



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

  
ETSI Aeroespacial y Diseño Industrial

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Aeroespacial  
y Diseño Industrial

Proyecto de simplificaciones en el modelado de reactores  
monolíticos con recubrimiento catalítico multicapa

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Mecánica

AUTOR/A: Sierra Campos, Paula

Tutor/a: Piqueras Cabrera, Pedro

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ETSI Aeroespacial y Diseño Industrial

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Aeroespacial  
y Diseño Industrial

Proyecto de simplificaciones en el modelado de reactores  
monolíticos con recubrimiento catalítico multicapa

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Mecánica

AUTORA: Sierra Campos, Paula

TUTOR: Piqueras Cabrera, Pedro

CURSO ACADÉMICO: 2023 / 2024



*Este trabajo se lo dedico a mi padre,  
que ha sido la persona que me ha aportado  
más estabilidad durante los años de la carrera y  
siempre me ha mostrado apoyo incondicional  
en todas mis decisiones.*

## Resumen

Hoy en día, la concienciación sobre los efectos de la contaminación antropogénica en el medio ambiente y las legislaciones de los distintos gobiernos, especialmente los europeos, han suscitado la necesidad de buscar alternativas de abastecimiento energético que sustituyan a los métodos tradicionales. La electrificación y el desarrollo de tecnologías basadas en hidrógeno tienen sus bondades intrínsecas como la reducción de las emisiones de dióxido de carbono en zonas urbanas. Sin embargo, por sí solas no se tratan de una solución a la problemática global mientras los medios para producir la energía eléctrica y el hidrógeno no sean sostenibles y eficientes, teniendo en cuenta además que los residuos generados sean mínimos.

Los motores de combustión interna alternativos actuales han sido el fruto de un continuo desarrollo a lo largo de la historia que los ha situado como la norma en el transporte tanto marítimo como terrestre. Esto ha sido sobre todo gracias a la densidad energética que ofrecen que los dota de una autonomía incomparable. El desarrollo de los sistemas de postratamiento que son el objeto de este estudio, junto con el de combustibles alternativos, se postulan como algunas de las soluciones del futuro, permitiendo aprovechar las ventajas de estos motores y a su vez haciéndolos más limpios.

Entre los contaminantes más destacados se encuentran los óxidos de nitrógeno, los cuales son producidos en la cámara de combustión debido principalmente a las altas temperaturas. Estos, componen un gas tóxico, irritante y precursor de la formación tanto de smog fotoquímico como de nitratos y ácido nítrico. Para su reducción existen principalmente dos tipos de catalizadores. En motores gasolina se puede utilizar el llamado catalizador de tres vías tanto para la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar como para la reducción de óxidos de nitrógeno. En el caso de motores Diesel este método es inviable debido a que existe exceso de oxígeno.

En motores Diesel es necesario utilizar un catalizador adicional llamado catalizador de reducción selectiva. Mediante la adición de amoníaco en la mezcla de gases, se consigue que los productos sean nitrógeno molecular y agua. Pero no es tan simple, el amoníaco también es un contaminante y durante fases de alto grado de carga del motor en las que la temperatura de los gases de escape aumenta, el amoníaco acumulado en el catalizador se desprende de este y es arrastrado aguas abajo. Es por esto que a la cola de los sistemas de postratamiento diésel se encuentra el catalizador de amoníaco.

El modelado, es una tecnología que en el caso de sistemas de postratamiento se utiliza para predecir la composición de los gases una vez pasan por el catalizador. Esto es útil tanto para el diseño de los mismos, como para el control durante la circulación permitiendo prescindir de sensores específicos y obteniendo una respuesta más rápida incluso que el tiempo real. En reactores con recubrimiento catalítico bicapa, como el catalizador de oxidación de amoníaco, se pretende caracterizar las tasas de reacción que modifican la composición de las fases y los procesos de transporte de masa difusivos entre las mismas.

En este trabajo se estudia la viabilidad de implementar hipótesis simplificadoras en el planteamiento de las ecuaciones de transporte, tanto en los términos reactivos como difusivos, para obtener programas de menor coste computacional sin perder fiabilidad en los resultados.

## Abstract

Nowadays, awareness about the effects of anthropogenic pollution on the environment and the legislation of different governments, especially European ones, have raised the need to look for energy supply alternatives that replace traditional methods. Electrification and the development of hydrogen-based technologies have their intrinsic benefits such as the reduction of carbon dioxide emissions in urban areas. However, by themselves they are not a solution to the global problem if the way to produce electrical energy and hydrogen are not sustainable and efficient, also considering that the waste generated was minimal.

Today's reciprocating internal combustion engines are the result of continuous development throughout history that has placed them as the standard in both maritime and land transport. This has been thanks to the energy density they offer, which gives them incomparable autonomy. The development of aftertreatment systems, together with development of alternative fuels, are postulated as some of the solutions of the future, allowing us to take profit of their advantages and at the same time making them cleaner.

Among the most prominent pollutants are nitrogen oxides, which are produced in the combustion chamber due mainly to high temperatures and the presence of nitrogen and excess oxygen in the intake air. These make up a toxic, irritating gas and precursor to the formation of both photochemical smog through mainly the synthesis of ozone and nitrates and nitric acid, the latter being a participant in the formation of acid rain. For its reduction there are mainly two types of catalysts. In gasoline engines, the so-called three-way catalyst can be used both for the oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons without burning and for the reduction of nitrogen oxides. In the case of Diesel engines, this method is not feasible because, as there is excess air, the molecules that need to be oxidized have a greater affinity for doing so with free oxygen.

In Diesel engines it is necessary to use an additional catalyst called selective reduction catalyst. By adding ammonia to the gas mixture, the products are molecular nitrogen and water. But it is not that simple, ammonia is also a pollutant and by adding it to the gas mixture there is a risk that it will be emitted into the atmosphere. During phases of high engine load in which the temperature of the exhaust gases increases, the ammonia accumulated in the catalyst is released from it and is dragged downstream. Therefore, at the end of these aftertreatment systems is the ammonia catalyst, which is composed of a layer that transforms ammonia into nitrogen oxides and another layer that is based in selective reduction catalysis mechanism.

Modeling is a technology that in the case of aftertreatment systems is used to predict the composition of the gases once they pass through the catalyst. This is useful both for their design and for control during circulation, allowing us to dispense with specific sensors and obtain a response even faster than real time. In dual-layer washcoat monolithic reactors such as ammonia's catalysts, the aim is to characterize the reaction rates that modify the composition of the phases and the diffusive mass transport processes between them.

This paper studies the feasibility of implementing simplifying hypotheses in the formulation of transport equations, both in reactive and diffusive terms, to obtain programs with lower computational cost without losing reliability in the results.

## Resum

Avui en dia, la conscienciació sobre els efectes de la contaminació antropogènica en el medi ambient i les legislacions dels diferents governs, especialment els europeus, han suscitat la necessitat de buscar alternatives de subministrament energètic que substitueixin els mètodes tradicionals. L'electrificació i el desenvolupament de tecnologies basades en hidrogen tenen les seves bondats intrínseques com la reducció de les emissions de diòxid de carboni en zones urbanes. No obstant això, per si soles no són una solució a la problemàtica global mentre els mitjans per produir l'energia elèctrica i l'hidrogen no siguin sostenibles i eficients, tenint en compte, a més, que els residus generats siguin mínims.

Els motors de combustió interna alternatius actuals han estat el fruit d'un continu desenvolupament al llarg de la història que els ha situat com la norma en el transport tant marítim com terrestre. Això ha estat en part gràcies a la millora del rendiment al llarg dels anys, però sobretot a la densitat energètica que ofereixen, dotant-los d'una autonomia incomparable. El desenvolupament dels sistemes de posttractament, juntament amb el de combustibles alternatius, es postulen com algunes de les solucions del futur, permetent aprofitar els avantatges d'aquests i alhora fent-los més nets.

Entre els contaminants més destacats hi ha els òxids de nitrogen, els quals són produïts a la cambra de combustió degut principalment a les altes temperatures i a la presència de nitrogen i excés d'oxigen en l'aire d'admissió. Aquests, componen un gas tòxic, irritant i precursor de la formació tant de smog fotoquímic a través principalment de la síntesi d'ozó com de nitrats i àcid nítric, sent aquest últim partícip de la formació de pluja àcida. Per a la seva reducció hi ha principalment dos tipus de catalitzadors. En motors gasolina es pot utilitzar l'anomenat catalitzador de tres vies tant per a l'oxidació de monòxid de carboni i hidrocarburs sense cremar com per a la reducció d'òxids de nitrogen. En el cas de motors dièsel aquest mètode és inviable ja que, existint excés d'aire, les molècules que necessiten oxidar-se tenen més afinitat per fer-ho amb l'oxigen lliure.

En motors dièsel és necessari utilitzar un catalitzador addicional anomenat catalitzador de reducció selectiva. Mitjançant l'addició d'amoníac en la mescla de gasos, s'aconsegueix que els productes siguin nitrogen molecular i aigua. Però no és tan simple, l'amoníac també és un contaminant i en afegir-lo a la mescla de gasos existeix el risc que aquest sigui emès a l'atmosfera. Durant fases d'alt grau de càrrega del motor en les que la temperatura dels gasos d'escapament augmenta, l'amoníac acumulat en el catalitzador es desprèn d'aquest i és arrossegat aigües avall. És per això que a la cua d'aquests sistemes de posttractament es troba el catalitzador d'amoníac, el qual està compost d'una capa que transforma l'amoníac en òxids de nitrogen i una altra de catàlisi de reducció selectiva.

El modelatge és una tecnologia que en el cas de sistemes de posttractament s'utilitza per predir la composició dels gasos una vegada passen pel catalitzador. Això és útil tant per al disseny dels mateixos, com per al control durant la circulació permetent prescindir de sensors específics i obtenint una resposta més ràpida fins i tot que el temps real. En reactors amb recobriment catalític bicapa, com el catalitzador d'oxidació d'amoníac, es pretén caracteritzar les taxes de reacció que modifiquen la composició de les fases i els processos de transport de massa difusius entre les mateixes. En aquest treball s'estudia la viabilitat d'implementar hipòtesis simplificatives en el plantejament de les equacions de transport, tant en els termes reactius com difusius, per obtenir programes de menor cost computacional sense perdre fiabilitat en els resultats.

## INDICE GENERAL SIMPLIFICADO

<b>Documento I. Memoria Técnica .....</b>	<b>9</b>
Índice de la memoria .....	10
Capítulo 1. Introducción .....	12
Capítulo 2. Estado del arte .....	18
Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero .....	42
Capítulo 4. Metodología de ensayos realizados .....	50
Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero .....	54
Capítulo 6. Conclusiones .....	65
Capítulo 7. Bibliografía .....	67
Anexo 1. Terminología .....	71
Anexo 2. Índice de tablas y figuras .....	73
Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado .....	75
<b>Documento II. Pliego de Condiciones .....</b>	<b>79</b>
Índice del pliego de condiciones .....	80
Capítulo 1. Pliego de condiciones .....	81
<b>Documento III. Presupuesto .....</b>	<b>85</b>
Índice del presupuesto .....	86
Capítulo 1. Presupuesto .....	87





**DOCUMENTO I.**  
**MEMORIA TÉCNICA**

# ÍNDICE DE LA MEMORIA

## Capítulo 1. Introducción

1.1. Justificación .....	12
1.2. Antecedentes .....	13
1.3. Objetivos .....	13
1.4. Metodología .....	14
1.5. Conciliación con los ODS .....	15
1.5.1. Objetivos con alto grado de relación .....	15
1.5.2. Objetivos con grado de relación moderado .....	16

## Capítulo 2. Estado del arte

2.1. Introducción a los sistemas de postratamiento .....	18
2.2. El catalizador heterogéneo .....	18
2.2.1. Sustancias activas .....	18
2.2.2. Promotores químicos .....	19
2.2.3. Sustratos .....	19
2.2.4. Material portante .....	20
2.3. Especies contaminantes en motores de combustión interna .....	21
2.3.1. Materia particulada .....	22
2.3.2. Hidrocarburos .....	23
2.3.3. Monóxido de carbono .....	23
2.3.4. Óxidos de nitrógeno .....	24
2.3.5. Amoníaco .....	25
2.4. Postratamiento en motores gasolina .....	25
2.5. Postratamiento en motores diésel .....	26
2.5.1. Catalizador de oxidación diésel (DOC) .....	27
2.5.2. Catalizador de reducción selectiva (SCR) .....	27
2.5.3. Catalizador de amoníaco (ASC) .....	28
2.5.4. Filtro de partículas diésel (DPF) .....	29
2.6. Modelado de reactores monolíticos multicapa .....	29
2.6.1. Consideraciones generales .....	30
2.6.2. Modelo con limitaciones por transferencia de masa .....	33
2.6.3. Modelo con hipótesis simplificativa pseudo homogénea .....	37
2.6.4. Calculo de la acumulación de especies en zeolitas .....	38

## Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

3.1. Introducción .....	42
3.2. Transferencia de masa-pseudo orden cero .....	43
3.3. Pseudo homogéneo orden cero .....	49

## Capítulo 4. Metodología de los ensayos realizados

4.1. Aplicación en el modelado de un ASC .....	50
4.2. Datos de entrada y calibración empleada .....	52
4.3. Tipología de estudios .....	52

4.3.1. Análisis de resultados del amoniaco .....	52
4.3.2. Variación del tamaño de malla .....	53
4.3.3. Eficiencia de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> .....	53
4.3.4. Estudio comparativo del coste computacional .....	53

## Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero

5.1. Comparativa entre los modelos previamente existentes .....	54
5.2. Transferencia de masa-pseudo orden cero .....	55
5.2.1. Análisis de los resultados para el amoniaco .....	55
5.2.2. Estudio de la variación del tamaño de malla .....	56
5.3. Pseudo homogéneo orden cero .....	57
5.3.1. Análisis del comportamiento para el amoniaco .....	57
5.3.2. Estudio de la variación del tamaño de malla .....	58
5.3.3. Eficiencia de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> .....	59
5.4. Modelo pseudo homogéneo alternante .....	60
5.4.1. Análisis de los resultados para el amoniaco .....	61
5.4.2. Eficiencia de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> .....	62
5.5. Estudio comparativo del coste computacional .....	63

## Capítulo 6. Conclusiones

6.1. Transferencia de masa-reactividad variable .....	65
6.2. Pseudo homogéneo orden cero .....	65
6.3. Aplicabilidad de cada uno de los modelos .....	66

## Capítulo 7. Bibliografía

Capítulo 7. Bibliografía .....	67
--------------------------------	----

## Anexo 1. Terminología

A1.1. Especies químicas .....	71
A1.2. Siglas .....	71
A1.3. Símbolos .....	71
A1.4. Subíndices .....	72
A1.5. Superíndices .....	72

## Anexo 2. Índice de tablas y figuras

A2.1. Índice de tablas .....	73
A2.2. Índice de figuras .....	73

## Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado

Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado .....	75
--	----

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1. Justificación

A lo largo de la historia, el motor de combustión interna alternativo ha sido el elegido para impulsar la circulación a lo largo del globo ya sea por mar o por tierra. Entre sus ventajas destaca su gran autonomía que es incomparable a la de ningún otro sistema propulsivo y hasta hace relativamente poco tiempo ni siquiera tenía competencia.

Entre los motores de combustión interna alternativos se han desarrollado distintas modalidades. En primer lugar, por orden cronológico se encuentra el motor de encendido provocado (MEP). Este, requiere de realizar una mezcla de aire y combustible homogénea con un dosado cercano al estequiométrico ya que por los límites de inflamabilidad no puede ser de otra manera. Tras la compresión, el encendido se realiza mediante bujía de manera que se extiende el frente de llama por la cámara de combustión y no se produce detonación, lo cual sería dañino para la durabilidad del motor.

Posteriormente, se desarrolló el motor de encendido por compresión (MEC) en el cual, al completar la carrera de compresión se alcanzan las condiciones de ignición del combustible sin necesidad de aplicar una chispa. Sin embargo, a diferencia de en el motor de encendido provocado el combustible no está premezclado, sino que es introducido a altas presiones en la cámara de combustión en el momento en el que las condiciones son las idóneas para la autoinflamación, de manera que se genera una llama de dosado heterogéneo. El desarrollo de esta tecnología fue posible gracias a los avances en los sistemas de inyección, ya que se requieren altas velocidades para una buena atomización del combustible.

El MEC tiene ciertas ventajas sobre el MEP. En primer lugar, permite trabajar con dosado absolutos pobres, lo que optimiza la energía aportada por el combustible ya que el calor se reparte en mayor masa de aire y por lo tanto las temperaturas máximas son menores y también lo son las pérdidas relativas hacia el refrigerante. Es por esto que el motor MEC consigue mayores rendimientos. Además, al no existir límites debidos al ciclo térmico en las presiones máximas en la cámara de combustión se pueden emplear sobrealimentadores para aumentar la energía por vuelta que puede aportar el motor y al mismo tiempo aprovechar la entalpía de los gases de escape que de otra forma sería desperdiciada.

Todas estas ventajas han hecho que el MEC, también conocido como motor diésel por el combustible que suele emplear, se haya convertido en la opción más popular para en la automoción especialmente en Europa, donde siempre ha existido una gran industria puntera en motores de combustión.

Como contrapartida, el motor diésel emite mayor cantidad de óxidos de nitrógeno (NOx) debido a que con dosados pobres la cantidad de oxígeno disponible para oxidar el nitrógeno es muy elevada. El proceso de formación de NOx más relevante es el debido a altas temperaturas y abundancia de oxígeno, las cuales son las condiciones precisas que se encuentran en este tipo de motores.

En la actualidad, la creciente concienciación sobre los efectos de la contaminación antropogénica sobre el medio ambiente ha llevado a los gobiernos a legislar para imponer límites a las emisiones. Gran parte de esta contaminación es debida al tráfico rodado, por lo

que es importante conseguir vehículos más limpios. De forma alternativa a la electrificación en automóviles se encuentra la opción de reducir la emisión de compuestos contaminantes mediante sistemas de postratamiento en motores de combustión interna.

Los sistemas de postratamiento en automóviles están principalmente basados en reactores monolíticos. Estos están constituidos por un bloque cerámico o metálico al que atraviesan multitud de conductos de sección milimétrica. Algunos están revestidos por uno o varios recubrimientos con propiedades catalíticas. El paso de los gases de escape por el reactor modifica la composición de estos de manera que los componentes tóxicos, de manera ideal, han quedado retenidos o se han transformado en otros que no lo son.

El modelado, es una tecnología que en el caso de sistemas de postratamiento se utiliza para predecir la composición de los gases una vez pasan por el reactor. Esto es útil tanto para el diseño de los mismos, como para el control durante la circulación permitiendo prescindir de sensores específicos y obteniendo una respuesta más rápido incluso que el tiempo real.

### 1.2. Antecedentes

El modelado de reactores monolíticos es una tarea que el departamento Clean Mobility & Termofluids (CMT) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) lleva desarrollando durante años gracias al grupo de investigación de sistemas de postratamiento. Estos trabajos fueron inaugurados a partir de la tesis doctoral de Piqueras P. [1], en la que se desarrolló un modelo térmico y de predicción de la caída de presión. Posteriormente, en la Tesis doctoral de Sanchis E. J. [2], se desarrolló el modelos de reacciones para la oxidación de hollín en filtros de partículas diésel.

En los últimos años se han desarrollado modelos para reactores de tipo catalizador de oxidación diésel (DOC), catalizador de oxidación selectiva (SCR) y para catalizador de amoniaco (ASC). Se han implementado de manera continuada mejoras para la precisión, estudiando de manera experimental y añadiendo reacciones químicas que anteriormente no se tenían en cuenta y aplicando las ecuaciones del transporte de masa por procesos difusivos entre capas. Un ejemplo es el trabajo de fin de grado de Zamora E. [3], con el desarrollo de un modelo para catalizador de oxidación diésel con recubrimiento catalítico bicapa.

Como base principal para el desarrollo de la investigación que se lleva a cabo en este documento se toma como referencia el trabajo investigador de cátedra de Piqueras P., en el que se documentan todos los aspectos del modelado de reactores monolíticos bicapa implementados hasta la fecha, desde el modelo térmico hasta el de reacciones químicas pasando por las ecuaciones de transferencia de masa por difusión.

### 1.3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es el de explorar la viabilidad de aplicación de hipótesis simplificativas en las ecuaciones de modelos de reactores monolíticos con recubrimiento catalítico multicapa. La utilidad de este objetivo es reducir el coste computacional para obtener modelos más rápidos sin perder precisión en los resultados.

La principal hipótesis simplificativa que se estudia es la hipótesis pseudo orden cero, que consiste en suponer que todas las reacciones se comportaran como si fueran de orden cero respecto a todas las especies que participan, es decir, que las tasas de reacción fueran

independientes de la concentración de los compuestos y por lo tanto fueran constantes durante el paso de tiempo de análisis. Además, se estudia la combinación de las hipótesis pseudo homogénea desarrollada en trabajos anteriores por el grupo de investigación de sistemas de postratamiento del CMT y la hipótesis pseudo orden cero.

## 1.4. Metodología

El proceso que se ha seguido en la realización de esta investigación desde el inicio hasta el final está descrito en la Figura 1. En ella se puede observar un diagrama en el que se encuadra el procedimiento en orden cronológico y se destacan los puntos más relevantes.

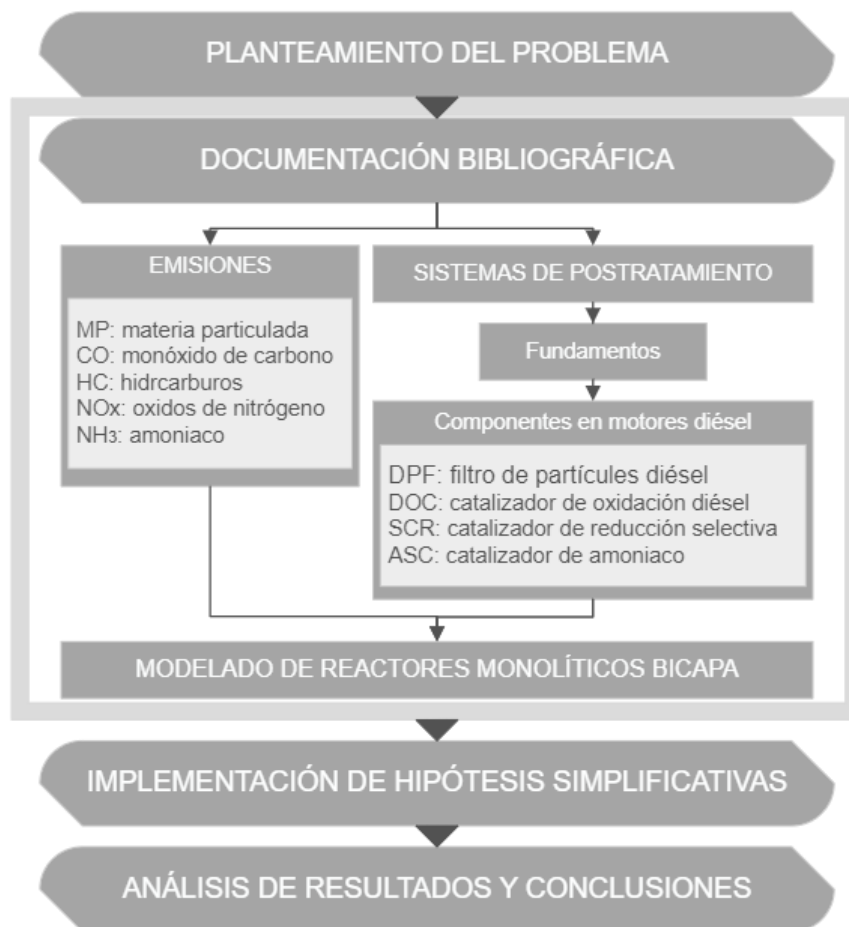


Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en el desarrollo del trabajo

En primer lugar, se encuentra el planteamiento del problema. Conocer la motivación y los objetivos del desarrollo del trabajo es un punto importante para poder construir un camino eficiente hacia los resultados. A continuación, se realiza un estudio exhaustivo de los sistemas y métodos actuales para poder comprender el qué y el cómo se ha estado haciendo hasta la fecha. El siguiente paso es enfrentarse al problema concreto. Se plantean las distintas opciones, formas de implementación y soluciones. Por último, una vez se han obtenido los resultados, se realiza un análisis de ellos, se comprenden las implicaciones y se elaboran las conclusiones.

## 1.5. Conciliación con los ODS

Los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son medidas que fueron aprobadas por los líderes mundiales en la asamblea general de las naciones unidas de 2015 a través de la Agenda 2030 para proteger el planeta, luchar contra la pobreza y tratar de erradicarla con la finalidad de construir un mundo más próspero, justo y sostenible para las generaciones futuras [4].

### 1.5.1. Objetivos con alto grado de relación

A este respecto, las investigaciones desarrolladas en este trabajo entroncan con el objetivo 7: Energía asequible y no contaminante.

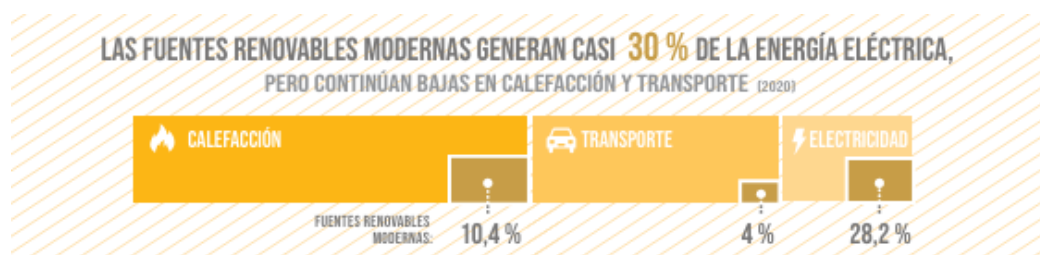


Figura 2. Extracto de la infografía del séptimo objetivo de desarrollo sostenible [5]

Como se puede observar en la Figura 2 el transporte es una de las actividades que siendo una de las principales consumidoras de energía emplea para su generación menos cantidad de fuentes renovables. Es necesario distinguir entre dos conceptos fundamentales: renovable y no contaminante. Las energías renovables son un tipo de energías derivadas de fuentes naturales que llegan a reponerse más rápido de lo que pueden consumirse [6]. Por lo tanto, una energía renovable no tiene por qué ser limpia, aunque es un factor importante para que sea sostenible.

Respecto a la renovabilidad de las fuentes de energía empleadas en el transporte, es conocido que uno de los caminos podría ser el desarrollo de baterías con mayor capacidad y de fabricación limpia, conjuntado con una producción eléctrica o de hidrógeno sostenible. Sin embargo, otra de las vías quizá menos populares es la del desarrollo de nuevos combustibles sintéticos para emplear en motores de combustión interna [7]. En esta segunda trayectoria, los sistemas de postratamiento para los gases de combustión son el natural compañero de viaje de los combustibles renovables. De esta forma se termina de cercar la senda hacia la sostenibilidad.

Por supuesto, el modelado es crucial en el desarrollo de los sistemas de postratamiento de los gases de la combustión. Conseguir modelos fiables y rápidos, agiliza el diseño de los mismos y permite un control efectivo de la emisión de compuestos contaminantes durante el funcionamiento de la máquina térmica.



### 1.5.2. Objetivos con grado de relación moderado

Por otra parte, de forma menos directa pero no menos importante, este trabajo tiene relación con el objetivo de desarrollo sostenible 13: Acción por el clima.

Como se puede observar en la Figura 3 el dióxido de carbono es uno de los gases de efecto invernadero (GEI) que más se emiten en términos másicos. Aunque los sistemas de postratamiento no se centran en eliminarlo ya que no se considera una emisión contaminante, de manera indirecta el desarrollo de los sistemas de postratamiento permite que los combustibles renovables para MCI A puedan tener un futuro sostenible. Estos permiten la recaptación del CO<sub>2</sub> atmosférico combatiendo así la problemática con este gas.

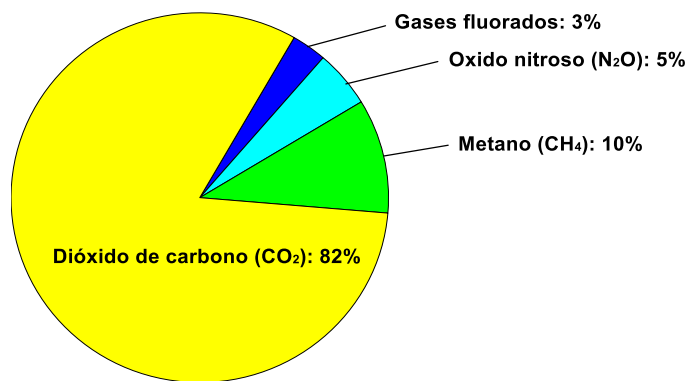


Figura 3. Porcentaje de emisiones en masas de distintos gases de efecto invernadero [8]

Además, otro de los gases de efecto invernadero más emitidos en términos másicos y que tiene relación con las emisiones de los gases de combustión es el óxido nitroso, que constituye un 5% de las emisiones. Este sí que es uno de los compuesto sobre los que actúan los sistemas de postratamiento de manera directa. Como se puede observar en la Figura 4 no todos los GEI tiene el mismo potencial de efecto invernadero (Global Warming Potential). En igualdad de masa el óxido nitroso es 273 veces más potente que el dióxido de carbono.

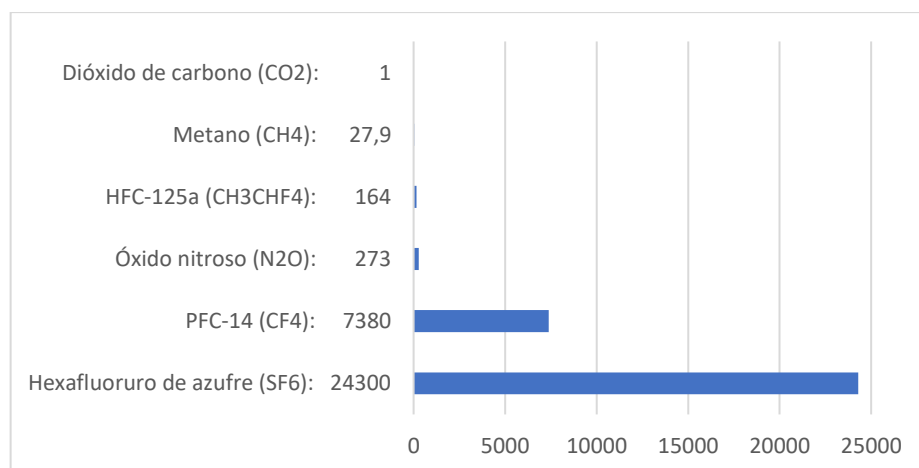


Figura 4. Índice de peligrosidad global durante los próximos cien años de distintos gases de efecto invernadero relativa a la del CO<sub>2</sub> por unidad de masa (GWP100) [9]

También, la investigación sobre sistemas de postratamiento tiene relación con los siguientes objetivos por motivos similares entre sí:

- **Objetivo 3:** garantizar una vida sana y promover el bienestar de todo a todas las edades
- **Objetivo 14:** conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible
- **Objetivo 15:** proteger, restablecer y promover el uso sostenible de los ecosistemas terrestres, gestionar sosteniblemente los bosques, luchar contra la desertificación, detener e invertir la degradación de las tierras y detener la pérdida de biodiversidad.

El estudio de los sistemas de postratamiento promueve la reducción pasiva de las emisiones contaminantes, que son tóxicas para los seres vivos y dañinas para los ecosistemas al modificar la composición de la atmósfera, afectar a las tierras y acidificar los mares. Aunque disminuir emisiones no reestablece niveles saludables en lugares ya contaminados, se trata de una buena medida que hace sostenible las tecnologías actuales, contribuyendo junto con otros métodos a conseguir un mundo menos envenenado.

## Capítulo 2. Estado del arte

### 2.1. Introducción a los sistemas de postratamiento

Los sistemas de postratamiento son elementos que se sitúan aguas abajo en un circuito que contiene un emisor de sustancias contaminantes y son esenciales para la eliminación parcial o total de las misma. En sistemas cuyo emisor es una máquina térmica estas sustancias son transportadas mediante los gases que circulan a través de él. Es posible distinguir dos principios de funcionamiento fundamentales, de manera que se pueden clasificar los sistemas en los basados en el mecanismo de retención de los contaminantes [10], [11] y en los basados en la transformación de los contaminantes.

Los sistemas basados en el mecanismo de retención no eliminan el contaminante y son útiles en situaciones en las que esta eliminación es compleja o inviable, en situaciones en las que el proceso de transformación de los compuestos en sustancias inertes requiere determinadas condiciones de funcionamiento [12] e incluso en situaciones en las que el contaminante se puede usar como materia prima para otro proceso. Un ejemplo de esta última es la utilización de la materia particulada producida en centrales eléctricas de combustibles fósiles en la producción de cementos y asfaltos [13], [14]. Los sistemas de retención de contaminantes se pueden clasificar en los basados en las propiedades físicas de los contaminantes (como su masa, su tamaño y forma, su carga electrostática...) o en los basados en sus propiedades químicas [12].

Los sistemas basados en la transformación de los contaminantes hacen reaccionar los compuestos para obtener un producto más estable y menos tóxico. Estos están basados en el uso de catalizadores, que son sustancias que se combinan con los reactivos para mejorar la velocidad de reacción hacia los productos. Entre los procesos de catálisis se pueden distinguir dos clases. La catálisis homogénea es un proceso en el que se emplean catalizadores que se encuentran en distinta fase que los reactivos mientras que, en la heterogénea, se emplean catalizadores en distinta fase que los reactivos. En catálisis heterogénea lo más habitual es que el catalizador se encuentre en fase sólida y los reactivos en fase gaseosa [15].

### 2.2. Fundamentos del catalizador heterogéneo

En sistemas de postratamiento para gases de la combustión se emplean catalizadores heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos están constituidos por los siguientes tres tipos de componentes: sustancias activas, promotores físicos o químicos, material de soporte [16]. Nótese que es habitual usar la palabra catalizador para referiré tanto a la sustancias activas como al conjunto de componentes que forman un reactor heterogéneo.

#### 2.2.1. Sustancias activas

Las sustancias catalizadoras en automoción son principalmente metales preciosos, término que está referido a los metales del grupo del platino en la tabla periódica. Los más habituales para procesar contaminantes derivados de la combustión son Pt, Pd o Rh. En

aplicaciones industriales también se emplean Cu, Ag, V, Cr, Ni, óxidos de Fe, Co y Ni, etc. Estos son mucho menos efectivos que los metales preciosos, pero también son mucho más baratos, por lo que se pueden emplear en mayores cantidades [17].

Entre las propiedades de las sustancias catalíticas que son comunes ya se trate de un catalizador heterogéneo o no se encuentran las siguientes [17]:

- **Actividad:** como de rápido ocurre la reacción respecto a si no se emplearan sustancias catalíticas.
- **Selectividad:** cómo afecta la sustancia catalítica a una reacción respecto a otra. En determinadas situaciones es posible que ciertas sustancias catalíticas tengan prioridad por realiza unas reacciones respecto a otras de manera que las primeras consiguen una mayor tasa de reacción. Esto es utilizado de mara beneficiosa en componentes como el catalizador de oxidación selectiva para eliminación de NOx.
- **Estabilidad:** es la resistencia ante agentes químicos, mecánicos y térmicos para que la vida útil del catalizador no se vea afectada
- **Energía de activación:** se trata de una propiedad que determina como afecta la temperatura a la tasa de reacción.
- **Ventana de catálisis:** en algunos sistemas catalizadores la tasa de reacción no aumenta de manera constante con la temperatura, sino que superado un cierto umbral se puede incluso comenzar a decrecer.

### 2.2.2. Promotores químicos

Los promotores son sustancias que se añaden al catalizador heterogéneo para mejorar las propiedades de la sustancia catalítica, especialmente la actividad o la selectividad. Son compuestos formados principalmente por óxidos de metales y pueden a la vez ser sustancias catalizadoras de las reacciones que se pretenden mejorar o no serlo.

En aplicaciones de automoción por ejemplo la adición de CeO<sub>2</sub> a sustancias activas como Pt o Pd mejora la actividad de las reacciones de oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono, disminuyendo así la temperatura de activación y, por lo tanto, mejorando la eficiencia de conversión especialmente en los arranques [17].

### 2.2.3. Sustratos

En catalizadores heterogéneos las sustancias activas y los promotores químicos se encuentran depositados sobre la superficie que separa la fase sólida de la fase gaseosa. Es por esto que la cantidad de reacciones catalíticas que se pueden producir está directamente relacionada con el tamaño de esta superficie. Para aumentar la superficie de contacto entre las fases se emplean materiales altamente porosos [17].

Existen varios ordenes de magnitud de diferencia entre las dimensiones de los canales por los que circula el gas con cierta libertad y las de los poros. Es por esto que se pueden distinguir dos procesos de transferencia de masa principalmente. Una difusión macroscópica y una difusión microscópica. Como se puede observar en la Figura 5 se pueden distinguir siete procesos principales en los que se divide la catálisis heterogénea desde la transferencia de masa de la fase gaseosa al sustrato hasta el regreso de los productos de la catálisis a la misma. Dos procesos de transferencia de masa en los límites del sustrato por difusión macroscópica, dos procesos de transferencia de masa por el interior del poro por difusión

microscópica, un proceso de adsorción de reactivos, la propia reacción catalítica y un proceso de desorción de los productos.

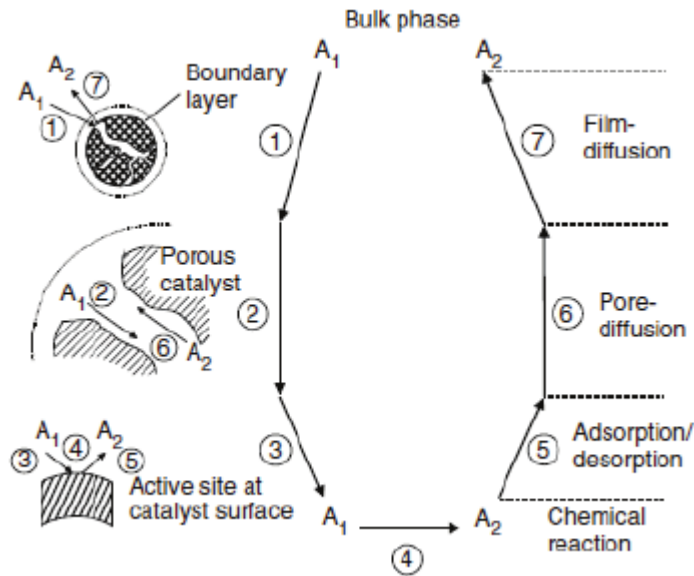


Figura 5. Pasos en proceso de transferencia de masa de catalizadores heterogéneo [18]

Los sustratos son principalmente óxidos de metales cuya estructura suele generar cavidades como óxidos de aluminio, de silicio, de titanio o de cesio. Estos sustratos pueden, pero no tienen por qué actuar como sustancias catalizadoras de la reacción deseada. Sin embargo, pueden actuar como promotores y mejoran también la estabilidad y la durabilidad de los catalizadores [17].

Además, algunos sustratos como las zeolitas ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) pueden mejorar el desempeño del catalizador heterogéneo de manera indirecta. Son capaces de actuar como almacenes de los reactivos con una gran eficiencia a bajas temperaturas, lo que permite que durante los arranques no se emitan debido a que la energía de activación no es la suficiente para que se produzca la reacción catalítica. Esto es posible gracias a que la sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio genera un desequilibrio eléctrico [19].

## 2.2.4. Material portante

Los catalizadores heterogéneos en el ámbito automovilístico están formados por una estructura llamada monolítica, que consisten en un bloque de sección extruida que es atravesada por multitud de canales paralelos de tamaño milimétrico como se puede observar en la figura 6. Esto permite que la superficie de contacto con la fase gaseosa sea máxima y garantiza la estabilidad estructural del conjunto [20]. Este bloque puede estar constituido por varios tipos de materiales:

- **Cerámicos:** son los más extendidos en aplicaciones de automoción y exhiben una gran estabilidad térmica [21]. De este material es el tipo de monolito que se ha empleado en el desarrollo de este trabajo. Este es conocido como “cordierita”.

- **Metálicos:** sus principales ventajas son la facilidad de fabricación y, por lo tanto, su bajo coste y que proporcionan una alta transferencia térmica entre los distintos puntos del monolito lo que homogeneiza el proceso [22].
- **Poliméricos:** son los más recientes y se ha demostrado que proporcionan una alta actividad de las reacciones catalíticas. Sin embargo, su fabricación es compleja y se están estudiando nuevos métodos para abaratar su fabricación [23].

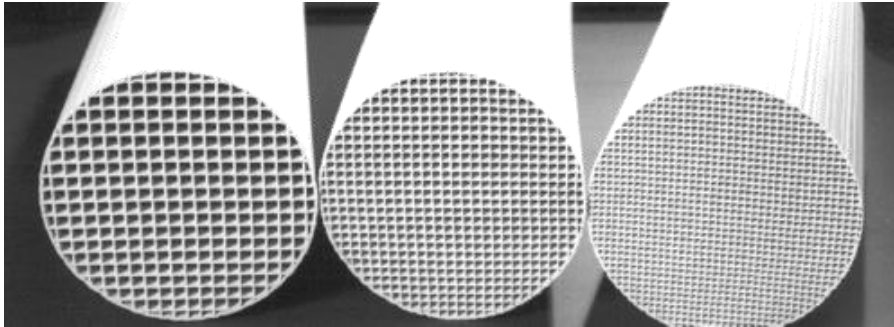


Figura 6. Imagen de reactor monolítico cerámico [24]

### 2.3. Especies contaminantes en motores de combustión interna

Los motores de combustión interna alternativos emiten sustancias contaminantes que por diferentes procesos se crean en la cámara de combustión. En todos los motores cuyo combustible es un hidrocarburo, es decir, todos los de combustión que se venden actualmente en el sector automovilístico, los contaminantes que se encuentran en el colector de escape son en esencia los mismos. Estos son:

- **Materia particulada:** se trata de materia sólida compuesta de cenizas de carbono y sustancias que condensan y se aglomeran.
- **Hidrocarburos sin quemar:** debidos a condiciones puntuales que exceden los límites de inflamabilidad como el efecto pared refrigerada, por el cual los hidrocarburos situados cerca de la pared de la cámara no alcanzan la temperatura adecuada para que se produzca la combustión [25].
- **Monóxido de carbono:** es producido como especie intermedia en el proceso de oxidación hasta  $\text{CO}_2$  y aun contiene poder calorífico que por lo tanto no es aprovechado. Es debido a una combustión incompleta causada por muchos factores.
- **Óxidos de nitrógeno (NOx):** son producidos en la cámara de combustión por tres procesos distintos [26]. Sin duda, el mecanismo de mayor relevancia en este tipo de motores es el mecanismo térmico, por el que se oxida el  $\text{N}_2$  presente en el aire de admisión.

Además, es común que para la eliminación de los NOx se emplee amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como agente desoxidante, el cual en condiciones normales de funcionamiento se descompone en  $\text{N}_2$  y agua. Sin embargo, también se trata de una sustancia contaminante y bajo determinadas condiciones podría ser emitido a la atmosfera tras los sistemas de postratamiento.

En los productos de la combustión también se encuentra dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que a pesar de ser un gas de efecto invernadero, no es considerado un contaminante, ya que no

es tóxico para los seres vivos y se encuentra de forma natural en la composición de la atmósfera.

### 2.3.1. Materia particulada

La materia particulada debida al proceso de combustión está constituida por distintos componentes aglomerados. Como base de estas se encuentran partículas de carbono sólidas con forma esférica. En estas se adsorben y condensan hidrocarburos sin quemar. Además, es posible encontrar partículas de azufre. Esta aglomeración se produce en diferentes pasos como se puede observar en la Figura 7.

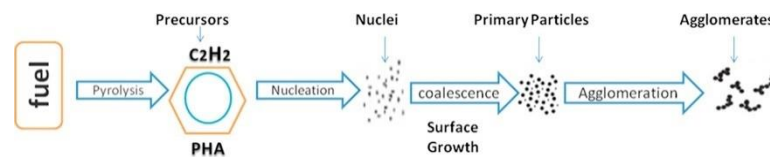


Figura 7. Fases de la formación de materia particulada [27]

En primer lugar, ocurre la pirólisis que consiste en un proceso por el cual el combustible cambia su estructura molecular debido a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Estas reacciones de transformación suelen ser endotérmicas y producen lo que se conoce como precursores. A continuación, se produce la nucleación. En torno a los precursores se generan las primeras partículas mediante reactivos que se encuentran en la fase gaseosa. Estas primeras partículas suelen partir de un tamaño de entre 1,5 y 2 nanómetros. Durante el proceso de crecimiento superficial las partículas siguen aumentando de tamaño adhiriendo un gran número de partículas más pequeñas. Por último, las partículas más grandes se unen para formar partículas cada vez más grandes durante el proceso de aglomeración [27].

Entre los efectos que producen estas partículas se encuentran los que afectan a la salud humana. Están relacionadas con gran variedad de patologías cardiovasculares y del sistema respiratorio produciendo daño celular y en el ADN. Aunque es un campo complicado de estudiar ya que no todo el mundo está expuesto a la misma contaminación y no existen grandes grupos de muestra como apuntan A.G. Russell et al. [28].

Entre los efectos que producen sobre los ecosistemas se encuentran los efectos sobre la vegetación. La materia particulada se deposita sobre las hojas de las plantas produciendo abrasión, aumentando el calentamiento debido a la radiación y perjudicando el proceso de fotosíntesis. Además, si la composición de las partículas contiene nitratos y sulfatos estos pueden afectar al desarrollo de los ecosistemas modificando la composición de los suelos. Si la materia particulada es fina esta puede desplazarse largas distancias actuando como un vector toxicológico [29]

La Unión Europea establece límites a la emisión diaria y anual de distintos tamaños de partículas a través de directivas, que son objetivos que todos los países miembros deben cumplir. Se distinguen dos tamaños de partículas: partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor que 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) y cuyo diámetro aerodinámico es menor que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ). La organización mundial de la salud también establece sus límites propios a través de las Air Quality Guidelines (AQGs). En la Tabla 1 se pueden observar los valores que se establecen estas dos entidades [30].

Tabla 1. Estándares de calidad de aire para  $PM_{2,5}$  y  $PM_{10}$  establecidos por UE y OMS en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (2010) [30]

Contaminante	OMS AQG	EU estándar	Periodo	Exceso permitido por año
$PM_{2,5}$	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 año	n/a
	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n/a	24 horas	
$PM_{10}$	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 año	n/a
	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

### 2.3.2. Hidrocarburos

Los hidrocarburos sin quemar son emitidos en los motores de combustión interna debido a una mala combustión. En motores diésel al existir un dosado heterogéneo existen regiones con dosados muy diversos y por lo tanto la combustión puede ser un poco irregular.

En general y especialmente en los arranques la pared de la cámara de combustión puede reducir la temperatura de la mezcla aire combustible produciendo que no se alcancen los límites de inflamabilidad [25].

También, en recovecos como la boquillas de los inyectores y el hueco de separación entre pistón y camisa se acumulan hidrocarburos en un dosado muy rico ya que no permiten que se realice adecuadamente la mezcla con el aire. Posteriormente muchos de estos hidrocarburos se evaporan y escapan por las válvulas.

Entre los efectos que producen los hidrocarburos derivados del petróleo sobre la salud humana se encuentran los siguientes: irritación, inflamación, quemaduras, rojeces... en la piel y los ojos, efectos sobre el sistema endocrino, sobre la fertilidad, se considera un carcinógeno, está relacionado con problemas en el sistema respiratorio, en el sistema renal, afecta a nivel psico-cognitivo, etc [31].

La última normativa Euro 6c fija unos límites a la emisión conjunta en turismos de hidrocarburos y  $\text{NO}_x$  de 20  $\text{mg}/\text{km}$  para motores diésel [32].

### 2.3.3. Monóxido de carbono

El CO es uno de los productos intermedios producidos en la reacción de combustión de hidrocarburos. En condiciones de combustión completa este monóxido de carbono que aun ostenta parte del poder calorífico del combustible termina su oxidación hasta  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, bajo condiciones de déficit de oxígeno, es decir, en dosados ricos o en condiciones de alta producción de  $\text{NO}_x$  esta segunda parte de la reacción no puede darse.

El CO es un gas incoloro, inodoro y que no produce irritación, por lo tanto, es complicado de detectar por los sentidos y este es uno de los motivos de su peligrosidad. Es conocido que es capaz de adherirse a la hemoglobina de la sangre y envenenarla produciendo lo que se conoce como carboxihemoglobina (COHb). Este envenenamiento inhibe el transporte de oxígeno y dióxido de carbono. En la Tabla 2 se pueden observar los valores estimados de producción de COHb en presencia de distintas concentraciones de CO en la atmosfera. Se trata por lo tanto de un contaminante con alta peligrosidad en bajos niveles de exposición. Entre los primeros síntomas se encuentran dolor de cabeza, cansancio y nauseas [33].



Tabla 2. COHb estimado en función de la concentración de Co en la atmósfera [33]

CO en la atmosfera		COHb estimado
%	ppm	%
0,001	10	2
0,007	70	10
0,012	120	20
0,022	220	30
0,035 - 0,052	350 - 520	40 - 50
0,080 - 0,122	800 - 1220	60 - 70
0,195	1950	80

La última normativa Euro 6c fija unos límites a la emisión en turismos de monóxido de carbono de 150 mg/km para motores diésel y de 1000 mg/km para motores gasolina [32].

### 2.3.4. Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno son un grupo de compuestos químicos binarios que están formados por nitrógeno y oxígeno. En motores de combustión se tienen en consideración dos tipos de estas especies:

- **NOx:** son las especies de óxidos de nitrógeno más abundantes en los gases de la combustión. Existen tres mecanismos de formación de NOx cuya relevancia varía en función del dosado de funcionamiento. Sin embargo, el más relevante es el mecanismo por acción térmica y es más eficaz en dosados pobres [26].
- **N<sub>2</sub>O:** se trata de una especie mucho menos relevante y mucho menos estudiada que los NOx. El proceso de formación es también debido a las altas temperaturas, pero rápidamente interacciona con el ambiente para transformarse en NO como apunta el estudio de Liu, S. et al [34].

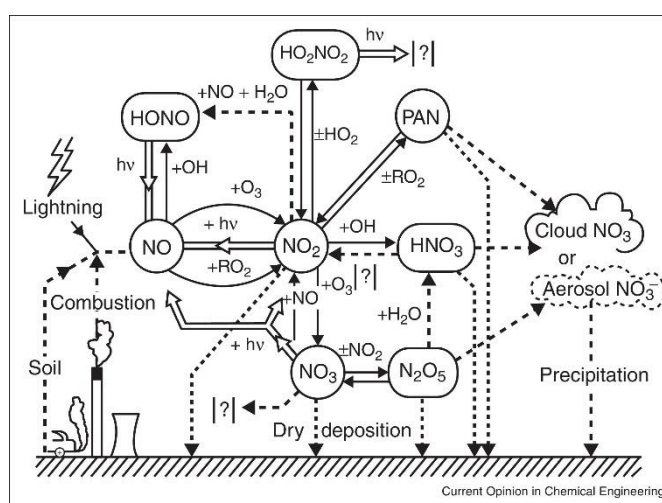


Figura 8. Transformaciones químicas de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera [35]

Como se puede observar en la Figura 8 las interacciones que se con los óxidos de nitrógeno en la atmosfera son muy complejas y diversas. Entre los efectos más relevantes sobre el medio ambiente destacan los siguientes [35]:

- **Smog fotoquímico:** el ozono no es emitido directamente en la troposfera. Sin embargo, el NO reacciona con compuestos orgánicos volátiles en presencia de radiación solar para generarlo.
- **Lluvia ácida:** en áreas altamente contaminadas se puede formar  $N_2O_5$ , el cual reacciona con agua para formar ácido nítrico ( $HNO_3$ ). Este compuesto es uno de los causantes de la lluvia ácida
- **Destrucción de la capa de ozono:** el ácido nítrico también juega un rol en la destrucción de la capa de ozono.
- **Efecto invernadero:** el óxido nitroso ( $N_2O$ ) es un gas de efecto invernadero 273 veces más potente que el  $CO_2$  a igualdad de masa.

Entre los efectos en la salud humana de los  $NO_x$  destacan los que produce el monóxido de nitrógeno (NO). Se trata de un compuesto poco soluble en agua y por lo tanto extiende por todo el sistema respiratorio con facilidad. Se filtra entre las células del epitelio alveolar y los vasos sanguíneos e interrumpe el correcto funcionamiento de los mismos [35].

La unión europea establece unos límites a la emisión de  $NO_x$  en turismos de 15 mg/km para motores diésel según la normativa Euro 6c [32].

### 2.3.5. Amoniaco

El amoniaco es empleado como agente desoxidante para eliminación de los  $NO_x$  en el catalizador de reducción selectiva del sistema de postratamiento de motores diésel. En condiciones de funcionamiento normal este compuesto no es emitido ya que se adsorbe con gran facilidad en el reactor monolítico. Sin embargo, durante fases de alto grado de carga en las que la temperatura aumente, este se desprende del catalizador pudiendo ser emitido a la atmosfera. Es por esto que cabe considerarlo entre los contaminantes sobre los que estudiar.

El  $NH_3$  se deposita rápidamente hasta una distancia de 4-5 km de la fuente. En altas cantidades puede causar daños visibles en las hojas de la flora. Diversos estudios establecen distintos valores críticos de concentración en función del tiempo de exposición, pero no está claro el cómo afectan realmente en la salud de los ecosistemas. La mayor fuente de amoniaco en la atmosfera es debida a la industria agrícola y ganadera [36]. Sin embargo, otros estudios centrados en el tráfico rodado encuentran que el amoniaco producido por este se dispersa rápidamente [37].

Hasta la fecha no se han establecido limitaciones por la unión europea en la cantidad de amoniaco que puede emitirse por turismos, sin embargo, debido al auge en el uso del catalizador de reducción selectiva es previsible que en la próxima directiva europea Euro 7 se incluya este contaminante entre los regulados [38].

## 2.4. Postratamiento en motores gasolina

Entre los motores de combustión interna destacan dos clases que se caracterizan por un ciclo termodinámico propio. El de ciclo termodinámico Otto está basado en la combustión de un gas premezclado de combustible y comburente al final de la carrera de compresión. El

objetivo de esta premezcla es obtener un dosado homogéneo en el interior de la cámara de combustión de manera que en el momento de la ignición todas las zonas se encuentren dentro de los límites de inflamabilidad. El encendido de este tipo de motores es mediante bujía ya que es preferible que exista un frente de llama que avance a una determinada velocidad en lugar de que de manera simultánea se produzca un autoencendido por alcanzar una presión inadecuada. Esto provocaría daños en los componentes del motor [39].

El dosado ideal que mejora el desempeño de la combustión se encuentra cercano al estequiométrico. Esto es en parte debido a que el comburente se consume al mismo ritmo que el combustible y por lo tanto no se desperdicia energía en aumentar la entalpía sensible de especies que no van a reaccionar de manera innecesaria, es decir, que la temperatura local máxima es superior y esto promueve que se extienda el frente de llama.

Además, este dosado cercano al estequiométrico es beneficioso para los sistemas de postratamiento en motores gasolina. Al no quedar oxígeno molecular en la composición de los gases de escape es posible oxidar los HC sin quemar y el CO mediante el oxígeno que está disponible en los NOx que se han generado. El catalizador que es capaz de promover las reacciones anteriormente mencionadas es conocido como Three Way Catalyst (TWC).

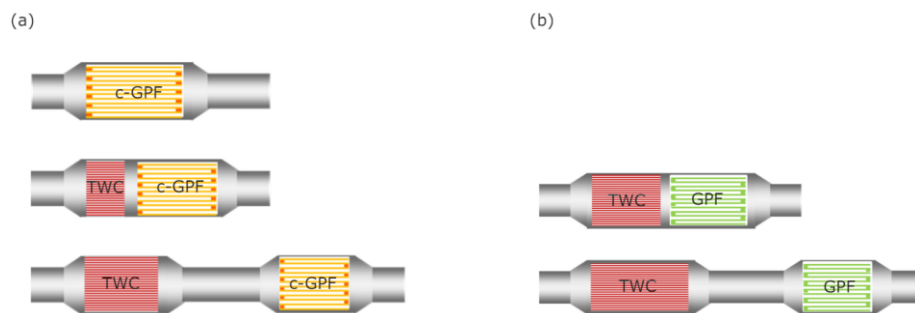


Figura 9. Posibles combinaciones de reactores monolíticos en postratamiento de motores gasolina [40]

En la Figura 9 se pueden observar distintas combinaciones de reactores monolíticos en motores gasolina. En primer lugar, se encuentran combinaciones de TWC con filtro de partículas gasolina (GPF por sus siglas en inglés). Estos pueden estar asociados de manera continua bajo una misma carcasa o de manera separada a distintas alturas del circuito de escape. Por otro lado, se encuentran combinaciones de TWC con filtro de partículas gasolina con recubrimiento catalítico(c-GPF), que es capaz de llevar a cabo las reacciones del TWC. En este caso se encuentran las mismas dos combinaciones anteriores y una adicional que consiste únicamente en un c-GPF ya que este es capaz de realizar todo el postratamiento por sí mismo [40].

## 2.5. Postratamiento en motores diésel

En motores de ciclo termodinámico diésel no se realiza premezclado del combustible y comburente. El objetivo de este tipo de motores es minimizar la cantidad de combustible que se emplea en cada vuelta. Para lograrlo, es necesario obtener dosados estequiométricos para que la combustión sea eficiente de manera que se opta por emplear una llama difusiva. El sistema de ignición de este tipo de motores es por compresión ya que es interesante que en el momento en el que la llama difusiva alcance dosados estequiométricos se autoencienda.

De esta manera se consigue obtener rendimientos superiores a los del motor de ciclo otto, ya que es posible calentar una gran cantidad de gas con menor cantidad de combustible, lo que además disminuye las exigencias de refrigeración [41].

El propio objetivo de reducir la cantidad de combustible por vuelta para aumentar el rendimiento produce que el dosado global sea pobre y por lo tanto exista exceso de oxígeno. Por una parte, esto aumenta la cantidad de NOx producidos durante la combustión, ya que es más sencillo que se oxide el nitrógeno en presencia de tanto oxígeno libre. Además, no es posible emplear el TWC ya que el HC y el CO tienen más afinidad por oxidarse con oxígeno molecular que con el disponible en los NOx. Por otra parte, emplear llama difusiva favorece el proceso de pirólisis al existir regiones cerca de la boquilla del inyector con dosados muy ricos. Esto aumenta la cantidad de precursores de materia particulada.

Es por lo mencionado anteriormente que los sistemas de postratamiento para motores diésel resulta mucho más complejo que para motores gasolina. Existen principalmente cuatro tipos de reactores que se describen a continuación. Tanta cantidad de monolitos propicia que las configuraciones sean muy variadas.

### 2.5.1. Catalizador de oxidación diésel (DOC)

El principal objetivo de este elemento del sistema de postratamiento es completar la oxidación de CO y HC y estas reacciones requieren de una elevada energía de activación. Es por esto que se suele colocar en primera posición, ya que esta energía es aportada mediante la temperatura de los gases de escape y es conveniente que existan las mínimas pérdidas de calor. El DOC es un reactor monolítico con recubrimiento catalítico bicapa. Está compuesto por una capa zeolítica que acumula ciertos compuestos y por un sustrato que contiene como elemento catalizador únicamente platino o una combinación de Pt y Pd [42]. Los distintos mecanismos de funcionamiento se describen a continuación:

- **Oxidación de CO y HC:** es el principal objetivo del DOC y es uno de los procesos que se desarrolla en la capa de sustrato que contiene Pt. Se trata de reacciones muy exotérmica que es equivalente a la combustión de estos compuestos en condiciones pobres, ya existe exceso de O<sub>2</sub>.
- **Adsorción y desorción de HC:** se trata de un proceso que se lleva a cabo en la capa zeolítica. Ya que la reacción de oxidación de HC tiene una elevada energía de activación la eficiencia de conversión a bajas temperaturas es deficiente. Para evitar que el HC se escape en forma de emisiones cuando la temperatura es baja la capa Zeolítica es capaz de almacenarlo hasta que la temperatura sea suficiente. Cuando la eficiencia de conversión mejora, la capa Zeolítica es capaz de desorber el HC y de esta manera regenerarse.
- **Oxidación de NO:** Este proceso es secundario, pero no por ello poco conveniente. Se realiza en la capa de sustrato que contiene el catalizador de igual manera que la oxidación de CO y HC. Transforma NO en NO<sub>2</sub> lo cual tiene como beneficio mejorar el funcionamiento del SCR.

### 2.5.2. Catalizador de reducción selectiva (SCR)

El SCR es un reactor monolítico con una única capa de recubrimiento catalítico. Tiene como objetivo eliminar los NOx para en su lugar emitir agua y nitrógeno molecular que es uno de los componentes principales de la atmósfera. El mecanismo de funcionamiento de este

catalizador es peculiar, ya que requiere de la inyección de un compuesto en los gases de escape para poder reducir los NOx. En el caso del SCR se inyecta urea para añadir a la composición de los gases NH<sub>3</sub>. Como elementos catalíticos se emplean metales como platino, paladio y rodio, que tienen un buen desempeño a bajas temperaturas. Además, también es posible utilizar determinados óxidos que abaratan el coste, aunque son más inestables a bajas temperaturas. Por último, se emplean zeolitas dopadas con Fe o Cu como sustrato. Los distintos mecanismos de funcionamiento se describen a continuación [43]:

- **Adsorción y desorción de NH<sub>3</sub>** : se trata de un proceso en el que el amoníaco interactúa con las zeolitas que componen la capa catalítica. Esto es necesario para que se produzcan las reacciones de reducción selectiva, ya que estas se producen únicamente con el NH<sub>3</sub> adherido.
- **Reducción de óxidos de nitrógeno:** en este proceso se emplea el NH<sub>3</sub> adherido para reducir el NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O obteniendo como resultado N<sub>2</sub> y agua.

El SCR tiene como inconveniente que en fases de alto grado de carga del motor en las que se eleva la temperatura, las reacciones de desorción del amoníaco desde la zeolita se aceleran y este se desprende, pasando a formar parte de nuevo de la composición del gas y por lo tanto emitiéndose aguas abajo. Para solucionar este problema, es necesario emplear un catalizador específico para el amoníaco que se desarrolla a continuación [44].

### 2.5.3. Catalizador de amoníaco (ASC)

Se trata de un reactor monolítico con recubrimiento catalítico bicapa cuyo principal objetivo es eliminar el amoníaco que se desprende del SCR en fases de alto grado de carga. Se sitúa suficientemente aguas abajo como para que los picos de temperatura que hacen que el NH<sub>3</sub> se desprenda en el SCR se disipen. Está compuesto de un recubrimiento exterior de SCR y por uno interior de sustrato con elementos catalíticos [44]. En la Figura 10 se observa una representación de los sustratos de este reactor.

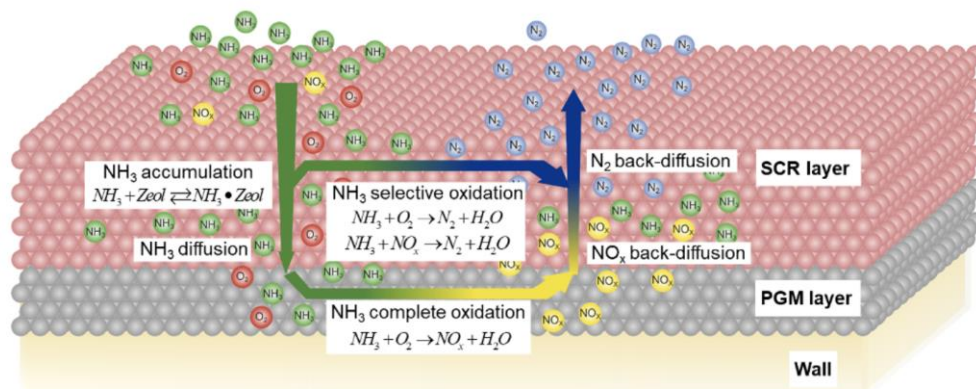


Figura 10. Representación de los procesos que se desarrollan en las distintas capas del ASC [45]

En el recubrimiento superior del ASC se producen las reacciones típicas del SCR, ya que su composición es idéntica. En el inferior, por otra parte, se produce la oxidación del NH<sub>3</sub> excedente, lo cual tiene como resultado producción de NOx que lejos de ser un problema, contribuyen a la regeneración de la zeolita. Así, se obtiene un efecto sinérgico que hace de este componente algo tan fascinante.

### 2.5.4. Filtro de partículas diésel (DPF)

El filtro de partículas es un componente que basa su funcionamiento en la retención física de la materia particulada. Consiste al igual que el resto de componentes que se han descrito anteriormente en una estructura monolítica de sección extruida atravesado por multitud de canales paralelos, en este caso siempre de sección cuadrada. Sin embargo, a diferencia de los otros componentes, los conductos se encuentran taponados o por la parte anterior o por la parte posterior [2] siguiendo un patrón de tablero de ajedrez como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Imagen frontal de filtro de partículas diésel [46]

De esta forma se hace circular el gas a través de las pareces de los canales desde un canal taponado en la parte posterior al adyacente taponado por la parte anterior como se muestra en la figura 12. Gracias a la alta tortuosidad del sustrato que tiene que atravesar el gas las partículas con más masa quedan retenidas en este. Para un correcto funcionamiento de este tipo de filtros es necesario tener en cuenta que la caída de presión sea mínima y que se pueda garantizar la integridad estructural [2].

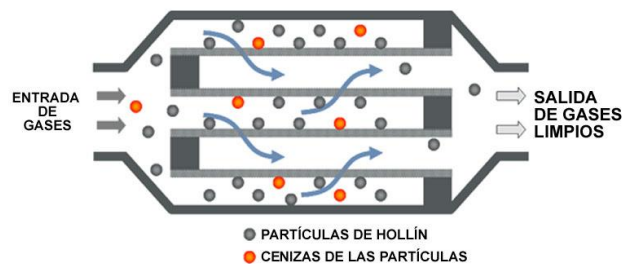


Figura 12. Esquema de funcionamiento de filtro de partículas diésel [47]

Además de la función filtrante el DPF también puede estar recubierto con sustancias catalíticas que ayudan a la regeneración del mismo [48].

## 2.6. Modelado de reactores monolíticos multicapa

El modelado es un proceso que permite generar una representación de un elemento o sistema real. De forma más específica, un modelo matemático es un conjunto de funciones que pretende imitar el comportamiento de un sistema físico o químico, de manera que

conocido un estímulo se pueda predecir la respuesta sin necesidad de medirla. Así, un modelo se convierte en una herramienta muy relevante para la investigación y la planificación de procesos. Además de permitir prescindir de ciertos sensores, también permite simular condiciones de funcionamiento sin necesidad de exponer al sistema real a las mismas. En ocasiones, estos modelos son capaces de ofrecer una respuesta en un tiempo menor que el sistema real [49]. En estos casos la utilidad aumenta ya que permite efectuar un control preciso. Es posible modificar ciertas condiciones de trabajo con antelación en el caso de que la respuesta que iba a tener el sistema real no fuera la deseada.

En catalizadores monolíticos el objetivo principal del modelado es conocer la composición de los gases en la salida a partir de las concentraciones de los distintos compuestos presentes en los gases a la entrada y otros parámetros como las distintas temperaturas. Para ello, se realizan dos modelos que se complementan el uno con el otro: un modelo de transferencia de masa y transformación de las especies, y un modelo de transmisión de calor. El modelo de transmisión de calor es interesante y útil, ya que la determinación de las temperaturas del sustrato es imprescindible para poder determinar la tasa de las reacciones químicas. Sin embargo, en este trabajo se omitirá el desarrollo de este modelo térmico ya que no es algo sobre lo que se vayan a realizar innovaciones.

Entre las hipótesis de modelado desarrolladas hasta la fecha se encuentran las que se muestran en la Figura 13. Ambas parten de las mismas ecuaciones de conservación en los distintos volúmenes de control. En el modelo con limitaciones en la transferencia de masa (el modelos de la izquierda) se hacen depender tanto los flujos y como las reactividades de las concentraciones mientras que en el modelo con transferencia de masa infinita estas concentraciones son iguales a la de la fase gaseosa. Esta última hipótesis es conocida como hipótesis pseudo homogénea.

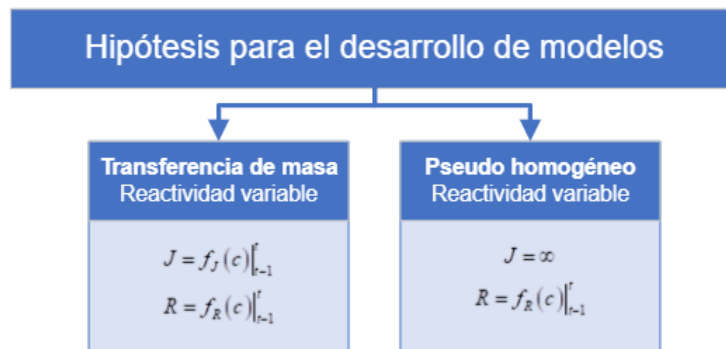


Figura 13. Esquema de algunos de los modelos desarrollados hasta la fecha

En el caso particular de los catalizadores monolíticos bicapa existen dos sustratos con recubrimiento catalítico. Esta situación hace más complejo el desarrollo de los modelos, porque hay que tener en cuenta los flujos adicionales entre las distintas capas y que en cada una se desarrollan reacciones completamente diferentes que involucran diversas especies de compuestos.

### 2.6.1. Consideraciones generales

El reactor monolítico está constituido por un bloque de sección cilíndrica como forma más habitual, aunque es posible encontrar monolitos con otras formas como ovalada, triangular o rectangular alargada con las esquinas suavizadas. Este bloque está atravesado



por multitud de canales paralelos también de diferentes perfiles que forman una retícula entre ellos. Entre las formas más comunes se encuentran la triangular, la circular, la hexagonal y la cuadrada, cada una con diferentes factores de empaquetamiento y optimización de la superficie. Aunque la forma hexagonal puede obtener un factor de empaquetamiento del cien por cien y a priori podría parecer la óptima ya que es la que maximiza el diámetro hidráulico, en realidad para la aplicación del catalizador es más interesante aumentar la superficie de contacto respecto al volumen, ya que las sustancias catalíticas se encuentran adheridas a esta. Es por esto por lo que es común que se elija la sección cuadrada para monolitos cerámicos y triangulares para monolitos metálicos. En el caso de este trabajo se emplea un monolito cerámico de cordierita de sección cuadrada.

La primera simplificación que se realiza a la hora de modelar el monolito es que las propiedades de caudal, composición y temperatura son idénticas para cada uno de los canales de manera individual y, por lo tanto, que son constantes a lo largo de la sección transversal. Es por esto que se modela un único canal y posteriormente se extrapola a los demás.

A la hora de definir como se distribuyen los espesores de las distintas capas a lo largo de la sección del canal hay que conocer que, por el método de aplicación del sustrato este tiende a acumularse en las esquinas como se puede observar en la Figura 14.



Figura 14. Imagen del recubrimiento catalítico de reactor monolítico [17]

Es por esto que para esquematizar la distribución y poder definir las fronteras entre las distintas capas catalíticas se asume que la sección de superficie exterior de cada una de las capas tiene forma de sector circular que se hace tangente en cierto punto (dependiendo del radio) a la superficie del material estructural, donde el espesor se vuelve cero como se puede observar en la Figura 15. Para el caso del sustrato exterior el espesor se hace nulo en la mitad del canal.

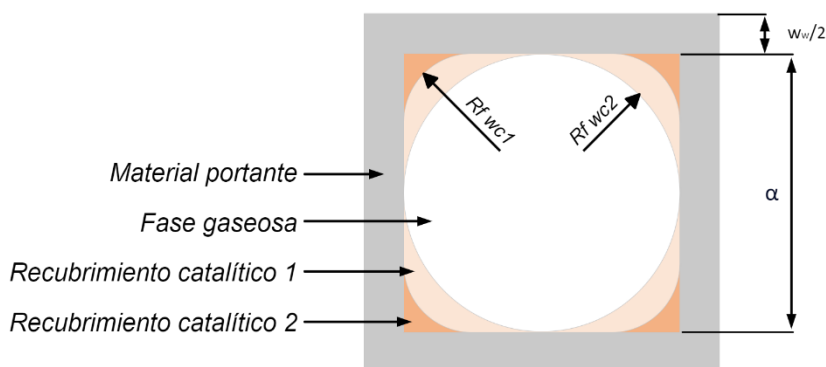


Figura 15. Esquema de la sección normal de conducto en reactor monolítico. Adaptado de [3]

Los términos de la nomenclatura que se emplean para referirse a cada una de las localizaciones y distancias son las siguientes (figura 16). Donde L es la longitud del canal y



por lo tanto del monolito,  $\Delta x$  es la longitud de cada uno de los nodos,  $w_w$  es el espesor del material cerámico, y las longitudes transversales quedan referidas a la superficie exterior de la primera capa de sustrato. Además, los recubrimientos catalíticos se definen como  $w_{c1}$  para el superior y  $w_{c2}$  para el inferior.

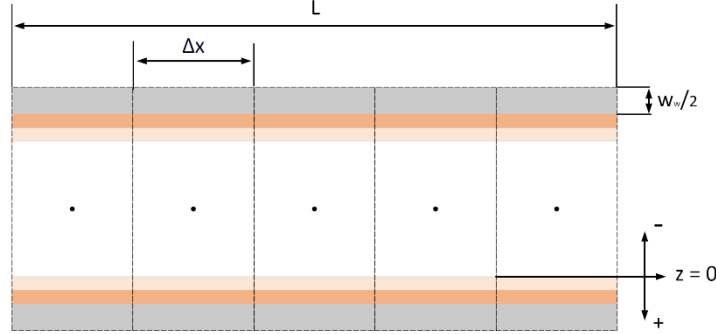


Figura 16. Esquema de la sección transversal de conducto en reactor monolítico. Adaptado de trabajo investigador de cátedra de Piqueras P.

Las ecuaciones que caracterizan las superficies de contacto entre la fase gaseosa y el  $w_{c1}$  y las superficies de contacto entre el  $w_{c1}$  y  $w_{c2}$  en cada uno de los nodos son las Ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente.

$$S_{g,w_{c1}} = (4\alpha - 2 \cdot (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c1}}) \cdot \Delta x \quad (2.1)$$

$$S_{w_{c1},w_{c2}} = (4\alpha - 2 \cdot (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c2}}) \cdot \Delta x \quad (2.2)$$

Por otra parte, las ecuaciones que definen el volumen que ocupan la fase gaseosa y cada uno de los recubrimientos catalíticos son las siguientes (Ecuaciones 2.3 - 2.5):

$$V_g = (\alpha^2 - (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c1}}^2) \cdot \Delta x \quad (2.3)$$

$$V_{w_{c1}} = ((4 - \pi) \cdot (R_{f,w_{c1}}^2 - R_{f,w_{c2}}^2)) \cdot \Delta x \quad (2.4)$$

$$V_{w_{c2}} = ((4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c2}}^2) \cdot \Delta x \quad (2.5)$$

Las superficies específicas se calculan como el cociente de la superficie que confina cada fase y el volumen que ocupa, por lo tanto, quedan definidas mediante las Ecuaciones 2.6 - 2.8.

$$S_{s,g} = \frac{4\alpha - 2 \cdot (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c1}}}{\alpha^2 - (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c1}}^2} \quad (3.6)$$

$$S_{s,w_{c1}} = \frac{4\alpha - 2 \cdot (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c1}}}{(4 - \pi) \cdot (R_{f,w_{c1}}^2 - R_{f,w_{c2}}^2)} \quad (3.7)$$

$$S_{s,w_{c2}} = \frac{4\alpha - 2 \cdot (4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c2}}}{(4 - \pi) \cdot R_{f,w_{c2}}^2} \quad (3.8)$$

Las ecuaciones principales que se desarrollan en el modelo son las de conservación de la masa en cada una de las capas. Para ello se suponen tres volúmenes de control: el que engloba la fase gas y los que engloban cada uno de los recubrimiento catalítico definidos anteriormente. por lo tanto, quedan delimitados por las superficies interfaciales y la superficie de entrada y de salida al nodo.

Para la conservación de la masa de la fase gaseosa se tienen en cuenta tanto los flujos que circulan en dirección axial y que trascurren por la superficie de entrada y salida del nodo como los flujos en dirección radial que trascurren a través de la superficie interfacial  $S_{g,wc1}$ . Ya que el perfil de velocidades dentro del canal se supone uniforme la concentración del gas también lo será. El termino de generación o destrucción se considera despreciable ya que la reactividad en este medio es varios ordenes de magnitud menor que la reactividad en las capas catalíticas.

En los recubrimientos catalíticos superior e inferior, por otra parte, no existe flujo en dirección axial mientras que si en dirección trasversal a partir de las respectivas superficies interfaciales limítrofes. Sin embargo, en estas capas sí que hay que considerar el término fuente en el caso de que el compuesto sea parte de los productos de las reacciones y el termino sumidero en el caso de que sea parte de los reactivos y se consuma. En estas capas se asume un estado cuasi-estacionario por lo tanto se desprecia la variación temporal de la concentración.

El desarrollo detallado de lo que suponen todas las simplificaciones tomadas y el cómo se puede llegar a ellas se puede encontrar en el trabajo investigador de cátedra de Pedro Piqueras. Las ecuaciones de conservación quedan como la Ecuación 2.9 para la fase gas y las Ecuaciones 2.10 y 2.11 para el recubrimiento catalítico superior e inferior respectivamente.  $C_j$  es la concentración de la especie en la fase  $j$ ,  $J_{j,i}$  es el flujo desde la fase  $j$  a la fase  $i$  a través de la superficie interfacial,  $v$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto en cada una de las reacciones y  $R^m$  es la tasa de reacción de orden  $m$ .

$$u_x \frac{\partial c_g}{\partial x} = -S_{s,g} J_{g,wc1} \quad (2.9)$$

$$-\sum_{r_{wc1}} v_{r_{wc1}} R_{r_{wc1}}^m = S_{s,wc1} (J_{g,wc1} - J_{wc1,wc2}) \quad (2.10)$$

$$-\sum_{r_{wc2}} v_{r_{wc2}} R_{r_{wc2}}^m = S_{s,wc2} J_{wc1,wc2} \quad (2.11)$$

## 2.6.2. Transferencia de masa-reactividad variables

El desarrollo de las ecuaciones de los flujos es una parte esencial para la resolución del sistema de ecuaciones que se resuelve la concentración a la salida del gas de manera analítica para el modelo *Transferencia de masa-reactividad variable*. Según proponen Ratnakar et al. [50], bajo la hipótesis de que la variación temporal de la concentración es despreciable, los flujos se pueden expresar únicamente en función de las concentraciones de las distintas capas y otras constantes de la forma de la Ecuación 2.12 y la Ecuación 2.13.

$$J_{g,wc1} = \frac{\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c} (c_{wc1} - c_{wc2}) - \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right) (c_g - c_{wc1})}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.12)$$

$$J_{wc1,wc2} = \frac{\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c} (c_g - c_{wc1}) - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) (c_{wc1} - c_{wc2})}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.13)$$

Los tiempos característicos de difusión son función de los espesores característicos, que son la inversa de las superficies específicas, y de las difusividades efectivas. Quedan definidos de forma general como en la Ecuación 2.14.

$$t_{D_j} = \frac{1}{S_{s,j}^2 D_{e_j}} \quad (2.14)$$

En el seno del gas, la difusividad efectiva de cada especie coincide con la difusividad molecular, mientras que en el recubrimiento catalítico se determina también mediante la difusividad de Knudsen [51].

Sh se refiere a los números de Sherwood, que son números adimensionales que se utilizan para definir el transporte de masa. Hay que considerar tres tipos de números de Sherwood. El externo se caracteriza para flujo desarrollado y canal cuadrado, el cruzado se determina por la unión entre las dos capas catalíticas y dos internos que determinan el transporte de masas a través de cada uno de los sustratos.

El enfoque tradicional para la resolución del transporte de flujos unidimensionales en MCIa supone flujos y tasas de reacción constantes durante el paso de tiempo. Si embargo este planteamiento no es correcto para sistemas de postratamiento ya que incumple la hipótesis de flujo cuasi-estacionario debido a las altas reactividades. Para el modelo *Transferencia de masa-reactividad variable* estos dos parámetros se consideran variables a lo largo del tiempo, lo que aporta una mayor precisión en los resultados.

Para encontrar la solución explícita el primer paso es desarrollar las definiciones de las tasas de reacción y de los flujos de manera que queden en función de las concentraciones en cada una de las capas. Comenzando por las tasas de reacción se distingue entre las reacciones de orden 0 y las de orden 1. Estas últimas dependen linealmente de la concentración de la especie en el recubrimiento catalítico al que pertenecen, de manera que se puede sacar factor común. Realizando un cambio de variables para simplificar las expresiones posteriores quedaría de la siguiente forma (Ecuación 2.15):

$$-\frac{\sum_{r_{wcj}} \nu_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}^m}{S_{s,wcj}} = \left( -\frac{\sum_{r_{wcj}} \nu_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}^{r_{wcj1}}}{S_{s,wcj}} \right) C_{wcj} + \left( -\frac{\sum_{r_{wcj}} \nu_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}^0}{S_{s,wcj}} \right) = r_{wcj1} C_{wcj} + r_{wcj0} \quad (2.15)$$

Continuando con los flujos, es posible reordenarlos (Ecuaciones 2.16 y 2.17) de manera que queden expresados como la suma de las concentraciones en cada capa multiplicada por un coeficiente que se despeja de las expresiones de flujo Ecuaciones 2.12 y 2.13.

$$J_{g,wc1} = j_{g,wc1_0} c_g + j_{g,wc1_1} c_{wc1} + j_{g,wc1_2} c_{wc2} \quad (2.16)$$

$$J_{wc1,wc2} = j_{wc1,wc2_0} c_g + j_{wc1,wc2_1} c_{wc1} + j_{wc1,wc2_2} c_{wc2} \quad (2.17)$$

Donde los coeficientes de los flujos “j” se definen como en las Ecuaciones 2.18 - 2.23.

$$j_{g,wc1_0} = \frac{\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} - \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.18)$$

$$j_{g,wc1_1} = \frac{\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.19)$$

$$j_{g,wc1_2} = \frac{-\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.20)$$

$$j_{wc1,wc2_0} = \frac{\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.21)$$

$$j_{wc1,wc2_1} = \frac{-\frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_c} - \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} - \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.22)$$

$$j_{wc1,wc2_2} = \frac{\frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg} S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1} S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2} S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (2.23)$$

Aplicando estas modificaciones las ecuaciones de conservación de los recubrimiento catalítico superior e inferior quedan como la Ecuación 2.24 y la Ecuación 2.25 respectivamente.

$$r_{wc1}c_{wc1} + r_{wc1_0} = (j_{g,wc1_0} - j_{wc1,wc2_0})c_g + (j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})c_{wc1} + (j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2})c_{wc2} \quad (2.24)$$

$$r_{wc2_1}c_{wc2} + r_{wc2_0} = j_{wc1,wc2_0}c_g + j_{wc1,wc2_1}c_{wc1} + j_{wc1,wc2_2}c_{wc2} \quad (2.25)$$

Despejando de la concentración de la capa superior de la primera ecuación, la concentración de la capa inferior de la segunda y aplicando de nuevo un cambio de variables obtenemos las siguientes Ecuación 2.26 y 2.27.

$$c_{wc1} = \frac{\overbrace{j_{g,wc1_0} - j_{wc1,wc2_0}}^{a_{wc1g}}}{r_{wc1_1} + j_{wc1,wc2_1} - j_{g,wc1_1}}c_g + \frac{\overbrace{j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2}}^{a_{wc1wc2}}}{r_{wc1_1} + j_{wc1,wc2_1} - j_{g,wc1_1}}c_{wc2} - \frac{\overbrace{r_{wc1_0}}^{a_{wc1}}}{r_{wc1_1} + j_{wc1,wc2_1} - j_{g,wc1_1}} \quad (2.26)$$

$$c_{wc2} = \frac{\overbrace{j_{wc1,wc2_0}}^{a_{wc2g}}}{r_{wc2_1} - j_{wc1,wc2_2}}c_g + \frac{\overbrace{j_{wc1,wc2_1}}^{a_{wc2wc1}}}{r_{wc2_1} - j_{wc1,wc2_2}}c_{wc1} - \frac{\overbrace{r_{wc2_0}}^{a_{wc2}}}{r_{wc2_1} - j_{wc1,wc2_2}} \quad (2.27)$$

Sustituyendo la ecuación de la concentración en el recubrimiento catalítico inferior (Ecuación 2.27) en la ecuación de la concentración en el recubrimiento catalítico superior (Ecuación 2.26) y posteriormente despejando de nuevo la concentración en el recubrimiento catalítico superior se obtiene la siguiente Ecuación 2.29 siendo la Ecuación 2.28 el paso intermedio.

$$c_{wc1} = a_{wc1g}c_g + a_{wc1wc2}a_{wc2g}c_g + a_{wc1wc2}a_{wc2wc1}c_{wc1} + a_{wc1wc2}a_{wc2} + a_{wc1} \quad (2.28)$$

$$c_{wc1} = \frac{a_{wc1g} + a_{wc1wc2}a_{wc2g}}{1 - a_{wc1wc2}a_{wc2wc1}}c_g + \frac{a_{wc1wc2}a_{wc2} + a_{wc1}}{1 - a_{wc1wc2}a_{wc2wc1}} \quad (2.29)$$

Para terminar, se sustituye la Ecuación 2.29 en la Ecuación 2.28 para obtener una definición para la concentración en cada una de las capas que únicamente depende de la concentración en el gas (Ecuación 2.30).

$$c_{wc2} = \left( a_{wc2g} + a_{wc2wc1} \frac{a_{wc1g} + a_{wc1wc2} a_{wc2g}}{1 - a_{wc1wc2} a_{wc2wc1}} \right) c_g + a_{wc2wc1} \left( \frac{a_{wc1wc2} a_{wc2} + a_{wc1}}{1 - a_{wc1wc2} a_{wc2wc1}} \right) + a_{wc2} \quad (2.30)$$

A continuación, se sustituyen estas definiciones de concentraciones en los recubrimiento catalítico (Ecuaciones 2.29 y 2.30) en la definición del flujo  $J_{g,wc1}$  (Ecuación 2.16) y se simplifica para obtener la Ecuación 2.31. El término que acompaña a la concentración en el gas se sustituye por  $h$  y el termino independiente por  $g$  para simplificar visualmente el desarrollo de los siguientes pasos.

$$J_{g,wc1} = \left( j_{g,wc1_0} + j_{g,wc1_2} a_{wc2g} + \left( j_{g,wc1_1} + j_{g,wc1_2} a_{wc2wc1} \right) \frac{a_{wc1g} + a_{wc1wc2} a_{wc2g}}{1 - a_{wc1wc2} a_{wc2wc1}} \right) c_g + \left( j_{g,wc1_1} + j_{g,wc1_2} a_{wc2wc1} \right) \frac{a_{wc1wc2} a_{wc2} + a_{wc1}}{1 - a_{wc1wc2} a_{wc2wc1}} + j_{g,wc1_2} a_{wc2} \quad (2.31)$$

Para finalizar, se sustituye la definición del flujo obtenida (Ecuación 2.31) en la ecuación de conservación de la fase gaseosa (Ecuación 2.9). Despejando se obtiene la integral (Ecuación 2.32) cuya solución da como resultado la expresión que resuelve la concentración del gas a la salida del nodo de manera explícita (Ecuación 2.33).

$$u_x \frac{\partial c_g}{\partial x} = -S_{s,g} (h \cdot c_g + g) \quad \rightarrow \quad \int_{c_{g,in}}^{c_{g,out}} \frac{1}{h \cdot c_g + g} dc_g = \int_0^{\Delta x} -S_{s,g} \frac{1}{u_x} dx \quad (2.32)$$

$$c_{g,out} = \frac{(h \cdot c_{g,in} + g) e^{-S_{s,g} \cdot h \cdot \tau} - g}{h} \quad (2.33)$$

Esta solución explícita es interesante tanto porque disminuye el coste computacional respecto a otros métodos numéricos como porque es una solución idéntica a la que ya se había obtenido anteriormente para modelado de catalizadores monolíticos monocapa, lo que simplifica la implementación.

### 2.6.3. Pseudo homogéneo-reactividad variable

El modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* está basado en la aplicación de una hipótesis simplificativa sobre el modelo real en la que se asume que la transferencia de masa entre las capas es infinita o, dicho de otra forma, que no está limitada por la velocidad de los procesos convectivos ni difusivos. Como consecuencia, se asume que la concentración en las distintas capas es la misma a la del gas y por lo tanto es como si solo existiera una fase. Al existir una única fase solamente es necesario formular una ecuación de conservación, ya

que las reacciones químicas aparentan producirse en la misma fase gaseosa. Esta ecuación de conservación es la siguiente (Ecuación 2.34):

$$u_x \frac{\partial c_g}{\partial x} = \overbrace{\sum_j \sum_{r_{wcj}} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} v_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}^0}^{r_0} + c_g \cdot \overbrace{\sum_j \sum_{r_{wcj}} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} v_{r_{wcj}} R'_{r_{wcj}}}^{r_1} \quad (2.34)$$

Donde el sumatorio de las tasas de reacción de las reacciones de orden cero multiplicadas por el correspondiente coeficiente estequiométrico y por la relación de superficies específicas del gas y del recubrimiento catalítico al que pertenece la reacción se sustituye por el coeficiente de tasa de reacción de orden cero “ $r_0$ ”.

De manera semejante se hace con las tasas de reacción de orden uno divididas de la concentración en el gas “ $R'$ ” para obtener el coeficiente de tasas de reacción de orden uno “ $r_1$ ”.

Integrando en la ecuación de conservación se obtiene una expresión explícita (Ecuación 2.35) con una estructura muy similar a la que se obtiene para el modelo Transferencia de masa-reactividad variable.

$$\int_{c_{g,in}}^{c_{g,out}} \frac{1}{r_0 + c_g \cdot r_1} dc_g = \frac{1}{u_x} \int_x^{x+\Delta x} dx \rightarrow c_{g,out} = \frac{(r_0 + c_{g,in} r_1) e^{\tau \cdot r_1} - r_0}{r_1} \quad (2.35)$$

#### 2.6.4. Cálculo de la acumulación de especies en las zeolitas

En la mayoría de los catalizadores monolíticos se utilizan zeolitas para acumular compuestos químicos con diferentes intenciones, como la espera a una mayor eficiencia de conversión con el aumento de la temperatura o por que determinados compuestos necesitan ser adsorbidos para que se pueda producir la reacción propiamente catalítica. Esta acumulación de especies interfiere en el cálculo de varias de las tasas de reacción y es por esto que deben ser determinadas. Para esta función que se desarrolla el método de las contribuciones de cada reacción a la composición del gas.

El primer paso para realizar la deducción es expresar el flujo desde la capa superior a la inferior en función de las tasas de reacción a través de la ecuación de conservación de la capa inferior (Ecuación 2.11) obteniéndose la Ecuación 3.36.

$$J_{wc1,wc2} = - \frac{\sum v_{r_{wc2}} R_{r_{wc2}}^m}{S_{s,wc2}} \quad (2.36)$$

A continuación, se sustituye esta definición del flujo en la ecuación de conservación de la capa superior (Ecuación 2.10) y se despeja el flujo entre la fase gas y la primera capa para obtener la Ecuación 2.38, siendo la Ecuación 2.37 el paso intermedio.

$$-\sum_{r_{we1}} v_{r_{we1}} R_{r_{we1}}^m = S_{s,wc1} \left( J_{g,wc1} + \frac{\sum v_{r_{we2}} R_{r_{we2}}^m}{S_{s,wc2}} \right) \quad (2.37)$$

$$J_{g,wc1} = -\frac{\sum v_{r_{we1}} R_{r_{we1}}^m}{S_{s,wc1}} - \frac{\sum v_{r_{we2}} R_{r_{we2}}^m}{S_{s,wc2}} \quad (2.38)$$

De forma análoga al paso anterior se sustituye esta definición del flujo entre fase gas y primer recubrimiento catalítico en la ecuación de conservación de la fase gas (Ecuación 3.9) se obtiene la ecuación 2.39.

$$u_x \frac{\partial c_g}{\partial x} = -S_{s,g} \left( -\frac{\sum v_{r_{we1}} R_{r_{we1}}^m}{S_{s,wc1}} - \frac{\sum v_{r_{we2}} R_{r_{we2}}^m}{S_{s,wc2}} \right) \quad (2.39)$$

Despejando el diferencial de concentración en el gas e integrado en ambos términos se llega a la Ecuación 2.40. La diferencia de la concentración entre la entrada y la salida del nodo es conocida ya que la concentración a la salida se calculó con anterioridad mediante la solución explícita.

$$\Lambda = c_{g,out} - c_{g,in} = \frac{1}{u_x} \left( \frac{S_{s,g}}{S_{s,wc1}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum v_{r_{we1}} R_{r_{we1}}^m dx + \frac{S_{s,g}}{S_{s,wc2}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum v_{r_{we2}} R_{r_{we2}}^m dx \right) \quad (2.40)$$

Al tratarse de un sumatorio de integrales es posible discriminar cual es el incremento que produce sobre la concentración en el gas cada una de las reacciones que participan (Ecuación 2.41), es decir, las contribuciones de manera que el sumatorio de estas sea igual al incremento total (Ecuación 2.42).

$$\Lambda r_{wck}^m = \frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} \int_{x_{in}}^{x_{out}} \sum v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}^m dx \quad (2.41)$$

$$\sum_k \sum_m \Lambda r_{wck}^m = \Lambda \quad (2.42)$$

Para las reacciones de orden cero la solución es explícita (Ecuación 2.43) ya que las tasas de reacción son independientes de la concentración en el gas de la especie. Sin embargo, para las reacciones de orden uno no ocurre lo mismo (Ecuación 2.44), dependen de la concentración y no se conoce ninguna expresión que defina como es la distribución de la concentración en el sustrato a través del eje axial.



$$\Lambda r_{wck}^0 = \frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}^0 \tau \quad (2.43)$$

$$\Lambda r_{wck}^1 = \frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wck} dx \quad (2.44)$$

Es posible determinar la contribución total de las reacciones de orden uno mediante la diferencia entre el incremento total y la suma de los incrementos debidos a las reacciones de orden cero (Ecuación 2.45).

$$\sum_k \sum \Lambda r_{wck}^1 = \Lambda - \sum_k \sum \Lambda r_{wck}^0 \quad (2.45)$$

Para catalizadores monolíticos monocapa es posible obtener la contribución de las reacciones de orden uno mediante ponderación, ya que, como la distribución de la concentración en el recubrimiento catalítico, aunque desconocida, es la misma para todas las reacciones, el término en el numerador se anula con en el del denominador al poderse sacar factor común. Sin embargo, en catalizadores monolíticos bicapa no es posible discriminar que parte de la contribución de las reacciones de orden uno pertenece al sustrato superior y cual al sustrato inferior (Ecuación 2.46). Es por esto que se realiza la aproximación (Ecuación 2.47) de que la concentración de las dos capas es la misma que la del recubrimiento catalítico al que pertenece la reacción de la cual se calcula la ponderación. La ponderación se simplifica como en la Ecuación 2.48.

$$\frac{\Lambda r_{wck}^1}{\sum_j \sum \Lambda r_{wcj}^1} = \frac{\frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wck} dx}{\frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wc1}} \sum v_{r_{wc1}} R_{r_{wc1}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wc1} dx + \frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wc2}} \sum v_{r_{wc2}} R_{r_{wc2}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wc2} dx} \quad (2.46)$$

$$\int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wc1} dx \approx \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wc2} dx \quad (2.47)$$

$$\frac{\Lambda r_{wck}^1}{\sum_j \sum \Lambda r_{wcj}^1} \approx \frac{\frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wck} dx}{\sum_j \frac{1}{u_x} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} \sum v_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}' \int_{x_{in}}^{x_{out}} c_{wck} dx} = \frac{\frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R_{r_{wck}}'}{\sum_j \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} \sum v_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}'} \quad (2.48)$$

El incremento debido a cada una de las reacciones de orden uno queda expresado de la siguiente forma (Ecuación 2.49):

$$\Lambda r_{wck}^1 \approx \frac{\frac{S_{s,g}}{S_{s,wck}} v_{r_{wck}} R'_{r_{wck}}}{\sum_j \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} \sum v_{r_{wcj}} R'_{r_{wcj}}} \left( \Lambda - \sum_k \sum \Lambda r_{wck}^0 \right) \quad (2.49)$$

Por último, la acumulación de especies en las zeolitas en el siguiente paso de tiempo queda determinada por la acumulación en el instante inicial más el incremento de la acumulación. El incremento de la acumulación (Ecuación 2.50) se define a través de los incrementos en moles en el gas de una especie representativa de la reacción multiplicados por la relación de coeficientes estequiométricos entre esa especie guía y el compuesto adherido a la zeolita. A esto se le suma el término de migración entre zeolitas, que se define como la tasa de reacción por el tiempo de residencia.

$$\theta_{s_i}^{t+\Delta t} = \theta_{s_i}^t + \theta_{s_i}^{\Delta t} = \theta_{s_i}^t + \frac{V_{e,g}}{\Psi_i} \sum_{r_{wcj}} \sum_n \left( \frac{v_{s_i,rwcj}}{v_{n,rwcj}} \Lambda_{n,rwcj} + \sum_k v_{s_i,rwcj} \Lambda_{s_i-s_k,rwcj} \right) \quad (2.50)$$

$\Psi_i$  es el número máximo de moles que puede acumular la zeolita  $i$  y  $V_{e,g}$  es el volumen efectivo del gas, que se define como el gasto volumétrico de gas que circula por el canal multiplicado por  $\Delta t$  de la siguiente forma (Ecuación 2.51):

$$V_{e,g} = \frac{\dot{m}}{\rho_g} \Delta t \quad (2.51)$$

Para el cálculo de las contribuciones en el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* el procedimiento es el mismo, la única diferencia es que no es necesario realizar los primeros pasos para obtener una expresión de la variación de la concentración del gas en función de las reactividades ya que la ecuación de conservación en este modelo ya tiene ese aspecto (Ecuación 2.34).

## Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

### 3.1. Introducción

La hipótesis simplificativa pseudo orden cero se basa en la consideración de que las tasas de reacción son constantes a lo largo del paso de tiempo. Esta consideración se puede llevar a la práctica calculando las tasas de reacción con las concentraciones del paso de tiempo anterior y suponer estas constantes a lo largo del paso de tiempo. A su vez, se pueden suponer limitaciones por transferencia de masa o aplicar también la hipótesis simplificativa pseudo homogénea.

En la Figura 17 se puede observar un esquema de estas dos posibles aplicaciones de la hipótesis pseudo orden cero junto con los otros modelos ya desarrollados hasta la fecha. Las denominaciones por lo tanto que se emplearán para cada uno de los modelos serán las siguientes.

Modelos desarrollados anteriormente y que se utilizarán para realizar comparativas:

- **Transferencia de masa- reactividad variable**
- **Pseudo homogéneo-reactividad variable**

Modelos que se desarrollan durante este capítulo y que se pondrán a prueba:

- **Transferencia de masa-pseudo orden cero**
- **Pseudo homogéneo orden cero**

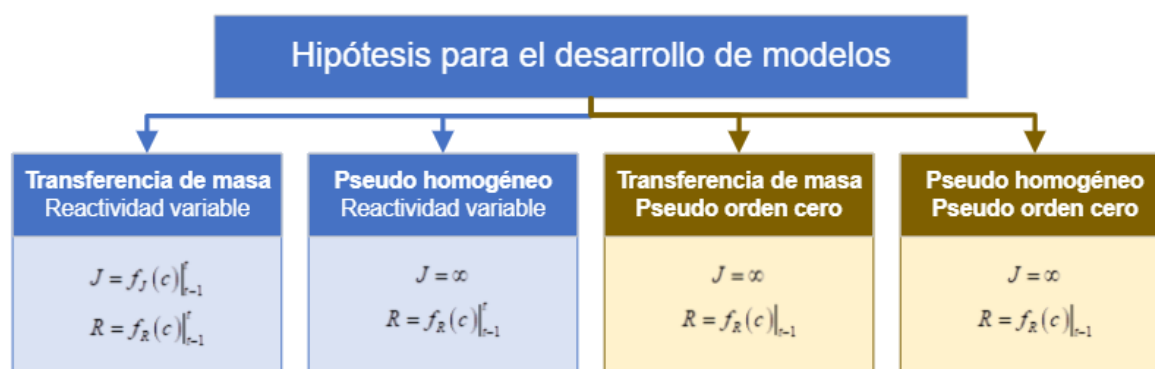


Figura 17. Combinaciones de distintas hipótesis para el desarrollo de modelos

Sin embargo, como resultado de la aplicación de la hipótesis pseudo orden cero las tasas de reacción que consumen los reactivos no varían incluso si el reactivo llega a una concentración nula, lo cual implica que la reacción se sigue produciendo y generando productos que no se podrían producir en condiciones reales. Esta problemática inherente a este modelo se pretende solventar encontrando una forma de limitar las reactividades de una manera coherente como se muestra en el apartado 3.4.

### 3.2. Transferencia de masa-pseudo orden cero

El modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero* es una aproximación que tiene en cuenta la diferencia de concentración entre los recubrimientos catalíticos y por lo tanto se parte de las ecuaciones de conservación (Ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11). La ecuación de conservación de la fase gaseosa no se ve alterada, ya que en este volumen de control no se contemplan reacciones. Sin embargo, en las ecuaciones de conservación de los dos recubrimientos catalíticos ya no se distinguen tasas de reacción de distintos órdenes ya que todas las tasas de reacción son constantes. Por lo tanto, las ecuaciones de conservación de la capa superior y de la inferior quedan como la Ecuación 3.1 y 3.2 respectivamente.

$$-\frac{\overbrace{\sum_{r_{wc1}}^{r_{wc1}} \nu_{r_{wc1}} R_{wc1}}}{S_{s,wc1}} = (J_{g,wc1} - J_{wc1,wc2}) \quad (3.1)$$

$$-\frac{\overbrace{\sum_{r_{wc2}}^{r_{wc2}} \nu_{r_{wc2}} R_{wc2}}}{S_{s,wc2}} = J_{wc1,wc2} \quad (3.2)$$

Se puede realizar un cambio de variables por los términos  $r_{wc1}$  y  $r_{wc2}$  (coeficientes de tasa de reacción).

Las ecuaciones de los flujos intersticiales son las mismas que las desarrolladas en el modelo con limitaciones por transferencia de masa por lo tanto el primer paso es sustituir las Ecuaciones 2.16 y 2.17 en las ecuaciones de conservación de la masa de los dos recubrimiento catalítico caracterizadas para reacciones pseudo orden cero (Ecuaciones 3.1 y 3.2) para obtener la Ecuaciones 3.3 y 3.4.

$$r_{wc1} = (j_{g,wc1_0} - j_{wc1,wc2_0})c_g + (j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})c_{wc1} + (j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2})c_{wc2} \quad (3.3)$$

$$r_{wc2} = j_{wc1,wc2_0}c_g + j_{wc1,wc2_1}c_{wc1} + j_{wc1,wc2_2}c_{wc2} \quad (3.4)$$

A continuación, se despeja la concentración en el recubrimiento catalítico superior de la Ecuación 3.3 y la concentración en el recubrimiento catalítico inferior de la Ecuación 3.4 para obtener las Ecuaciones 3.5 y 3.6 respectivamente.

$$c_{wc1} = -\frac{\overbrace{(j_{g,wc1_0} - j_{wc1,wc2_0})}^{a_{10}}}{\overbrace{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})}^{a_{11}}}c_g - \frac{\overbrace{(j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2})}^{a_{12}}}{\overbrace{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})}^{a_{11}}}c_{wc2} + \frac{\overbrace{r_{wc1}}^{a_1}}{\overbrace{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})}^{a_{11}}} \quad (3.5)$$

### Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

$$c_{wc2} = -\frac{\overbrace{j_{wc1,wc2_0}}^{a_{20}}}{j_{wc1,wc2_2}} c_g - \frac{\overbrace{j_{wc1,wc2_1}}^{a_{21}}}{j_{wc1,wc2_2}} c_{wc1} + \frac{\overbrace{r_{wc2}}^{a_2}}{j_{wc1,wc2_2}} \quad (3.6)$$

De nuevo, a modo de simplificación, se realiza un cambio de variables de los términos constantes por los coeficientes “a” tal y como se muestra en las ecuaciones anteriores.

Sustituyendo la definición de la concentración en el recubrimiento catalítico inferior de la Ecuación 3.6 en la Ecuación 3.5 y posteriormente despejando de nuevo la concentración en el recubrimiento catalítico superior se obtiene la Ecuación 3.8 siendo la Ecuación 3.7 el paso intermedio.

$$c_{wc1} = a_{1_0} c_g + a_{1_2} (a_{2_0} c_g + a_{2_1} c_{wc1} + a_2) + a_1 \quad (3.7)$$

$$c_{wc1} = \frac{(a_{1_0} + a_{1_2} a_{2_0})}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} c_g + \frac{(a_{1_2} a_2 + a_1)}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} \quad (3.8)$$

Mediante la Ecuación 3.8 se puede calcular la concentración en el recubrimiento catalítico superior únicamente en función de la concentración de la especie en el gas. Una vez obtenida esta, se puede también calcular la concentración en el recubrimiento catalítico inferior mediante la Ecuación 3.6.

Esta solución es semejante a la que se obtiene para el cálculo de las concentraciones en los recubrimiento catalítico para el modelo con limitaciones por transferencia de masa. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre para este, el término que acompaña a la concentración en el gas es independiente de los coeficientes de tasa de reacción. Es posible deducir que el término “e” de la ecuación 3.9 es igual al valor uno, como se demuestra a continuación. Si se desarrolla este término “e” se obtiene la Ecuación 3.10.

$$c_{wc1} = \frac{\overbrace{(a_{1_0} + a_{1_2} a_{2_0})}^e}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} c_g + \frac{(a_{1_2} a_2 + a_1)}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} \quad (3.9)$$

$$e = \frac{-\frac{(j_{g,wc1_0} - j_{wc1,wc2_0})}{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})} + \frac{(j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2})}{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})} \frac{j_{wc1,wc2_0}}{j_{wc1,wc2_2}}}{\left(1 - \frac{(j_{g,wc1_2} - j_{wc1,wc2_2})}{(j_{g,wc1_1} - j_{wc1,wc2_1})} \frac{j_{wc1,wc2_1}}{j_{wc1,wc2_2}}\right)} \quad (3.10)$$

Regresando a la definición de los coeficientes de flujos que expuesta en el apartado 3.3. “Desarrollo del modelo Mass Transfer” en las Ecuaciones 2.18 - 2.23 es posible distinguir

### Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

patrones comunes en todas ellas como se puede observar a continuación en la Ecuaciones 3.11 - 3.16.

$$j_{g,wc1_0} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1} - t_{Dwc2}S_{s,wc2}}^{-A}}{Sh_{int,wc1} Sh_{int,wc2}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.11)$$

$$j_{g,wc1_1} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^B + \overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1} + t_{Dwc2}S_{s,wc2}}^A}{Sh_c Sh_{int,wc1} Sh_{int,wc2}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.12)$$

$$j_{g,wc1_2} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^{-B}}{Sh_c}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.13)$$

$$j_{wc1,wc2_0} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^B}{Sh_c}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.14)$$

$$j_{wc1,wc2_1} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^{-B}}{Sh_c} \overbrace{t_{Dg}S_{s,g} - t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^{-C}}{Sh_{ext} Sh_{int,wc1}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.15)$$

$$j_{wc1,wc2_2} = \frac{\frac{\overbrace{t_{Dg}S_{s,g} + t_{Dwc1}S_{s,wc1}}^C}{Sh_{ext} Sh_{int,wc1}}}{\frac{t_{Dwc1}^2 S_{s,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left( \frac{t_{Dg}S_{s,g}}{Sh_{ext}} + \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} \right) \left( \frac{t_{Dwc1}S_{s,wc1}}{Sh_{int,wc1}} + \frac{t_{Dwc2}S_{s,wc2}}{Sh_{int,wc2}} \right)} \quad (3.16)$$

Aplicando este cambio de variables en la Ecuación 3.10 se obtiene la Ecuación 3.17.

$$e = \frac{\frac{\left(\frac{-A}{T} - \frac{B}{T}\right)}{\left(\frac{B+A}{T} - \frac{-B-C}{T}\right)} + \frac{\left(\frac{-B}{T} - \frac{C}{T}\right) \frac{B}{T}}{\left(\frac{B+A}{T} - \frac{-B-C}{T}\right) \frac{C}{T}}}{\left(1 - \frac{\left(\frac{-B}{T} - \frac{C}{T}\right) \frac{-B-C}{T}}{\left(\frac{B+A}{T} - \frac{-B-C}{T}\right) \frac{C}{T}}\right)} \quad (3.17)$$

En una primera simplificación todos los términos T se anulan. Agrupando el resto de los términos y continuando con las simplificaciones queda de la siguiente forma (Ecuación 3.18):

$$\begin{aligned} e &= \frac{\frac{(-A-B)}{(2B+A+C)} + \frac{(-B-C)B}{(2B+A+C)C}}{\left(1 - \frac{(-B-C)(-B-C)}{(2B+A+C)C}\right)} = \frac{\frac{(A+B)C - (B+C)B}{(2B+A+C)C}}{\frac{(2B+A+C)C - (B+C)(B+C)}{(2B+A+C)C}} = \\ &= \frac{(A+B)C - (B+C)B}{(2B+A+C)C - (B+C)(B+C)} = \frac{AC + BC - B^2 - BC}{2BC + AC + C^2 - B^2 - C^2 - 2BC} = \\ &= \frac{AC - B^2}{AC - B^2} = 1 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Por lo tanto, la ecuación de la concentración en el recubrimiento catalítico 1 se puede escribir como la Ecuación 4.19.

$$c_{wc1} = c_g + \frac{(a_2 a_2 + a_1)}{(1 - a_1 a_2)} \quad (3.19)$$

Los coeficientes de tasa de reacción se pueden despejar y sustituir en la ecuación de conservación de la fase gaseosa de la siguiente manera. La Ecuación 3.2 se puede sustituir directamente en la Ecuación 3.1 y despejar el flujo entre la fase gas y el recubrimiento catalítico superior para obtener la Ecuación 3.28. Este se puede sustituir en la Ecuación 2.9 para obtener la Ecuación 3.29.

$$J_{g,wc1} = r_{wc1} + r_{wc2} \quad (4.20)$$

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = r_{wc1} + r_{wc2} \quad (4.21)$$

### Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

Si se integra esta ecuación, se obtiene una expresión para el cálculo de la concentración en el gas a la salida (Ecuación 2.23) siendo la Ecuación 2.22 el paso intermedio.

$$\int_{c_{g,in}}^{c_{g,out}} dc_g = -S_{s,g} \cdot (r_{wc1} + r_{wc2}) \int_x^{x+\Delta x} \frac{1}{u_x} \cdot dx \rightarrow c_{g,out} - c_{g,in} = -S_{s,g} \cdot (r_{wc1} + r_{wc2}) \cdot \tau \quad (3.22)$$

$$c_{g,out} = c_{g,in} - S_{s,g} \cdot (r_{wc1} + r_{wc2}) \cdot \tau \quad (3.23)$$

También es posible sustituir la Ecuación 2.9 en esta la definición del flujos desde el gas al recubrimiento catalítico 1 de la Ecuación 2.16 para obtener la Ecuación 3.24.

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = j_{g,wc1_0} c_g + j_{g,wc1} c_{wc1} + j_{g,wc2} c_{wc2} \quad (3.24)$$

A continuación, se sustituye en la Ecuación 3.24 la definición de la concentración en el recubrimiento catalítico inferior obtenida anteriormente (Ecuación 3.6) para obtener la Ecuación 3.25 y posteriormente se hace lo mismo con la definición de la concentración en el recubrimiento catalítico superior (Ecuación 3.19) en la Ecuación 3.25 para obtener la Ecuación 3.26.

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = j_{g,wc1_0} c_g + j_{g,wc1} c_{wc1} + j_{g,wc2} (a_{2_0} c_g + a_{2_1} c_{wc1} + a_2) \quad (3.25)$$

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = j_{g,wc1_0} c_g + j_{g,wc1} \left( c_g + \frac{(a_{1_2} a_2 + a_1)}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} \right) + j_{g,wc2} \left( a_{2_0} c_g + a_{2_1} \left( c_g + \frac{(a_{1_2} a_2 + a_1)}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} \right) + a_2 \right) \quad (3.26)$$

Simplificando se obtiene la Ecuación 3.27.

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = \overbrace{\left( j_{g,wc1_0} + j_{g,wc1} + j_{g,wc2} (a_{2_0} + a_{2_1}) \right)}^b c_g + \overbrace{\left( j_{g,wc1} + j_{g,wc2} a_{2_1} \right) \frac{(a_{1_2} a_2 + a_1)}{(1 - a_{1_2} a_{2_1})} + j_{g,wc2} a_2}^d \quad (3.27)$$

De nuevo, el término que acompaña a la concentración en el gas es independiente de los coeficientes de tasa de reacción, por lo tanto, se puede intentar simplificar por el mismo método que se empleó anteriormente usando el mismo cambio de variables de las Ecuaciones 3.11 - 3.16. Haciendo esto y simplificando el resultado es el siguiente (Ecuación 3.28):



### Capítulo 3. Desarrollo de modelos pseudo orden cero

$$\begin{aligned}
 b &= j_{g,wc1_0} + j_{g,wc1_1} + j_{g,wc1_2} \left( -\frac{j_{wc1,wc2_0}}{j_{wc1,wc2_2}} - \frac{j_{wc1,wc2_1}}{j_{wc1,wc2_2}} \right) = \frac{-A}{T} + \frac{B+A}{T} + \frac{-B}{T} \left( -\frac{\frac{B}{T}}{\frac{C}{T}} - \frac{\frac{-B-C}{T}}{\frac{C}{T}} \right) = \\
 &= \frac{B}{T} + \frac{-B}{T} \left( -\frac{B}{C} - \frac{-B-C}{C} \right) = \frac{B}{T} - \frac{B}{T} \left( \frac{C}{C} \right) = 0
 \end{aligned} \quad (3.28)$$

La ecuación de conservación por lo tanto queda de la siguiente forma (Ecuación 3.29):

$$-\frac{u_x}{S_{s,g}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = d \quad (3.29)$$

Como se puede apreciar, el término derecho de la Ecuación 3.29 es equivalente al término derecho en la Ecuación 3.21 y por lo tanto "d" es igual a la suma de los coeficientes de tasa de reacción. Además, existe una coincidencia en el término independiente de la definición de la concentración en el recubrimiento catalítico superior (Ecuación 3.19) y uno de los términos del coeficiente "d" como se puede observar en las Ecuaciones 3.30 y 3.31.

$$c_{wc1} = c_g + \frac{\overbrace{(a_1 a_2 + a_1)}^f}{(1 - a_1 a_2)} \quad (3.30)$$

$$d = \left( j_{g,wc1_1} + j_{g,wc1_2} a_{2_1} \right) \frac{\overbrace{(a_1 a_2 + a_1)}^f}{(1 - a_1 a_2)} + j_{g,wc1_3} a_2 = r_{wc1} + r_{wc2} \quad (3.31)$$

Si se despeja el término "f" de la Ecuación 3.31, se desarrollan los términos "a" y se simplifica, se obtiene la Ecuación 3.32 que permite omitir el cálculo de los términos "a":

$$f = \frac{r_{wc1} + r_{wc2} - j_{g,wc1_2} \frac{r_{wc2}}{j_{wc1,wc2_2}}}{j_{g,wc1_1} - j_{g,wc1_2} \frac{j_{wc1,wc2_1}}{j_{wc1,wc2_2}}} = \frac{j_{wc1,wc2_2} r_{wc1} + (j_{wc1,wc2_2} - j_{g,wc1_2}) r_{wc2}}{j_{g,wc1_1} j_{wc1,wc2_2} - j_{g,wc1_2} j_{wc1,wc2_1}} \quad (3.32)$$

Por lo tanto, la expresión que define la concentración en el recubrimiento catalítico 1 queda de la siguiente forma (Ecuación 3.33):

$$c_{wc1} = c_g + \frac{j_{wc1,wc2_2} r_{wc1} + (j_{wc1,wc2_2} - j_{g,wc1_2}) r_{wc2}}{j_{g,wc1_1} j_{wc1,wc2_2} - j_{g,wc1_2} j_{wc1,wc2_1}} \quad (3.33)$$

### 3.3. Pseudo homogéneo orden cero

Al suponer que la transferencia de masa es infinita y que por lo tanto el sistema es equivalente a uno en el que solo existiera una única fase, y ya que las tasas de reacción se calculan con la concentración del paso de tiempo anterior y se asumen constantes en el modelo *pseudo homogéneo orden cero*, la ecuación de conservación queda de la siguiente forma (Ecuación 3.34):

$$u_x \frac{\partial c_g}{\partial x} = \overbrace{\sum_j \sum_{r_{wcj}} \frac{S_{s,g}}{S_{s,wcj}} v_{r_{wcj}} R_{r_{wcj}}}^r \quad (3.34)$$

Donde no se distinguen entre tasas de reacción de distintos órdenes y, por lo tanto, únicamente queda un coeficiente de tasa de reacción independiente de la concentración en el gas. Tras la integración de la Ecuación 3.34, se obtiene la siguiente expresión explícita para la concentración a la salida del gas (Ecuación 4.35):

$$c_{g,out} = c_{g,in} + r \cdot \tau \quad (3.35)$$

Como se puede observar en la Ecuación 3.46, esta se trata de una expresión lineal como la obtenida en el apartado 3.2. Se puede intuir que esta solución experimentalmente tendrá defectos similares.

## Capítulo 4. Metodología de los ensayos realizados

### 4.1. Aplicación en el modelado de un ASC

Para la aplicación en el ASC es necesario conocer las reacciones que se llevan a cabo en cada una de las capas (Tabla 3). Para este modelo se tienen en consideración las especies contaminantes NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>. Aunque el CO, CO<sub>2</sub> y los HC también pueden formar parte de la composición del gas en la entrada, estos no participan en las reacciones y por lo tanto su concentración no cambia a lo largo del monolito, sin embargo, sí que tienen efecto en cómo se desarrollan los procesos de difusión. Además, también se tienen en cuenta la concentración de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, los cuales sí que participan en las reacciones.

Tabla 3. Reacciones del ASC en los distintos recubrimiento catalítico

Reacciones en el recubrimiento catalítico 1	Reacciones en el recubrimiento catalítico 2
<p style="text-align: center;"><b>CAPA ZEOLÍTICA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE AMONIACO</b></p> $NH_3 + Z1 \Leftrightarrow NH_3 \cdot Z1$ $NH_3 + Z2 \Leftrightarrow NH_3 \cdot Z2$ $NH_3 \cdot Z2 \Rightarrow NH_3 \cdot Z1$ <p style="text-align: center;"><b>CATÁLISIS SELECTIVA DE REDUCCIÓN (SCR)</b></p> $4NH_3 \cdot Z1 + 4NO + O_2 \Rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ $2NH_3 \cdot Z1 + NO + NO_2 \Rightarrow 2N_2 + 3H_2O$ $8NH_3 \cdot Z1 + 6NO_2 \Rightarrow 7N_2 + 12H_2O$ $2NH_3 \cdot Z1 + 3N_2O \Rightarrow 4N_2 + 3H_2O$	<p style="text-align: center;"><b>CAPA Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b></p> <p style="text-align: center;"><b>OXIDACIÓN DE AMONIACO</b></p> $4NH_3 + 3O_2 \Rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 \Rightarrow 4NO + 6H_2O$ $4NH_3 + 4O_2 \Rightarrow 2N_2O + 6H_2O$ <p style="text-align: center;"><b>EQUILIBRIO ENTRE NO Y NO<sub>2</sub></b></p> $NO + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow NO_2$

Las tasas de reacción se calculan mediante las Ecuaciones 4.1 – 4.14

$$\text{Adsorción en Z1: } R_1 = k_1 (1 - \theta_{NH_3, Z1}) c_{NH_3, wc1} \quad (4.1)$$

$$\text{Desorción en Z1: } R_2 = P_{f2} e^{\frac{-Ea(1-\varepsilon\theta_{NH_3, Z1})}{RT}} \theta_{NH_3, Z1} \quad (4.2)$$

$$\text{Adsorción en Z2: } R_3 = k_3 (1 - \theta_{NH_3, Z2}) c_{NH_3, wc1} \quad (4.3)$$

## Capítulo 4. Metodología de los ensayos realizados

$$\text{Desorción en Z2: } R_4 = k_4 \theta_{NH_3, Z2} \quad (4.4)$$

$$\text{Migración de Z2 a Z1: } R_5 = k_5 (1 - \theta_{NH_3, Z1}) \theta_{NH_3, Z2} \quad (4.5)$$

$$\text{SCR 1: } R_6 = \frac{k_6 \theta_{NH_3, Z1} c_{NO, wc1} c_{O_2, g}^{0.25}}{1 + \zeta_{NH_3} \frac{\theta_{NH_3, Z1}}{1 - \theta_{NH_3, Z1}}} \quad (4.6)$$

$$\text{SCR 2: } R_7 = k_7 \theta_{NH_3, Z1} c_{NO, wc1} c_{NO_2, wc1} \quad (4.7)$$

$$\text{SCR 3: } R_8 = k_8 \theta_{NH_3, Z1} c_{NO_2, wc1} \quad (4.8)$$

$$\text{SCR 4: } R_9 = k_9 \theta_{NH_3, Z1} c_{N_2O, wc1} \quad (4.9)$$

$$\text{Oxidación de NH3 1: } R_{10} = k_{10} c_{NH_3, wc2} c_{O_2, g} \quad (4.10)$$

$$\text{Oxidación de NH3 2: } R_{11} = k_{11} c_{NH_3, wc2} c_{O_2, g} \quad (4.11)$$

$$\text{Oxidación de NH3 3: } R_{12} = k_{12} c_{NH_3, wc2} c_{O_2, g} \quad (4.12)$$

$$\text{Equilibrio hacia NO}_2: R_{13} = k_{13} c_{NO, wc2} c_{O_2, g}^{0.5} \quad (4.13)$$

$$\text{Equilibrio hacia NO: } R_{14} = k_{13} \frac{c_{NO_2, wc2}}{K_{eq, NO_x}} \quad (4.14)$$

Donde  $k_i$  son las constantes cinéticas y se calculan mediante la Ecuación 4.15.  $K_{eq, NO_x}$  es la constante de equilibrio de los NOx y se calcula mediante la Ecuación 4.16.

$$k_i = P_f e^{-\frac{E_a}{RT_w}} \quad (4.15)$$

$$K_{eq, NO_x} = \frac{c_{NO_2, wc2}}{c_{NO, wc2} c_{O_2, g}^{0.5}} \Bigg|_{eq} = P_{eq, NO_x} e^{-\frac{\Delta H_{NO}}{RT_w}} \quad (4.16)$$

Donde  $P_f$  es el factor pre-exponencial y  $E_a$  es la energía de activación. Ambos son parámetros que se determinan mediante el proceso de calibración.

Una vez calculadas las tasas de reacción específicas de cada una de las reacciones la implementación se realiza de manera directa de acuerdo con las ecuaciones generales descritas en los apartados anteriores. Además de para el cálculo de los coeficientes de reacción de cada uno de los recubrimiento catalítico, las tasas de reacción se emplean para el cálculo de los números de Sherwood a través del módulo de Thiele para el cálculo de los coeficientes de flujo cuya definición se expuso en anteriores capítulos [3].

## 4.2. Datos de entrada y calibración empleada

Los datos experimentales empleados para los estudios realizados con los anteriores modelos corresponden a ensayos *Worldwide Harmonised Light-Duty Vehicles Test Procedure* (WLTP) desarrollados para proyectos anteriores. El WLTP es un tipo de ensayo normalizado que ha sido adoptado por la Unión Europea como norma para el control de emisiones. En este caso se emplearán dos ensayos de 1800 segundos de duración, de los cuales el primero consiste en un ensayo con inyección de urea normal antes del SCR y el segundo en un ensayo con un 150% de inyección de urea. Esto implica una gran variación en la cantidad de  $\text{NH}_3$  que entra en el sistema y por lo tanto es idóneo para comprobar el funcionamiento del modelo bajo diversas condiciones de funcionamiento.

Además, la calibración que se empleará para los factores pre-exponenciales y la energía de activación de las reacciones es la misma que se utiliza en el modelo con limitaciones por transferencia de masa con tasas de reacción variables en el paso de tiempo ya que las comparaciones se realizarán con este modelo. En la Tabla 4 se muestra cuáles son estos valores.

Tabla 4. Parámetros de Arrhenius empleados en el modelo

REACCIÓN	$P_F$	EA
ADSORCIÓN EN Z1	$1,16 \cdot 10^3$	0,00
DESORCIÓN EN Z1	$6,23 \cdot 10^8$	$6,93 \cdot 10^4$
ADSORCIÓN EN Z2	$7,44 \cdot 10^4$	0,00
DESORCIÓN EN Z2	$2,63 \cdot 10^9$	$7,62 \cdot 10^4$
MIGRACIÓN DE Z2 A Z1	$7,59 \cdot 10^8$	$1,06 \cdot 10^5$
SCR 1	$9,43 \cdot 10^{10}$	$7,01 \cdot 10^4$
SCR 2	$7,72 \cdot 10^{17}$	$1,00 \cdot 10^5$
SCR 3	$6,69 \cdot 10^{16}$	$1,50 \cdot 10^5$
SCR 4	$4,38 \cdot 10^{10}$	$9,78 \cdot 10^4$
OXIDACIÓN DE $\text{NH}_3$ 1	$4,45 \cdot 10^8$	$7,55 \cdot 10^4$
OXIDACIÓN DE $\text{NH}_3$ 2	$4,34 \cdot 10^{10}$	$1,30 \cdot 10^5$
OXIDACIÓN DE $\text{NH}_3$ 3	$1,45 \cdot 10^8$	$8,80 \cdot 10^4$
EQUILIBRIO DE $\text{NO}$ Y $\text{NO}_2$	$2,69 \cdot 10^8$	$1,08 \cdot 10^5$

Todos los ensayos excepto los de variación del tamaño de maya y el estudio de la comparación del coste computacional se realizarán con 10 nodos, ya que se ha comprobado en proyectos anteriores que son los suficientes para que el modelo *Transferencia de masa reactividad variable* obtenga un resultado preciso.

## 4.3. Tipología de los estudios

### 4.3.1. Análisis de los resultados para el amoníaco

El amoníaco es una de las especies contaminantes que muestra un comportamiento en los modelos más inestables debido a que las reacciones en las que participa le confieren altas tasas de reacción. Como se puede observar en la tabla de la calibración empleada (Tabla 4) la energía de activación de las dos reacciones de adsorción en las dos zeolitas se

asume igual a cero. Esto significa que la tasa de reacción de estas reacciones no se ve afectada por la temperatura y por lo tanto es alta incluso a bajas temperaturas.

Es por esto que el primer análisis que se mostrará en el apartado de resultados para cada uno de los modelos será sobre el comportamiento del amoniaco para el ensayo WLTP con inyección de urea normal.

### **4.3.2. Variación del tamaño de malla**

La implementación de los modelos requiere de una división en nodos del monolito en la dirección axial. Aunque las soluciones de las concentraciones a la salida del gas obtenidas son explícitas, esto es gracias a que muchos de los factores se asumen constantes y por lo tanto se discretizan para cada uno de los nodos. Este es el caso de la temperatura, los coeficientes de flujo, etc.

Las altas tasas de reacción constantes a lo largo de los pasos de tiempo suponen un problema que afecta a la precisión los modelos pseudo orden cero. Con este análisis se pretende estudiar si la respuesta de los modelos mejora al aumentar la resolución de malla.

Aunque conocer si aumentado el tamaño de malla la respuesta mejora es interesante, por lo general no supone realmente una buena solución a los problemas de inestabilidades, ya que el objetivo de aplicar hipótesis simplificadoras es reducir el coste computacional, t aumentar el tamaño de malla lo aumenta mucho.

### **4.3.3. Eficiencia de conversión de $\text{NH}_3$ y $\text{NO}_x$**

Una vez obtenida una respuesta estable para el amoniaco, se procede a comprobar el comportamiento para el resto de especies contaminantes con los dos ensayos WLTP descritos anteriormente.

Aunque la respuesta no sea estable para todo el rango de tiempo es interesante hacer este análisis ya que se puede estudiar la posibilidad de implementar modelos combinados que alternen entre las distintas hipótesis según sea más conveniente, ya sea por precisión o por coste computaciones.

Para este análisis se emplearán las eficiencias de conversión, que se definen como la diferencia de masas acumuladas entre la entrada y la salida dividida de la masa acumulada a la entrada del catalizador durante el ensayo.

### **4.3.4. Estudio comparativo del coste computacional**

Por último, una vez obtenidos los resultados para cada uno de los modelos se realiza una tanda de ensayos con los más interesantes midiendo el tiempo que tarda cada uno de ellos en procesarse.

Las mediciones de tiempo se han realizado con un ordenador portátil con un procesador i7 de onceava generación, gráfica integrada y memoria RAM de 16GB. Se han realizado 30 mediciones de tiempo por cada uno de los modelos y posteriormente se han calculado las medias. Además, se ha dividido el tiempo de duración del ensayo por el tiempo de procesado de los programas para ver cuanto más rápidos que el tiempo real son.

## Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero

### 5.1. Comparativa entre los modelos previamente existentes

Para el desarrollo de este trabajo se han programado tanto el modelo *Transferencia de masa-reactividad variable* como el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* para realizar comparaciones con los modelos desarrollados en este proyecto. Es por esto que en primer lugar conviene conocer cuál es la respuesta de estos dos modelos ya desarrollados anteriormente.

En la Figura 18 se puede observar cuales es la concentración a la salida para ambos modelos, todas las especies contaminantes y los dos ensayo WLTP empleados durante el capítulos de resultados. Se aprecia que la respuesta de los dos modelos es prácticamente idéntica. Es por esto que para las comparativas solo se comparará con uno de ellos de forma indistinta.

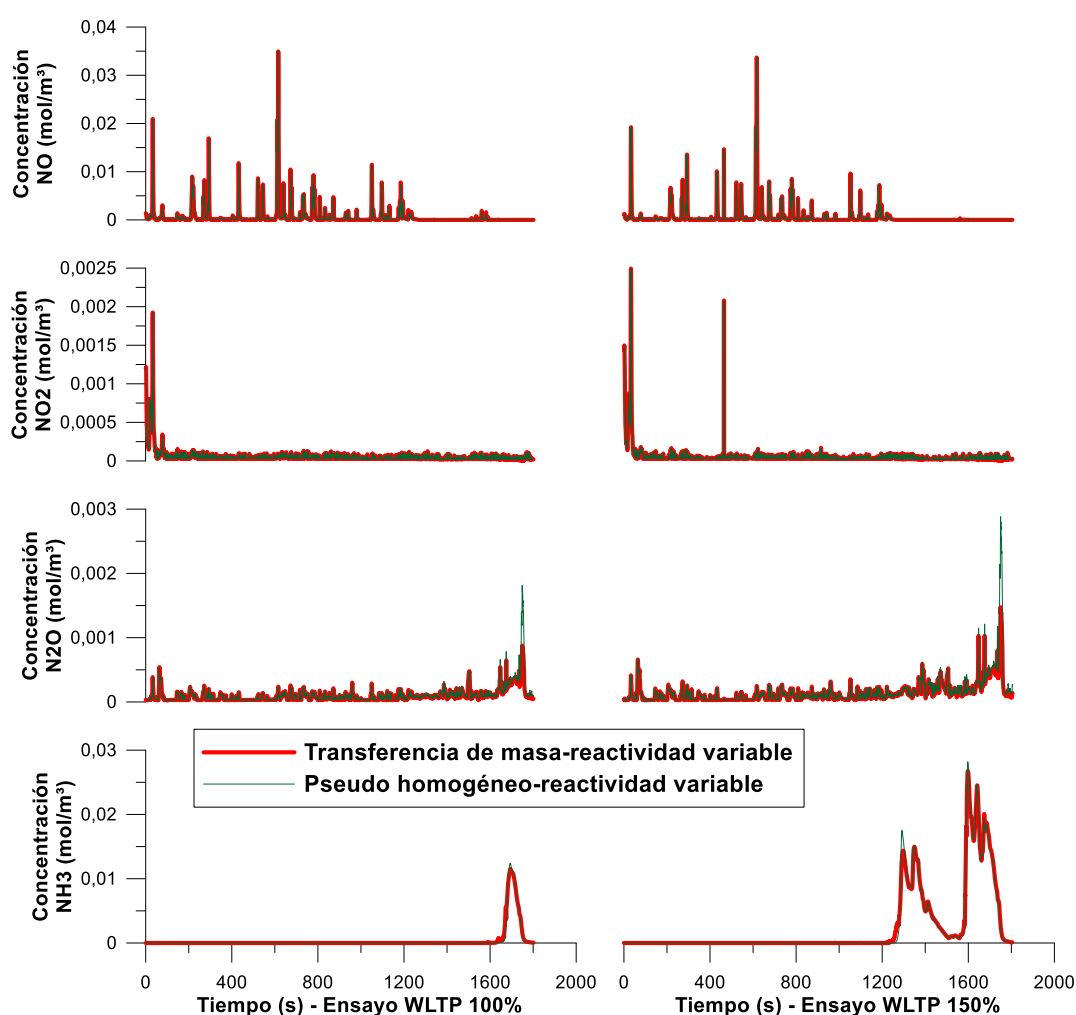


Figura 18. Comparación de la concentración a la salida de las especies contaminantes de los modelos previamente desarrollados

## 5.2. Transferencia de masa-pseudo orden cero

En este apartado se estudia el comportamiento de uno de los tres modelos con hipótesis simplificativas pseudo orden cero desarrollados. En este caso se calculan las reactividades mediante las concentraciones del paso de tiempo anterior y se asumen constantes mediante el modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero*.

Las ecuaciones obtenidas para el cálculo de las distintas concentraciones durante el paso de tiempo son las Ecuaciones 3.33, 3.6 y 3.23. La primera caracteriza la concentración en el recubrimiento catalítico superior, la segunda en el recubrimiento catalítico inferior y la tercera caracteriza la concentración a la salida del nodo en la fase gaseosa.

### 5.2.1. Análisis del comportamiento para el amoniaco

En la Figura 18 se puede observar que la respuesta del modelo es inestable. Esto es debido a que las concentraciones pueden descender a cero durante un paso de tiempo y por lo tanto en el siguiente, las tasas de reacción se calculen con esas concentraciones. Por ejemplo, en el caso de las reacciones de adsorción, sus tasas de reacción se ven anuladas cuando la concentración de amoniaco es cero. Esto genera que durante el principio del ensayo cuando las temperaturas son bajas, la concentración a la salida en el gas alterne entre la concentración de entrada y cero. Esto es lo que se observa hasta aproximadamente los 900 segundos. Cuando las temperaturas aumentan lo suficiente para que otras reacciones entren en juego y las zeolitas han tenido tiempo de llenarse se comienza a observar una alternancia distinta. Aun cuando las concentraciones en los recubrimientos catalíticos llegan a cero siguen produciéndose reacciones.

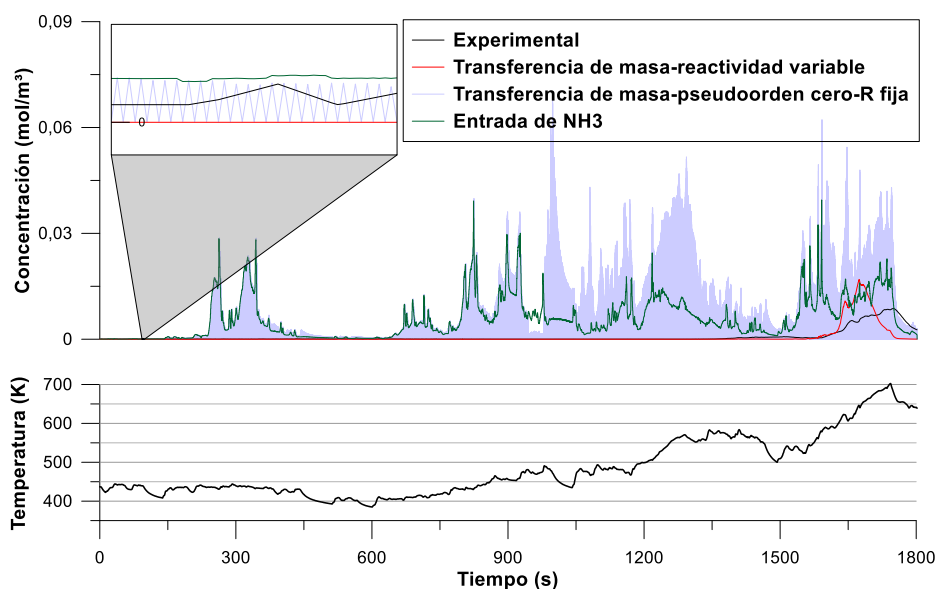


Figura 19. Output de NH3 en implementación directa de pseudo 0th y temperatura del monolito

La alternancia de esta segunda fase que se observa en la Figura 19 se da entre concentraciones nulas y principalmente concentraciones por encima de la concentración de entrada. Esto solo puede ser debido a las reacciones de desorción de amoniaco desde las



capas zeolíticas, ya que son las únicas capaces de producir amoniaco. En la Figura 20 se pueden observar las contribuciones de las desorciones desde las capas zeolíticas. Se puede comprobar que estas comienzan a partir de aproximadamente los 900 segundos al igual que esta segunda fase observada en la Figura 19.

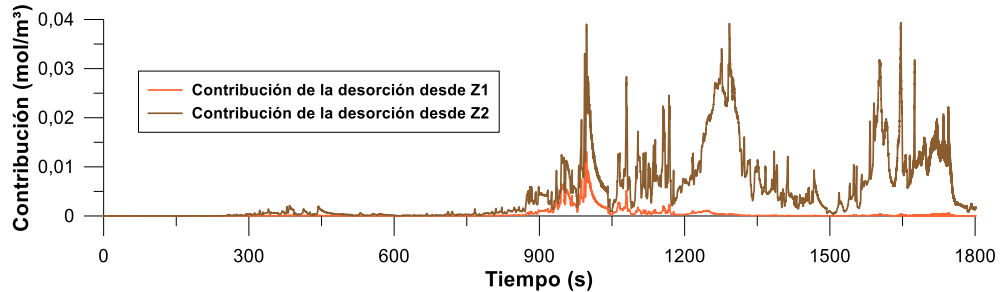


Figura 20. Contribución de las desorciones de NH<sub>3</sub> en implementación directa de pseudo 0th

Además de existir esta alternancia de las concentraciones a la salida de la fase gaseosa en cada paso de tiempo, esta se traslada a lo largo de los nodos como se puede observar en la Figura 21.

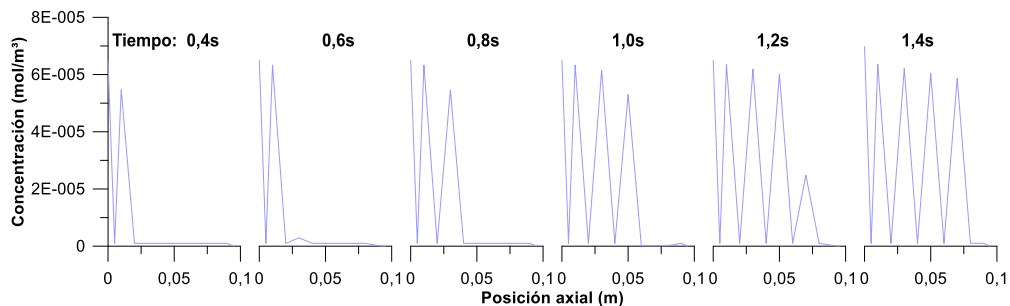


Figura 21. Concentración de NH<sub>3</sub> en los nodos los primeros pasos de tiempo

### 5.2.2. Estudio de la variación del tamaño de malla

Se podría pensar que una posible solución podría ser aumentar el número de nodos para mejorar la resolución, pero esto no reduce las inestabilidades, como se puede observar en la Figura 22. Además, por el método de programación que se está usando en el que todos los nodos se resuelven al mismo tiempo de manera matricial, aumentar el número de nodos también produce un desfase temporal en los datos de salida. En teoría, con un mallado infinitamente grande y una solución no basada en cálculo matricial, este modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero* y el modelo *Transferencia de masa-reactividad variable* deberían de ser idénticos.

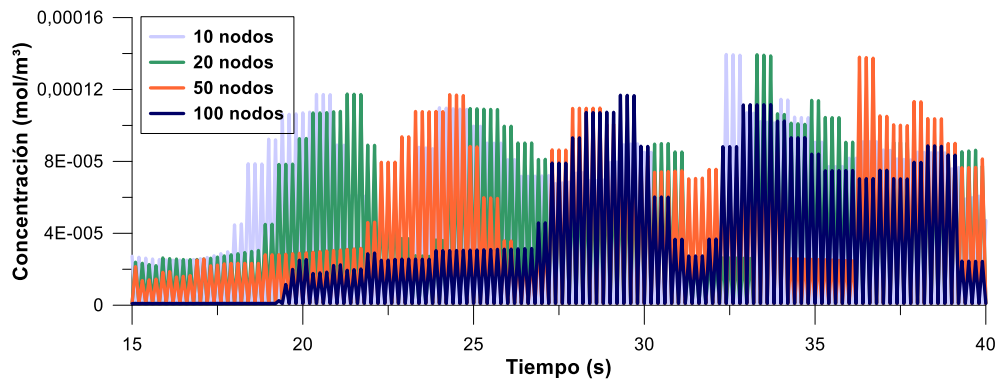


Figura 22. Concentración a la salida de  $\text{NH}_3$  para distinto número de nodos

En la Figura 22 se puede observar como al aumentar el número de nodos la respuesta se retrasa temporalmente. En el caso de un mallado con 100 nodos la respuesta se retrasa en casi 20 segundos.

### 5.3. Pseudo homogéneo orden cero

En este apartado se estudia el comportamiento del segundo modelo con hipótesis simplificativas pseudo orden cero desarrollado. En este caso las reactividades son contantes porque se calculan con las concentraciones del paso de tiempo anterior y los flujos se asumen infinitos, por lo que las concentraciones en los recubrimientos catalíticos son las mismas que las de la fase gaseosa.

La ecuación obtenida para el cálculo de la concentración a la salida del nodo de la fase gaseosa es la Ecuación 3.35. Para simplificar, en este caso se asume que existe una única fase, por lo tanto, no es necesario calcular las concentraciones en los recubrimientos catalíticos.

#### 5.3.1. Análisis del comportamiento para el amoniac

Tras elaborar un código para el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* se obtienen los resultados de la Figura 23.

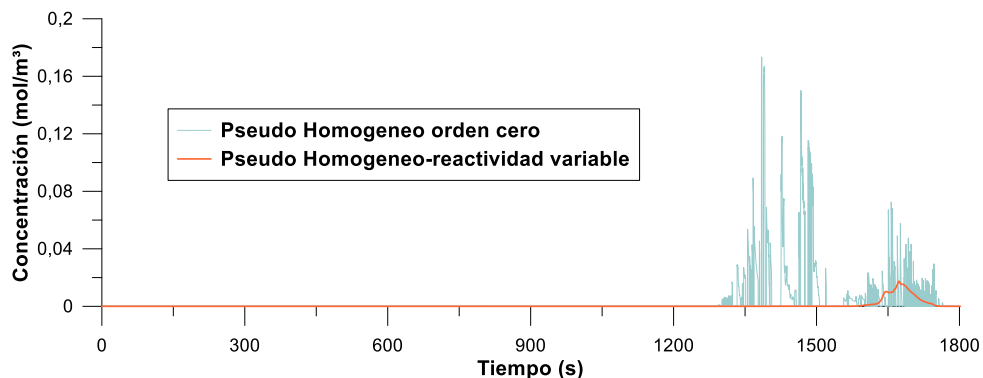


Figura 23. Concentración a la salida de  $\text{NH}_3$  con implementación de hipótesis pseudo Homogéneo 0th

## Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero

Como se puede observar las inestabilidades no aparecen desde el principio como en el modelo pseudo orden cero con limitaciones por transferencia de masa en el que las tasas de reacción se calcula con las concentraciones del paso de tiempo anterior. Al no existir limitaciones a la transferencia de masa entre capas no ocurre que cuando las reactividades son nulas debido a que la concentración en los recubrimiento catalítico también lo es se alterne la concentración a la salida entre la concentración a la entrada y cero.

Sin embargo, sí que existen las inestabilidades de la segunda fase que son debidas principalmente a que la desorción se dispara y no es contrarrestada con la adsorción en cuanto aumenta la concentración, ya que las tasas de reacción permanecen constantes a lo largo de todo el nodo. En la Figura 24 en la que se muestra la contribución de las desorciones a la concentración a la salida del gas se puede apreciar como estas comienzan al mismo tiempo en que aparecen las inestabilidades en la Figura 23.

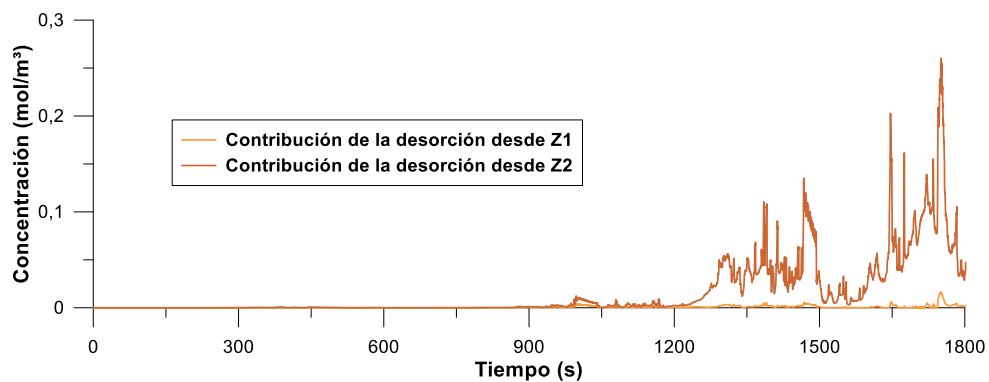


Figura 24. Contribución de las desorciones con implementación de pseudo Homogéneo 0th

### 5.3.2. Estudio de la variación del tamaño de malla

Si se aumenta el número de nodos en este caso se mejora la estabilidad de la respuesta como se puede observar en la Figura 25. Sin embargo, la respuesta, aunque estable, sigue sin ser precisa, ya que si la comparamos con la respuesta del modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* en el paso de tiempo estas no coinciden.

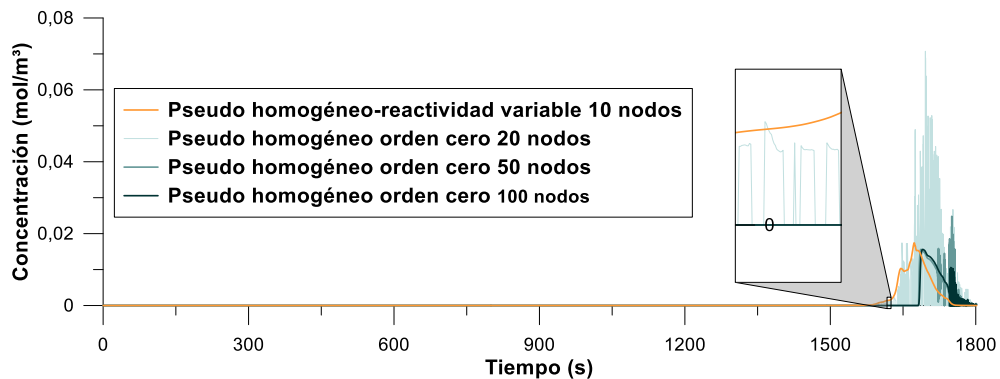


Figura 25. Concentración a la salida de NH<sub>3</sub> con modelo pseudo homogéneo orden cero para distinto tamaño de mallado

De todos modos, el objetivo principal del estudio de las simplificaciones es la reducción del coste computacional. Al aumentar el número de nodos se multiplica este coste. Es por esto que, aunque se consiguiera de esta forma obtener una respuesta perfecta no serviría de mucho en la práctica, ya que la diferencia entre el coste computacional para el mismo números de nodos entre el modelo pseudo homogéneo y pseudo homogéneo cero no es tan relevante.

### 5.3.3. Eficiencia de conversión de NH<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>

Una vez se ha obtenido una respuesta estable para el amoniaco durante un rango de tiempo no despreciable de 1250 segundos se procede a analizar el comportamiento del resto de especies contaminantes. Para esto se va a emplear la eficiencia de conversión que ha sido descrita en el apartado 4.3.3. En primer lugar, se procede a comprobar el resultado con el Ensayo WLTP con inyección de urea del 100% y posteriormente con el ensayo WLTP con 150% de inyección de urea.

Como se puede observar en la figura 26 no solo el amoniaco tiene una respuesta muy similar al modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* durante la mayor parte del ensayo, sino que los NO<sub>x</sub> tienen un comportamiento muy parecido.

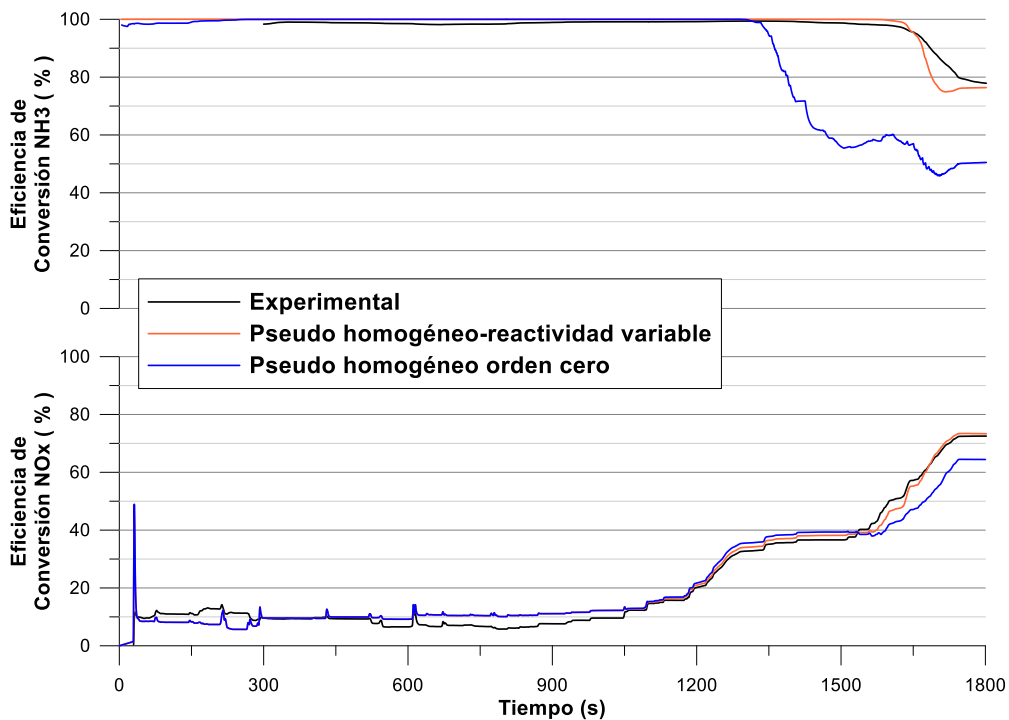


Figura 26. Eficiencias de conversión de NH<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> para ensayo WLTP con inyección de urea normal

Durante la primera fase del ensayo el comportamiento de ambos modelos es idéntico, pero a partir de cierto punto estos comienzan a discrepar. El comportamiento de los distintos compuestos contaminantes está muy ligado entre sí, ya que participan en ocasiones en las mismas reacciones y por lo tanto la concentración de uno afecta a la del otro. En este caso, se puede observar que los NO<sub>x</sub> comienzan a dar un resultado dispar algo antes de que lo haga el amoniaco.

A continuación, en la Figura 27 se muestran los resultados con los datos de WLTP con 150% de inyección de urea. Como se puede observar, el  $\text{NH}_3$  comienza a fallar más o menos al mismo tiempo que en el ensayo anterior, sin embargo, con los  $\text{NO}_x$  no pasa lo mismo. Aunque la respuesta no es exactamente la misma en los  $\text{NO}_x$  no se observa tanta discrepancia entre modelos como con los datos del ensayo WLTP con 100% de inyección de urea. Esto puede ser por que otras reacciones estén compensando el decremento en la eficiencia de conversión observado en la Figura 26

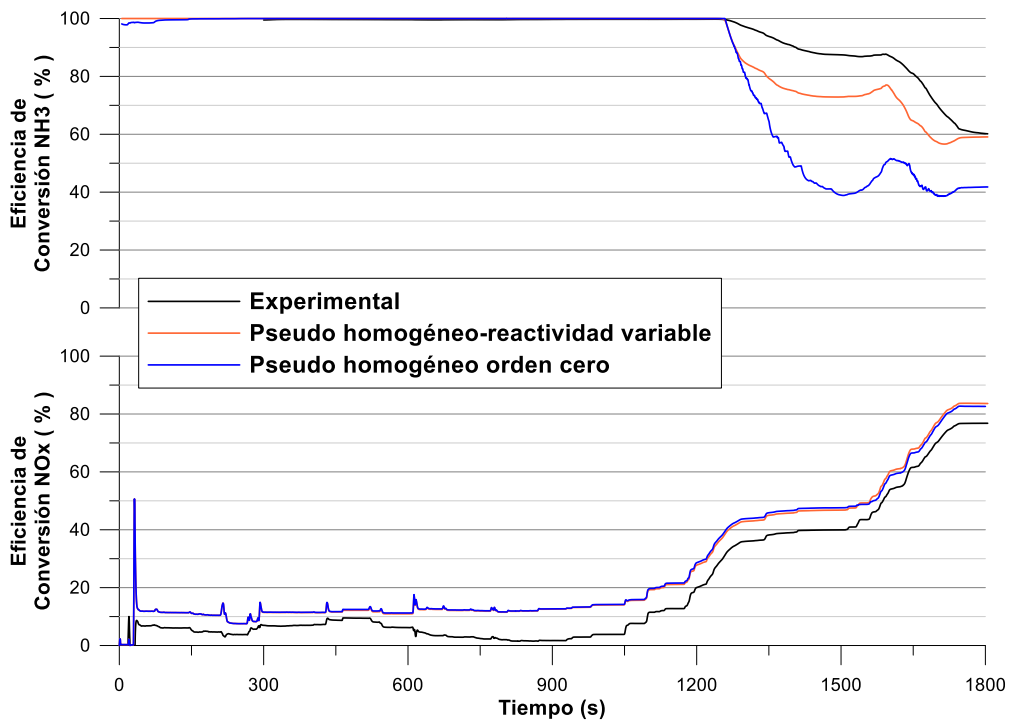


Figura 27. Eficiencias de conversión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_x$  para ensayo WLTP con 150% de inyección de urea

#### 5.4. Modelo pseudo homogéneo alternante

Ya que el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* da un buen resultado para un rango de tiempo es interesante estudiar cuales son las condiciones que hace que empiece a funcionar mal.

Las altas tasas de las reacciones de desorción son las que daban la señal al inicio a las inestabilidades en los modelos pseudo orden cero. Es por esto que se ha estudiado cuales son los valores de estas durante las fases inestables.

En la figura 28 se muestran las tasas de reacción máximos en el monolito. Todas ellas son tasas de reacción positivas para que se pudieran representar en escala logarítmica, es por esto que algunos de compuestos parecen estar cortados. Que sean tasas de reacción positivas implica que las reacciones son en suma de generación del compuesto. En el caso del  $\text{NH}_3$  estos coeficientes de tasa de reacción son causa de las desorciones. Además, como se puede observar estas son las más altas de todas.

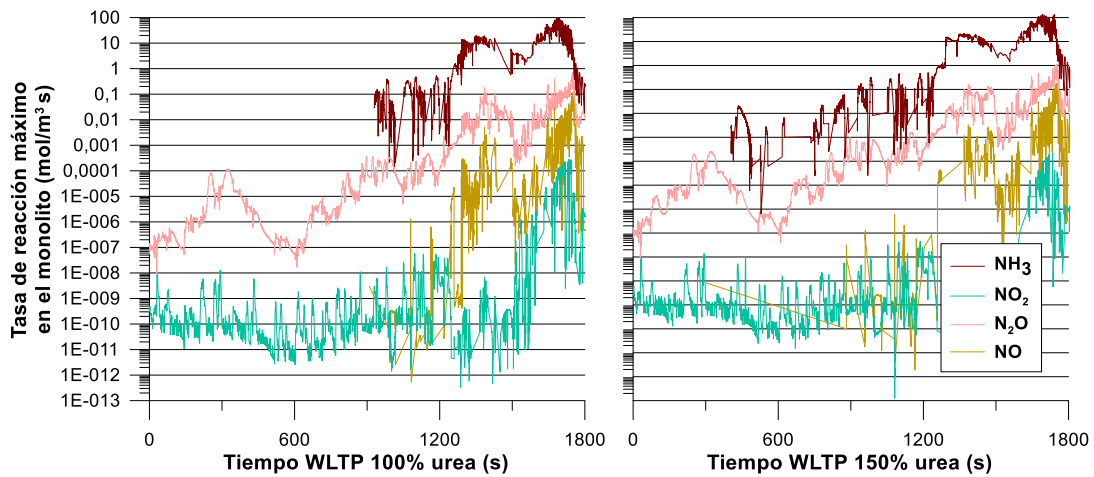


Figura 28. Coeficientes de tasa de reacción máximos positivos durante los ensayos WLTP para cada especie con modelo Pseudo homogéneo orden cero

Se ha decidido establecer un límite en el valor de las tasas de reacción de reacción de  $0,1 \text{ mol} / \text{m}^3 \text{ s}$ , a partir del cual el modelo que se empleará será el *Pseudo homogéneo-reactividad variable*. Una vez se esté empleando ese modelo se establecerán unas condiciones más restrictivas para volver al modelo *Pseudo homogéneo orden cero*. Estas condiciones son que todas las tasas de reacción se encuentren dentro de un rango desde  $0.01$  hasta  $0.01 \text{ mol} / \text{m}^3 \text{ s}$ .

### 5.4.1. Análisis del comportamiento para el amoniaco

En la figura 29 se puede observar el comportamiento del amoniaco en los ensayos WLTP con 100% de inyección de urea y con 150% de inyección de urea. Además, en la figura 29 también se puede observar durante que fases se emplea el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* y durante cuales se emplea el modelo *Pseudo homogéneo orden cero*.

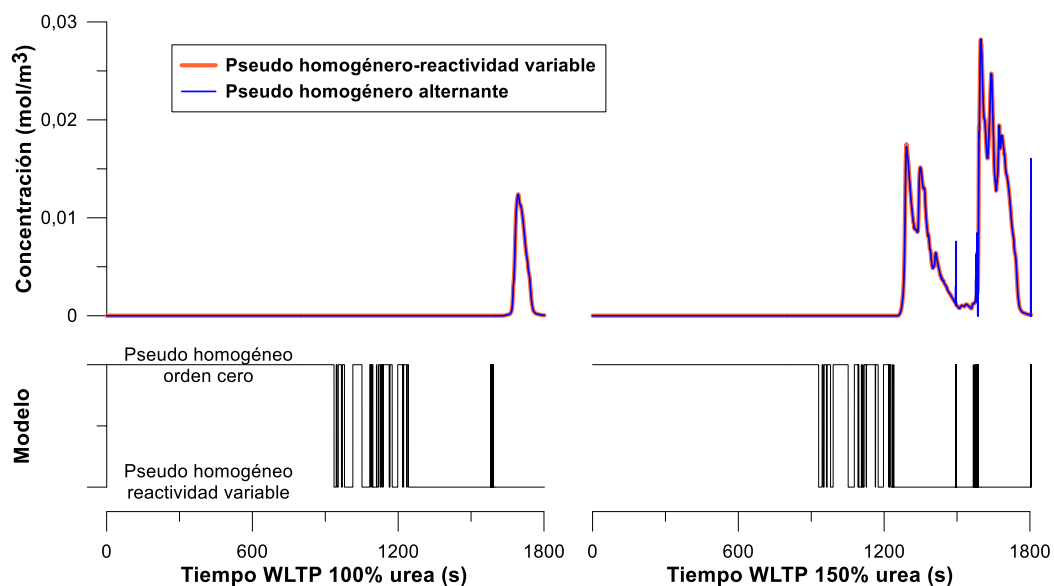


Figura 29. Salida de amoniaco en modelos Pseudo homogéneo y Pseudo homogéneo alternante Para ensayos WLTP y modelo activo en Pseudo homogéneo alternante

Como se puede observar la respuesta del modelo *Pseudo homogéneo alternante* es muy parecida al *Pseudo homogéneo-reactividad variable*. Solo se pueden diferenciar en dos picos extraños con los datos del ensayo WLTP con 150% de inyección de urea, pero estos son irrelevantes si se miran en el acumulado. Estos se podrían solucionar imponiendo un rango de los coeficientes de tasa de reacción para el regreso al modelo Pseudo homogéneo orden cero más estricto. Con un rango de coeficientes de tasa de reacción desde -0.001 hasta 0.001 mol / m<sup>2</sup>s sería suficiente. Sin embargo, un rango más estricto también implica que se usará durante más tiempo el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* lo que a priori aumentaría el coste computacional.

Se ha calculado que durante el ensayo WLTP con 100% de inyección de urea el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* se emplea un 61% del tiempo mientras que el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* se emplea el resto del tiempo. En el caso del ensayo WLTP con 150% de inyección de urea el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* se emplea un 65% del tiempo.

### 5.4.3. Eficiencia de conversión de NH<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>

Una vez comprobado que este método funciona bien para el amoniaco, se ha de comprobar que el resto de especies contaminantes también lo hacen bien.

En la Figura 30 se puede observar la eficiencia de conversión del NH<sub>3</sub> y de los NO<sub>x</sub> en conjunto comparando la respuesta de los datos experimentales con los modelos *Pseudo homogéneo-reactividad variable* y *Pseudo homogéneo alternante* frente a los datos experimentales de WLTP con 150% de inyección de urea. Como se puede apreciar, bajo este ensayo la respuesta es muy buena para ambos tipos de contaminantes.

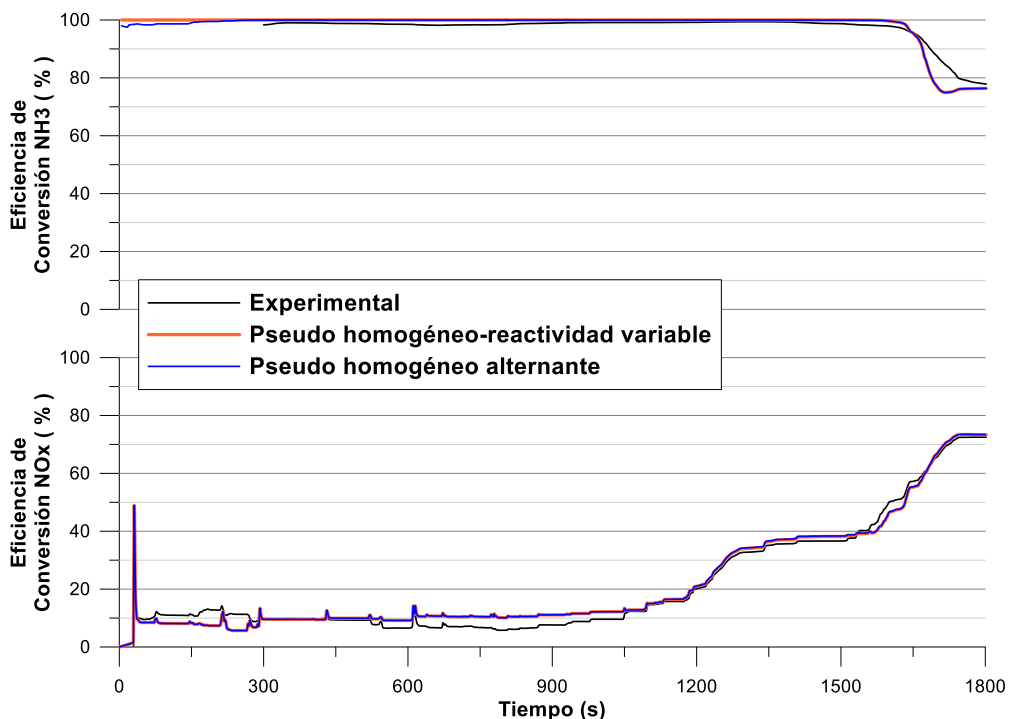


Figura 30. Eficiencias de conversión de NH<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> durante ensayo WLTP con inyección de urea normal según modelos *Pseudo homogéneo-reactividad variable* y *Pseudo homogéneo alternante* frente a experimental

En la Figura 31 se puede observar la eficiencia de conversión del NH<sub>3</sub> y de los NO<sub>x</sub> en conjunto comparando la respuesta de los datos experimentales con los modelos *Pseudo homogéneo-reactividad variable* y *Pseudo homogéneo alternante* frente a los datos experimentales de WLTP con 150% de inyección de urea. Las apreciaciones son las mismas que en el caso anterior

También se puede apreciar que los picos que se observan en la Figura 29 no afectan en el acumulado como se pensaba.

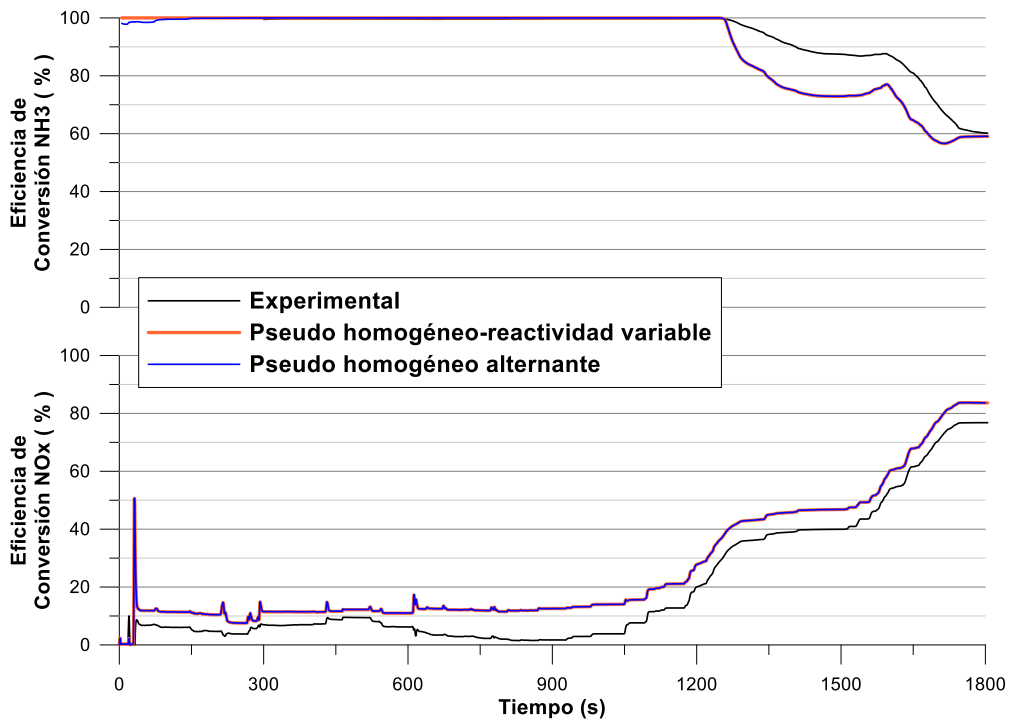


Figura 31. Eficiencias de conversión de NH<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> durante ensayo WLTP con 150% de inyección de urea según modelos *Pseudo homogéneo-reactividad variable* y *Pseudo homogéneo alternante* frente a experimental

## 5.5. Estudio comparativo del coste computacional

Para terminar, se realiza un estudio comparativo para comprobar cuál es la aplicabilidad real de cada uno de los modelos para los que se ha obtenido una respuesta precisa. Para el caso del modelo *Pseudo homogéneo orden cero*, aunque la respuesta no es precisa durante todo el ensayo, sí que lo es durante gran parte de él.

Para esta comparación se han realizado 30 mediciones de tiempo con ocho tamaños de malla distintos para cada modelo las cuales se pueden encontrar en el Anexo 3 de la Memoria Técnica. En la Tabla 5 se puede observar un resumen que incluye los tiempos medios, las veces que cada opción es más rápida que el tiempo real y las diferencias en porcentajes de los distintos modelos. El ensayo sobre el que se ha medido el coste computacional tiene una duración de 1800 segundos reales. Para la tabla se han empleado las siguientes abreviaciones:

- **TM-RV:** Transferencia de masa-reactividad variable
- **PH-RV:** Pseudo homogéneo-reactividad variable
- **PHOC:** Pseudo homogéneo orden cero



## Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero

Tabla 5. Resumen de los costes computacionales de los modelos estables

Nº nodos	Tiempo medio de procesado (s)			Veces más rápido que tiempo real (-)			Cuanto más rápido es PHOC respecto a PH-RV	Cuanto más rápido es PH-RV respecto a TM-RV
	PH-RV	PHOC	TM-RV	PH-RV	PHOC	TM-RV		
1	4,0	3,6	15,7	454,5	502,6	115,0	10,6%	3,0
2	8,6	7,8	37,8	209,9	231,9	47,7	10,5%	3,4
3	12,3	11,7	51,6	146,1	153,9	34,9	5,3%	3,2
5	13,4	12,6	57,6	134,3	142,9	31,3	6,4%	3,3
7	13,9	13,0	62,5	129,6	138,0	28,8	6,5%	3,5
11	15,4	15,0	74,3	117,2	119,8	24,2	2,2%	3,8
19	17,4	16,3	88,8	103,5	110,3	20,3	6,5%	4,1
31	17,5	16,5	100,5	102,9	108,9	17,9	5,9%	4,7
<b>Diferencia media:</b>							<b>6,7%</b>	<b>3,6</b>

Como se puede observar en la Tabla 5 el modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* es mucho más rápido que el modelo *Transferencia de masa-reactividad variable* siendo de media 3,6 veces más rápido. En el caso del modelo *Pseudo homogéneo orden cero* respecto al modelo *Pseudo homogéneo-reactividad variable* la diferencia no es tan holgada, pero sigue siendo bastante notable siendo de media un 6,7% más rápido.

Como se puede apreciar en la Figura 32, en el inicio con un solo nodo los modelos son hasta 500 veces más rápidos que tiempo real pero el coste computacional aumenta rápidamente conforme el tamaño de malla aumenta. Se suele trabajar con 10 nodos para que la respuesta sea aceptablemente precisa, para ese tamaño de malla los modelos pseudo homogéneos son del orden de 120 veces más rápidos que el tiempo real.

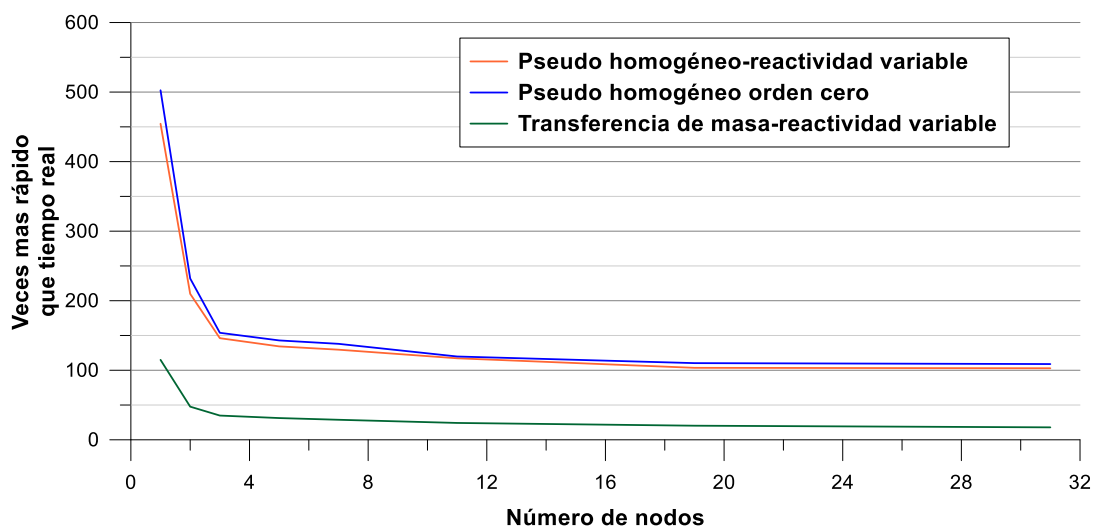


Figura 32. Veces más rápido que tiempo real es cada uno de los modelos

## Capítulo 6. Conclusiones

### 6.1. Transferencia de masa-pseudo orden cero

La implementación del modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero* resulta en un modelo altamente inestable.

Las tasas de reacción constantes hacen que la concentración en los recubrimientos catalíticos descienda hasta cero. Cuando esto ocurre, las tasas de reacción que dependen de esas concentraciones también se anulan. Como la concentración en el gas depende directamente de las tasas de reacción cuando estas son nulas la concentración a la salida es igual a la de la entrada. Por lo tanto, se produce una alternancia entre la concentración a la entrada y cero.

Si se aumenta el número de nodos la respuesta no mejora y sigue siendo inestable. Al mismo tiempo esto aumenta el coste computacional y esto no es conveniente. Además, se produce un desfase temporal de la respuesta de hasta 20 segundos para 100 nodos. Si se aplica la limitación de las reactividades mediante los flujos medios del paso de tiempo anterior tampoco parece que afecte mejorando la respuesta.

### 6.3. Pseudo homogéneo orden cero

Como se ha podido comprobar el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* da como resultado un modelo inestable al igual que en el modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero*. Debido a simplicidad de los modelos *Pseudo homogéneos* respecto a los modelos *Transferencia de masa* estas inestabilidades aparecen más tarde. Al ser equivalente a un modelo con una única fase los recubrimientos catalíticos nunca se encuentran vacíos si hay concentración en la entrada de la fase gaseosa.

Se ha observado que aumentando el tamaño del mallado se puede conseguir que la respuesta se estabilice. Sin embargo, aun estabilizándose no se ha conseguido obtener una respuesta precisa.

A pesar de tener una respuesta inestable e imprecisa este modelo *Pseudo homogéneo orden cero* se puede plantear como una alternativa al modelo *Pseudo homogéneo-reactividades variables* en fases en las que las reactividades sean bajas. Como se ha podido comprobar es posible implementar un modelo *Pseudo homogéneo alternante* que conserve la precisión de los modelos de reactividad variable, pero con la ventaja de un menor coste computacional.

#### 6.4. Aplicabilidad de cada uno de los modelos

Respecto a la aplicabilidad de cada uno de los modelos se pueden dar las siguientes conclusiones:

- No se considera la aplicación del modelo *Transferencia de masa-pseudo orden cero* ya que no se ha obtenido una respuesta ni siquiera estable.
- El modelo *Transferencia de masa-reactividad variable* tiene una respuesta correcta. Sin embargo, el coste computacional es demasiado elevado.
- El modelo *Pseudo homogéneo-reactividades variables* tiene una respuesta correcta durante todos los ensayos y su tiempo de computación es muy bueno. Debería de ser el modelo que se empleara por defecto.
- El modelo *Pseudo homogéneo orden cero* tiene una buena respuesta durante gran parte del ensayo y mejora en tiempo de procesado al modelo *Pseudo homogéneo-reactividades variables*. Como se ha podido comprobar, es posible implementar un modelo que alterne entre estos dos que mantenga la precisión y con un potencial de reducir el coste computacional entre un 0% hasta un 6,7% de media, dependiendo del porcentaje de tiempo que el modelo *Pseudo homogéneo orden cero* esté activo.

## Capítulo 7. Bibliografía

- [1] J. Galindo, R. Serrano, P. Piqueras, and Ó. García-Afonso, “Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters,” 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.04.044.
- [2] E. J. Sanchis Pacheco, “Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2019. doi: 10.4995/Thesis/10251/120455.
- [3] E. Zamora Giménez, “Desarrollo de un modelo para catalizadores de oxidación con estructura bicapa,” Oct. 2021, Accessed: May 29, 2024. [Online]. Available: <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/173727>
- [4] “70/1. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Preamble,” 2015.
- [5] “Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna.” Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- [6] “¿Qué son las energías renovables?” Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-renewable-energy>
- [7] B. Cabello Calvo, “Ecocombustibles y combustibles sintéticos y su papel ante el panorama actual,” *bie3*, no. 31, pp. 172–222, 2023.
- [8] “Descripción general de los gases de efecto invernadero.” Accessed: May 31, 2024. [Online]. Available: <https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/descripcion-general-de-los-gases-de-efecto-invernadero>
- [9] H. Ritchie, P. Rosado, and M. Roser, “Greenhouse gas emissions,” *Our World in Data*, 2020.
- [10] V. Bisinella, T. Hulgaard, C. Riber, A. Damgaard, and T. H. Christensen, “Environmental assessment of carbon capture and storage (CCS) as a post-treatment technology in waste incineration,” *Waste Management*, vol. 128, pp. 99–113, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.046.
- [11] V. K. Tyagi, A. A. Khan, A. A. Kazmi, I. Mehrotra, and A. K. Chopra, “Slow sand filtration of UASB reactor effluent: A promising post treatment technique,” *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 571–576, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.12.049.
- [12] S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, and K. P. De Jong, “Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts,” *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 45, no. 2, pp. 297–319, May 2003. doi: 10.1081/CR-120023908.
- [13] F. Cotana, V. Coccia, A. Petrozzi, G. Cavalaglio, M. Gelosia, and M. C. Merico, “Energy valorization of poultry manure in a thermal power plant: Experimental campaign,” in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 315–322. doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.034.

- [14] C. G. Argiz Lucio, “Estudio de la utilización de cenizas de cenicero de centrales térmicas como adición del cemento portland. Análisis comparativo con las cenizas volantes,” 2014.
- [15] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd ed. 1989.
- [16] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts,” *Catal Today*, vol. 77, pp. 299–314, 2003.
- [17] R. M. Heck, R. J. Farrauto, and S. T. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology*, Third edition.
- [18] M. A. Raweewan Klaewkla and H. Wolfgang F., “A Review of Modelo limitaciones por transferencia de masaControlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems, Modelo limitaciones por transferencia de masa- Advanced Aspects.” Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/chapters/23539>
- [19] A. Calleja Cortes, “La importancia de las zeolitas.” Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <file:///C:/Users/paula/Downloads/Dialnet-LaImportanciaDeLasZeolitas-3760692.pdf>
- [20] A. Cybulski and J. A. Moulijn, “Monoliths in Heterogeneous Catalysis”, Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949408013925>
- [21] W. M. Carty and P. W. Lednor, “Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams,” *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 1, pp. 88–95, 1996.
- [22] O. H. Laguna, M. I. Domínguez, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, “Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors 1 Overview 81 2 The Metal Choice 84 3 Catalyst Coating 86 4 Catalytic Layer: Influence of the Metallic Substrate and Deposition Procedure 95,” 2016, doi: 10.1016/B978-0-444-63587-7.00004-4.
- [23] L. Tan and B. Tan, “Functionalized hierarchical porous polymeric monoliths as versatile platforms to support uniform and ultrafine metal nanoparticles for heterogeneous catalysis,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 390, pp. 1385–8947, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124485.
- [24] T. Boger, A. K. Heibel, and C. M. Sorensen, “Monolithic Catalysts for the Chemical Industry,” 2004, doi: 10.1021/ie030730q.
- [25] R. Blint and J. Bechtel, “Hydrocarbon Combustion near a Cooled Wall,” 1982, Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4271/820063>.
- [26] J. O. Keller and I. Hongo, *Pulse combustion: The mechanisms of NOx production, Combustion and Flame*, vol. 80. 1990. Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90101-V](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90101-V).
- [27] S. Mohankumar and P. Senthilkumar, “Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review,” 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.133.

- [28] A. G. Russell and B. Brunekreef, “A focus on particulate matter and health,” *Environ Sci Technol*, vol. 43, no. 13, pp. 4620–4625, Jul. 2009, doi: 10.1021/ES9005459.
- [29] D. A. Grantz, J. H. B. Garner, and D. W. Johnson, “Ecological effects of particulate matter”, doi: 10.1016/S0160-4120(02)00181-2.
- [30] F. Gozzi, G. Della Ventura, A. Marcelli, and F. Lucci, “Current Status of Particulate Matter Pollution in Europe and Future Perspectives: a Review.” Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: [https://jmaterenvirosci.com/Document/vol8/vol8\\_N6/201-JMES-2584-Gozzi.pdf](https://jmaterenvirosci.com/Document/vol8/vol8_N6/201-JMES-2584-Gozzi.pdf)
- [31] S. Kuppusamy, N. Raju Maddela, M. Megharaj, and K. Venkateswarlu, *Total Petroleum Hydrocarbons*, First Online. 2019.
- [32] “Normativa de emisiones EURO 6 ¡Y lo que va a llegar!” Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.autonocion.com/normativa-de-emisiones-euro6/>
- [33] J. A. Raub, M. Mathieu-Nolf, N. B. Hampson, and S. R. Thom, “Carbon monoxide poisoning — a public health perspective,” *Toxicology*, vol. 145, no. 1, pp. 1–14, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0300-483X(99)00217-6.
- [34] S. Liu and W. Zhu, “A comprehensive review on the significant role of N<sub>2</sub>O in the transformation of nitrogen oxides during combustion,” *Journal of the Energy Institute*, p. 101678, May 2024, doi: 10.1016/J.JOEI.2024.101678.
- [35] T. Boningari and P. G. Smirniotis, “Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement,” *Curr Opin Chem Eng*, vol. 13, pp. 133–141, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.COACHE.2016.09.004.
- [36] S. V. Krupa, “Effects of atmospheric ammonia (NH<sub>3</sub>) on terrestrial vegetation: a review,” *Environmental Pollution*, vol. 124, no. 2, pp. 179–221, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0269-7491(02)00434-7.
- [37] L. Frati *et al.*, “Effects of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> from road traffic on epiphytic lichens,” *Environmental Pollution*, vol. 142, no. 1, pp. 58–64, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2005.09.020.
- [38] P. Piqueras, B. Pla, E. Sanchis, and A. Aronis, “Ammonia Slip Estimation Based on ASC Control-Oriented Modelling And OBD NO<sub>x</sub> Sensor Cross-Sensitivity Analysis,” 2021, Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1115/ICEF2021-67710>
- [39] Z. Wang, H. Liu, and R. D. Reitz, “Knocking combustion in spark-ignition engines,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 61, pp. 78–112, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.PECS.2017.03.004.
- [40] A. Joshi, “Progress and Outlook on Gasoline Vehicle Aftertreatment Systems”, Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.ingentaconnect.com/content/matthey/jmtr/2017/00000061/0000004/art00008#>

- [41] K. Mollenhauer and H. Tschöke, *Handboock of Diesel Engines*, 1st ed. 2010.
- [42] A. V. Karre, R. K. Garlapalli, A. Jena, and N. Tripathi, “State of the art developments in oxidation performance and deactivation of diesel oxidation catalyst (DOC),” *Catal Commun*, vol. 179, p. 106682, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CATCOM.2023.106682.
- [43] M. Shelef, “Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with N-Free Reductants,” *Chem. Rev.*, 1995, Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00033a008>
- [44] E. Sala Gil, “Evaluation of Ammonia Slip Catalysts ,” CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2013.
- [45] M. Notario Rubio, “Desarrollo de un modelo pseudo-homogéneo para catalizadores multicapa de oxidación de amoniaco,” TFG, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia , 2021. Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10251/173855>
- [46] “Estructura del DPF.” Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: <https://otomatic.eu/es/sobre-dpf/>
- [47] “¿CUAL ES LA FUNCIÓN DEL FILTRO DE PARTÍCULAS DPF / FAP?” Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: <https://tallerescuencia.com/funcion-del-filtro-de-particulas-dpf/>
- [48] V. Palma, P. Ciambelli, E. Meloni, and A. Sin, “Catalytic DPF microwave assisted active regeneration,” *Fuel*, vol. 140, pp. 50–61, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.09.051.
- [49] P. Piqueras, B. Pla, E. J. Sanchis, and E. García, “Control-Oriented Reduced-Order Modelling of Conversion Efficiency in Dual-Layer washcoat Catalysts With Accumulation and Oxidation Functions,” *Proceedings of ASME 2022 ICE Forward Conference, ICEF 2022*, Nov. 2022, doi: 10.1115/ICEF2022-88510.
- [50] 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.
- [51] CG. Hill, “An introduction to chemical engineering kinetics & reaction design.,” John Wiley and Sons, Inc, New York, 1977.

## Anexo 1. Terminología

### A1.1. Especies químicas

CO	— Monóxido de carbono	NO	— Monóxido de nitrógeno
CO <sub>2</sub>	— Dióxido de carbono	NO <sub>2</sub>	— Dióxido de nitrógeno
HC	— Hidrocarburo	NO <sub>x</sub>	— Óxidos de nitrógeno
N <sub>2</sub>	— Nitrógeno molecular	MP	— Materia particulada
N <sub>2</sub> O	— Óxido nitroso	O <sub>2</sub>	— Oxígeno molecular
NH <sub>3</sub>	— Amoniaco		

### A1.2. Siglas

AQG	— Air Quality Guidelines	MEP	— Motor de Encendido Provocado
ASC	— Ammonia Slip Catalyst	ODS	— Objetivos de Desarrollo Sostenible
CMT	— Clean Mobility & Thermofluids	SCR	— Selective Catalyst Reducction
DOC	— Diesel Oxidation Catalyst	TWC	— Three Way Catalyst
DPF	— Diesel Particulate Filter	UPV	— Universidad Politécnica de Valencia
GEI	— Gases de Efecto Invernadero		
GPF	— Gasolina Particulate Filter		
GWP	— Global Warming Potential		
MEC	— Motor de Encendido por Compresión		

### A1.3. Símbolos

$\alpha$	— Ancho del canal	$P_f$	— Factor pre-exponencial
$c$	— Concentración	$\rho$	— Densidad
$D$	— Difusividad	$r$	— Coeficiente de tasa de reacción
$E_a$	— Energía de activación	$R$	— Tasa de reacción
$\theta$	— Acumulación de especies	$S$	— Superficie
$j$	— Coeficiente de flujos	$Sh$	— Número de Sherwood
$J$	— Flujo	$t$	— Tiempo
$k$	— Constante cinética	$T$	— Temperatura
$K$	— término de inhibición	$\tau$	— Tiempo de residencia
$\Lambda$	— Contribución	$u$	— Velocidad



V	— Volumen	x	— Longitud axial
υ	— Coeficiente estequiométrico	ψ	— Acumulación de especies máxima
w	— Espesor		
wc	— Recubrimiento catalítico		

#### A1.4. Subíndices

c	— Cruzado	s	— Específico
D	— de Difusión	w	— Material portante
e	— Efectivo	wc	— del Recubrimiento catalítico
g	— del Gas	x	— en la dirección axial

#### A1.5. Superíndices

'	— Coeficiente dividido de la concentración	0	— De orden 0
m	— De orden m	1	— De orden 1
		t	— En el momento t

## Anexo 2. Índice de tablas y figuras

### A2.1. Índice de tablas

Tabla 1. Estándares de calidad de aire para PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub> establecidos por UE y OMS en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2010) [30].....	23
Tabla 2. COHb estimado en función de la concentración de Co en la atmósfera [33] .....	24
Tabla 3. Reacciones del ASC en los distintos recubrimiento catalítico.....	50
Tabla 4. Parámetros de Arrhenius empleados en el modelo .....	52
Tabla 5. Resumen de los costes computacionales de los modelos estables .....	64

### A2.2. Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en el desarrollo del trabajo .....	14
Figura 2. Extracto de la infografía del séptimo objetivo de desarrollo sostenible [5] .....	15
Figura 3. Porcentaje de emisiones en masas de distintos gases de efecto invernadero [8].....	16
Figura 4. Índice de peligrosidad global durante los próximos cien años de distintos gases de efecto invernadero relativa a la del CO <sub>2</sub> por unidad de masa (GWP100) [9] .....	16
Figura 5. Pasos en proceso de transferencia de masa de catalizadores heterogéneo [18].....	20
Figura 6. Imagen de reactor monolítico cerámico [24] .....	21
Figura 7. Fases de la formación de materia particulada [27] .....	22
Figura 8. Transformaciones químicas de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera [35] .....	24
Figura 9. Posibles combinaciones de reactores monolíticos en postratamiento de motores gasolina [40].....	26
Figura 10. Representación de los procesos que se desarrollan en las distintas capas del ASC [45] .....	28
Figura 11. Imagen frontal de filtro de partículas diésel [46] .....	29
Figura 12. Esquema de funcionamiento de filtro de partículas diésel [47] .....	29
Figura 13. Esquema de algunos de los modelos desarrollados hasta la fecha .....	30
Figura 14. Imagen del recubrimiento catalítico de reactor monolítico [17] .....	31
Figura 15. Esquema de la sección normal de conducto en reactor monolítico. Adaptado de [3].....	31
Figura 16. Esquema de la sección transversal de conducto en reactor monolítico. Adaptado de trabajo investigador de cátedra de Piqueras P.....	32
Figura 17. Combinaciones de distintas hipótesis para el desarrollo de modelos.....	42
Figura 18. Comparación de la concentración a la salida de las especies contaminantes de los modelos previamente desarrollados .....	54
Figura 19. Output de NH <sub>3</sub> en implementación directa de pseudo 0th y temperatura del monolito.....	55

Figura 20. Contribución de las desorciones de NH <sub>3</sub> en implementación directas de pseudo 0th.....	56
Figura 21. Concentración de NH <sub>3</sub> en los nodos los primeros pasos de tiempo .....	56
Figura 22. Concentración a la salida de NH <sub>3</sub> para distinto número de nodos .....	57
Figura 23. Concentración a la salida de NH <sub>3</sub> con implementación de hipótesis pseudo Homogéneo 0th.....	57
Figura 24. Contribución de las desorciones con implementación de pseudo Homogéneo 0th.....	58
Figura 25. Concentración a la salida de NH <sub>3</sub> con modelo pseudo homogéneo orden cero para distinto tamaño de mallado .....	58
Figura 26. Eficiencias de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> para ensayo WLTP con inyección de urea normal.....	59
Figura 27. Eficiencias de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> para ensayo WLTP con 150% de inyección de urea .....	60
Figura 28. Coeficientes de tasa de reacción máximos positivos durante los ensayos WLTP para cada especie con modelo Pseudo homogéneo orden cero .....	61
Figura 29. Salida de amoniaco en modelos Pseudo homogéneo y Pseudo homogéneo alternante Para ensayos WLTP y modelo activo en Pseudo homogéneo alternante.....	61
Figura 30. Eficiencias de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> durante ensayo WLTP con inyección de urea normal según modelos Pseudo homogéneo-reactividad variable y Pseudo homogéneo alternante frente a experimental .....	62
Figura 31. Eficiencias de conversión de NH <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> durante ensayo WLTP con 150% de inyección de urea según modelos Pseudo homogéneo-reactividad variable y Pseudo homogéneo alternante frente a experimental .....	63
Figura 32. Veces más rápido que tiempo real es cada uno de los modelos.....	64

### Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado

En este Anexo 3 se muestran los valores de tiempo de procesado medidos en cada modelo para la realización del estudio comparativo del coste computacional realizado en el Capítulo 5. Resultados de modelos pseudo orden cero en el apartado 5.5.

Tabla A3.1. Tiempos de procesado para modelo Pseudo homogéneo-reactividad variable de catalizador ASC

Nº nodos	Pseudo homogéneo-reactividad variable							
	1	2	3	5	7	11	19	31
Tiempos de procesado (s)	3,02	11,39	8,63	13,10	12,58	14,26	29,91	18,81
	3,90	8,56	8,57	13,62	13,95	14,89	29,96	18,51
	3,82	8,41	8,46	13,34	14,13	14,63	16,14	18,77
	3,81	8,52	8,67	13,33	13,90	15,00	16,35	19,10
	3,78	8,49	13,16	13,47	15,06	14,88	16,49	18,76
	3,93	8,54	12,13	12,65	13,10	14,36	16,29	18,29
	3,85	8,41	12,88	13,39	14,01	14,67	16,33	20,41
	3,93	8,49	12,91	13,16	12,93	16,13	15,33	18,24
	3,81	8,51	13,18	13,88	13,85	14,40	16,08	19,62
	3,84	8,18	12,99	13,25	13,41	14,79	15,98	18,07
	3,82	9,30	13,02	13,53	14,27	15,00	16,13	22,45
	3,93	8,46	13,00	13,32	13,53	14,73	16,47	18,25
	4,19	8,37	13,19	12,89	13,87	14,29	16,32	19,28
	4,00	8,37	12,80	14,67	14,10	15,38	16,55	18,34
	3,83	8,40	13,35	12,57	13,73	15,07	16,66	19,36
	3,93	8,55	13,43	13,41	14,19	14,02	16,77	18,94
	4,72	8,48	12,78	13,31	13,79	15,02	16,60	20,69
	4,12	8,37	13,48	13,47	13,85	14,95	16,97	18,46
	3,91	8,66	13,17	14,97	13,57	14,95	16,87	21,63
	4,70	8,27	12,43	13,03	15,48	15,06	16,78	19,36
	3,88	8,34	13,02	13,43	13,44	14,83	16,60	18,91
	3,96	8,45	12,85	12,77	14,31	14,66	17,31	20,63
	3,97	8,38	12,16	13,47	13,21	14,95	16,71	12,38
	4,80	8,50	12,99	12,95	14,21	14,14	16,64	12,33
	3,92	8,48	12,84	14,09	13,11	14,76	16,43	12,72
	3,84	8,41	12,25	13,55	15,28	15,42	16,88	12,28
	3,84	8,49	13,10	13,47	13,89	14,00	16,45	12,20
	3,86	8,54	13,01	13,32	13,64	14,88	16,71	12,73
3,92	8,48	12,17	13,12	14,30	21,26	16,49	12,70	
3,96	8,50	12,96	13,52	14,08	25,36	16,55	12,80	

### Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado

Tabla A3.2. Tiempos de procesado para modelo Pseudo homogéneo orden cero de catalizador ASC

		Pseudo homogéneo orden cero							
Nº nodos		1	2	3	5	7	11	19	31
Tiempos de procesado (s)		3,22	8,86	7,81	12,86	13,53	14,23	25,53	18,05
		3,50	7,73	7,81	12,55	12,34	14,06	23,94	17,88
		3,46	7,80	8,00	12,66	13,40	13,20	15,22	17,62
		3,45	7,76	7,95	12,69	12,69	13,85	16,14	18,19
		3,47	7,85	12,27	12,56	13,38	15,29	15,47	17,51
		3,44	7,72	12,27	13,00	13,12	13,98	14,78	18,14
		3,46	7,62	12,39	12,35	13,26	14,12	14,87	18,85
		3,57	7,66	11,99	12,13	13,31	14,14	15,75	19,08
		3,47	7,78	12,50	12,79	13,07	14,65	16,36	17,65
		3,39	7,65	12,18	12,08	13,31	13,64	17,99	18,56
		3,49	7,77	11,85	12,81	13,06	13,93	16,71	18,06
		3,51	7,78	12,06	12,51	13,07	14,41	15,81	18,10
		3,56	7,64	12,05	12,84	13,06	14,12	15,60	18,35
		3,46	7,64	11,74	12,80	13,05	13,73	16,36	18,29
		3,47	7,66	12,26	12,84	13,15	14,20	15,65	19,19
		3,48	7,73	12,32	12,74	13,24	13,99	15,92	18,41
		5,15	7,76	12,08	12,01	12,24	13,19	15,72	17,71
		3,51	7,61	12,66	12,62	13,06	20,79	15,57	18,64
		3,57	7,79	12,82	12,38	12,40	14,26	15,64	21,08
		4,21	7,64	12,58	12,78	13,24	14,48	15,13	18,13
		3,49	7,67	12,43	13,33	12,72	13,99	15,61	17,27
		3,53	7,76	12,33	12,75	13,09	13,93	15,68	18,40
		3,42	7,62	12,36	12,43	13,35	14,15	15,67	11,52
		4,26	7,69	12,67	12,55	13,00	13,93	15,53	11,86
		3,49	7,69	11,97	12,80	13,35	13,86	15,75	11,78
		3,51	7,76	12,40	12,24	13,09	14,01	15,54	11,51
		3,48	7,99	12,54	12,61	13,28	15,86	15,65	11,52
		3,48	7,78	11,89	12,19	12,65	12,90	15,41	11,28
	3,46	7,72	12,36	12,69	13,42	26,04	15,35	11,61	
	3,48	7,72	12,44	12,36	12,38	23,90	15,42	11,58	

### Anexo 3. Ensayo de tiempo de procesado

Tabla A3.3. Tiempos de procesado para modelo Transferencia de masa-reactividad variable de catalizador ASC

		Transferencia de masa-reactividad variable							
Nº nodos		1	2	3	5	7	11	19	31
Tiempos de procesado (s)		18,14	44,75	38,90	58,27	74,83	70,76	142,77	106,31
		14,64	37,53	38,98	56,97	61,64	70,38	118,75	105,95
		14,94	37,39	38,75	57,79	61,75	71,63	85,70	107,01
		14,87	37,29	49,07	57,15	61,93	69,48	85,35	108,00
		14,83	39,31	52,72	57,51	62,72	71,19	85,63	106,45
		14,96	37,27	56,11	57,70	61,22	70,29	85,43	106,54
		14,90	38,51	52,72	56,58	61,32	70,46	102,80	107,00
		14,98	37,44	53,47	59,41	61,86	70,24	84,68	106,27
		14,92	37,23	52,90	57,33	62,37	70,79	84,80	106,66
		15,03	37,59	56,75	57,81	61,96	70,82	85,33	105,78
		14,92	37,17	52,51	57,17	62,65	69,89	85,16	106,53
		18,20	36,98	52,45	57,07	61,59	70,16	84,29	107,10
		14,89	37,20	52,41	56,94	62,01	70,19	84,55	106,32
		15,36	37,13	54,64	58,27	61,97	71,79	84,92	107,67
		15,11	37,23	52,80	57,36	62,32	71,15	85,36	107,08
		27,12	37,07	52,68	56,90	61,57	70,97	84,14	107,53
		15,85	37,24	52,48	57,00	61,64	70,73	85,92	109,57
		15,20	37,51	52,34	56,66	62,24	70,95	84,81	109,43
		15,32	37,62	52,57	57,91	61,54	71,02	85,31	110,95
		15,16	37,24	53,27	57,23	62,40	70,64	86,92	107,98
		15,12	37,15	52,98	57,88	62,59	70,77	85,09	112,74
		15,15	37,31	53,44	57,28	62,01	70,88	84,99	95,68
		15,13	37,10	52,42	59,63	61,66	70,81	84,44	79,89
		14,95	40,13	53,53	57,50	61,75	69,87	86,64	80,21
		14,95	38,69	52,87	58,36	64,04	70,00	84,88	81,53
		15,08	37,18	52,03	57,01	62,24	69,90	84,83	80,39
		15,08	37,19	53,13	57,06	62,14	71,00	84,49	96,34
		15,10	37,12	52,93	58,46	63,01	78,92	84,71	82,19
	14,97	37,13	53,78	57,68	61,94	118,97	85,34	79,05	
	14,86	37,20	53,56	57,56	62,06	123,84	85,49	82,24	



**DOCUMENTO II.**  
**PLIEGO DE CONDICIONES**



# ÍNDICE DEL PLIEGO DE CONDICIONES

## Capítulo 1. Pliego de condiciones

1.1. Objeto .....	81
1.2. Condiciones de los materiales .....	81
1.2.1. Hardware .....	81
1.2.2. Software .....	81
1.3. Condiciones de la ejecución .....	82
1.2.3. Seguridad e higiene .....	82
1.4. Comprobaciones durante el servicio .....	83
1.5. Referencias .....	83

# Capítulo 1. Pliego de condiciones

## 1.1. Objeto

El objeto de este documento es establecer las condiciones mínimas de los materiales y de la ejecución del proyecto, así como las condiciones mínimas durante la ejecución en el ámbito de la seguridad e higiene en el trabajo.

## 1.2. Condiciones de los materiales

Para el desarrollo de los modelos se requiere del empleo de un ordenador y sistemas informáticos cuyas condiciones deben ser las adecuadas para el correcto funcionamiento y fluidez de los mismos. A continuación, se procede a desarrollar las características de cada uno de estos componentes.

### 1.2.1. Hardware

Se requerirá de un ordenador de sobremesa o portátil que cumpla con las siguientes especificaciones mínimas:

- Disponibilidad de 10GB de memoria en la unidad de almacenamiento para la instalación del software y de otros 10GB para el guardado de archivos y códigos.
- Un procesador de gama media con propiedades semejantes a un Intel Core i5 o superiores.
- Un mínimo de 8GB de memoria RAM, aunque se recomiendan 16GB o más para garantizar la fluidez durante la ejecución.
- No se requiere de la instalación de una tarjeta gráfica específica.

En la recepción del producto se comprobará:

- Que las características del mismo son las descritas anteriormente.
- Que el producto se encuentra en buenas condiciones.
- Que los programas a emplear funcionan correctamente y con fluidez.

### 1.2.2. Software

Se requerirá de distintos programas informáticos para el desarrollo del modelo y análisis de datos de resultados con las características que se describen a continuación.

- Se empleará un programa informático para implementación de código en cualquier lenguaje de programación. Se recomienda Matlab o programas con características similares.
- Para el manejo de grandes cantidades de datos se empleará la aplicación Excel de Microsoft Office.
- Para el análisis de los resultados de manera visual se empleará Grapher o otros programas de características similares.

### **1.3. Condiciones de la ejecución**

En este apartado se establecen las condiciones mínimas durante el desarrollo del proyecto de manera que se garantice la integridad de los trabajadores que participan en el mismo.

#### **1.3.1. Seguridad e higiene**

De acuerdo con la Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el trabajo [1] se establecen las siguientes condiciones establecidas en cada uno de sus artículos.

##### **Artículo 11. Obligaciones y derechos de los trabajadores**

Los trabajadores están obligados a:

- Instruirse sobre las medidas de seguridad e higiene, así como de las técnicas de socorrismo en el trabajo facilitadas por la empresa.
- Usar correctamente los medios de protección personal y cuidar de su conservación.
- Avisar inmediatamente a sus supervisores de cualquier avería y deficiencia que pudiera ocasionar peligros.
- Cuidar y mantener su higiene personal para evitar la propagación de enfermedades contagiosas u ocasionar molestias sus compañeros.
- Someterse a los reconocimientos médicos y vacunaciones ordenadas por las autoridades sanitarias.
- No introducir bebidas u otras sustancias no autorizadas en el centro de trabajo, ni presentarse en estado embriaguez ni en cualquier otro género de intoxicación.
- Cooperar en el salvamento de víctimas en el caso de accidentes laborales.

##### **Artículo 13. Seguridad estructural.**

El recinto de trabajo debe encontrarse en las condiciones descritas en el artículo para garantizar la integridad estructural y se indicará por medio de rótulos o inscripciones las cargas máximas que los locales pueden soportar.

##### **Artículo 14. Superficies y cubicación.**

Los centros de trabajo dispondrán de un mínimo de 3 metros de altura desde el piso al techo y de 2 metros cuadrados y 10 diez metros cúbicos por trabajador. Para el cálculo de las superficies y el volumen no se tendrá en cuenta los espacios ocupados por máquinas, aparatos, instalaciones o materiales.

##### **Artículo 15. Suelos, techos y paredes.**

El pavimento constituirá un conjunto homogéneo, llano y liso sin discontinuidades. Será de un material consistente, que garantice la adherencia y de fácil limpieza. De existir desniveles deben estar salvados por rampas de una inclinación no superior al 10%. Las paredes y techos deben de ser capaces de resguardar a los trabajadores de las inclemencias del tiempo.

### **Artículo 16. Pasillos.**

Los lugares de tránsito han de ser lo suficientemente anchos como para permitir el paso del número de personas previstas. Como mínimos los pasillo deben de ser de 1,2 metros de ancho en los principales y de 1 metro en los secundarios.

### **Artículo 25. Iluminación. Disposiciones generales.**

Todos los lugares de trabajo han de disponer de iluminación natural, artificial o mixta, priorizándose la natural. Se intensificará la iluminación en lugares de tránsito, lugares con maquinaria peligrosa.

### **Artículo 26. Iluminación de emergencia.**

Se contará con medios de iluminación de emergencia que se adecuen a la cantidad de trabajadores y tamaño de los locales siendo estos capaces de garantizar al menos 5 lux durante al menos una hora. Se requerirá por lo tanto de un generador de energía diferente al sistema habitual de iluminación.

### **Artículo 30. Ventilación temperatura y humedad.**

En los locales de trabajo se garantizarán unas condiciones atmosféricas adecuadas entendiéndose estas por:

- Un lugar de trabajo libre de polvo, humos, gases y vapores.
- Un suministro de 30 a 50 metros cúbicos por hora y por trabajador de aire limpio y fresco.
- Una velocidad del aire no superior a 15 metros por minuto.
- Una temperatura ambiente de entre 17 y 22 grados centígrados.
- Una humedad relativa del 40 al 60 %.

Las instalaciones generadoras de calor y frío deben encontrarse en un lugar diferente al de trabajo para evitar riesgos de incendio, explosión, exposición a gases nocivos, etc.

## **1.4. Comprobaciones durante el servicio**

Una vez se haya terminado el desarrollo del modelo ha de comprobarse su correcto funcionamiento mediante el siguiente protocolo:

- En primer lugar, se realizarán al menos dos ejecuciones consecutivas en las que se comprobara que se obtienen los mismos resultados.
- Se ejecutará el programa con al menos una base de datos de entrada de una duración superior a 100 segundos y se compararan los resultados con la base de datos experimental correlacionada.

## **1.5. Referencias**

- [1] *Orden de 9 de marzo de 1971 por la que se aprueba la Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo.* Ministerio de Trabajo. Accessed: Jun. 08, 2024. [Online]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1971-380>



**DOCUMENTO III.  
PRESUPUESTO**

# ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

## Capítulo 1. Presupuesto

1.1. Introducción .....	87
1.2. Presupuesto desglosado .....	87
1.2.1. Mano de obra .....	87
1.2.2. Hardware .....	87
1.2.3. Software .....	88
1.3. Presupuesto total .....	88
1.4. Referencias .....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Costes de la mano de obra .....	87
Tabla 2. Costes del hardware .....	88
Tabla 3. Costes del software .....	88
Tabla 4. Sumatorio de costes e impuestos .....	88

# Capítulo 1. Presupuesto

## 1.1. Introducción

Durante el periodo en el que se ha desarrollado este proyecto de cuatro meses y medio, es decir, aproximadamente 19 semanas se han empleado equipos informáticos y licencias de programas cuyos costes han de ser analizados. Se han utilizado datos experimentales que para obtenerse se emplearon tiempo y recursos. Sin embargo, se considera que estos ya se encuentran amortizados ya que se concibieron para trabajos previos. Además, se tiene en cuenta el trabajo desarrollado de dirección y asesoramiento por parte de los tutores.

## 1.2. Presupuesto desglosado

### 1.2.1. Mano de obra

Para la realización de este proyecto se ha requerido de la participación de un catedrático que ha realizado la labor de dirección, un profesor ayudante doctor que ha realizado la labor de asesoramiento del proyecto y una ingeniera técnica que es la titular del documento. Las horas trabajadas se han calculado en relación con el número de créditos, de manera que un crédito equivale a 25 horas de trabajo y por lo tanto el total para 12 créditos que supone un TFG son 300 horas de trabajo. Las horas de trabajo han incluido tanto las horas empleadas para el desarrollo como las de reuniones en las que han participado los tres miembros. En la Tabla 1 se muestran los costes por hora, las horas dedicadas y coste totales de cada uno de los miembros, además del coste total de la mano de obra.

Tabla 1. Costes de la mano de obra

<i>Profesional</i>	<i>Coste por hora [ €/h ]</i>	<i>Horas empleadas [ h ]</i>	<i>Coste [ € ]</i>
<i>Catedrático</i>	50	25	1250
<i>Profesor ayudante doctor</i>	35	70	2450
<i>Ingeniera técnica</i>	20	300	6000
		<b>Total:</b>	<b>9700,00 €</b>

### 1.2.2. Hardware

El hardware empleado en el desarrollo del proyecto consiste en un ordenador Asus con procesador Intel Core i7 y 16 GB de memoria RAM integrada. Ya que se ha realizado el uso de este durante cuatro meses y medio se asume un coste proporcional a una amortización lineal en cinco años, que es el periodo mínimo de tiempo de amortización que establece la agencia tributaria española para este tipo de productos [1]. Además, se asume que el valor



residual es de cero euros, ya que no se espera la venta del ordenador tras la finalización de su vida útil. En la Tabla 2 se muestra el valor total amortizable, la amortización anual, el tiempo de utilización y el coste total del empleo del ordenador

Tabla 2. Coste del hardware

<b>Valor amortizable [ € ]</b>	<b>Amortización anual [ € ]</b>	<b>Periodo de utilización [ meses ]</b>	<b>Coste [ € ]</b>
1199	239,8	4,5	89,93
<b>Total:</b>			<b>89,93 €</b>

### 1.2.3. Software

Por último, se incluyen las licencias de los programas empleados para el desarrollo de este proyecto a saber, Matlab [2], Microsoft office [3] y Grapher [4]. En la Tabla 3 se muestra el precio de las distintas licencias y suscripciones y el coste total de cada una de ellas.

Tabla 3. Costes del software

<b>Programa</b>	<b>Coste licencia [ € ]</b>	<b>Periodo de utilización [ meses ]</b>	<b>Coste [ € ]</b>
Matlab	262 / año	4,5	98,25
Microsoft office	11,70 / mes	4,5	58,5
Grapher	299 / año	4,5	112,13
<b>Total:</b>			<b>268,88 €</b>

### 1.3. Presupuesto total

Finalmente, para calcular el coste total se ha realizado el sumatorio de los costes totales parciales incluidos los beneficios y se ha aplicado el impuesto sobre el valor añadido (IVA). En la Tabla 4 se muestra el desglose de los costes totales

Tabla 4. Sumatorio de costes e impuestos

<b>Concepto</b>	<b>Coste [ € ]</b>
Costes de mano de obra:	9700
Costes de hardware:	89,93
Costes de software:	268,88
Beneficios sobre costes ( 6% ):	603,53
<b>Coste total antes de impuestos:</b>	<b>10662,34 €</b>
Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA):	2239,09
<b>Coste total:</b>	<b>12901,43 €</b>

## 1.4. Referencias

- [1] “Tabla de amortización simplificada.” Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: <https://sede.agenciatributaria.gob.es/Sede/ayuda/manuales-videos-folletos/manuales-practicos/irpf-2020/capitulo-7-rendimientos-actividades-economicas-directa/fase-1-determinacion-rendimiento-neto/amortizaciones-dotaciones-ejercicio-fiscalmente-deducibles/requisitos-generales/coeficientes-amortizacion-lineal.html>
- [2] “Precios y licencias Matlab.” Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: <https://es.mathworks.com/pricing-licensing.html?prodcode=ML&intendeduse=edu>
- [3] “Buscar el plan de Microsoft 365 más adecuado para tu empresa.” Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: [https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/business/compare-all-microsoft-365-business-products-b?ef\\_id=\\_k\\_CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk\\_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD\\_BwE\\_k\\_&OCID=AIDcmmwtwnjzy2\\_SEM\\_\\_k\\_CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk\\_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD\\_BwE\\_k\\_&gad\\_source=1&gclid=CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk\\_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD\\_BwE](https://www.microsoft.com/es-es/microsoft-365/business/compare-all-microsoft-365-business-products-b?ef_id=_k_CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD_BwE_k_&OCID=AIDcmmwtwnjzy2_SEM__k_CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD_BwE_k_&gad_source=1&gclid=CjwKCAjw34qzBhBmEiwAOUQcF8UFg81isaEHkf3BVvacg8-lk_O9lw9G3HObWW-gXlpRAE2WtYTUIhoCjS8QAvD_BwE)
- [4] “Grapher: Subscription Licenses.” Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: <https://shop.goldensoftware.com/grapher>

