.32$$

$$\Lambda = c_{gas,out} - c_{gas,in} = \frac{1}{u_x} \left( \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^m dx \right) \quad 2.33$$

Distinguiendo la contribución de cada reacción se pueden obtener una expresión para orden de reacción 0 y otra para orden de reacción 1. Si se calcula para la cada especie de orden 0 hace uso se la ecuación 2.34, mientras que para obtener la contribución total de todas las especies de orden 0 se hace uso de la ecuación 2.35.

$$\Lambda_{wc,r_k^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^0 \tau \quad 2.34$$

$$\Lambda_{wc,r_k^0} = \tau \sum \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^0 \quad 2.35$$

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación 2.36 se puede obtener la contribución total de todas las especies de orden 1.

$$\Lambda_{wc,r_k^1} = \frac{\frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^1}{\sum_j \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^1} \Lambda_{\Sigma r_k^1} = \frac{\frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^1}{\sum_j \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^1} (c_{out} - c_{in} - \sum_j \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} v_{r_{wc}} R_{r_{wc}}^0) \quad 2.36$$

## 2.7 Modelado cinético de un catalizador OC para oxicombustión

En el modelado de un catalizador de oxicombustión las reacciones que llevan a cabo son las existentes en un OC, pero en ausencia de nitrógeno, por lo que las reacciones que ocurren son la oxidación del CO, la reacción de los HC y la formación de especies intermedias altamente reactivas. Además, debido a la elevada presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se puede producir la inhibición o promoción de las reacciones de formación. Por lo que es objeto de este trabajo estudio y modelado de estas.

### 2.7.1 Oxidación del CO

La oxidación del CO ha sido ampliamente estudiada [39], así como el rol de los precursores de Pd y Pt en la reacción [40], como se ha explicado en el apartado 2.5.2. El mecanismo

aceptado actualmente para la oxidación del CO en el Pt sigue la cinética de Langmuir-Hinshelwood [41], [42], [43], donde se ha llegado al consenso que la reacción de superficial entre el CO adsorbido adyacente al O<sub>2</sub> absorbido es el paso determinante de la velocidad de reacción. En el caso del Pd, también se ha establecido que se sigue cinética de Langmuir-Hinshelwood [44], [45], aunque se cree que el paso limitante es la reacción de desorción del CO, cuando este se encuentra en altas concentraciones.

Por lo tanto, el mecanismo de reacción se ve determinado por la quimi-absorción del CO por debajo de 225 °C, bloqueando la absorción del O<sub>2</sub> e impidiendo la reacción de oxidación. Sin embargo, por encima de 370-425 °C la reacción de inhibición de CO no es significativa, ya que disminuye con la temperatura [46], [47]. Los pasos de reacción corresponden a las reacciones 2.37, 2.38, 2.39.



El proceso de oxidación presenta una mayor cantidad de H<sub>2</sub>O, lo que implica que el comportamiento del catalizador se ve influenciado por esta especie, la cual no se considera significativa en los procesos de combustión diesel convencional.

Los estudios de modelación de la oxidación del CO en presencia de H<sub>2</sub>O [28], [48] mostraron una alta interacción entre el CO y los ·OH (grupos hidroxilos) generados en la superficie del soporte a partir de la disociación del H<sub>2</sub>O. El proceso de disociación fue confirmado en los estudios de Zhao et al. [49], donde los ·OH consumidos en el proceso de producción de grupos intermedios COOH (carboxilos) eran repuestos continuamente. Los COOH son especies altamente reactivas, por lo que se produce el proceso de deshidrogenación obteniéndose CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. En la Figura 2.10 se muestra cómo se lleva a cabo el proceso de oxidación del CO en la superficie del catalizador con grupos ·OH.

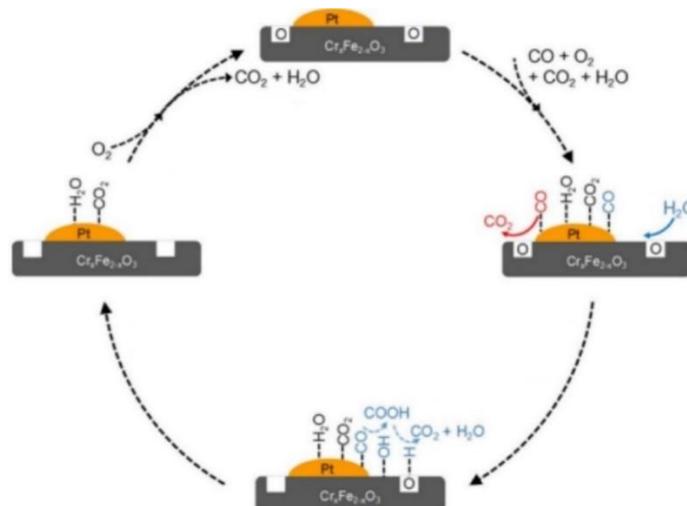
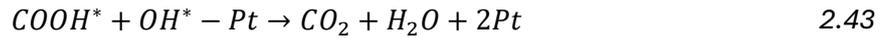
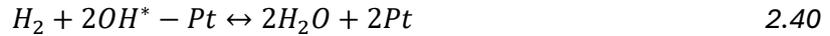


Figura 2.10. Oxidación del CO con grupos ·OH. Adaptado de [50]

En las reacciones 2.40, 2.41, 2.42 y 2.43 se muestra los mecanismos de oxidación del CO con grupos ·OH descrito en este apartado.



Por otra parte, debido a la presencia de hidrogeno en una atmosfera oxidante también se produce la reacción de oxidación del hidrogeno para dar agua. Como se muestra en la reacción 2.44.



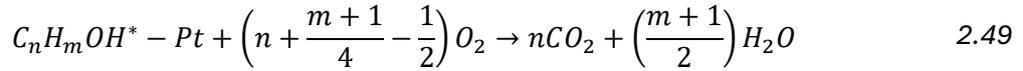
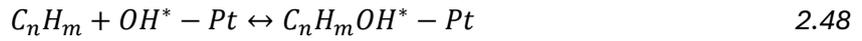
## 2.7.2 Oxidación del HC

La oxidación de los HC tiende a seguir un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [51] de forma similar al proceso ocurrido en el CO. De igual forma, se produce una absorción de HC a bajas temperaturas e impidiendo la absorción del O<sub>2</sub> e inhibiendo la oxidación de los HC. Mientras que conforme aumenta la temperatura, la inhibición de los HC va perdiendo significancia.

La diversidad de HC presentes en los gases de escape implica que cada uno lleve a cabo un proceso de oxidación diferente, sin embargo, los experimentos de Volzt [46] propusieron que, al igual que en el CO, la absorción del O<sub>2</sub>, es el paso limitante en la velocidad de reacción. Los estudios simulados para motores de gasolina [52], [53] mostraron que la eliminación de HC se ve más favorecida para los alquenos, siendo alquenos > tolueno > benceno > alcanos, observándose que los alquenos de cadena corta, como el propileno, tienen menor temperatura de encendido que los alcanos de cadena corta, como el propano [54]. La reacción que se da entre el HC y el O<sub>2</sub> en la superficie se muestra en las reacciones 2.45, 2.46, 2.47.



De la misma forma que ocurre en el caso de la oxidación del CO, la presencia de ·OH, generados a partir de la disociación de la molécula de H<sub>2</sub>O, también induce el mecanismo de oxidación a partir de grupos ·OH. La oxidación se produce inicialmente por la reacción entre los hidrocarburos y los grupos ·OH, formando C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>OH (monoalcoholes). Los C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>OH en presencia de O<sub>2</sub> se oxidan formando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, como se indica en las reacciones 2.48 y 2.49.



### 2.7.3 Inhibición del CO<sub>2</sub>

La oxidación llevada a cabo mediante catalizadores aditivados con Pt muestran una elevada conversión. Sin embargo, esta conversión disminuye cuando el CO<sub>2</sub> se encuentra presente en los gases de entrada al catalizador. Esto se ve reflejado en los estudios realizados por Schuurman et al. [55] donde se observó una disminución de la velocidad de reacción del 47% en un catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> y de un 30% en un catalizador de Pt/TiO<sub>2</sub>. Observándose en cualquiera de los casos una disminución de la velocidad de reacción.

La presencia de CO<sub>2</sub> en los gases de entrada propicia una competencia con el CO por los sitios activos del catalizador. Por otra parte, otra vía de inhibición del CO<sub>2</sub> es la formación de carbonatos en la superficie del catalizador. Ambos mecanismos resultan en una disminución de los sitios activos disponibles para la adsorción del CO, lo que reduce la actividad del catalizador [56].

### 2.7.4 Inhibición del H<sub>2</sub>O

En el caso del H<sub>2</sub>O, aunque se habla de inhibición, algunos autores [28], [56] hablan de promoción en vez de inhibición en la oxidación de CO y HC. Por lo tanto, la presencia de H<sub>2</sub>O tiende a aumentar la tasa de producción de CO<sub>2</sub>. Este efecto es más relevante a bajas presiones parciales del H<sub>2</sub>O, donde el agua interacciona en la superficie del catalizador absorbiéndose y disociándose, formando O<sub>2</sub> y ·OH, que participan en la oxidación.

Como ya se ha comentado, la disociación del H<sub>2</sub>O genera otra vía de oxidación complementaria a la oxidación con O<sub>2</sub>. El efecto H<sub>2</sub>O se da a bajas presiones parciales, ya que a presiones parciales mayores a 1 kPa la tasa de producción del CO<sub>2</sub> se vuelve independiente de la concentración de H<sub>2</sub>O.

Además, el H<sub>2</sub>O no compite de forma significativa en la ocupación de sitios activos como si lo hace el CO<sub>2</sub>. Por último, en los catalizadores que contienen CeO<sub>2</sub>, la presencia del H<sub>2</sub>O facilita la liberación de oxígeno almacenado en el óxido de cerio [56].

## 2.8 Mecanismo de reacción

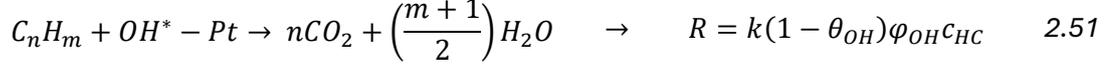
El mecanismo de reacción presente en la oxidación se basa en las reacciones expuestas en el apartado 2.7, que incluyen tanto las reacciones de oxidación convencionales como las producidas mediante grupos ·OH. Para ello se estudia el mecanismo teniendo en cuenta estas reacciones como las de formación y consumo de los grupos ·OH.

Debido a la alta reactividad de los grupos COOH y C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>OH, la formación y reacción de estos grupos se puede considerar instantánea por lo que las reacciones de oxidación de CO mediante grupos ·OH, 2.42 y 2.43, se pueden considerar como la reacción 2.50. Del mismo

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

---

modo, las reacciones de oxidación de los HC mediante grupos  $\cdot\text{OH}$ , 2.48 y 2.49, se pueden considerar como la reacción 2.51.



Definidas las reacciones de oxidación mediante grupos  $\cdot\text{OH}$ , el mecanismo de reacción completo y las tasas de reacción se muestran en la Tabla 2.2.

*Tabla 2.2. Mecanismo de reacción*

<b>Reacción de oxidación de CO con O<sub>2</sub></b>	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{\text{ox}}}c_{\text{CO}}c_{\text{O}_2}$
<b>Reacción de oxidación de HC con O<sub>2</sub></b>	$\text{C}_n\text{H}_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + \frac{m}{2}\text{H}_2\text{O}$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{\text{ox}}}c_{\text{HC}}c_{\text{O}_2}$
<b>Reacción de oxidación de H<sub>2</sub></b>	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$R_3 = k_3c_{\text{H}_2}c_{\text{O}_2}$
<b>Reacciones de formación y consumo de grupos <math>\cdot\text{OH}</math></b>	$\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{Pt} \leftrightarrow 2\text{OH}^* - \text{Pt}$	$R_4 = k_4c_{\text{O}_2}c_{\text{H}_2}(1 - \theta_{\text{OH}})\varphi_{\text{OH}}$
		$R_5 = k_5\theta_{\text{OH}}\varphi_{\text{OH}}$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Pt} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^* - \text{Pt}$	$R_6 = k_6c_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \theta_{\text{OH}})\varphi_{\text{OH}}$
		$R_7 = k_7c_{\text{H}_2}\theta_{\text{OH}}\varphi_{\text{OH}}$
<b>Reacción de oxidación de CO con grupos <math>\cdot\text{OH}</math></b>	$\text{CO} + 2\text{OH}^* - \text{Pt} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Pt}$	$R_8 = k_8\theta_{\text{OH}}\varphi_{\text{OH}}c_{\text{CO}}$
<b>Reacción de oxidación de HC con grupos <math>\cdot\text{OH}</math></b>	$\text{C}_n\text{H}_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right)\text{OH}^* - \text{Pt} \rightarrow n\text{CO}_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)\text{H}_2\text{O}$	$R_9 = k_9\theta_{\text{OH}}\varphi_{\text{OH}}c_{\text{HC}}$
<b>Reacción water gas shift</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$R_{10} = k_{10}c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}$ $R_{11} = \frac{k_{11}}{K_{\text{eq,water}}}c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}$
<b>Reacción steam reforming</b>	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + \left(n + \frac{m}{2}\right)\text{H}_2$	$R_{12} = k_{12}c_{\text{HC}}c_{\text{H}_2\text{O}}$

## 2.9 Solución específica

Haciendo uso de la solución del modelo desarrollado en el apartado 2.6 y del mecanismo de reacción detallado en el apartado 2.7.3, se expone la solución específica para cada una de las especies del modelo utilizado.

En el mecanismo de reacción intervienen el CO, HC, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y el O<sub>2</sub>. Exceptuando el O<sub>2</sub>, todas ellas pueden llegar a ser limitantes en el transcurso de la reacción. Sin embargo, el modelo también plantea una solución específica para el O<sub>2</sub>, debido a que existen distintas condiciones en las que podría serlo. Además, existen otras especies químicas intermedias para las que no se desarrolla una solución específica, ya que son dependientes de las especies ya nombradas.

### 2.9.1 Solución para el CO

Las reacciones que intervienen en el mecanismo de reacción del CO se muestran en la Tabla 2.3, las cuales forman parte del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. En las reacciones donde se consume CO son de orden 1, mientras que en las que el CO es el producto de la reacción, son de orden 0.

*Tabla 2.3. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de CO*

<b>Reacción de oxidación de CO con O<sub>2</sub></b>	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}$	Orden 1
<b>Reacción de oxidación de CO con grupos -OH</b>	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$R_8 = k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	Orden 1
<b>Reacción water gas shift</b>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{10} = k_{10} c_{CO} c_{H_2O}$	Orden 1
<b>Reacción steam reforming</b>	$C_n H_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	$R_{11} = \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	Orden 0
<b>Reacción steam reforming</b>	$C_n H_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	$R_{12} = k_{12} c_{HC} c_{H_2O}$	Orden 0

Producción de CO

Consumo de CO

Empleando las ecuaciones del modelo desarrollado, ecuaciones 2.17 y 2.18, se obtienen las expresiones de  $r_0$  y  $r_1$  para el CO, ecuaciones 2.52 y 2.53.

$$r_0 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad 2.52$$

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( -\frac{k_1}{G_{ox}} c_{O_2} - k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} - k_{10} c_{H_2O} \right) \quad 2.53$$

### 2.9.2 Solución para el H<sub>2</sub>O

Las reacciones que intervienen en el mecanismo de reacción del H<sub>2</sub>O se muestran en la Tabla 2.4, las cuales forman parte del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. En las reacciones donde se consume H<sub>2</sub>O son de orden 1, mientras que en las que el H<sub>2</sub>O es el producto de la reacción, son de orden 0.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 2.4. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de H<sub>2</sub>O

<b>Reacción de oxidación de HC con O<sub>2</sub></b>	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de H<sub>2</sub> con O<sub>2</sub></b>	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	$R_3 = k_3 c_{H_2} c_{O_2}$	Orden 0
<b>Reacción de formación y consumo de grupos ·OH</b>	$2H_2O + 2Pt \leftrightarrow H_2 + 2OH^* - Pt$	$R_6 = k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 1
		$R_7 = k_7 c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de CO con grupos ·OH</b>	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$R_8 = k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de HC con grupos ·OH</b>	$C_nH_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right)OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)H_2O$	$R_9 = k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	Orden 0
<b>Reacción water gas shift</b>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{10} = k_{10} c_{CO} c_{H_2O}$	Orden 1
		$R_{11} = \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2}$	Orden 0
<b>Reacción steam reforming</b>	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	$R_{12} = k_{12} c_{HC} c_{H_2O}$	Orden 1
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: #d9e1f2; border: 1px solid #ccc;"></span> Producción de H <sub>2</sub> O		<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: #f4cccc; border: 1px solid #ccc;"></span> Consumo de H <sub>2</sub> O	

Empleando las ecuaciones del modelo desarrollado, ecuaciones 2.17 y 2.18, se obtienen las expresiones de  $r_0$  y  $r_1$  para el CO, ecuaciones 2.54 y 2.55.

$$r_0 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( \frac{m}{2} \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2} c_{O_2} + 2k_6 c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + \left(\frac{m+1}{2}\right) k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC} + \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} \right) \quad 2.54$$

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} (-2k_7(1 - \theta_{OH}) - k_{10} c_{CO} - nk_{12} c_{HC}) \quad 2.55$$

### 2.9.3 Solución para el O<sub>2</sub>

Las reacciones que intervienen en el mecanismo de reacción del O<sub>2</sub> se muestran en la Tabla 2.5, las cuales forman parte del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. En las reacciones donde se consume O<sub>2</sub> son de orden 1, mientras que en las que el O<sub>2</sub> es el producto de la reacción, son de orden 0.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 2.5. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de  $O_2$

<b>Reacción de oxidación de CO con <math>O_2</math></b>	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}$	Orden 1
<b>Reacción de oxidación de HC con <math>O_2</math></b>	$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 1
<b>Reacción de oxidación de <math>H_2</math></b>	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	$R_3 = k_3 c_{H_2} c_{O_2}$	Orden 1
<b>Reacción de formación y consumo de <math>\cdot OH</math></b>	$H_2 + O_2 + 2Pt \leftrightarrow 2OH^* - Pt$	$R_4 = k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$	Orden 1
		$R_5 = k_5 \theta_{OH} \varphi_{OH}$	Orden 0
<span style="background-color: #e0e0e0; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; vertical-align: middle;"></span> Producción de $O_2$		<span style="background-color: #ffe0e0; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px; vertical-align: middle;"></span> Consumo de $O_2$	

Empleando las ecuaciones del modelo desarrollado, ecuaciones 2.17 y 2.18, se obtienen las expresiones de  $r_0$  y  $r_1$  para el CO, ecuaciones 2.56 y 2.57.

$$r_0 = -\frac{1}{S_{s,wc}} k_5 \theta_{OH} \varphi_{OH} \quad 2.56$$

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( -k_3 c_{H_2} - \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} - \left(n + \frac{m}{4}\right) \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} - k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH} \right) \quad 2.57$$

### 2.9.4 Solución para el $CO_2$

Las reacciones que intervienen en el mecanismo de reacción del  $CO_2$  se muestran en la Tabla 2.6, las cuales forman parte del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. En las reacciones donde se consume  $CO_2$  son de orden 1, mientras que en las que el  $CO_2$  es el producto de la reacción, son de orden 0.

Tabla 2.6 Reacciones involucradas en la producción y el consumo de  $CO_2$

<b>Reacción de oxidación de CO con <math>O_2</math></b>	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de HC con <math>O_2</math></b>	$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de CO con grupos <math>\cdot OH</math></b>	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$R_8 = k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$	Orden 0
<b>Reacción de oxidación de HC con grupos <math>\cdot OH</math></b>	$C_n H_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right) OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_9 = k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$	Orden 0

**MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN**

<b>Reacción</b>		$R_{10} = k_{10}c_{CO}c_{H_2O}$	Orden 0
<b>water gas shift</b>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{11} = \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2}c_{H_2}$	Orden 1
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px 5px;">Producción de CO<sub>2</sub></div> <div style="background-color: #ffe0e0; padding: 2px 5px;">Consumo de CO<sub>2</sub></div> </div>			

Empleando las ecuaciones del modelo desarrollado, ecuaciones 2.17 y 2.18, se obtienen las expresiones de  $r_0$  y  $r_1$  para el CO, ecuaciones 2.58 y 2.59.

$$r_0 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO}c_{O_2} + n \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC}c_{O_2} + k_8\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{CO} + nk_9\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{HC} + k_{10}c_{CO}c_{H_2O} \right) \quad 2.58$$

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( -\frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{H_2} \right) \quad 2.59$$

### 2.9.5 Solución para el HC

Las reacciones que intervienen en el mecanismo de reacción del HC se muestran en la Tabla 2.7, las cuales forman parte del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. En las reacciones donde se consume HC son de orden 1, mientras que en las que el HC es el producto de la reacción, son de orden 0.

*Tabla 2.7. Reacciones involucradas en la producción y el consumo de HC*

<b>Reacción de oxidación de HC con O<sub>2</sub></b>	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC}c_{O_2}$	Orden 1
<b>Reacción de oxidación de HC con ·OH</b>	$C_nH_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right) OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_9 = k_9\theta_{OH}\varphi_{OH}c_{HC}$	Orden 1
<b>Reacción steam reforming</b>	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	$R_{12} = k_{12}c_{HC}c_{H_2O}$	Orden 1
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px 5px;">Producción de HC</div> <div style="background-color: #ffe0e0; padding: 2px 5px;">Consumo de HC</div> </div>			

Empleando las ecuaciones del modelo desarrollado, ecuaciones 2.17 y 2.18, se obtiene la expresión de  $r_1$  para el HC, ecuación 2.60.

$$r_1 = -\frac{1}{S_{s,wc}} \left( -2 \frac{k_2}{G_{ox}} c_{O_2} - k_9\theta_{OH}\varphi_{OH} - k_{12}c_{H_2O} \right) \quad 2.60$$

### 2.9.6 Contribución de las reacciones en la variación de la concentración

La contribución de cada reacción se puede definir como la participación de cada reacción en la reducción de la concentración de contaminantes mediante su conversión en productos de escape. La tasa de reacción determina que tan rápido ocurre la conversión, afectando directamente a las concentraciones de los reactivos y los productos. De esta forma, con las

ecuaciones 2.35 y 2.36 del apartado 2.6 se puede calcular las contribuciones de todas las reacciones. Esto es posible debido a la cinética lineal que presentan las reacciones del mecanismo, pudiendo asumir que la variación de concentración es proporcional a las tasas de reacción.

Las contribuciones de las reacciones del mecanismo se pueden calcular para cada una de las especies químicas obteniéndose las ecuaciones expuestas en el Anexo A. A modo de ejemplo, se expone las ecuaciones de las contribuciones para el caso de la especie química CO. La contribución de la reacción de orden 0 presente en la Tabla 2.3 se expone en la ecuación 2.61.

$$\Lambda_{wc,r_{CO}^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \tau \left( \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O} \right) \quad 2.61$$

Por otra parte, la contribución de la reacción de orden 1 para la oxidación del CO con O<sub>2</sub>, presente en la Tabla 2.3, se expone en la ecuación 2.62.

$$\Lambda_{wc,r_{CO}^1} = \frac{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O}} (c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc,r_{CO}^0}) \quad 2.62$$

### 2.9.7 Solución para el recubrimiento de grupos hidroxilo

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.7, la oxidación se puede dar mediante grupos hidroxilo que se generan a partir de la disociación de la molécula de agua. Por lo tanto, las tasas de reacción de las reacciones que se dan lugar en la superficie del catalizador se ven condicionadas por el recubrimiento de estos.

En la Tabla 2.8 se muestran las reacciones en las que intervienen los grupos hidroxilo, las cuales están incluidas en el mecanismo expuesto en el presente apartado.

*Tabla 2.8 Reacciones en las que participan los grupos hidroxilos*

	$H_2 + O_2 + 2Pt \leftrightarrow 2OH^* - Pt$	$R_4 = k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
<b>Reacción de formación y consumo de grupos ·OH</b>		$R_5 = k_5 \theta_{OH} \varphi_{OH}$
	$2H_2O + 2Pt \leftrightarrow H_2 + 2OH^* - Pt$	$R_6 = k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
		$R_7 = k_7 c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$
<b>Reacción de oxidación de CO con grupos ·OH</b>	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$R_8 = k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$
<b>Reacción de oxidación de HC con grupos ·OH</b>	$C_n H_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right) OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right) H_2O$	$R_9 = k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$

El cálculo del almacenamiento que se produce en la superficie del catalizador se calcula por estequiometría de las especies que participan en las reacciones donde intervienen los grupos hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), como se muestra en la ecuación 2.53. Las contribuciones de cada especie están calculadas en el Anexo A.

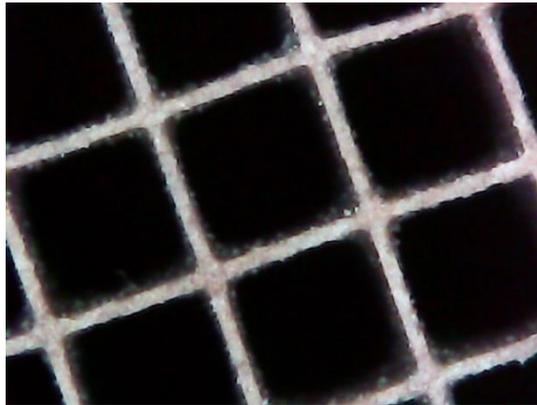
$$\theta_{OH} = \theta_{OH}^{t-1} + \theta_{OH}^t = \theta_{OH}^{t-1} + (-2\Lambda_{O_2,4} - 2\Lambda_{O_2,5} - \Lambda_{H_2O,6} - \Lambda_{H_2O,7} + \Lambda_{CO,8} + \Lambda_{CO,9}) \frac{V_{ef, gas}}{\Psi_{OH}} \quad 2.63$$

## **CAPÍTULO 3. APLICACIÓN DEL MODELO**

### **3.1 Parámetros geométricos**

La superficie específica depende del radio de acuerdo,  $R_f$ , como se especifica en el apartado 2.6.5, por lo que se debe hacer una estimación del radio de acuerdo promedio de las celdas del monolito.

El monolito utilizado para llevar a cabo los experimentos de oxidación es un monolito monocapa de Pt. Durante la experimentación se ha realizado un corte transversal al monolito con el objetivo de dejar constancia mediante capturas de imágenes, como la mostrada en la Figura 3.1, de la estructura del monolito a través de un microscopio.



*Figura 3.1. Microscopía de las celdas del OC*

Para la determinación del radio de acuerdo, se localiza el centro del radio sobre la diagonal de la sección de la celda cuadrada y siendo la circunferencia tangente a las paredes de la celda. En los casos donde, experimentalmente, se encuentra el recubrimiento catalítico sobre el centro de la pared del monolito, se debe tener en cuenta a la hora de determinar la circunferencia.

La Figura 3.3, la Figura 3.4 y la Figura 3.5, muestran los radios de acuerdo numerados. Los radios han sido medidos de las ilustraciones obtenidas del monolito en el microscopio. Para poder estimar el radio de acuerdo de cada celda se ha tomado una medida de referencia, Figura 3.2, en el microscopio con los mismos aumentos utilizados para visualizar las celdas del monolito.

Cada radio de acuerdo se ha medido teniendo en cuenta la cantidad de recubrimiento de los cuatro vértices, como se muestra en la Figura 2.9.

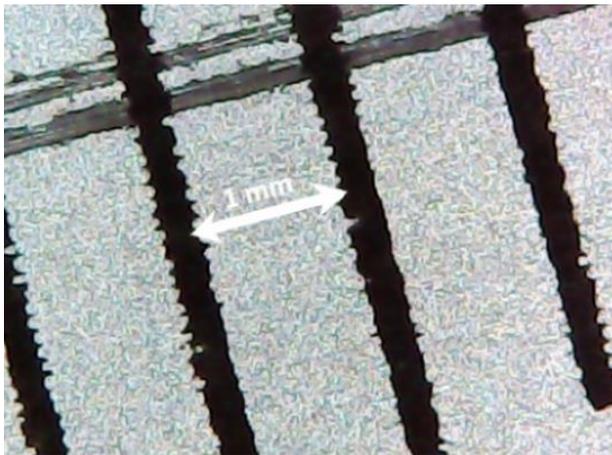


Figura 3.2. Medida de referencia para la medida del radio de acuerdo

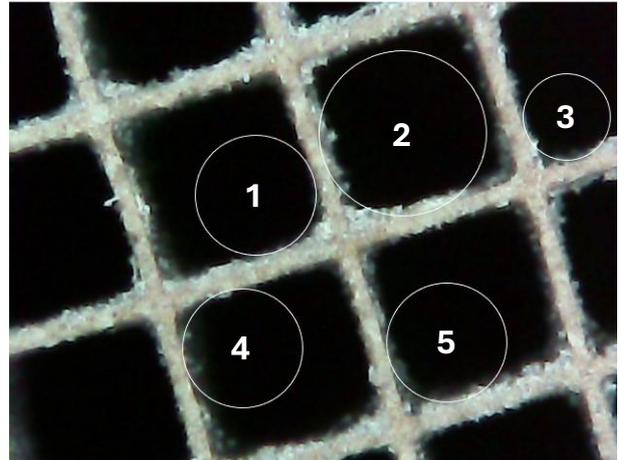


Figura 3.3. Medida de los radios de acuerdo del 1-5

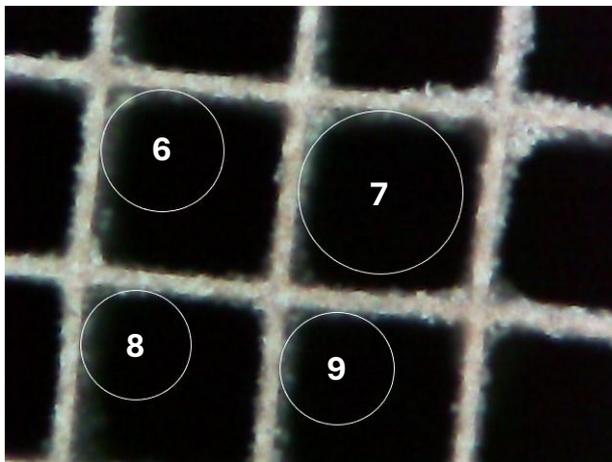


Figura 3.4. Medida de los radios de acuerdo del 6-9

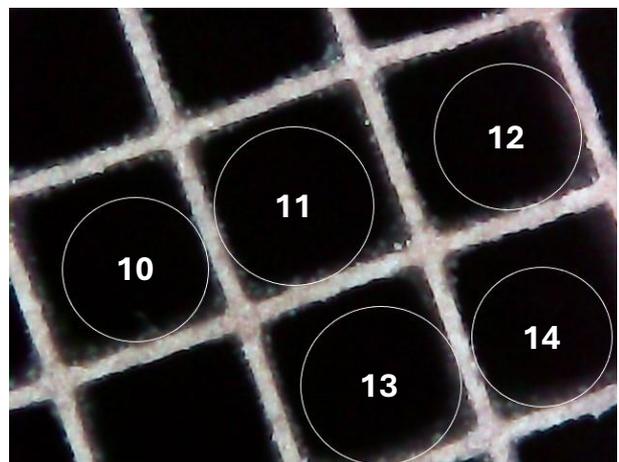


Figura 3.5. Medida de los radios de acuerdo del 10-14

La medida de los radios de acuerdo ha sido recogida en la Tabla 3.1, de la cual se ha obtenido el radio de acuerdo promedio utilizado en el modelo. Cabe destacar, la importancia del radio de acuerdo tanto en la reactividad, como en la difusividad, llegando a ser determinante para obtener elevados valores de conversión.

Tabla 3.1 Radios de acuerdo medidos experimentalmente

Número	Radio de acuerdo (mm)	Radio de acuerdo (m)
1	0,47619	0,00048
2	0,65476	0,00065
3	0,34523	0,00036

Número	Radio de acuerdo (mm)	Radio de acuerdo (m)
4	0,47619	0,00048
5	0,47619	0,00048
6	0,48809	0,00049
7	0,64285	0,00064
8	0,42857	0,00043
9	0,45238	0,00045
10	0,57142	0,00057
11	0,64285	0,00064
12	0,58333	0,00058
13	0,63333	0,00063
14	0,55952	0,00056
<b>Promedio</b>	<b>0,530782</b>	<b>0,00053</b>

### 3.2 Inhibición del CO<sub>2</sub>

El modelo desarrollado por Pedro Piqueras et al. [57] utiliza un factor de inhibición de oxidación,  $G_{ox}$ . Este factor se definió en ensayos diésel en los que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O tenían una baja influencia, lo que permitió modificar únicamente los reactivos puros. Por lo tanto, la  $G_{ox}$  utilizada en el modelo es una  $G_{ox}$  parcial.

En la oxicombustión la  $G_{ox}$  parcial ya no es válida por lo que es necesario utilizar un factor de inhibición análogo que reproduzca el efecto de inhibición del CO<sub>2</sub>. Las ecuaciones 3.1 y 2.51 integran el termino de inhibición del CO<sub>2</sub> para tener en cuenta la inhibición en la oxidación del CO y HC, respectivamente.

$$G_{ox_{CO,CO_2}} = T_w (1 + K_{CO,CO_2} c_{CO,wc}^{n_{CO}}) (1 + K_1 c_{CO,wc} + K_2 c_{HC,wc})^2 (1 + K_3 c_{CO,wc}^2 c_{HC,wc}^2) \quad 3.1$$

$$G_{ox_{HC,CO_2}} = T_w (1 + K_{HC,CO_2} c_{HC,wc}^{n_{HC}}) (1 + K_1 c_{CO,wc} + K_2 c_{HC,wc})^2 (1 + K_3 c_{CO,wc}^2 c_{HC,wc}^2) \quad 3.2$$

### 3.3 Inhibición del H<sub>2</sub>O

Como ya se comentó para la inhibición del CO<sub>2</sub>, la inhibición por presencia de H<sub>2</sub>O no se tiene en cuenta en el modelo de Pedro Piqueras et al. [57].

Por lo tanto, en la oxicomustión la  $G_{ox}$  parcial ya no es válida por lo que es necesario utilizar un factor de inhibición análogo que reproduzca el efecto de inhibición del  $H_2O$ . Las ecuaciones 2.52 y 2.53 integran el termino de inhibición del  $H_2O$  para tener en cuenta la inhibición en la oxidación del CO y HC, respectivamente.

$$G_{ox_{CO,H_2O}} = T_w (1 + K_{CO,H_2O} c_{CO,wc}^{n_{CO}}) (1 + K_1 c_{CO,wc} + K_2 c_{HC,wc})^2 (1 + K_3 c_{CO,wc}^2 c_{HC,wc}^2) \quad 3.3$$

$$G_{ox_{HC,H_2O}} = T_w (1 + K_{HC,H_2O} c_{HC,wc}^{n_{HC}}) (1 + K_1 c_{CO,wc} + K_2 c_{HC,wc})^2 (1 + K_3 c_{CO,wc}^2 c_{HC,wc}^2) \quad 3.4$$

## **CAPÍTULO 4. IMPLEMENTACIÓN Y CALIBRACIÓN**

### **EN MATLAB**

#### **4.1 Rutina de calibración del modelo**

La constante de velocidad o cinética de cada una de las reacciones del modelo es el parámetro de ajuste, junto con el término de inhibición. La variación de la cinética de las reacciones con la temperatura se expresa mediante la ecuación de Arrhenius, ecuación 4.1, que depende de la energía de activación ( $E_a$ ) y del factor pre-exponencial ( $A$ ). En el estudio de la influencia del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  en la oxidación, el sistema consta de 4 y 14 reacciones, respectivamente, todas ellas expuestas en el apartado 2.9. Cada una de estas reacciones tiene una  $E_a$  y un  $A$  que deben calibrarse con el modelo.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 4.1$$

Debido a que la resolución del modelo conlleva un elevado trabajo de cálculo está implementado en un script de Matlab denominado 'Solver', que se encuentra dentro de un bucle de resolución. Este bucle varía los valores iniciales propuestos por el usuario, entre unos máximos y unos mínimos, hasta encontrar un valor con el error mínimo.

El calibrador consta de un script principal, denominado 'CallingFunction', y tres funciones: `fminsearchbnd`, `Solver` y `p3_calculateRMSE`. Las tres funciones están incluidas en el bucle de resolución que se muestra en la Figura 4.1.

- **CallingFunction:** En este script se inicia el proceso de calibración. En él se definen las variables de iniciación en el vector  $u$ , así como los valores máximos a tomar, en el vector  $u\_max$ , y los valores mínimos que pueden tomar las variables a optimizar. En el vector  $u$ , se definen primeramente los factores preexponenciales de las reacciones del modelo, después las energías de activación y, finalmente, los términos de inhibición que independizan las reacciones de conversión del CO y el HC.
- **fminsearchbnd:** La función `fminsearchbnd` es una extensión de la función `fminsearch`, perteneciente al complemento Matlab Optimization. La extensión ha sido desarrollada por John D'Errico [58] con la capacidad adicional de establecer límites superiores e inferiores a las variables a optimizar. Al estar desarrollada a partir de la función `fminsearch` está basada igualmente en el algoritmo Nelder-Mead [59] que permite minimizar una función no lineal. La función `fminsearchbnd` toma los valores inicializados del vector  $u$  del script `CallingFunction`, junto a los límites

superiores e inferiores y después llama a la función solver para suministrarle los valores iniciales para aplicar el modelo. Finalmente, la función `p3_calculateRMSE` devuelve el error entre el modelo y el experimento, siendo utilizado por la función `fminsearchbnd` para graficarlo y volver a realizar otra iteración buscando minimizar el error.

- **Solver:** La función *Solver* contiene todas las ecuaciones del modelo descrito en el apartado 2.6. Esta función permite calcular en serie las ecuaciones que se consideran en la calibración. La calibración se realiza a partir de los datos de entrada del archivo *Data\_sheet*, que contiene los parámetros fisicoquímicos del OC como los datos de la corriente de entrada al catalizador OC. La función *solver* genera una hoja de resultados, denominada *output\_Data\_sheet*, que contiene los valores obtenidos con las ecuaciones del modelo.
- **p3calculateRMSE:** La función `p3calculateRMSE` toma como variables de entrada los valores obtenidos del modelo a través de la función *Solver*, del archivo *output\_Data\_sheet*, y los valores experimentales, del archivo *experiment*. Se calcula con una función objetivo el error entre los datos del modelo y los experimentales, para cada uno de los experimentos que contenga el modelo. Una vez realizado el cálculo de los errores, se calcula el error absoluto del modelo y se compara con el error obtenido en otras calibraciones, que se almacena en el archivo *SOLVER*. Si el error ha disminuido, se guardan los valores de las variables de esa iteración. El error es tomado por la función `fminsearchbnd` volviendo a comenzar el bucle de resolución.

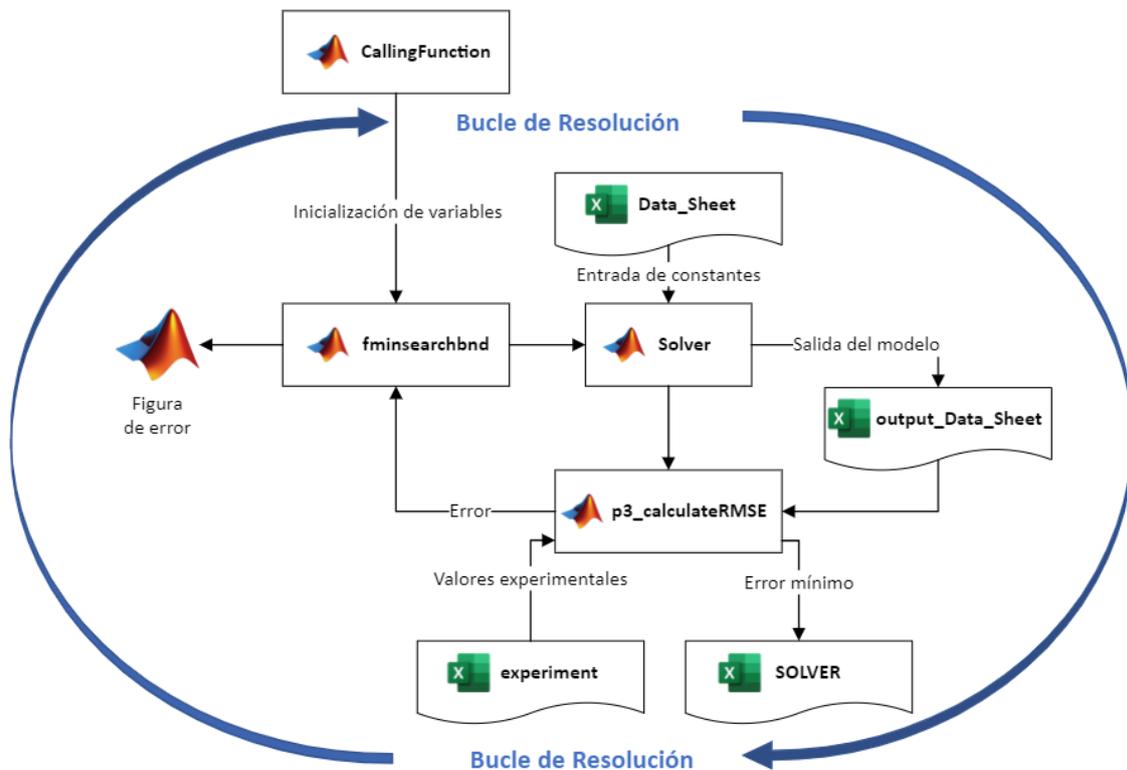


Figura 4.1. Representación gráfica de la rutina de calibración

En la Figura 4.1 se muestra gráficamente el bucle de resolución que se lleva a cabo mediante el solucionador de Matlab.

La estrategia de calibración se fundamenta en minimizar el error existente entre el modelo y los datos experimentales, de forma que se pueda prescindir de los ensayos. Como consecuencia la precisión y exactitud del modelo, se puede obtener una predicción fiable de la conversión de HC y CO con unas composiciones de entrada dadas.

El cálculo del error entre los datos experimentales de los ensayos y los valores obtenidos con el modelo se lleva a cabo mediante las ecuaciones 4.2, 4.3, 4.4

$$E_{CO} = |CO_{mod} - CO_{exp}| \quad 4.2$$

$$E_{HC} = |HC_{mod} - HC_{exp}| \quad 4.3$$

$$E_{total} = 0,5 \cdot E_{CO} + 0,5 \cdot E_{HC} \quad 4.4$$

## 4.2 Calibración del modelo

Para llevar a cabo la calibración del modelo de oxidación se van a analizar el efecto del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O por separado. Por ello, a partir de la misma estructura del término de inhibición para reproducir el comportamiento del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, los fenómenos descritos en revisión bibliográfica de inhibición por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, se va a considerar de manera análoga en el resto de las especies químicas. Estos parámetros se van a calibrar para reproducir estas inhibiciones.

Primero se calibra el modelo incluyendo los términos de inhibición del CO<sub>2</sub> y se utilizan los ensayos llevados a cabo en ausencia de agua, para poder aislar el efecto del CO<sub>2</sub> y así reducir el tiempo necesario para llevar a cabo la calibración. Para ello han utilizado tanto ensayos CDC (combustión dieses convencional) como ensayos de oxidación.

Una vez obtenidos los valores de las constantes de inhibición para el CO<sub>2</sub> se lleva a cabo la calibración con los términos de inhibición del H<sub>2</sub>O y se utilizan los ensayos con distintas proporciones de agua, para captar el efecto del H<sub>2</sub>O de forma independiente.

Para la obtención de los datos experimentales se realizan una serie de ensayos, tanto de CDC como de oxidación, se toman como referencia las especificaciones de un motor diésel de cuatro cilindros en línea cuyas especificaciones se muestran en la tabla

*Tabla 4.1. Especificaciones del motor utilizado para los ensayos*

<b>Especificaciones principales del motor</b>	
Tipo de motor	HSDI Diesel
Estándar de emisiones	Euro 6d-Temp

Especificaciones principales del motor	
Número de cilindros	4
Volumen desplazado (cm <sup>3</sup> )	1461
Diámetro/carrera (mm)	76/80,5
Número de válvulas por cilindro	2
Ratio de compresión	15:2:1
Potencia nominal (kW)	80 @ 4000 rpm
Par nominal (Nm)	260 @ 2500 rpm
Sistema de inyección	CRDI
Turbocompresión	VGT
EGR	HP y LP (cooled)

Por otra parte, el catalizador utilizado es de platino con una densidad de celdas de 350 cpsi con un washcoat de alúmina.

#### 4.2.1 Calibración del modelo con CO<sub>2</sub>

Para llevar a cabo la calibración para reproducir la inhibición del CO<sub>2</sub> se han utilizado los ensayos en ausencia de agua mostrados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición de los gases de entrada de los ensayos para la inhibición del CO<sub>2</sub>

Combustión	SV (h <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (ppm)	CO (ppm)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
CDC	50000	10,6	0,00	445,25	160,91	3,634	0,00
	100000	10,6	0,00	445,25	160,91	3,634	0,00
	150000	10,6	0,00	445,25	160,91	3,634	0,00
OXI	50000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	0,00
	100000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	0,00
	150000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	0,00

Los ensayos se realizan para tres space velocities (SV), que es la inversa del tiempo de residencia, de 50000, 100000, 150000 h<sup>-1</sup>. Por una parte, se realizan los ensayos en CDC y por

otra los de oxidación. Para cada ensayo se representa la conversión de la eficiencia de CO y HC con la temperatura. Como se muestra en la Figura 4.2

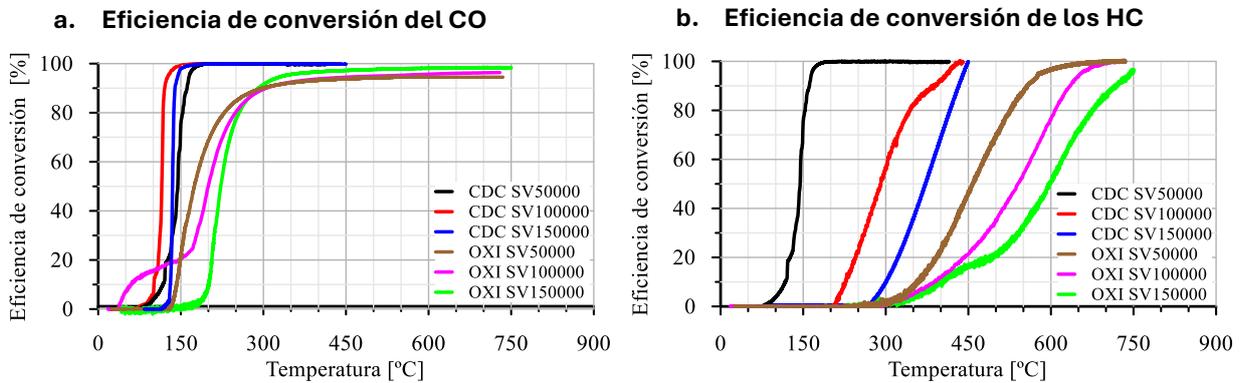


Figura 4.2. Influencia del  $CO_2$  en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales

La calibración se ha realizado bajo los siguientes objetivos:

- Calibración de las constantes de reacción de las reacciones de reacción de HC y CO sin tener en cuenta el  $H_2O$ .
- Calibración de los términos de inhibición del  $CO_2$ .
- Calibración de los términos de independización de las constantes de reacción del CO y HC.

Analizando los ensayos experimentales, se observa que la conversión de HC y CO se realiza con menor temperatura ya que no existe inhibición del  $CO_2$ . Por ello, los ensayos llevados a cabo para el CDC alcanzan la máxima conversión a los 450 °C, en cualquiera de los casos. Por otra parte, en los ensayos de oxidación se ha tenido que continuar ensayando hasta los 750 °C, donde todos los ensayos habían superado la conversión del 90%.

Los valores para el factor preexponencial y la energía de activación de las reacciones expuestas en el apartado 2.7, correspondientes a la oxidación del CO y del HC en ausencia de agua, así como las reacciones de inhibición se muestran en la Tabla 4.3. Estos valores se obtuvieron una vez realizada la calibración del modelo.

Tabla 4.3. Resultados de las constantes de reacción

Reacción	A [-]	$E_a$ [J/mol]
Oxidación de CO con $O_2$ $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$7,92 \cdot 10^{13}$	$6,21 \cdot 10^4$
Oxidación de HC con $O_2$ $C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$6,92 \cdot 10^{15}$	$6,21 \cdot 10^5$
Inhibición del $CO_2$ en la oxidación del CO	5.55	$-5.30 \cdot 10^3$
Inhibición del $CO_2$ en la oxidación del HC	$5.55 \cdot 10^2$	$7.21 \cdot 10^2$

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

---

Por otra parte, se muestran en la Tabla 4.4 los valores de los términos que independizan las reacciones del CO y el HC. De esta forma, se desacoplan las tasas de reacción para el CO y el HC.

*Tabla 4.4. Resultado de las constantes de independización*

Reacción	Termino
Orden de reacción del CO	1
Orden de reacción del HC	2,2095

#### 4.2.2 Calibración del modelo con H<sub>2</sub>O

Para llevar a cabo la calibración para reproducir la inhibición del H<sub>2</sub>O se han utilizado los ensayos de oxicomustión mostrados en la Tabla 4.5.

*Tabla 4.5 Composición de los gases de entrada de los ensayos para la inhibición del H<sub>2</sub>O*

Combustión	SV (h <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (ppm)	CO (ppm)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
OXI	100000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	0,00
	100000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	6,00
	100000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	46,00
	150000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	0,00
	150000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	6,00
	150000	7,13	0,00	861,51	299,81	46,39	9,00

Los ensayos se realizan para dos space velocities de 100000, 150000 h<sup>-1</sup>. Se llevan a cabo en ausencia de agua, y con concentraciones de 6 %, 9 % y 46 % de agua. Para cada ensayo, se representa la conversión de la eficiencia de CO y HC a SV 100000 h<sup>-1</sup>, Figura 4.3, y a SV 150000 h<sup>-1</sup>, Figura 4.4, en función de la temperatura.

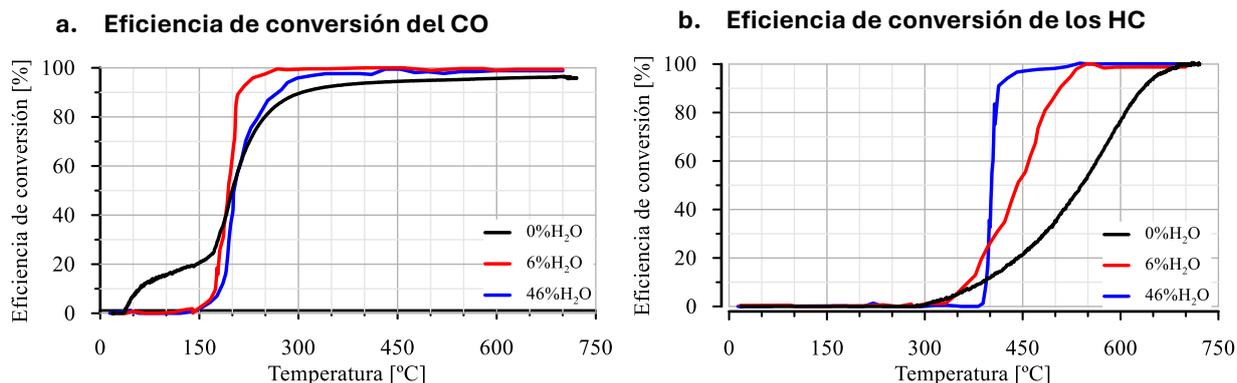


Figura 4.3. Influencia del H<sub>2</sub>O en la oxicomcombustión a SV 100000 h<sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales

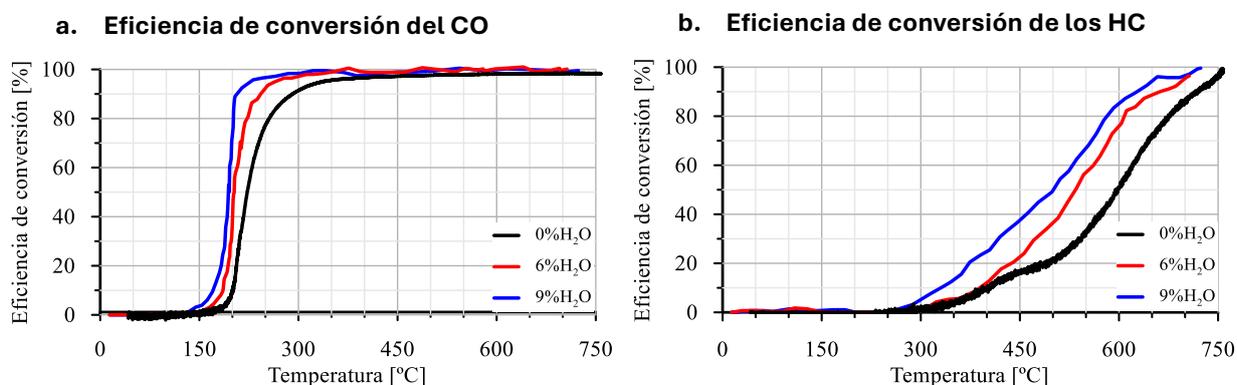


Figura 4.4 Influencia del H<sub>2</sub>O en oxicomcombustión a SV 150000 h<sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados experimentales

La calibración se ha realizado bajo los siguientes objetivos:

- Calibración para obtener los valores del término de inhibición de H<sub>2</sub>O. Para ello, se toma como punto de partida la calibración realizada en el apartado 0 para el término de inhibición del CO<sub>2</sub>.
- Calibración incluyendo los valores de las constantes de reacción de los grupos hidroxilo, wáter gas shift y steam reforming.

En casi todos los casos se puede observar como la presencia de agua disminuye la temperatura de light-off, que es la temperatura a la cual se alcanza el 50% de la conversión. La única excepción es la conversión del CO para un 46% de agua, que presenta una mayor temperatura que el caso con un 6% de agua.

Los valores para el factor preexponencial y la energía de activación de las reacciones expuestas en el apartado 2.7, correspondientes a la oxidación del CO y del HC, formación y consumo de grupos hidroxilo wáter gas shift y steam reforming, así como las reacciones de inhibición se muestran en la Tabla 4.6. Estos valores se obtuvieron una vez realizada la calibración del modelo.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 4.6. Resultados de las constantes de reacción

	Reacción	A [-]	E <sub>a</sub> [J/mol]
Oxidación de CO con O <sub>2</sub>	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$5,83 \cdot 10^{12}$	$4,87 \cdot 10^4$
Oxidación de HC con O <sub>2</sub>	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$3,34 \cdot 10^{15}$	$1,57 \cdot 10^5$
Oxidación de H <sub>2</sub>	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	$1,27 \cdot 10^2$	$5,90 \cdot 10^4$
Formación y consumo de grupos ·OH	$H_2 + O_2 + 2Pt \rightarrow 2OH^* - Pt$	$6,93 \cdot 10^4$	$5,22 \cdot 10^3$
	$H_2 + O_2 + 2Pt \leftarrow 2OH^* - Pt$	$2,61 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^4$
	$2H_2O + 2Pt \rightarrow H_2 + 2OH^* - Pt$	$1,37 \cdot 10^6$	$3,28 \cdot 10^4$
	$2H_2O + 2Pt \leftarrow H_2 + 2OH^* - Pt$	$1,74 \cdot 10^2$	$1,35 \cdot 10^4$
Oxidación de CO con grupos ·OH	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$3,35 \cdot 10^{11}$	$3,06 \cdot 10^4$
Oxidación de HC con grupos ·OH	$C_nH_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right)OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)H_2O$	$6,73 \cdot 10^{10}$	$5,28 \cdot 10^4$
Water gas shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$3,10 \cdot 10^4$	$5,91 \cdot 10^4$
	$CO + H_2O \leftarrow CO_2 + H_2$	$7,88 \cdot 10^4$	$5,38 \cdot 10^4$
Steam reforming	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	$9,27 \cdot 10^4$	$5,54 \cdot 10^4$
	Inhibición del H <sub>2</sub> O en la oxidación del CO	$9,00 \cdot 10^1$	$9,54 \cdot 10^2$
	Inhibición del H <sub>2</sub> O en la oxidación del HC	$2,52 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^3$

Por otra parte, se muestran los valores de los términos que independizan las reacciones del CO y el HC y la capacidad del catalizador para acumular ·OH.

Tabla 4.7. Resultado de las constantes de independización

Reacción	Término
Orden de reacción del CO	0,5098
Orden de reacción del HC	2,4999

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

---

<b>Reacción</b>	<b>Término</b>
Capacidad de acumulación de $\cdot\text{OH}$	$3.17 \cdot 10^{-4}$

## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Análisis de resultados

Determinados las constantes de reacción, los términos de inhibición, los términos de independización y la capacidad de acumulación de  $\cdot\text{OH}$  se procede a validar el modelo con los ensayos de CDC y oxicomustión en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y los ensayos de oxicomustión en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.1.1 Modelo con $\text{CO}_2$

Con los ensayos de CDC y oxicomustión en ausencia de agua se consigue aislar el efecto del  $\text{CO}_2$  con menor esfuerzo computacional. Se puede observar como el modelo reproduce el efecto de inhibición del  $\text{CO}_2$ . La inhibición del  $\text{CO}_2$  se observa en los casos de oxicomustión ya que al tener un 46% de  $\text{CO}_2$  frente al 3,6 de la CDC, presenta mayores temperaturas de light-off. De igual forma, se refleja el aumento de la temperatura de light-off conforme aumenta la space velocity. Los resultados se muestran en la Figura 5.1.

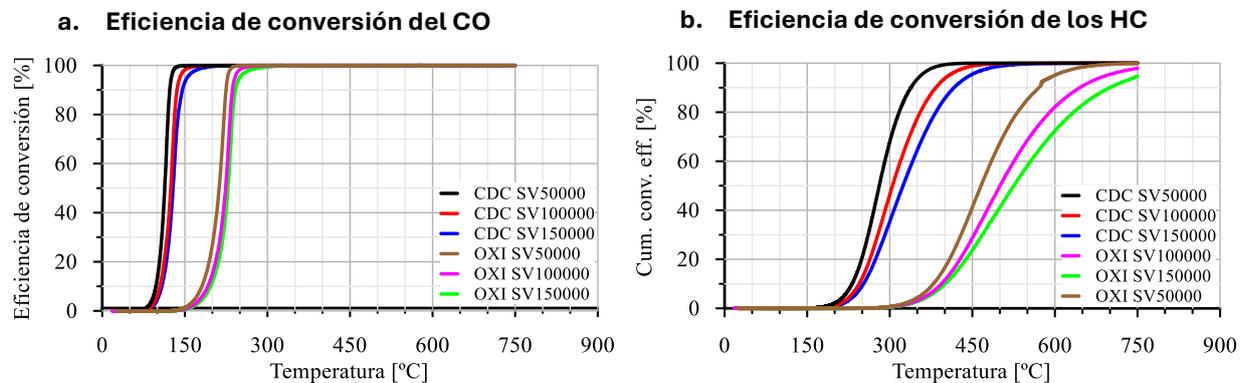


Figura 5.1. Influencia del  $\text{CO}_2$  en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b).  
Resultados del modelo

A continuación, se muestra con más detalle en las siguientes figuras la comparativa entre los valores obtenidos con el modelo tras llevar a cabo la calibración y los valores experimentales. De esta forma, se observa que los valores del modelo se adecuan a los datos experimentales.

En la Figura 5.2, en la Figura 5.3 y en la Figura 5.4 se muestran las comparaciones entre ensayos realizados y los valores aportados por el modelo para la combustión diesel convencional y las space velocities 50000, 100000 y 150000  $\text{h}^{-1}$ . Debido a que en los ensayos se

## MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

alcanza la máxima conversión a temperaturas cercanas a los 450 °C, la simulación se realizó hasta ese máximo, sin alcanzar las temperaturas de conversión de la oxcombustión.

Se puede observar que los valores obtenidos con el modelo no difieren significativamente de los experimentales. Esto implica que el modelo es capaz de reproducir los ensayos, teniendo en cuenta el efecto de la inhibición del CO<sub>2</sub>

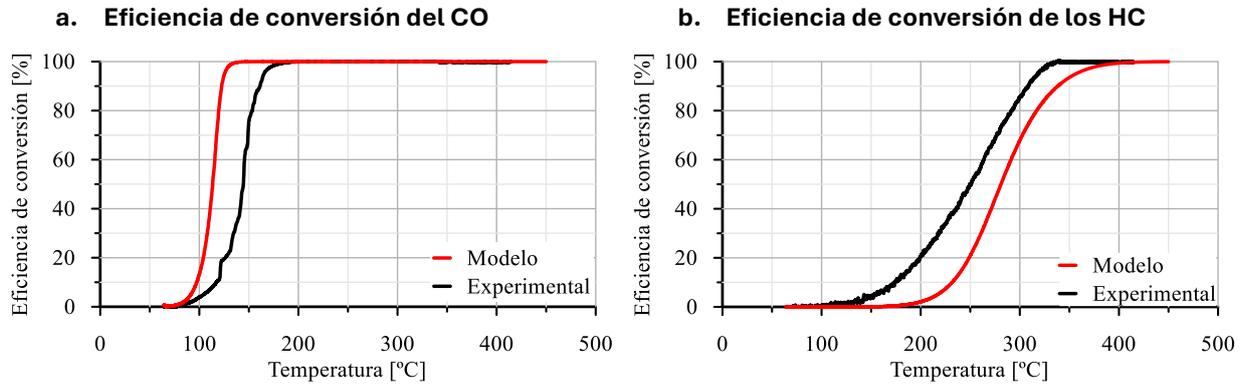


Figura 5.2. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 50000 h<sup>-1</sup>

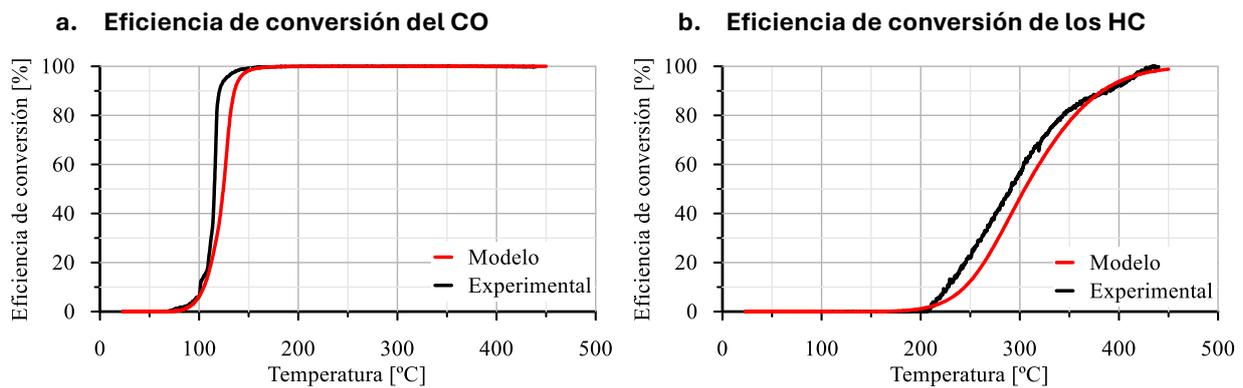


Figura 5.3. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 100000 h<sup>-1</sup>

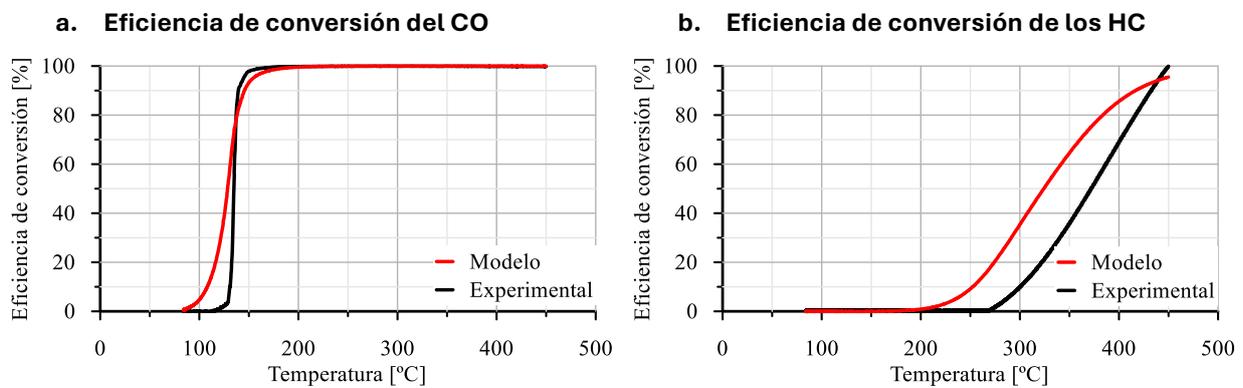


Figura 5.4. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo CDC y 150000 h<sup>-1</sup>

A continuación, en la Figura 5.5, en la Figura 5.6 y en la Figura 5.7 se muestran las comparaciones entre la conversión obtenida en los ensayos y la obtenida mediante el modelo para los casos de oxicomustión. Todas ellas con las mismas space velocities que en el caso de la combustión diesel convencional.

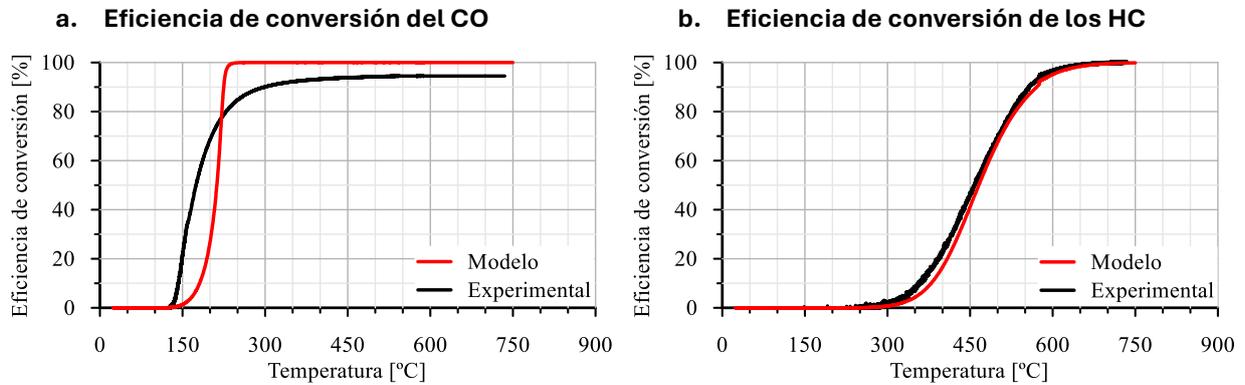


Figura 5.5. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y  $50000\text{ h}^{-1}$

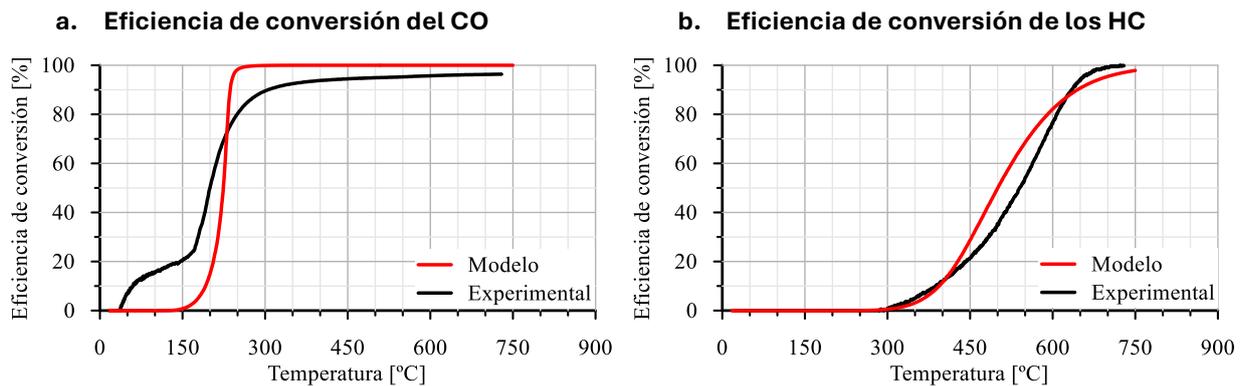


Figura 5.6. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y  $100000\text{ h}^{-1}$

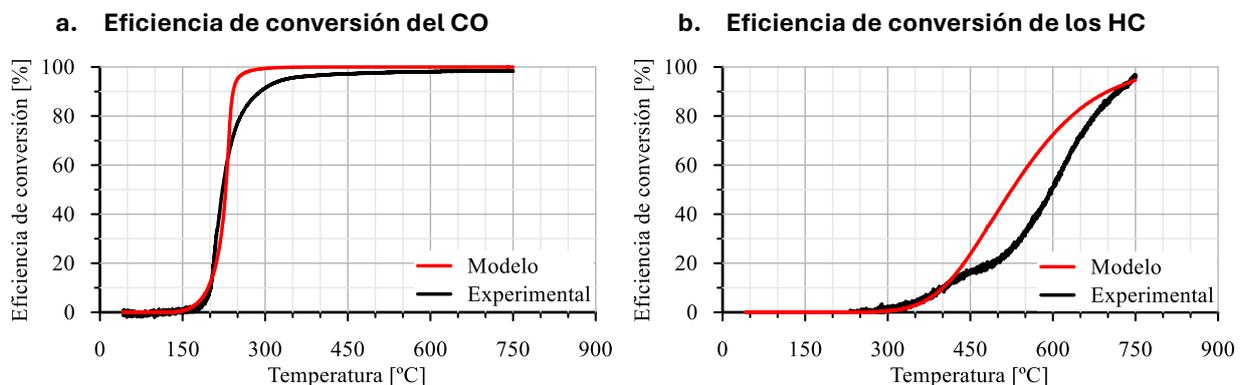


Figura 5.7. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo OXI y  $150000\text{ h}^{-1}$

Se observa que el modelo representa considerablemente bien la tendencia como las temperaturas de light-off, en comparación a los experimentos, a excepto el primer caso de CDC de SV 50000 h<sup>-1</sup>, donde los datos experimentales muestran una temperatura de light off menor para los ensayos de 100000 y 150000 h<sup>-1</sup>, detalle que no contradice el efecto de la SV y se debe tratar a un fallo experimental.

### 5.1.2 Modelo con H<sub>2</sub>O

Tomando como punto de partida los valores de las constantes de E<sub>a</sub> y A, obtenidos en la calibración del modelo del apartado 4.2 y los ensayos de oxicomustión con y sin presencia de agua, se ha conseguido una calibración que tenga en cuenta la variación de la conversión debido a la influencia del H<sub>2</sub>O. Los resultados se muestran en la Figura 5.8 y en la Figura 5.9, para SV 100000 h<sup>-1</sup> y SV 150000 h<sup>-1</sup>, respectivamente. En ambos casos, se puede observar que la presencia de H<sub>2</sub>O implica una menor temperatura de light-off, necesaria para llevar a cabo en la conversión, al igual que en los datos experimentales y la revisión bibliográfica. Sin embargo, el modelo no se ajusta bien en el caso con el 46% de agua.

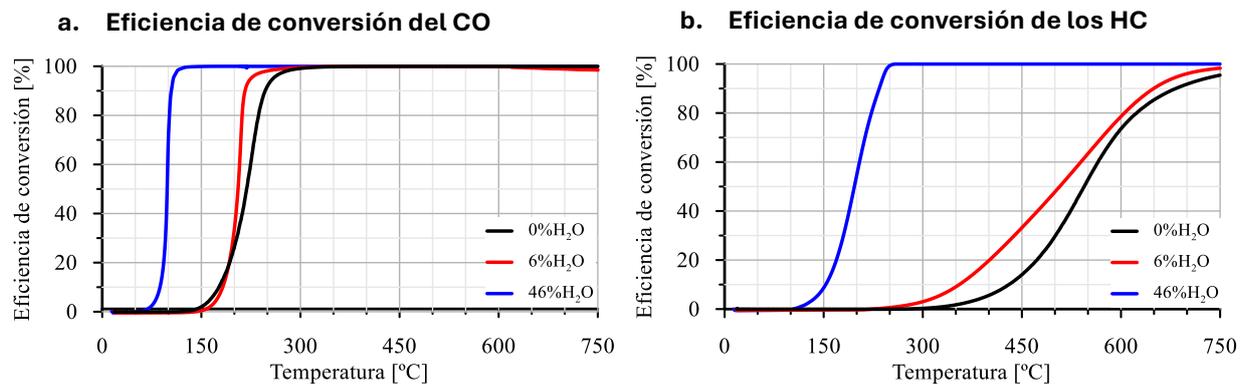


Figura 5.8. Influencia del H<sub>2</sub>O en la oxicomustión a SV 100000 h<sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados del modelo

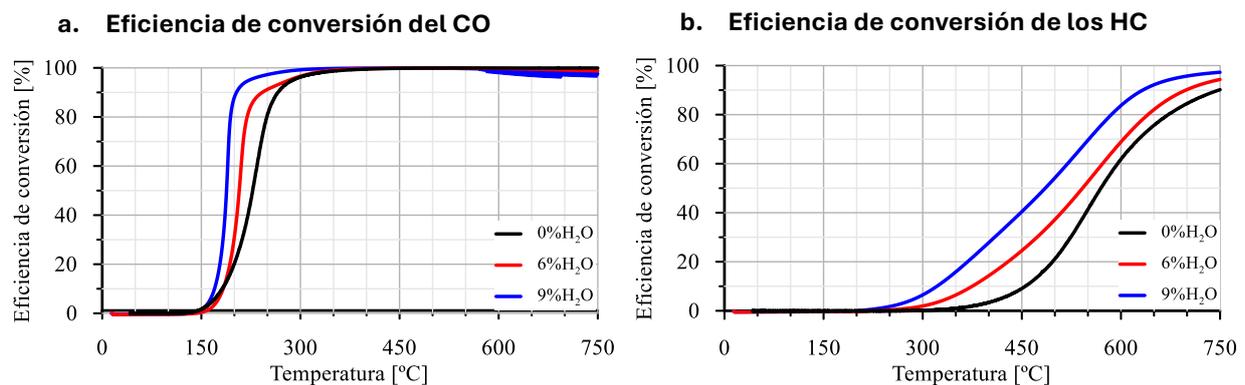


Figura 5.9. Influencia del H<sub>2</sub>O en la oxicomustión a SV 150000 h<sup>-1</sup> en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b). Resultados del modelo

A continuación, se muestra con más detalle la comparativa entre los valores obtenidos con el modelo tras llevar a cabo la calibración y los valores experimentales.

## MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

En la Figura 5.10 y en la Figura 5.11 se muestran las comparaciones entre ensayos realizados y los valores aportados por el modelo en ausencia, con un 6% y un 46% de agua para una space velocity  $100000\text{ h}^{-1}$ . Se puede observar que los valores obtenidos con el modelo reproducen significativamente bien la tendencia de los valores experimentales, en el ensayo en ausencia de agua. Sin embargo, la precisión del modelo disminuye con un 6% de agua, llegando a no poder reproducir el ensayo con un 46% de agua, mostrado en la Figura 5.12.

La dificultad del modelo para reproducir el ensayo viene dada por elementos de inhibición dados en altos porcentajes de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [60], [61]. La inhibición se puede producir por la formación de óxidos de platino en la superficie del catalizador y otras sustancias que componente el recubrimiento que afectan a su capacidad catalítica. Todo esto hace que la velocidad de conversión se vea alterada. Este comportamiento, no se ha tenido en cuenta en el modelo y, por lo tanto, la conversión alcanzada es mayor de la esperada.

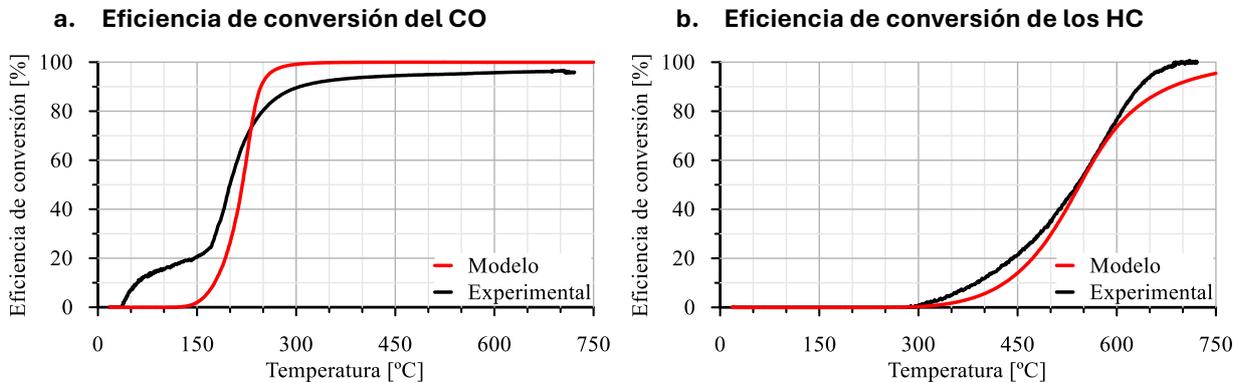


Figura 5.10. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $100000\text{ h}^{-1}$

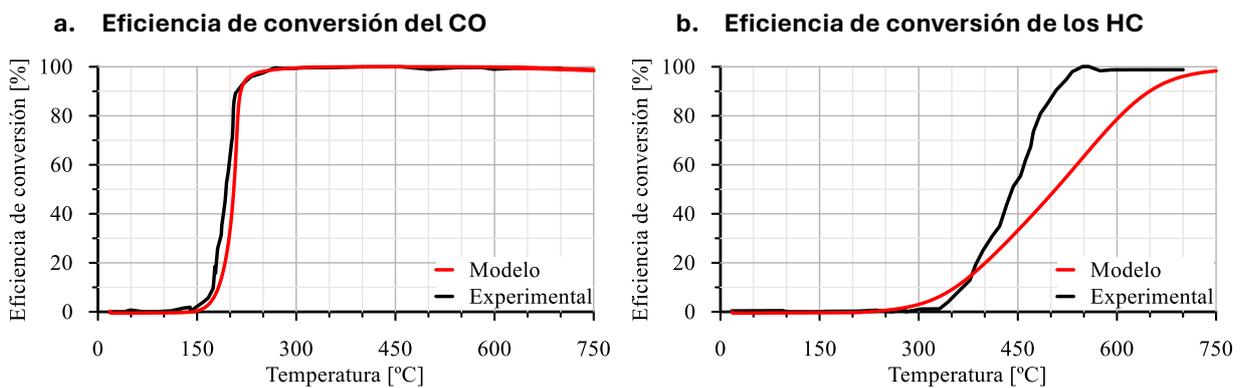


Figura 5.11. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 6%  $\text{H}_2\text{O}$  y  $100000\text{ h}^{-1}$

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

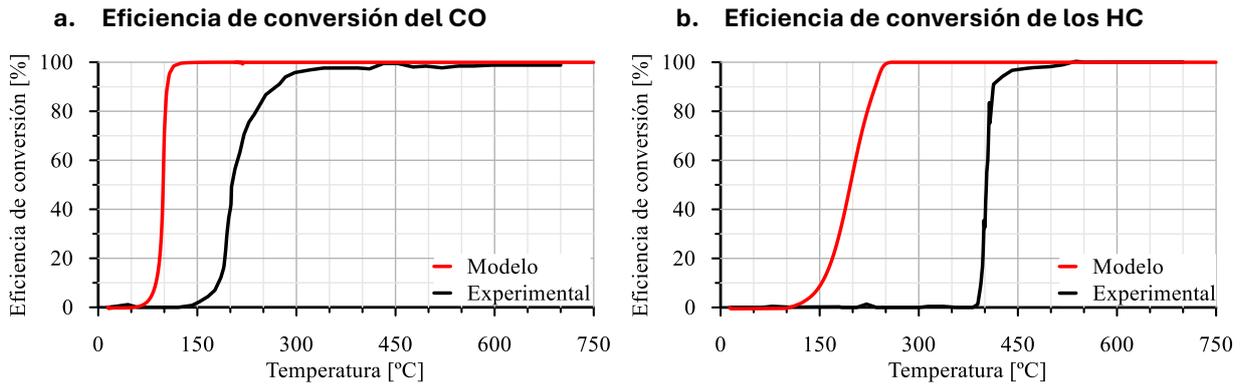


Figura 5.12. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 46%  $H_2O$  y  $100000 h^{-1}$

La Figura 5.13, la Figura 5.14 y la Figura 5.15 representan la comparativa entre ensayos realizados y los valores aportados por el modelo en ausencia de agua, con un 6% y con un 9% para una SV  $150000 h^{-1}$ . El modelo para esta SV reproduce fielmente los ensayos, en ellos se observa como el modelo se ve influenciado por la variación de agua. En este caso al tener una mayor space velocity, las reacciones de inhibición no tienen tanta predominancia.

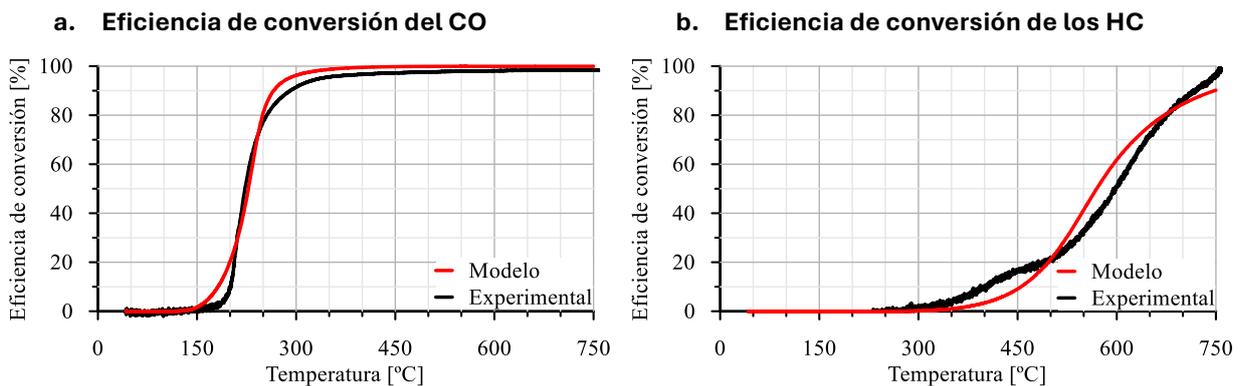


Figura 5.13. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en ausencia de  $H_2O$  y  $150000 h^{-1}$

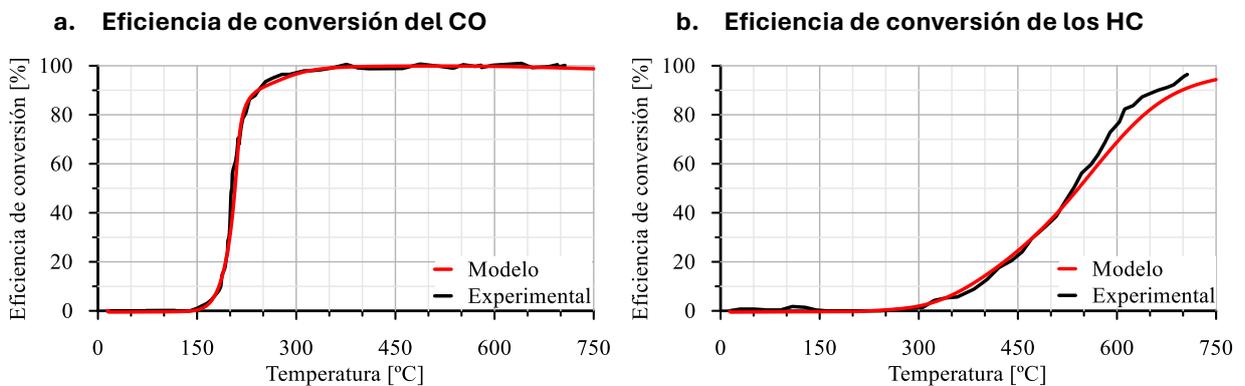


Figura 5.14. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 6%  $H_2O$  y  $150000 h^{-1}$

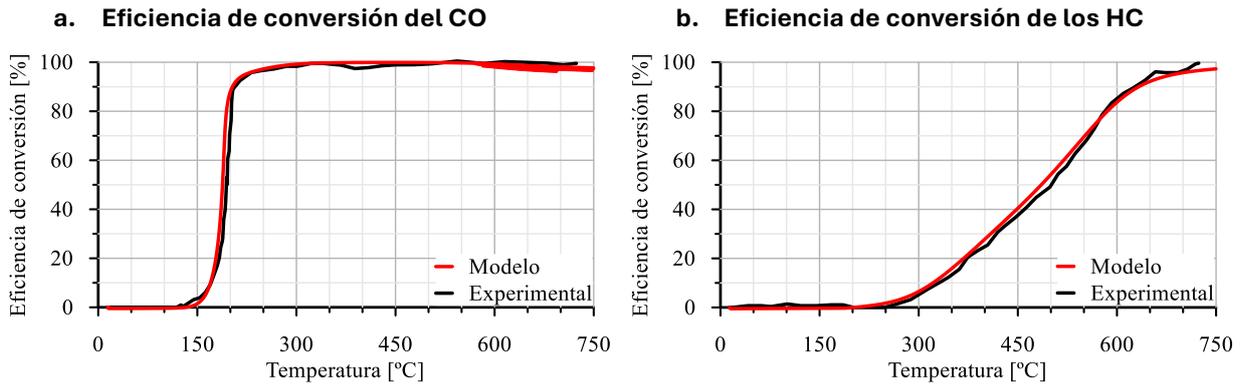


Figura 5.15. Comparación entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia de conversión del CO (a) y de los HC (b) para el ensayo en 9% H<sub>2</sub>O y 150000 h<sup>-1</sup>

## 5.2 Análisis del recubrimiento de grupos hidroxilo

A partir de las moléculas de agua, se forman los grupos hidroxilo, los cuales son los responsables de llevar a cabo la oxidación de HC y CO, complementando la oxidación que se produce mediante el oxígeno. Por ello, el recubrimiento es un indicativo del potencial de oxidación por esta vía. En la Figura 5.18 se representa, por una parte, el recubrimiento para una SV 100000 h<sup>-1</sup> y, por otra parte, el recubrimiento para una SV 150000 h<sup>-1</sup>, para distintas cantidades de agua.

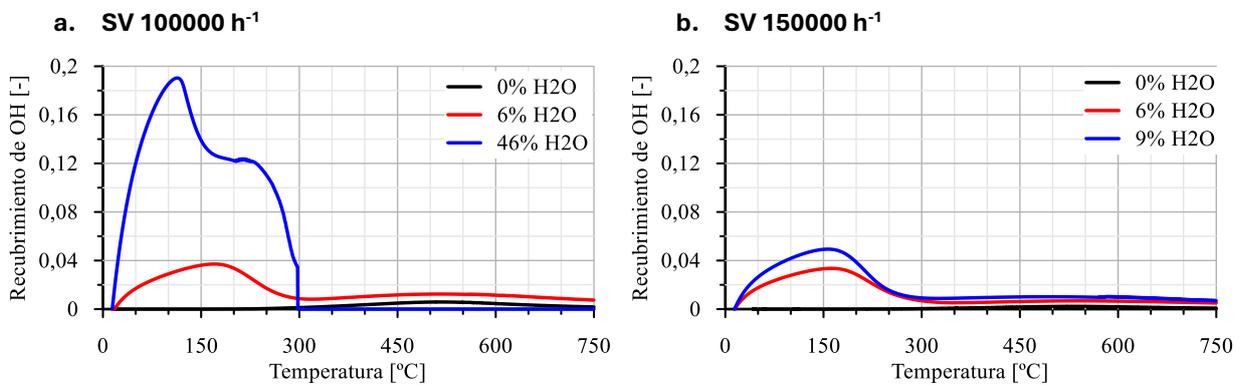


Figura 5.16. Comparación del recubrimiento de grupos ·OH entre distintas cantidades de agua en función de la temperatura para una SV 100000 h<sup>-1</sup> (a) y una SV 150000 h<sup>-1</sup> (b)

Como se puede observar en ambas figuras el recubrimiento de grupos ·OH aumenta con la temperatura hasta un máximo y después desciende. Esto se debe a que, como se comentó en el apartado 2.7, conforme aumenta la temperatura se produce una desorción de los grupos hidroxilo, lo que promueve la oxidación del HC y CO por esta vía.

Del mismo modo, el recubrimiento también se ve favorecido por la presencia de agua debido a que la formación de los grupos ·OH se lleva a cabo a partir de la molécula de agua. De esta forma, en los ensayos en ausencia de agua apenas se muestra un pequeño recubrimiento a

mayores temperaturas. El agua necesaria para la reacción en este caso sería el producto de la reacción de oxidación de HC.

### 5.3 Error de los modelos

Con la finalidad de visibilizar la calidad de las calibraciones llevadas a cabo con el modelo expuesto en el presente trabajo, se han graficado el error obtenido para la conversión del CO y los HC. Además, se han tabulado las temperaturas experimentales y obtenidos con el modelo para el 10%, 50% y 90% de conversión, que corresponden con las temperaturas de inicio de la conversión, la temperatura de light-off y la temperatura donde la conversión se considera completa.

#### 5.3.1 Modelo con CO<sub>2</sub>

Inicialmente, en la Figura 5.18 se representa el porcentaje de valores en el eje y, que tiene un error menor al porcentaje representado en el eje x. Se observa que para ambos casos el 90% de los valores tiene un porcentaje de error inferior al 10% y prácticamente la totalidad de los valores tiene un porcentaje de error inferior al 30 %.

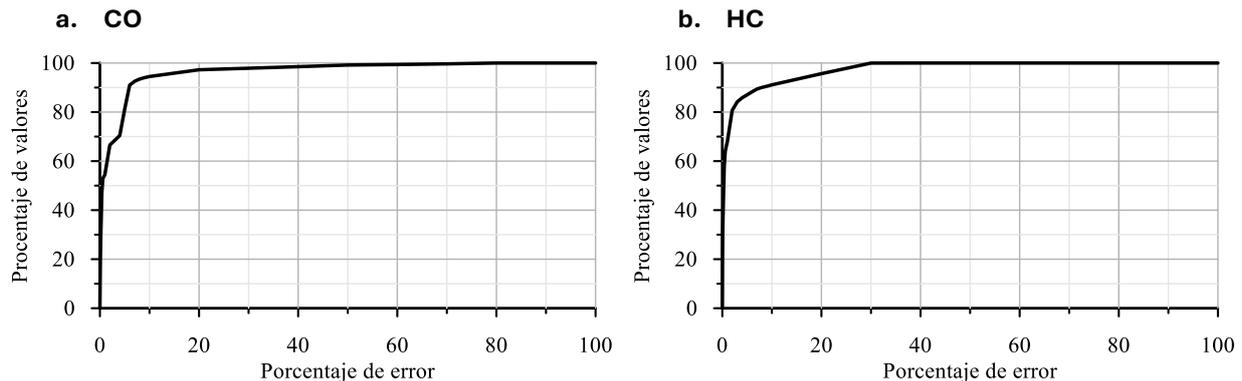


Figura 5.17. Error entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia conversión del CO (a) y de los HC (b) en CDC y oxicombustión en ausencia de H<sub>2</sub>O

Como ya se ha comentado, además de la temperatura de light-off, que se da con un 50% de la conversión, existen otros porcentajes de conversión que también son significativos. Por ejemplo, el 10%, donde se evalúa la actividad inicial del catalizador, es especialmente importante en los arranques en frío, y la temperatura correspondiente se denomina T10. Por otra parte, el 90% de conversión también se considera significativo, ya que es el punto óptimo de funcionamiento del catalizador; la temperatura correspondiente a este punto es la T90. En la Tabla 5.1 se muestran las temperaturas para las tres conversiones, tanto en los datos experimentales como en los obtenidos con el modelo. Se observa que el ensayo de space velocity de 50000 h<sup>-1</sup> es el que presenta más diferencia en los datos modelados frente al experimental, sin embargo, los de 100000 y 150000 h<sup>-1</sup> son más fiables.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 5.1. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de CDC

		CO		HC	
		Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
<b>CDC</b> <b>SV 50000 h<sup>-1</sup></b>	T10	97,35	77,50	231,65	173,80
	T50	113,45	78,70	281,05	249,30
	T90	122,60	82,50	338,30	308,40
<b>CDC</b> <b>SV 100000 h<sup>-1</sup></b>	T10	104,70	101,10	244,35	226,80
	T50	124,50	115,40	304,95	291,00
	T90	135,70	120,60	383,55	383,00
<b>CDC</b> <b>SV 150000 h<sup>-1</sup></b>	T10	108,05	130,80	252,50	299,90
	T50	128,50	134,90	324,15	371,70
	T90	145,60	139,40	416,75	432,10

En la Tabla 5.2 se muestran las temperaturas para las conversiones indicadas en el caso de los ensayos de oxicomcombustión en ausencia de agua. En este caso, es el ensayo de 50000 h<sup>-1</sup> donde reproduce mejor la conversión en el caso de los HC, sin embargo, aunque la tendencia es buena, los ensayos de CDC son más representativos.

Tabla 5.2. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicomcombustión

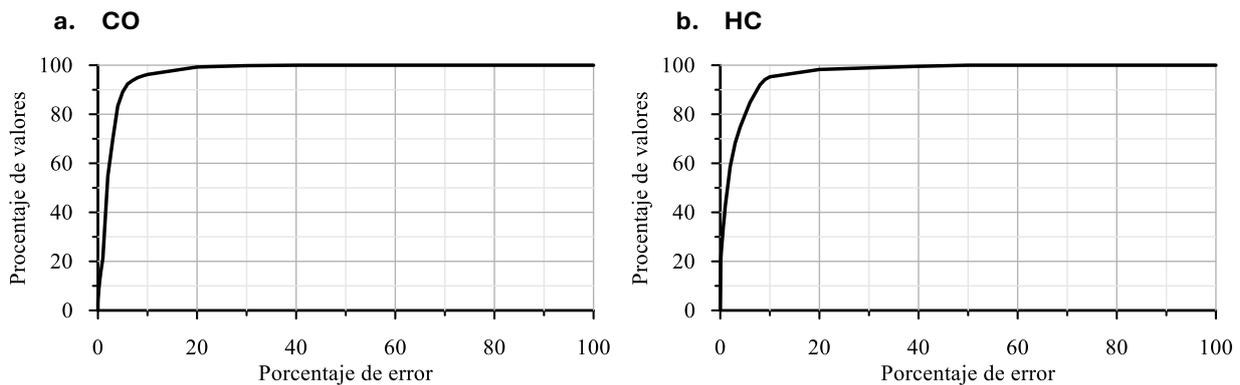
		CO		HC	
		Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
<b>OXI</b> <b>SV 50000 h<sup>-1</sup></b>	T10	181,05	142,20	379,05	355,60
	T50	212,25	174,40	465,75	457,60
	T90	224,90	298,30	570,50	556,70
<b>OXI</b> <b>SV 100000 h<sup>-1</sup></b>	T10	191,77	59,60	393,75	387,90
	T50	224,11	200,10	500,21	540,10
	T90	236,67	305,20	645,06	634,80

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

		CO		HC	
		Modelo		Experimental	
<b>OXI</b> <b>SV 150000 h<sup>-1</sup></b>	T10	196,45	199,20	400,35	393,70
	T50	228,35	222,40	525,45	594,50
	T90	241,85	291,00	699,45	715,50

### 5.3.2 Modelo con H<sub>2</sub>O

Al igual que en el apartado 5.3.2, en la Figura 5.18 se presenta el error de la conversión del CO y el HC para los ensayos de oxicomustión. Se representa el porcentaje de valores, en el eje y, que tiene un error menor al porcentaje representado en el eje x. Se observa que para ambos casos el 95% de los valores tiene un porcentaje de error inferior al 10% y prácticamente la totalidad de los valores tiene un porcentaje de error inferior al 20%. En este caso se observa que la calibración realizada para el modelo de oxicomustión es más representativa y fiable que en la que se combinaron ensayos CDC y de oxicomustión.



*Figura 5.18. Error entre los resultados del modelo y los experimentales en la eficiencia conversión del CO (a) y de los HC (b) en oxicomustión*

En la Tabla 5.3 se muestran las temperaturas para las tres conversiones, entre los datos experimentales y los obtenidos con el modelo. Se observa que en ausencia de agua para la space velocity de 100000 h<sup>-1</sup> el modelo de 6% de H<sub>2</sub>O es menos representativo. Sin embargo, ambos casos presentan una mayor fiabilidad que los casos anteriores, donde no se observaba la precisión en las temperaturas para estas conversiones como se observa en este modelo.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 5.3. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicomcombustión y SV  $100000\text{ h}^{-1}$

		CO		HC	
		Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
<b>Oxicombustión</b> <b>0% H<sub>2</sub>O</b>	T10	176,49	59,60	430,23	387,90
	T50	218,58	200,10	544,31	540,10
	T90	246,59	305,20	682,98	634,80
<b>Oxicombustión</b> <b>6% H<sub>2</sub>O</b>	T10	182,43	171,37	355,51	362,76
	T50	205,23	192,99	507,16	440,44
	T90	216,07	207,41	649,30	504,50

El caso del 46% de H<sub>2</sub>O presenta una gran desviación como ya se comentó en el apartado anterior. Se exponen los resultados en la Tabla 5.4 debido para exponer que el calibrador ha intentado minimizar el error atribuyendo todo el error a este ensayo.

Tabla 5.4 Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxicomcombustión y SV  $100000\text{ h}^{-1}$ . Ensayo con el 46% de H<sub>2</sub>O

		CO		HC	
		Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
<b>Oxicombustión</b> <b>46% H<sub>2</sub>O</b>	T10	87,53	181,78	153,20	393,99
	T50	97,95	202,60	196,45	402,00
	T90	104,35	269,67	234,08	412,41

En la Tabla 5.5 se muestran los casos para una SV de  $150000\text{ h}^{-1}$  y distintas concentraciones de agua. En todos los casos el modelo es muy fiable y representativo de lo obtenido en los ensayos por lo que es altamente aplicable para su reproducibilidad. Por otra parte, el modelo ha sido capaz de representar el cambio de tendencia en el caso del agua, ya que con un 6% de agua, se aumenta la temperatura de light-off respecto a los ensayos con ausencia de agua, pero en el caso de 9% de agua, la temperatura ha disminuido.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

*Tabla 5.5. Temperaturas en Celsius para la conversión del CO y los HC de oxícombustión y SV  
150000 h<sup>-1</sup>*

		CO		HC	
		Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
<b>Oxícombustión 0% H<sub>2</sub>O</b>	T10	181,65	199,2	455,25	393,70
	T50	227,70	222,40	569,70	594,50
	T90	265,95	291,00	748,04	715,50
<b>Oxícombustión 6% H<sub>2</sub>O</b>	T10	183,03	185,44	374,85	389,64
	T50	207,06	202,70	541,89	534,53
	T90	242,34	243,24	698,05	662,16
<b>Oxícombustión 9% H<sub>2</sub>O</b>	T10	169,89	168,92	321,54	330,33
	T50	188,29	193,69	485,59	500,75
	T90	203,30	204,20	633,10	627,63

#### 5.4 Análisis de las contribuciones de las reacciones

Las contribuciones de cada una de las reacciones de las especies del modelo, expuestas en el Anexo A, permiten ver la evolución de cada una de las concentraciones de los contaminantes y grupos intermedios en función de la temperatura. De esta manera, se puede determinar, cual es la reacción que domina en cada rango de temperatura.

Se han analizado las contribuciones para cada uno de los casos, exponiéndose en la Figura 5.19 y en la Figura 5.20 los casos para una SV 100000 h<sup>-1</sup> en ausencia y con un 6% de agua. Para todos los casos se muestra las contribuciones de la reacción 1 y 8 al CO (a), que se corresponden con las reacciones de oxidación de CO mediante oxígeno y grupos hidroxilo respectivamente. Igualmente, se muestran las contribuciones de la reacción 2 y 9 al HC (b), que se corresponden con las reacciones de oxidación de HC mediante oxígeno y grupos hidroxilo respectivamente. Por otra parte, se representan las contribuciones de la reacción 4 y 5 a los grupos ·OH (c), que se corresponde con las reacciones de formación y consumo de grupos ·OH a través de la oxidación del hidrogeno. Finalmente, se representan las contribuciones de las reacciones 6 y 7 a los grupos ·OH, la cuales se corresponden con las reacciones de formación y consumo de grupos ·OH a partir de agua. Todas estas reacciones se numeran en la.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Tabla 5.6. Reacciones que se utilizan en el análisis de las contribuciones

Reacción de oxidación de CO con O <sub>2</sub>	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$R_1 = \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}$
Reacción de oxidación de HC con O <sub>2</sub>	$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$	$R_2 = \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}$
Reacciones de formación y consumo de grupos ·OH	$H_2 + O_2 + 2Pt \leftrightarrow 2OH^* - Pt$	$R_4 = k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
		$R_5 = k_5 \theta_{OH} \varphi_{OH}$
	$2H_2O + 2Pt \leftrightarrow H_2 + 2OH^* - Pt$	$R_6 = k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}$
		$R_7 = k_7 c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH}$
Reacción de oxidación de CO con grupos ·OH	$CO + 2OH^* - Pt \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Pt$	$R_8 = k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}$
Reacción de oxidación de HC con grupos ·OH	$C_nH_m + \left(2n + \frac{m+1}{2}\right)OH^* - Pt \rightarrow nCO_2 + \left(\frac{m+1}{2}\right)H_2O$	$R_9 = k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC}$

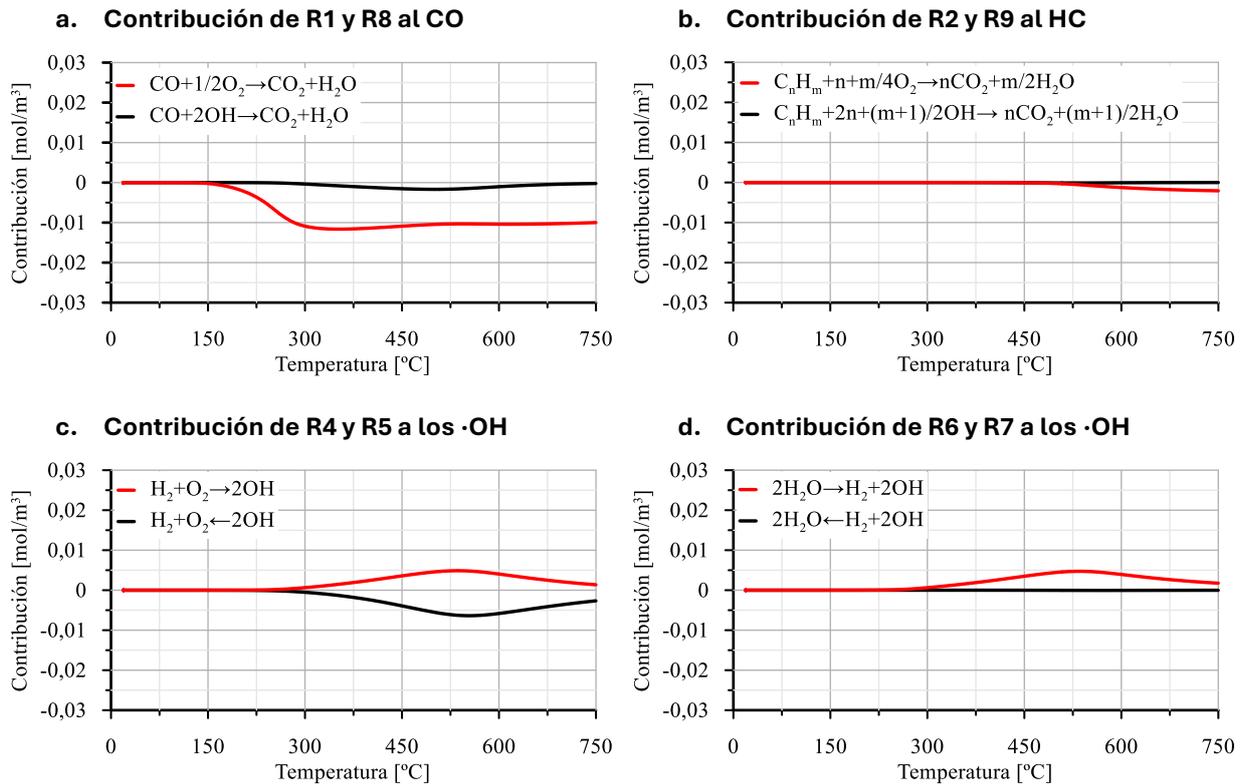


Figura 5.19. Contribución de las reacciones para una SV 100000 h<sup>-1</sup> en ausencia de agua

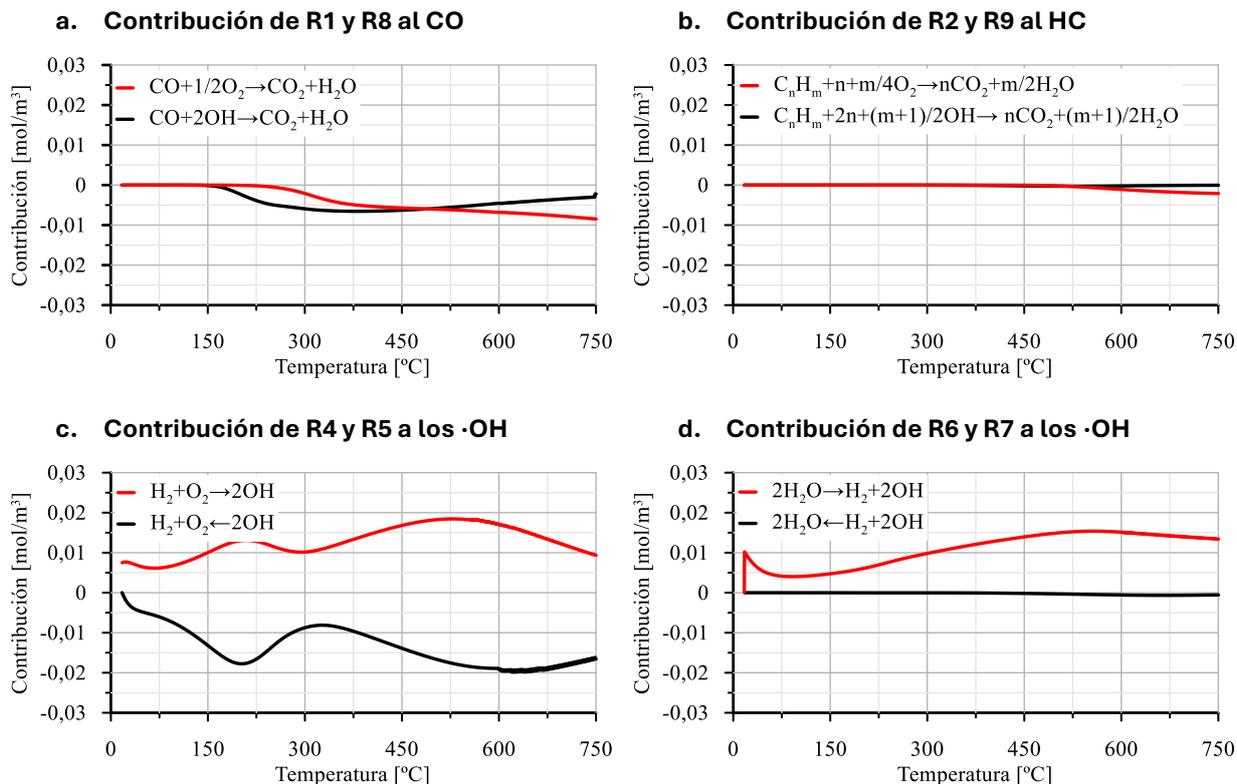


Figura 5.20. Contribución de las reacciones para una SV 100000 h<sup>-1</sup> con un 6% de agua

En la Figura 5.19 se observa como las contribuciones de las reacciones donde intervienen grupos ·OH apenas muestran actividad debido a la ausencia de agua. Sin embargo, a partir de 400 °C se muestra un ligero aumento de la contribución de estas reacciones debido a la presencia del agua formada en las reacciones de oxidación de los HC.

Por otra parte, en la Figura 5.20 se observa que las reacciones de oxidación mediante grupos ·OH aumentan por la presencia de agua. De esta forma, inicialmente se produce la oxidación mediante grupos ·OH y después se produce mediante O<sub>2</sub>. En lo que respecta a la formación y consumo de los grupos ·OH, en la reacción 4 y 5 se consume ligeramente más de los que se generan, pero están casi en equilibrio. Sin embargo, en la reacción 6 se generan grupos ·OH a partir de la disociación de la molécula de agua, produciéndose únicamente generación de grupos ·OH sin consumo.

De esta manera, se puede entender cómo se lleva a cabo el proceso de conversión de contaminantes y cuáles son las reacciones que más influencia tienen.

A continuación, en la Figura 5.20, en la Figura 5.21, y en la Figura 5.22 se han analizado las contribuciones de los casos para una SV 150000 h<sup>-1</sup>, en ausencia y con un 6% y un 9% de agua.

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

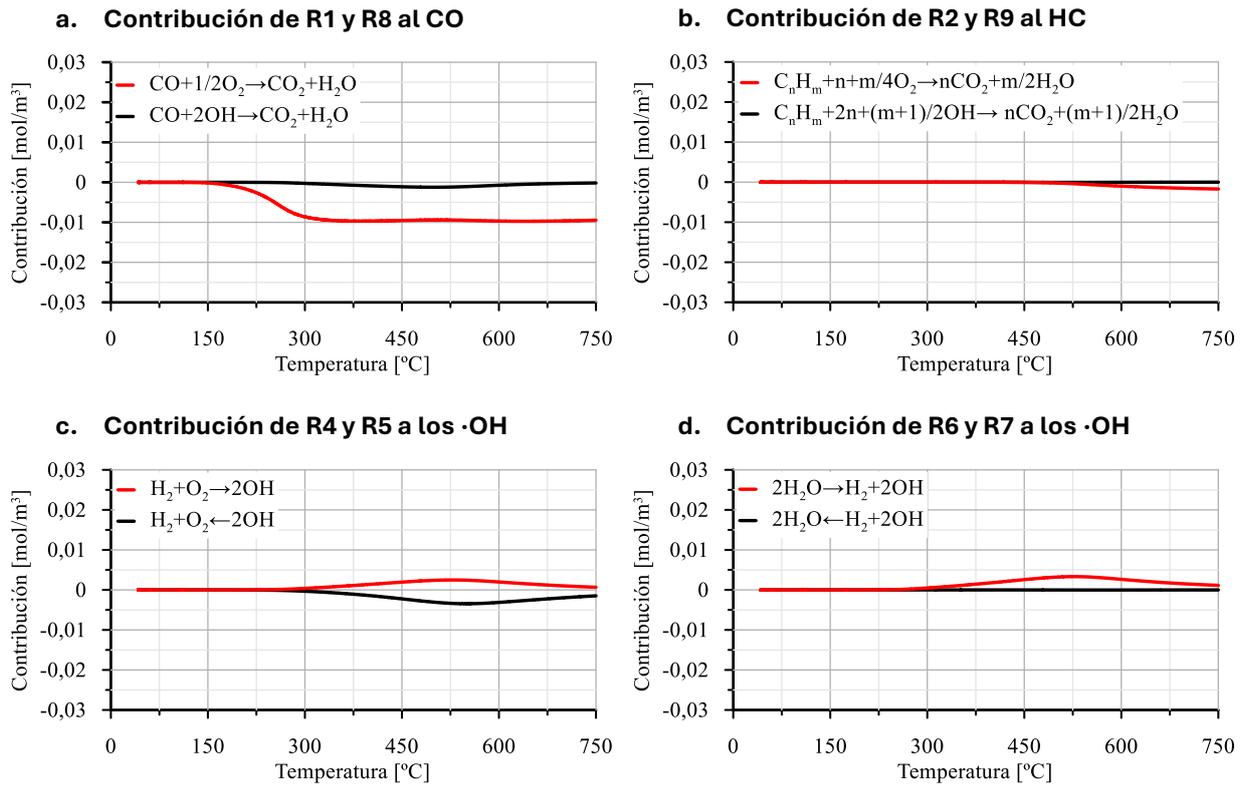


Figura 5.21. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h<sup>-1</sup> en ausencia de agua

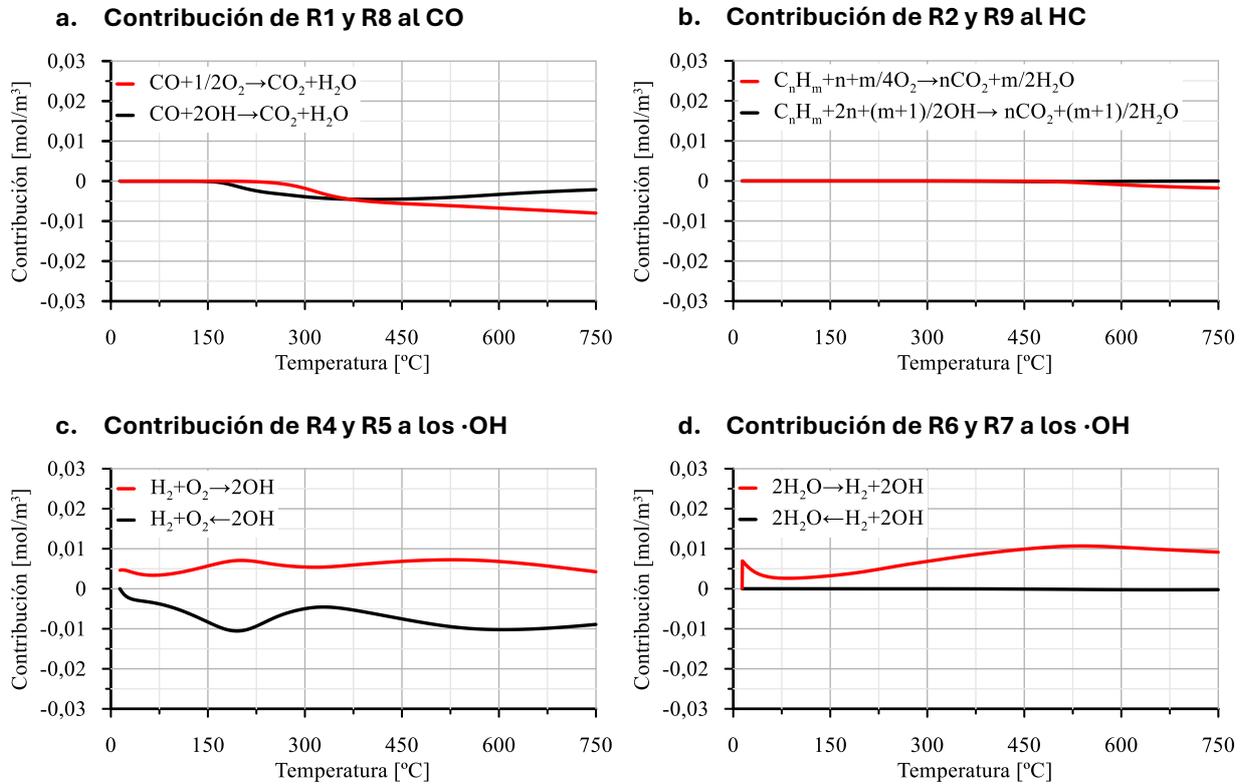


Figura 5.22. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h<sup>-1</sup> con un 6% de agua

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

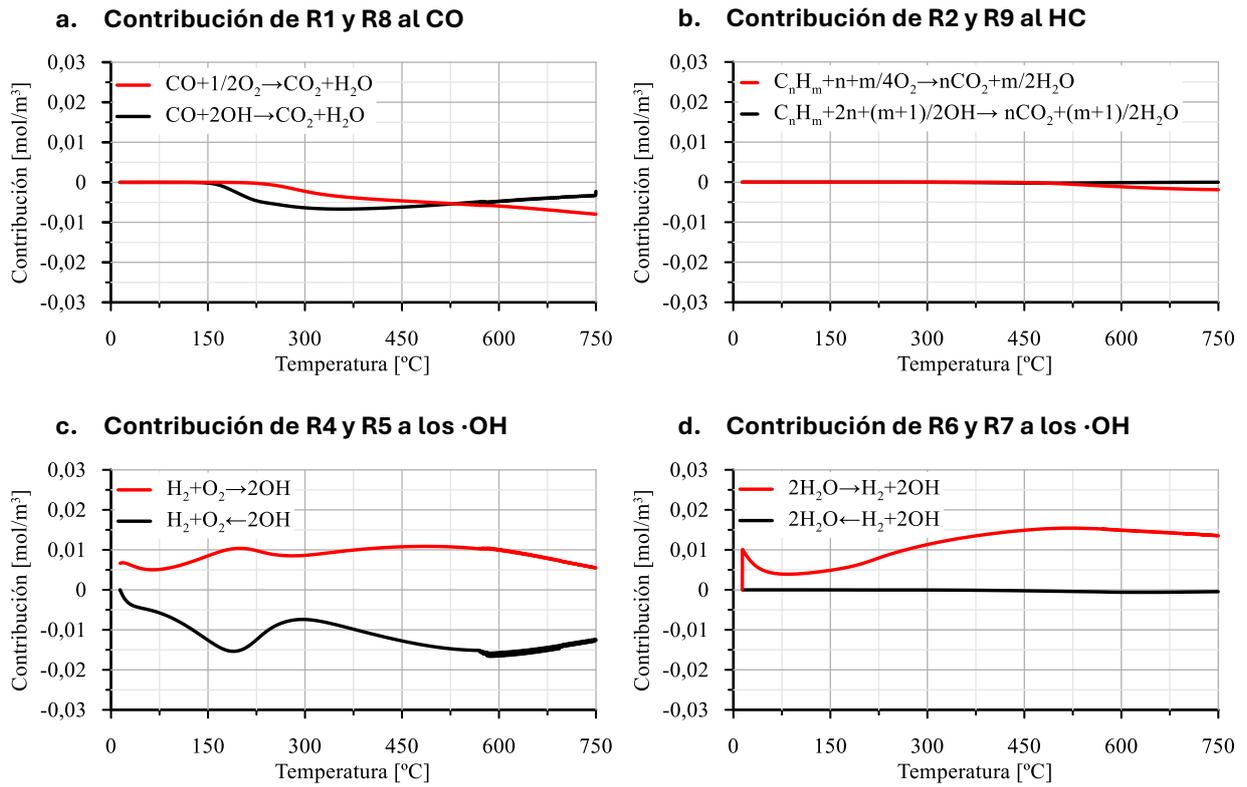


Figura 5.23. Contribución de las reacciones para una SV 150000 h<sup>-1</sup> con un 9% de agua

Para los tres casos de SV 150000 h<sup>-1</sup> el comportamiento es el mismo al explicado para el 6% de agua a SV 100000 h<sup>-1</sup>. En este caso se puede diferenciar como en el caso del 9% de agua aumentan la cantidad de ·OH y por lo tanto las contribuciones de CO y HC.

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS**

### **1. Conclusiones**

En el presente trabajo, se ha llevado a cabo una profunda revisión bibliográfica sobre los distintos tipos de emisiones contaminantes contenidas en los gases de escape de motores de combustión alternativos, así como sus efectos en el medio ambiente. Además, se ha examinado la normativa vigente que regula estas emisiones, incluyendo la normativa Euro 7, pendiente de entrar en vigor.

Por otro lado, se han analizado los diversos sistemas de post-tratamiento necesarios para cumplir con la normativa actual, con un enfoque especial en los catalizadores de oxidación debido a su importancia en los sistemas de oxidación. Asimismo, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre los diferentes modelos matemáticos para catalizadores monocapa disponibles en la literatura, destacando el modelo de promediado transversal con difusión desarrollado por el Instituto Universitario CMT.

Se ha investigado la influencia del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, tomando como base el modelo del CMT, que incluye las vías de reacción de grupos hidroxilo diseñadas originalmente para analizar la influencia del hidrógeno sobre la reactividad química. En la revisión bibliográfica, se ha observado que el CO<sub>2</sub> tiene un efecto inhibitorio, mientras que el H<sub>2</sub>O muestra resultados contradictorios, ya que algunos estudios demuestran que inhibe y otros que promueve la reactividad.

Por lo tanto, en este trabajo se plantea estudiar la microcinética de las reacciones, considerando que el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood sugiere que tanto el CO<sub>2</sub> como el H<sub>2</sub>O inhiben las reacciones de oxidación al ocupar las posiciones en el recubrimiento del catalizador. Además, se considera que la formación de grupos OH, presente en el modelo original, es suficiente para justificar la promoción de la reactividad química de las reacciones de oxidación.

Según los resultados obtenidos, se observa que la inhibición del CO<sub>2</sub> es suficiente para representar la variación de la reactividad química. En el caso del agua, la vía de promoción mediante grupos hidroxilo es adecuada para casos con concentraciones moderadas de agua. Sin embargo, en concentraciones elevadas propias de la oxidación, esta vía de promoción no es suficiente para reproducir el efecto del agua.

Por ende, en base a los trabajos realizados, se puede considerar que la vía de promoción mediante grupos OH es relevante, pero es necesario investigar otros mecanismos que expliquen por qué esta vía no tiene un impacto tan significativo en altas concentraciones de agua. También puede ser que existan otras vías de inhibición del agua que no se están considerando y que no se corresponden con el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

## 2. Trabajos futuros

Los resultados obtenidos en la elaboración del presente trabajo permiten continuar estudiando la presencia de agua en la oxidación, para encontrar otras vías de inhibición y promoción para el H<sub>2</sub>O.

Por ello, es necesario explorar el impacto de la modificación de los compuestos de la superficie del catalizador en el proceso de oxidación en presencia de agua. En este contexto, podrían formarse óxidos de metales nobles que inhiban el proceso de oxidación. Además, como se ha mencionado, la formación de especies reactivas de oxígeno, como los peróxidos, puede participar en las reacciones de oxidación, disminuyendo la tasa de reacción mediante los grupos hidroxilo.

Además, la realización de ensayos con otros hidrocarburos resultaría muy interesantes para ver cómo afecta el mecanismo propuesto y el tipo de hidrocarburo a los términos de inhibición del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O.

## **CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFIA**

- [1] “Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases.” Accessed: Jul. 12, 2024. [Online]. Available: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- [2] Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, “Inventario Nacional De Emisiones a La Atmosfera,” 2023.
- [3] E. Hernando María Jaén, “ESPAÑA COMO HUB DEL HIDRÓGENO VERDE”.
- [4] “CO2 Emissions in 2022 – Analysis - IEA.” Accessed: Jul. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>
- [5] “Materiales para electrolizadores PEM: un nicho de mercado con grandes oportunidades - Revista Electrónica Convertronic - Noticias y Actualidad Electrónica.” Accessed: Jul. 12, 2024. [Online]. Available: <https://convertronic.net/noticias/tecnologia/12002-materiales-para-electrolizadores-pem-un-nicho-de-mercado-con-grandes-oportunidades.html>
- [6] J. R. Serrano, F. J. Arnau, L. M. García-Cuevas, and V. H. Farias, “Oxy-fuel combustion feasibility of compression ignition engines using oxygen separation membranes for enabling carbon dioxide capture,” *Energy Convers Manag*, vol. 247, p. 114732, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2021.114732.
- [7] P. Piqueras Cabrera, “Contribución al modelado termofluidodinámico de filtros de partículas Diesel de flujo de pared,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2010. doi: 10.4995/Thesis/10251/7341.
- [8] O. Garcia Afonso, “Análisis teórico-experimental de la arquitectura pre-turbo de sistemas de post-tratamiento en MCI,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2013. doi: 10.4995/Thesis/10251/34178.
- [9] E. Angiolini, “Contribution to the understanding of filtration and pressure drop phenomena in wall-flow DPFs,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2017. doi: 10.4995/Thesis/10251/86157.
- [10] E. J. Pacheco Sanchis, “Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel,” 2019. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:199118037>
- [11] P. Piqueras, M. Ruiz, J. 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.

- [12] C. Conde Cortabitarte, “Implementación del mecanismo de reacción detallado de NO<sub>x</sub> y H<sub>2</sub> en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape,” Oct. 2022, Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/187564>
- [13] F. J. García Gámez, “Evaluación en banco de gases sintéticos de la eficiencia de conversión de catalizadores de oxidación operando con gases de escape propios de un proceso de oxi-combustión,” Oct. 2023, Accessed: Jun. 17, 2024. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/198682>
- [14] F. Alberto and G. Castro, “Assessment of highly turbocharged oxygen production cycles coupled with power generation systems working under oxycombustion,” Universitat Politècnica de Valencia, Valencia.
- [15] J. R. Serrano, J. M. Díaz, J. Gomez-Soriano, and R. Raggi, “Exploring the Oxy-Fuel Combustion in Spark-Ignition Engines for Future Clean Powerplants,” *J Eng Gas Turbine Power*, vol. 145, no. 10, pp. 1–11, 2023, doi: 10.1115/1.4063126.
- [16] J. R. Serrano, F. J. Arnau, L. M. García-Cuevas, and V. H. Farias, “Oxy-fuel combustion feasibility of compression ignition engines using oxygen separation membranes for enabling carbon dioxide capture,” *Energy Convers Manag*, vol. 247, p. 114732, 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114732.
- [17] “Materiales de comunicación - Desarrollo Sostenible.” Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/news/communications-material/>
- [18] F. Payri González *et al.*, *Motores de Combustión interna Alternativos*. Valencia: Universitat Politecnica de Valencia, 2011.
- [19] J. R. Serrano, J. M. Díaz, J. Gomez-Soriano, and R. Raggi, “Exploring the Oxy-Fuel Combustion in Spark-Ignition Engines for Future Clean Powerplants,” *J Eng Gas Turbine Power*, vol. 145, no. 10, pp. 1–11, 2023, doi: 10.1115/1.4063126.
- [20] J. R. Serrano, J. Martín, J. Gomez-Soriano, and R. Raggi, “Theoretical and experimental evaluation of the spark-ignition premixed oxy-fuel combustion concept for future CO<sub>2</sub> captive powerplants,” *Energy Convers Manag*, vol. 244, p. 114498, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114498>.
- [21] Antonio. Rovira de Antonio and Marta. Muñoz Domínguez, *Motores de combustión interna*. UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015.
- [22] B. Ashok, A. N. Kumar, A. Jacob, and R. Vignesh, “Chapter 1 - Emission formation in IC engines,” in *NO<sub>x</sub> Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines*, B. Ashok, Ed., Elsevier, 2022, pp. 1–38. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823955-1.00001-2>.
- [23] F. Payri González *et al.*, *Motores de Combustión interna Alternativos*. Valencia: Universitat Politecnica de Valencia, 2011. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es/handle/10251/70998?show=full#.XS-S8qUSHMQ.mendeley>

- [24] “Compass Blue | Compass Blue.” Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.compassblue.mx/compass-blue>
- [25] R. A. Yapaulo *et al.*, “Impact of filtration velocities and particulate matter characteristics on diesel particulate filter wall loading,” *International Journal of Engine Research*, vol. 10, no. 5, pp. 287–304, Jun. 2009, doi: 10.1243/14680874JER03509.
- [26] H. O. H. Kristensen, “Statistical Analysis and Determination of Regression Formulas for Main Dimensions of Container Ships Based on IHS Fairplay Data,” *Project no. 2010-56, Emissionsbeslutningsstøttesystem*, no. Work Package 2, Report no. 03, p. 13, 2013, Accessed: Jul. 08, 2024. [Online]. Available: <https://archive.org/details/advancedenginete0000heis>
- [27] “Catalytic Converter Upgrades Explained - Viezu.” Accessed: May 08, 2024. [Online]. Available: <https://viezu.com/blog/catalytic-converter-upgrades-explained/>
- [28] A. B. Mhadeshwar and D. G. Vlachos, “Microkinetic Modeling for Water-Promoted CO Oxidation, Water–Gas Shift, and Preferential Oxidation of CO on Pt,” *J Phys Chem B*, vol. 108, no. 39, pp. 15246–15258, Sep. 2004, doi: 10.1021/jp048698g.
- [29] “¿Cómo funciona el catalizador del coche?” Accessed: May 08, 2024. [Online]. Available: <https://www.endado.com/blog/como-funciona-el-catalizador-del-coche/>
- [30] “Diesel oxidation catalyst | Johnson Matthey.” Accessed: May 08, 2024. [Online]. Available: <https://matthey.com/products-and-markets/transport/mobile-emissions-control/diesel-applications/diesel-oxidation-catalyst>
- [31] C. P. Hubbard, K. Otto, H. S. Gandhi, and K. Y. S. Ng, “Propane Oxidation over Platinum Supported on Zirconia,” *J Catal*, vol. 139, no. 1, pp. 268–276, 1993, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1022>.
- [32] A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, and Y. Murakami, “Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion,” *Appl Catal A Gen*, vol. 110, no. 1, pp. 61–66, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80105-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80105-3).
- [33] H. Yoshida *et al.*, “XANES study of the support effect on the state of platinum catalysts,” *J Synchrotron Radiat*, vol. 6, no. 3, pp. 471–473, May 1999, doi: <https://doi.org/10.1107/S0909049598017919>.
- [34] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma, and T. Hattori, “Acid Strength of Support Materials as a Factor Controlling Oxidation State of Palladium Catalyst for Propane Combustion,” *J Catal*, vol. 187, no. 1, pp. 15–23, 1999, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2583>.
- [35] M. Skoglundh, L. O. Löwendahl, and J.-E. Otterated, “Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts,” *Appl Catal*, vol. 77, no. 1, pp. 9–20, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80019-S](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80019-S).

- [36] 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, 2015, doi: 10.1007/s40825-015-0010-2.
- [37] 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.
- [38] F. Zhang, R. Hayes, and S. Kolaczkowski, "A New Technique to Measure the Effective Diffusivity in a Catalytic Monolith Washcoat," *Chemical Engineering Research & Design - CHEM ENG RES DES*, vol. 82, pp. 481–489, Apr. 2004, doi: 10.1205/026387604323050191.
- [39] Y.-F. Y. Yao, "The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts," *J Catal*, vol. 87, no. 1, pp. 152–162, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90178-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90178-7).
- [40] R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, and M. Schmal, "The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Catal Today*, vol. 65, no. 1, pp. 77–89, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00547-2.
- [41] I. Keren and M. Sheintuch, "Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter," *Chem Eng Sci*, vol. 55, no. 8, pp. 1461–1475, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00424-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00424-8).
- [42] P.-A. Carlsson *et al.*, "A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *J Catal*, vol. 226, no. 2, pp. 422–434, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.06.009>.
- [43] S. Salomons *et al.*, "On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst," *Appl Catal B*, vol. 70, no. 1, pp. 305–313, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.022>.
- [44] M. Fernández-García *et al.*, "New Pd/CexZr1-xO2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalysts prepared by microemulsion: Part 1. Characterization and catalytic behavior for CO oxidation," *Appl Catal B*, vol. 31, no. 1, pp. 39–50, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00265-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00265-4).
- [45] S. M. McClure and D. W. Goodman, "New insights into catalytic CO oxidation on Pt-group metals at elevated pressures," *Chem Phys Lett*, vol. 469, no. 1, pp. 1–13, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.066>.
- [46] S. E. Voltz, C. R. Morgan, D. Liederman, and S. M. Jacob, "Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts," *Product R&D*, vol. 12, no. 4, pp. 294–301, Dec. 1973, doi: 10.1021/i360048a006.
- [47] I. Langmuir, "Part II.—'Heterogeneous reactions'. Chemical reactions on surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 17, no. 0, pp. 607–620, 1922, doi: 10.1039/TF9221700607.

- [48] C. Feng, X. Liu, T. Zhu, Y. Hu, and M. Tian, "Catalytic oxidation of CO over Pt/TiO<sub>2</sub> with low Pt loading: The effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>," *Appl Catal A Gen*, vol. 622, p. 118218, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118218>.
- [49] S. Zhao *et al.*, "Remarkable active-site dependent H<sub>2</sub>O promoting effect in CO oxidation," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, p. 3824, 2019, doi: [10.1038/s41467-019-11871-w](https://doi.org/10.1038/s41467-019-11871-w).
- [50] T. Wang *et al.*, "CO oxidation over supported Pt/CrxFe<sub>2</sub>-xO<sub>3</sub> catalysts and their good tolerance to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O," *Appl Catal B*, vol. 245, pp. 314–324, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.054>.
- [51] J. J. Spivey, "Complete catalytic oxidation of volatile organics," *Ind Eng Chem Res*, vol. 26, no. 11, pp. 2165–2180, Nov. 1987, doi: [10.1021/ie00071a001](https://doi.org/10.1021/ie00071a001).
- [52] M. J. Patterson, D. E. Angove, and N. W. Cant, "The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C<sub>6</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium," *Appl Catal B*, vol. 26, no. 1, pp. 47–57, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00110-7).
- [53] W. O. Siegl, E. W. Kaiser, A. A. Adamczyk, M. T. Guenther, D. M. DiCicco, and D. Lewis, "A Comparison of Conversion Efficiencies of Individual Hydrocarbon Species Across Pd- and Pt-Based Catalysts as a Function of Fuel-Air Ratio," *SAE Transactions*, vol. 107, pp. 1327–1342, 1998, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/44746543>
- [54] L. Löwendahl and J.-E. Otterstedt, "Effect of hydrothermal treatment on alumina as support for noble metal catalysts," *Appl Catal*, vol. 59, no. 1, pp. 89–102, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82189-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82189-2).
- [55] O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, and Y. Schuurman, "Screening of bifunctional water-gas shift catalysts," *Catal Today*, vol. 137, no. 1, pp. 29–35, 2008, doi: [10.1016/j.cattod.2008.01.001](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.01.001).
- [56] R. H. Nibbelke, M. A. J. Campman, J. H. B. J. Hoebink, and G. B. Marin, "Kinetic Study of the CO Oxidation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Rh/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Presence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>," *J Catal*, vol. 171, no. 2, pp. 358–373, 1997, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1785>.
- [57] P. Piqueras, A. García, J. Monsalve-Serrano, and M. J. Ruiz, "Performance of a diesel oxidation catalyst under diesel-gasoline reactivity controlled compression ignition combustion conditions," *Energy Convers Manag*, vol. 196, pp. 18–31, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.111>.
- [58] "fminsearchbnd, fminsearchcon - File Exchange - MATLAB Central." Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon>
- [59] 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](https://doi.org/10.1137/S1052623496303470).

- [60] P. GLARBORG, D. KUBEL, P. G. KRISTENSEN, J. HANSEN, and K. DAM-JOHANSEN, "Interactions of CO, NO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>O Under Post-Flame Conditions," *Combustion Science and Technology*, vol. 110–111, no. 1, pp. 461–485, Dec. 1995, doi: 10.1080/00102209508951936.
- [61] T. Le Cong and P. Dagaut, "Experimental and Detailed Modeling Study of the Effect of Water Vapor on the Kinetics of Combustion of Hydrogen and Natural Gas, Impact on NO<sub>x</sub>," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 2, pp. 725–734, Feb. 2009, doi: 10.1021/ef800832q.
- [62] "Lenovo IdeaPad 530S-15IKB - 81EV00BVSP." Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.tiendalenovo.es/lenovo-ideapad-530s-15ikb-81ev00bvsp>
- [63] "Pricing and Licensing - MATLAB & Simulink." Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://es.mathworks.com/pricing-licensing.html?prodcode=ML&intendeduse=edu>
- [64] "Compara todos los planes de Microsoft 365 (anteriormente Office 365): Microsoft Store." Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/buy/compare-all-microsoft-365-products#M365Personal>
- [65] "Pricing | Products | Golden Software." Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.goldensoftware.com/products/pricing/>

## **II. PRESUPUESTO**



# 1. Introducción

En la presente sección se desarrolla el presupuesto del presente proyecto de modelado del mecanismo de reacción en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape de oxidación. De esta manera, quedan determinados los costes correspondientes a mano de obra, equipos informáticos empleados, así como las licencias y programas informáticos utilizados para la realización de este. A la cuantía final del presupuesto se le sumará el 21% de IVA (Impuesto sobre el Valor Añadido).

## 2. Mano de obra

En el proyecto han participado un ingeniero doctor, un ingeniero doctor y un ingeniero técnico. El cálculo de las horas dedicadas al proyecto se ha determinado en función del tiempo dedicado a las actividades de seguimiento del proyecto. En el caso del ingeniero técnico las horas dedicadas suman un total de 300 horas, correspondientes a los 12 ETCS del Trabajo de fin de máster del Máster Universitario en Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

El sueldo del ingeniero técnico se ha determinado a partir de la cuantía correspondiente al de un becario, el cual se fija en 6€/h. El desglose del cálculo de los costes y la retribución total de la mano de obra se detalla en la Tabla P.1

*Tabla P.1. Desglose del coste de la mano de obra del proyecto*

	<b>Tiempo de trabajo (h)</b>	<b>Sueldo (€/h)</b>	<b>Retribución total (€)</b>
<b>Profesor doctor</b>	30	50	1500
<b>Ingeniero doctor</b>	80	35	2800
<b>Ingeniero técnico</b>	300	6	1800
<b>TOTAL</b>			<b>6100</b>

## 3. Hardware

En el proyecto se ha utilizado un ordenador portátil para llevar a cabo el proceso de modelado. El equipo utilizado se corresponde con el modelo Lenovo Ideapad 530s-15ikb, en la configuración i7-8550U/16GB/1TB SSD/MX 150/15.6", siendo su coste de mercado en el momento de la compra de 1249,00 € [62].

## MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

Se ha fijado el coeficiente de amortización en un 25% y se le ha aplicado un coste amortización lineal, detallado en la Tabla P.2, según especifica en el artículo 12.1.a del capítulo II de la Ley 27/2014 del Impuesto sobre Sociedades para elementos informáticos.

*Tabla P.2. Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto*

	<b>Adquisición (€)</b>	<b>Coeficiente de amortización</b>	<b>Tiempo de uso (meses)</b>	<b>Total (€)</b>
<b>Ordenador portátil</b>	1249	0,25	6	156,1
<b>TOTAL</b>				<b>156,1</b>

## 4. Software

Por otra parte, se contabiliza el coste asociado a los programas informáticos utilizados durante el proyecto. Para llevarlo a cabo se ha utilizado Matlab [63], Microsoft Office [64] y Grapher [65]. Debido a que la duración del proyecto ha sido de 6 meses, se calcula el coste proporcional al tiempo de uso, mostrado en la Tabla P.3

*Tabla P.3. Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto*

	<b>Coste anual (€)</b>	<b>Tiempo de uso (meses)</b>	<b>Total (€)</b>
<b>Matlab R2024a</b>	262	6	131
<b>Microsoft Office</b>	69	6	34,5
<b>Grapher</b>	279	6	139,5
<b>TOTAL</b>			<b>305</b>

## 5. Presupuesto total

Por último, se realiza el sumatorio del coste de la mano de obra, el hardware y el software y se aplica el 21% correspondiente al IVA. El coste total del proyecto asciende a siete mil novecientos treinta y ocho euros con noventa céntimos, como se detalla en la Tabla P.4.

*Tabla P.4.Desglose del coste del hardware empleado en el proyecto*

	<b>Coste (€)</b>
<b>Profesor doctor</b>	1500
<b>Ingeniero doctor</b>	2800
<b>Ingeniero técnico</b>	1800
<b>Ordenador portátil</b>	156,1
<b>Matlab R2024a</b>	131
<b>Microsoft Office</b>	34,5
<b>Grapher</b>	139,5
<b>Subtotal</b>	6561,1
<b>IVA (21%)</b>	1377,8
<b>TOTAL</b>	7938,9

## **III. ANEXOS**

MODELADO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN UN MODELO DE CATALIZADOR DE  
OXIDACIÓN PARA EL POST-TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE DE OXICOMBUSTIÓN

---

## Anexo A

### Contribución de cada reacción a la variación de concentración

#### Contribución del CO

Tabla A.1 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO.

$$\Lambda_{wc,r_{CO}^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \tau \left( \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O} \right)$$

$$\Lambda_{wc,r_{CO_1}^1} = \frac{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O}} (c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc,r_{CO}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{CO_8}^1} = \frac{k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O}} (c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc,r_{CO}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{CO_{10}}^1} = \frac{k_{10} c_{CO} c_{H_2O}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O}} (c_{CO,out} - c_{CO,in} - \Lambda_{wc,r_{CO}^0})$$

#### Contribución del H<sub>2</sub>O

Tabla A.2 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del H<sub>2</sub>O.

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O}^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \tau \left( \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2} c_{O_2} + k_7 c_{H_2} \theta_{OH} \varphi_{OH} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC} + \frac{k_{11}}{K_{eq,water}} c_{CO_2} c_{H_2} \right)$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_6}^1} = \frac{k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}}{k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O}} (c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc,r_{H_2O}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_{10}}^1} = \frac{k_{10} c_{CO} c_{H_2O}}{k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O}} (c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc,r_{H_2O}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_{11}}^1} = \frac{k_{11} c_{HC} c_{H_2O}}{k_6 c_{H_2O} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O} + k_{12} c_{HC} c_{H_2O}} (c_{H_2O,out} - c_{H_2O,in} - \Lambda_{wc,r_{H_2O}^0})$$

#### Contribución del CO<sub>2</sub>

Tabla A.3 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del CO<sub>2</sub>.

$$\Lambda_{wc,r_{CO_2}^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \tau \left( \frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_8 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{CO} + k_9 \theta_{OH} \varphi_{OH} c_{HC} + k_{10} c_{CO} c_{H_2O} \right)$$

$$\Lambda_{wc,r_{CO_{211}}^1} = (c_{CO_2,out} - c_{CO_2,in} - \Lambda_{wc,r_{CO_2}^0})$$

## Contribución del O<sub>2</sub>

Tabla A.4 Contribuciones de las reacciones de orden cero y primer orden del O<sub>2</sub>.

$$\Lambda_{wc,r_{O_2}^0} = \frac{S_{s,gas}}{S_{s,wc}} \tau (k_5 \theta_{OH} \varphi_{OH})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_1}^1} = \frac{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2O_2} + k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}} (c_{O_2,out} - c_{O_2,in} - \Lambda_{wc,r_{O_2}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_2}^1} = \frac{\frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2O_2} + k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}} (c_{O_2,out} - c_{O_2,in} - \Lambda_{wc,r_{O_2}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_3}^1} = \frac{k_3 c_{H_2O_2}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2O_2} + k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}} (c_{O_2,out} - c_{O_2,in} - \Lambda_{wc,r_{O_2}^0})$$

$$\Lambda_{wc,r_{H_2O_4}^1} = \frac{k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}}{\frac{k_1}{G_{ox}} c_{CO} c_{O_2} + \frac{k_2}{G_{ox}} c_{HC} c_{O_2} + k_3 c_{H_2O_2} + k_4 c_{O_2} c_{H_2} (1 - \theta_{OH}) \varphi_{OH}} (c_{O_2,out} - c_{O_2,in} - \Lambda_{wc,r_{O_2}^0})$$