

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

---

METODOLOGÍA PARA LA MEDIDA DE PARTÍCULAS EN  
CONDICIONES DINÁMICAS DE OPERACIÓN DEL MOTOR DIESEL

---

TESIS DOCTORAL  
Realizada por:  
Waldemar Linares Rodriguez  
Dirigida por:  
Dr. D. Vicente Bermúdez Tamarit

Valencia, 2013



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

---

METODOLOGÍA PARA LA MEDIDA DE PARTÍCULAS EN  
CONDICIONES DINÁMICAS DE OPERACIÓN DEL MOTOR DIESEL

---

Realizada por: Waldemar Linares Rodriguez

Dirigida por: Dr. D. Vicente Bermúdez Tamarit

TRIBUNAL CALIFICADOR:

Presidente	Dr. D. Jesús Benajes
Secretario	Dr. D. José Manuel Luján
Vocales	Dr. D. Octavio Armas Vergel
	Dr. D. Jesús Rodríguez Maroto
	Dra. D <sup>a</sup> . Pilar Dorado
Suplentes	Dr. D. Andrés Melgar
	Dra. D <sup>a</sup> . Rosario Ballester



## Resumen

Las estrictas normativas aplicadas a los motores Diesel y los cambios en la medida de partículas a través de métodos no gravimétricos, han supuesto una mayor exigencia al diseño y optimización de estos motores en cuanto a su emisión de contaminantes. De igual manera existen requerimientos más estrictos para las técnicas y metodologías de medida que se deben emplear para evaluar dichas emisiones.

Desde el año 2003 un grupo de expertos sobre contaminación y energía auspiciados por la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE-GRPE), inicio el programa para la medida de partículas "*Particle Measurement Programme (PMP)*", con el fin de desarrollar nuevas técnicas que permitan sustituir o complementar al método gravimétrico de medida de partículas el cual, se viene aplicando en Europa desde 1993 cuando se implementó la normativa EURO 1.

El método propuesto por el PMP especifica la medida de concentración numérica de partículas cuyo diámetro sea mayor que 23 nm. En este caso las partículas sólidas se definen como las partículas que pueden permanecer en el aerosol de escape después de ser diluido y sometido a un proceso de calentamiento en un tubo de evaporación, cuya temperatura está controlada entre 300°C y 400°C.

Con el objetivo de desarrollar una metodología alternativa a la propuesta por el PMP, la tesis doctoral que se presenta se ha basado en el estudio teórico - experimental de distintos parámetros que afectan a la medida de partículas cuando el motor está trabajando en condiciones de operación transitorias. En el trabajo se aborda el desarrollo de una metodología de medida definida a partir de la estimación teórica del efecto de distintos factores del sistema de muestreo, así como la validación experimental de los efectos de estos factores sobre la medida.

Aplicando de forma estricta la metodología desarrollada, se han realizado estudios con el fin de caracterizar la emisión de partículas del motor Diesel, bajo distintas condiciones de operación dinámicas, así como la evaluación de diferentes formulaciones de combustibles. En estos estudios el análisis de resultados se ha centrado en determinar la influencia de las condiciones de operación sobre la emisión total de partículas, la distribución de tamaños y concentración de partículas de la moda núcleos, a la cual pertenecen la mayor parte de las partículas con diámetros inferiores a 23 nm.



## Resum

Les estrictes normatives aplicades als motors Diesel i els canvis en la mesura de partícules per mètodes no gravimètrics han suposat una major exigència al disseny i optimització d'aquests motors pel que fa a la seua emissió de contaminants. De la mateixa manera hi ha requeriments més estrictes per les tècniques i metodologies de mesura que s'han d'emprar per avaluar aquestes emissions.

Des de l'any 2003 un grup d'experts sobre contaminació i energia patrocinats per la Comissió Econòmica de les Nacions Unides per a Europa (UNECE-GRPE) va iniciar el programa per a la mesura de partícules "*Particle Measurement Programme (PMP)*", amb la finalitat de desenvolupar noves tècniques que permetan substituir o complementar el mètode gravimètric de mesura de partícules, que s'aplica a Europa des de 1993 quan es va implementar la normativa EURO 1.

El mètode proposat pel PMP especifica la mesura de concentració numèrica de partícules amb un diàmetre siga més gran que 23 nm. En aquest cas les partícules sòlides es defineixen com les partícules que poden romandre en l'aerosol de fuita després de ser diluït i sotmès a un procés d'escalfament en un tub d'evaporació, la de qual temperatura està controlada entre 300 °C i 400 °C.

Amb l'objectiu de desenvolupar una metodologia alternativa a la proposada pel PMP, la tesi doctoral que es presenta s'ha basat en l'estudi teòric-experimental de diferents paràmetres que afecten a la mesura de partícules quan el motor treballa en condicions d'operació transitòries. En el treball s'aborda el desenvolupament d'una metodologia de mesura definida a partir de l'estimació teòrica de l'efecte de diferents factors del sistema de mostratge, així com la validació experimental dels efectes d'aquests factors sobre la mesura.

Aplicant de forma estricta la metodologia desenvolupada, s'han realitzat estudis per tal de caracteritzar l'emissió de partícules del motor Dièsel, davall diferents condicions d'operació dinàmiques, així com l'avaluació de diferents formulacions de combustibles. En aquests estudis l'anàlisi de resultats s'ha centrat a determinar la influència de les condicions d'operació sobre l'emissió total de partícules, la distribució de grandàries i concentració de partícules de la moda nuclis, a la qual pertanyen la major part de les partícules amb diàmetres inferiors a 23 nm.





## Abstract

Current regulations applied to Diesel engines and changes in particles measurement through non gravimetric methods have led to improvements in design and optimization of these engines in terms of pollutants emissions. Also, there are more rigorous requirements for measurement techniques and methodologies applied in order to measure such emissions.

Since 2003 a group of experts in Pollution and Energy sponsored by the United Nations Economic Commissions for Europe (UNECE-GRPE) started a program for particle measurement called "*Particle Measurement Programme (PMP)*", the aim of this program was to develop a new measurement technique, in order to replace or complementing the particle measurement via gravimetric method, which had been implemented in Europe from 1993 with the introduction of EURO 1 emissions regulations.

The PMP measurement protocol established as a metric the particle number concentration with a diameter higher than 23 nm. In this case solid particles are defined as particles capable to remain in the exhaust aerosol after being diluted and heated in an evaporation tube at temperatures between 300°C and 400°C.

In order to develop an alternative methodology of the PMP protocol, this work is based on the theoretical - experimental study of different parameters that affect the particle measure when the engine is operating over transient conditions. This document deals with the elaboration of a particle measurement methodology, defined from the theoretical effects of the sampling system and the experimental validation of these.

Using the developed methodology, a number of studies were performed in order to characterize the particles emissions of Diesel engine over transient operating conditions, and also with the use of diverse fuel formulation. These studies were focused on evaluate the behavior of total particle concentration and particle size distribution particles over transient operating conditions, as well the evaluation of nuclei mode particles, which remain the major part of the particles with diameters below 23 nm.



*a la memoria de mi padre  
a mi familia  
a Raquel*



## Agradecimientos

Una vez finalizado el trabajo de tesis, tengo el compromiso de enfrentarme al capítulo más complicado de este documento, que no es otro que el de los agradecimientos. He de sintetizar en breves líneas mi sentida y sincera gratitud hacia las personas que me han ayudado. Sin ellas, hubiese sido imposible afrontar con éxito la elaboración de este proyecto.

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a *Vicente Bermúdez* pues se lo merece por su apoyo incondicional durante todos estos años, tanto dentro como fuera del CMT. Su gran entusiasmo y enorme talento, hace que la gente a su cargo se sienta enormemente valorada y motivada. En este sentido, me siento profundamente orgulloso que haya sido mi tutor durante estos años.

También debo agradecer al grupo CMT-Motores Térmicos y a su director el *Dr. Francisco Payri* por darme la oportunidad de formar parte de un gran equipo y darme todas las facilidades, tanto materiales como temporales, para la realización de esta tesis doctoral.

En la parte experimental debo mostrar un especial agradecimiento a *Toni Peris* quien demostró su paciencia y me mostro lo que en realidad es un motor, como suena, como huele, lo que se puede hacer y lo que no, de igual manera me gustaría agradecer a todo el equipo del laboratorio: *Ali, Vicent, Raúl, Miguel, Julio, José Enrique, Dani, Gabri, Fito, Jorge, José, Berni, Paco, Salva* gracias a todos por enseñarme tantas cosas nuevas y dejarme entrar en la "sociedad" del Labo.

Quiero agradecer a *Antonio Gil* ya que sin él no hubieran sido posibles los cálculos CFD, de igual manera a *Inma, Pilar, Rafa, Rodrigo, Alberto, José, Dani* y *Cesar*, que con sus proyectos han contribuido en el desarrollo de este trabajo.

Tampoco puedo olvidarme de *Olga, Fran, Gustavo, Simón, Beltrán, Marta*, y un largo etcétera de nombres que hicieron más provechosos y llevaderos los largos días de trabajo.

No puedo olvidar a mi familia, mis padres, mis hermanos que siempre han estado conmigo. A *Raquel* por enseñarme que las "partículas" no es la asignatura más importante de mi vida.

En definitiva, a todos los que me apoyaron y empujaron cada día durante estos últimos años.

*Esta tesis ha sido posible gracias a la financiación de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), como parte de las becas para la Formación de Personal Investigador (FPI)*

*Graz, a 17 de Octubre de 2012.*



# Índice general

<b>1. Planteamiento de la tesis</b>	<b>1</b>
1.1. Marco científico y metodológico . . . . .	2
1.2. Motivación y objetivo del trabajo . . . . .	7
1.3. Metodología de trabajo . . . . .	9
<b>2. Aerosol Diesel</b>	<b>15</b>
2.1. Introducción . . . . .	17
2.2. Objetivos . . . . .	18
2.3. Conceptos fundamentales . . . . .	19
2.3.1. Definición de partícula . . . . .	19
2.3.2. Composición y naturaleza de las partículas Diesel . . . . .	20
2.3.3. Tamaño y forma de las partículas . . . . .	22
2.3.4. Diámetro equivalente . . . . .	24
2.4. Procesos que afectan a la medida de emisiones del aerosol Diesel . . . . .	29
2.4.1. Interacción entre las partículas y las paredes del sistema de escape . . . . .	30

---

2.4.1.1.	Termofóresis . . . . .	30
2.4.1.2.	Difusión másica . . . . .	31
2.4.1.3.	Impactación inercial . . . . .	32
2.4.1.4.	Deposición electrostática . . . . .	32
2.4.1.5.	Deposición gravitacional . . . . .	33
2.4.2.	Evolución de la partícula sobre el sistema de escape y línea de muestreo . . . . .	33
2.4.2.1.	Adsorción-desorción . . . . .	34
2.4.2.2.	Nucleación . . . . .	36
2.4.2.3.	Condensación-evaporación . . . . .	37
2.4.2.4.	Coagulación . . . . .	37
2.5.	Distribución de tamaños de partículas . . . . .	38
2.6.	Caracterización del aerosol . . . . .	40
2.6.1.	Acondicionamiento y dilución . . . . .	40
2.6.1.1.	Túneles de dilución total . . . . .	42
2.6.1.2.	Túneles de dilución parcial . . . . .	43
2.6.1.3.	Sistemas de dilución por etapas . . . . .	44
2.6.2.	Técnicas de caracterización de la emisión de partícu- las . . . . .	44
2.6.2.1.	Emisión másica . . . . .	45
2.6.2.2.	Concentración en número . . . . .	46
2.6.2.3.	Distribución de tamaños de partículas . . . . .	47
2.6.2.4.	Estructura . . . . .	49
2.7.	Factores que influyen sobre la medida de distribución de tamaños de partículas . . . . .	51
2.7.1.	Influencia de las condiciones de dilución . . . . .	51



---

2.7.1.1.	Grado de dilución . . . . .	52
2.7.1.2.	Temperatura de dilución . . . . .	52
2.7.1.3.	Tiempo de residencia . . . . .	53
2.7.2.	Influencia de los parámetros del motor . . . . .	56
2.7.3.	Influencia del combustible y el aceite lubricante . . . . .	58
2.7.4.	Influencia de los sistemas de postratamiento . . . . .	60
2.8.	Estudios de la composición de las partículas en base a su distribución de tamaños. . . . .	61
<b>3.</b>	<b>Herramientas experimentales y teóricas</b>	<b>65</b>
3.1.	Introducción . . . . .	66
3.2.	Herramientas experimentales . . . . .	66
3.2.1.	Sala de ensayo y motor . . . . .	67
3.2.2.	Combustible y aceite lubricante . . . . .	71
3.2.3.	Equipos de medida . . . . .	72
3.2.3.1.	Medidas del caudal másico de aire y combustible . . . . .	72
3.2.3.2.	Medida de la tasa de EGR . . . . .	72
3.2.3.3.	Medida de emisiones gaseosas . . . . .	74
3.2.3.4.	Medida de humos . . . . .	76
3.2.3.5.	Medida de la distribución de tamaños de partículas . . . . .	76
3.3.	Herramientas teóricas . . . . .	80
3.3.1.	Modelado CFD . . . . .	81
3.3.1.1.	Descripción del funcionamiento de un código CFD . . . . .	81

3.3.1.2.	Ecuaciones generales de flujo . . . . .	84
3.3.1.3.	Modelado de la turbulencia . . . . .	88
<b>4.</b>	<b>Metodología para la medida de la distribución de tamaños de partículas</b>	<b>93</b>
4.1.	Introducción . . . . .	95
4.2.	Objetivos . . . . .	97
4.3.	Modelado fluido-dinámico del sistema de dilución . . . . .	98
4.3.1.	Dinámica de fluidos . . . . .	98
4.3.2.	Dinámica del aerosol . . . . .	99
4.3.3.	Implementación del modelo . . . . .	100
4.3.4.	Resultados de modelado . . . . .	102
4.4.	Diseño experimental . . . . .	108
4.5.	Validación del sistema de medida . . . . .	109
4.5.1.	Metodología . . . . .	109
4.5.2.	Condiciones estacionarias . . . . .	112
4.5.3.	Condiciones transitorias . . . . .	115
4.6.	Estudio experimental de interferencias sobre las medidas . . . . .	118
4.6.1.	Influencia de las partículas en el aire de dilución . . . . .	118
4.6.2.	Influencia del pre acondicionamiento del sistema de dilución . . . . .	120
4.7.	Estudio experimental de la influencia de los parámetros de dilución . . . . .	122
4.7.1.	Influencia del grado de dilución . . . . .	122
4.7.2.	Influencia de la temperatura de dilución . . . . .	127
4.8.	Definición de la metodología de medida . . . . .	131

---

4.9. Protocolo experimental . . . . .	134
4.10. Síntesis y conclusiones . . . . .	136
<b>5. Influencia de las características dinámicas del ciclo de funcionamiento</b>	<b>141</b>
5.1. Introducción y objetivos . . . . .	143
5.2. Plan experimental . . . . .	145
5.2.1. Ciclo de caracterización Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR) . . . . .	145
5.2.2. Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros (NEDC) . . . . .	146
5.2.3. Ciclo de simulación de Conducción Real (CADC) . . . . .	146
5.2.4. Ajuste temporal de las señales . . . . .	148
5.3. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento ELR . . . . .	156
5.4. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento NEDC . . . . .	157
5.5. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento CADC . . . . .	160
5.6. Síntesis y conclusiones . . . . .	163
<b>6. Evaluación de las emisiones de partículas utilizando diferentes formulaciones de combustible</b>	<b>167</b>
6.1. Antecedentes e introducción . . . . .	168
6.2. Objetivos . . . . .	171
6.3. Plan experimental . . . . .	171
6.4. Evaluación del efecto de la formulación del combustible . . . . .	173
6.4.1. Distribución de tamaños de partículas . . . . .	173

---

6.4.1.1.	Diesel . . . . .	175
6.4.1.2.	Biodiesel Palma . . . . .	177
6.4.1.3.	Biodiesel Colza . . . . .	180
6.4.1.4.	Biodiesel Soja . . . . .	181
6.4.1.5.	Fischer Tropsch . . . . .	182
6.4.2.	Variación en la concentración total de partículas . . .	184
6.4.3.	Variación en el diámetro medio geométrico . . . . .	186
6.5.	Síntesis y conclusiones . . . . .	188
<b>7.</b>	<b>Conclusiones y trabajos futuros</b>	<b>191</b>
7.1.	Síntesis y conclusiones . . . . .	192
7.1.1.	Conclusiones referentes al desarrollo de la metodología de medida . . . . .	192
7.1.2.	Conclusiones referentes a la influencia de las características dinámicas del ciclo . . . . .	194
7.1.3.	Conclusiones referentes a la influencia en la formulación del combustible . . . . .	197
7.2.	Trabajos futuros . . . . .	198
7.3.	Producción científica . . . . .	200
	<b>Bibliografía</b>	<b>202</b>

# Índice de figuras

1.1.1. <i>Evolución de los motores Diesel en el parque automovilístico europeo.</i> . . . . .	2
1.1.2. <i>Evolución de los artículos publicados sobre partículas Diesel</i> . . .	6
1.3.1. <i>Metodología del estudio</i> . . . . .	10
2.3.1. <i>Estructura de las partículas de hollín</i> . . . . .	21
2.3.2. <i>Diámetro aerodinámico y de Stokes de una partícula irregular</i> . .	26
2.4.1. <i>Movimiento de una partícula debido a fenómenos de termofóresis</i> .	31
2.5.1. <i>Distribución de tamaños de partículas</i> . . . . .	38
2.5.2. <i>Conceptualización de la distribución de tamaños de partículas para motores actuales</i> . . . . .	40
2.6.1. <i>Grado de saturación de volátiles en función del grado de dilución y de la concentración de hollín medio</i> . . . . .	42
3.2.1. <i>Esquema de la instalación experimental</i> . . . . .	69
3.2.2. <i>Esquema del sistema de dilución de tubo poroso.</i> . . . . .	77
3.2.3. <i>Esquema del sistema de dilución por eyector.</i> . . . . .	78
3.2.4. <i>Esquema del instrumento de medida EEPS</i> . . . . .	79

3.2.5. Esquema del principio de funcionamiento de un ciclón . . . . .	80
4.3.1. Detalle de la topología de malla utilizada en el modelado del tubo poroso . . . . .	101
4.3.2. Detalle de la topología de malla utilizada en el modelado del eyector	102
4.3.3. Contornos de velocidades en $m/s$ en las diferentes zonas del sistema de dilución. Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Eyector, (c) Detalle de la garganta del eyector . . . . .	103
4.3.4. Distribución de los gases de escape a lo largo del sistema de dilución (fracción másica). Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Eyector. . . . .	104
4.3.5. Evolución de la proporción entre los gases de escape y los gases totales a lo largo del sistema de dilución para diferentes grados de dilución. . . . .	104
4.3.6. Contorno de temperatura en las distintas zonas del sistema de dilución en $^{\circ}C$ . Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Eyector. . . . .	105
4.3.7. Evolución de la temperatura de los gases a lo largo del sistema de dilución para diferentes temperaturas del aire de dilución en el PTD.	106
4.3.8. Trayectoria de las partículas en la zona de la segunda dilución (ED) antes de salir del sistema de dilución. . . . .	107
4.3.9. Eficiencia del sistema de dilución . . . . .	107
4.4.1. Condiciones de funcionamiento transitorias utilizadas en este estudio. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR). . . . .	110
4.5.1. Comparación en las medidas de distribución de tamaños de partículas bajo condiciones de operación estacionarias con los sistemas EEPS y SMPS (a) Modo de operación $A_{(L)}$ , (b) Modo de operación $B_{(M)}$ y (c) Modo de operación $C_{(H)}$ . . . . .	114

- 4.5.2. Comparación de la concentración numérica de partículas entre los sistemas EEPS y CPC durante el ciclo de caracterización SCT. (a) Concentración total de partículas, (b) Concentración de partículas de 30nm, (c) Concentración de partículas de 50nm (d) Concentración de partículas de 100nm . . . . . 117
- 4.6.1. Influencia de las partículas transportadas por el aire de dilución en la medida de distribución de tamaño de partículas. Modo de funcionamiento del motor  $B_{(M)}$  . . . . . 119
- 4.6.2. Evolución de la concentración numérica de partículas desde de la activación del sistema de dilución hasta su estabilización. (a) Variación de la concentración de número de partículas de 50 nm con una dilución en caliente, (b) Variación de la concentración de número de partículas de 30 nm con una dilución de frío. (c) Selección de los diámetros de partículas en el modo de funcionamiento  $A_{(L)}$  . . . . . 121
- 4.7.1. Influencia de la relación de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo SCT. (a) Variación en la concentración de número de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Concentración numérica media de partículas en los 11 escalones de subida, (d) Promedio del diámetro medio geométrico de la distribución de tamaños en los 11 escalones de subida. . . . . 125
- 4.7.2. Influencia de la relación de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo ELR. (a) Variación en la concentración numérica de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:20, (d) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:160 . . . . . 126

4.7.3. <i>Influencia de la relación de dilución en las concentraciones total de partículas, de la moda nucleación y de la moda acumulación, así como en el diámetro medio geométrico durante los ciclos de prueba transitorio. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo ELR. . . . .</i>	127
4.7.4. <i>Influencia de la temperatura de dilución en la concentración de numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo SCT. (a) Variación en la concentración de número de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Concentración numérica media de partículas en los 11 escalones de subida, (d) Promedio del diámetro medio geométrico de la distribución de tamaños en los 11 escalones de subida. . . . .</i>	128
4.7.5. <i>Influencia de la temperatura del aire de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo ELR. (a) Variación en la concentración numérica de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:20, (d) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:160. . . . .</i>	129
4.7.6. <i>Influencia de la temperatura del aire de dilución en las concentraciones total de partículas, de la moda nucleación y de la moda acumulación, así como en el diámetro medio geométrico durante los ciclos de prueba transitoria. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo ELR. . . .</i>	130
4.8.1. <i>Diagrama de fases teórico del aerosol en las diferentes etapas de la sistemas de dilución. . . . .</i>	132
4.8.2. <i>Sensibilidad en la medida de la distribución de tamaño de partículas a los factores de dispersión en las condiciones de medidas óptimas y no optimizadas. (a) Sensibilidad de la concentración numérica de partículas, (b) Sensibilidad del diámetro medio geométrico. . . . .</i>	134
4.9.1. <i>Cronograma del proceso de medida. . . . .</i>	135



5.2.1. Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros (NEDC). (a) Ciclo ECE-15 (Velocidad vs Tiempo), (b) Ciclo ECE-15 (Grado de Carga - Régimen de Giro vs Tiempo), (c) Ciclo EUDC (Velocidad vs Tiempo) y (d) Ciclo EUDC (Grado de Carga - Régimen de Giro vs Tiempo). . . . .	147
5.2.2. Ciclo de Conducción Real (CADC). (a) Ciclo CADC Urbano, (b) Ciclo CADC Carretera Rural, (c) Ciclo CADC Autovía. . . . .	148
5.2.3. Evolución de la respuesta del sistema de medida EEPS ante una entrada de tipo escalón (Ciclo SCT). . . . .	154
5.2.4. Variación del tiempo de respuesta del conjunto (sistema de dilución (PTD+ED) y el sistema de medida EEPS) en función del grado de dilución. . . . .	154
5.2.5. Evaluación de los errores de medida al no tener en cuenta los tiempos de desfases. (a) Error cometido al no tener en cuenta el $t_{med}$ . (b) Error cometido al no tener en cuenta el $t_{trans}$ . . . . .	155
5.3.1. Distribución de tamaño de partículas Ciclo ELR. . . . .	157
5.3.2. Variación de la relación aire/combustible ( $A/F$ ), durante el Ciclo ELR	158
5.3.3. Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape durante el Ciclo ELR. . . . .	159
5.4.1. Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo ECE-15. (a) Distribución de tamaños de partículas. (b) Variación de la concentración numérica de partículas, grado de carga y temperatura de los gases de escape. . . . .	160
5.4.2. Evaluación de la emisión de partículas Ciclo EUDC. (a) Distribución de tamaños de partículas. (b) Variación de la concentración numérica de partículas, grado de carga y temperatura de los gases de escape. . . . .	161

5.5.1. Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Urbano. (a) Distribución de tamaño de partículas. (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape. . . . .	162
5.5.2. Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Rural. (a) Distribución de tamaño de partículas. (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape. . . . .	163
5.5.3. Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Autovía. (a) Distribución de tamaño de partículas (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape. . . . .	164
5.6.1. Variación de la relación aire/combustible ( $A/F$ ). (a) Ciclo NEDC. (b) Ciclo CADC . . . . .	165
6.4.1. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Diesel con 7ppm de azufre . . . . .	175
6.4.2. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Diesel con 7ppm de azufre . . . . .	176
6.4.3. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Diesel con 50ppm de azufre . . . . .	177
6.4.4. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Diesel con 50ppm de azufre . . . . .	178
6.4.5. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Palma . . . . .	179
6.4.6. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Palma . . . . .	179
6.4.7. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Colza . . . . .	180

---

6.4.8. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Colza . . . . .	181
6.4.9. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Soja . . . . .	182
6.4.10. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Soja . . . . .	183
6.4.11. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible obtenido mediante el proceso de Fischer Tropsch . . . . .	183
6.4.12. Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible obtenido mediante el proceso de Fischer Tropsch . . . . .	184
6.4.13. Variación en la concentración numérica total de partículas (a) Ciclo ECE-15, (b) Ciclo EUDC . . . . .	185
6.4.14. Evolución de la concentración numérica total durante el Ciclo NEDC para todos los combustibles utilizados . . . . .	186
6.4.15. Variación en el diámetro medio geométrico de partículas para el combustible Diesel con 7ppm de azufre (Zona Urbana en detalle) .	187
6.4.16. Variación en el diámetro medio geométrico de partículas (a) Ciclo ECE-15, (b) Ciclo EUDC . . . . .	188
7.1.1. Resumen de la concentración total de partículas, así como de las modas núcleos y durante los distintos ciclos que componen el Ciclo NEDC. . . . .	195
7.1.2. Resumen de la concentración total de partículas, así como de las modas núcleos y durante las diferentes fases del Ciclo Artemis. . .	196
7.1.3. Resumen de la concentración total de partículas emitidas con los diferentes combustibles estudiados. . . . .	197



# Índice de tablas

2.1. <i>Diámetros aerodinámicos de partículas con diferentes densidades pero igual diámetro de Stokes (<math>2 \mu\text{m}</math>)</i> . . . . .	27
2.2. <i>Diámetros aerodinámicos de partículas con diferentes formas pero igual diámetro equivalente (<math>2 \mu\text{m}</math>)</i> . . . . .	28
3.1. <i>Especificaciones técnicas del motor DW12B TED4.</i> . . . . .	68
3.2. <i>Instrumentación y sistemas disponibles en la instalación experimental del motor DW12B TED4.</i> . . . . .	70
3.3. <i>Propiedades del combustible Diesel empleado.</i> . . . . .	71
3.4. <i>Propiedades del aceite lubricante empleado.</i> . . . . .	71
4.1. <i>Resumen de las condiciones de dilución utilizadas para el modelado CFD.</i> . . . . .	102
4.2. <i>Factores de dispersión sobre la medida de distribución de tamaños de partículas en motores.</i> . . . . .	108
4.3. <i>Modos de operación para la validación del sistema de medida en condiciones de operación estacionarias.</i> . . . . .	110
4.4. <i>Coefficientes de variación de la concentración numérica de partículas medidas con el EEPS en comparación con el SMPS.</i> . . .	115

---

4.5.	<i>Sensibilidad de la concentración numérica de partículas y del diámetro medio geométrico a los factores de dispersión. . . . .</i>	133
4.6.	<i>Protocolo seguido durante las medidas experimentales de las distribuciones de tamaños de partículas. . . . .</i>	136
5.1.	<i>Principales características de los Ciclos NEDC y CADC. . . . .</i>	149
5.2.	<i>Variación en la emisión total de partículas, moda núcleos y menores a 23nm durante las distintas fases de los Ciclos NEDC y CADC. . . . .</i>	166
6.1.	<i>Especificaciones técnicas del motor DW10B . . . . .</i>	172
6.2.	<i>Propiedades de los combustibles utilizados . . . . .</i>	174

# Tabla de símbolos

## GRIEGOS

$\chi$	Factor de forma
	Fracción molar
$\Delta$	Diferencia
$\delta$	Porosidad
$\mu$	Viscosidad
$\mu_t$	Viscosidad turbulenta
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Número de Prandtl
	Tensión superficial
$\tau$	Tensión
	Tiempo de reacción
$\varepsilon$	Energía cinética turbulenta

**LATINOS**

$\forall C$	Volumen de control
$A$	Área
$a$	Coefficiente de condensación
$C_d$	Coefficiente de arrastre aerodinámico
$D$	Coefficiente de difusión
$d$	Diámetro
$d_{50}$	Diámetro de corte
$dp$	Diámetro equivalente de partícula
$F$	Flujo de calor
$f$	Factor de fricción de Moody
$F_a$	Resistencia aerodinámica
$G$	Generación de energía
$GD$	Grado de dilución
$h$	Entalpía
$J$	Tasa de nucleación
$k$	Constante de tiempo
$l$	Longitud
$M$	Peso molecular
$N$	Concentración total de partículas
$NO_x$	Óxidos de nitrógeno



## Tabla de símbolos

---

$P$	Presión
$PM_{10}$	Partículas de diámetro aerodinámico menor a 10 micras
$PM_{2,5}$	Partículas de diámetro aerodinámico menor a 2.5 micras
$R$	Constante universal de los gases
$S$	Grado de saturación
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo
$V$	Velocidad
$Y$	Concentración másica

## SUBÍNDICES

$a$	Aerodinámico
$b$	Movilidad
$d$	Deposición
$ef$	Efectivo
$f$	Final
$g$	Gravedad
$i$	Inicial, Interior
$k$	Turbulenta
	Especie
	Transporte

<i>m</i>	Masa
<i>p</i>	Partícula (Inherente)
<i>r</i>	Relativo
<i>s</i>	Stokes
<i>vol</i>	Volumen

#### **SIGLAS**

ACEA	European Automobile Manufacturers Association
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
APM	Aerosol Particle Mass Analyzer
BET	Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller
CADC	Common Artemis Driving Cycle
CFL	Número de Courant
CLD	Chemiluminescence Detector
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
CPC	Condensation Particle Counter
CRT	Continuously Regenerating Trap
CVS	Constant Volume Sampling
DMA	Differential Mobility Analyzer
DNS	Direct Numerical Simulation
ECU	Electronic Control Unit

*Tabla de símbolos*

---

EEPS	Engine Exhaust Particle Sizer
EGR	Exhaust Gas Recirculation
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
EPA	Aerosol Mass Spectrometer
FID	Flame Ionization Detector
FPS	Fine Particle Sampler
GMD	Geometric Mean Diameter
HEI	Health Effects Institute
ISF	Insoluble Fraction
LES	Large Eddy Simulation
MARM	Aerosol Mass Spectrometer
NDIR	Non-dispersive Infrared Sensor
NEDC	New European Driving Cycle
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PMP	Particulate Measurement Programme
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOA	Secondary Organic Aerosol
SOF	Soluble Organic Fraction
TDMA	Tandem Differential Mobility Analyzer

*Tabla de símbolos*

---

TEM	Transmission Electron Microscopy
TS	Thermophoretic Sampling

# Capítulo 1

## Planteamiento de la tesis

### Contenido

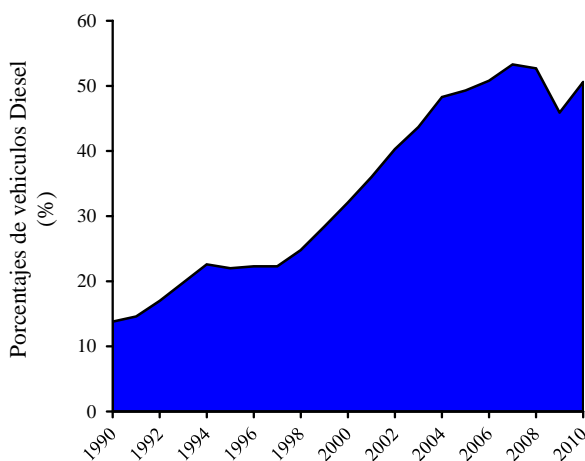
---

1.1. Marco científico y metodológico . . . . .	2
1.2. Motivación y objetivo del trabajo . . . . .	7
1.3. Metodología de trabajo . . . . .	9

---

## 1.1. Marco científico y metodológico

El fuerte aumento que ha experimentado el transporte terrestre, específicamente en el parque automovilístico, se ha visto reflejado en un incremento en la comercialización de vehículos a nivel mundial. Durante las últimas décadas la comercialización de coches con motores Diesel en toda Europa ha pasado de un 13.8% en 1990 a un 50.6% en el año 2010 según datos de la “*European Automobile Manufacturers Association*” (ACEA), tal y como se aprecia en la figura 1.1.1. Esta expansión es un reflejo de las ventajas de este sistema de propulsión en comparación con el motor gasolina; en términos de eficiencia, mantenimiento y durabilidad.



**Figura 1.1.1:** Evolución de los motores Diesel en el parque automovilístico europeo.

Sin embargo, un punto débil de los motores Diesel siempre ha sido las emisiones contaminantes, principalmente las emisiones de partículas las cuales son mucho mayores que las emitidas por los motores gasolina.

Cómo respuesta a esta problemática, los fabricantes del sector de la automoción han fomentado considerablemente la investigación dirigida a la reducción de estos contaminantes de los motores Diesel. A su vez las normativas que limitan las emisiones contaminantes producidas por los motores de automoción han sufrido sucesivas modificaciones haciéndose cada vez más estrictas. En la actualidad, la normativa vigente Europea establece los límites de emisión mediante el denominado estándar EURO 5, que determina los niveles máximos permitidos de emisiones de gases, humos y masa de partículas.

Además de la legislación en materia de control de emisiones del motor, se han impuesto estándares de calidad del aire para el control de los niveles ambientales de partículas. Así, en Europa se han fijado valores límite y objetivos normativos de concentración de partículas menores a 10 y 2.5 micras de diámetro aerodinámico ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ), introducidos por la Directiva de Calidad del Aire y Aire limpio para Europa (2008/50/CE). De manera similar la “*Environmental Protection Agency, USA*” (EPA) aplica valores límites de calidad del aire para ambas fracciones de PM.

A pesar de que existen diversas fuentes de generación de partículas en nuestra atmósfera la fracción más alta en las áreas urbanas proviene del transporte [1]. Según datos publicados en 2009 por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM) en el Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera, en 2007 las emisiones de partículas debidas a el sector transporte fueron aproximadamente el 28.3 % de las emisiones totales de  $PM_{10}$ , mientras que la aportación de este mismo sector sobre las  $PM_{2.5}$  se estimaron en al 36.3 % que: Además de estas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  primarias, en aire ambiente existe una importante proporción de PM de origen secundario formado en la atmósfera a partir de gases precursores ( $COV^1$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ , entre otros). Este PM secundario puede llegar a constituir el 70 % de la masa de  $PM_{2.5}$  en ambiente urbano. Por tanto es especial considerar que, para reducir PM en aire ambiente, es tan importante reducir las emisiones de PM primarias, como las

---

<sup>1</sup>Compuestos Orgánicos Volátiles

de los gases precursores de PM secundarios. Por lo que para cumplir las futuras normativas de emisiones, los fabricantes están produciendo motores con notables mejoras en el proceso de formación de la mezcla, y en consecuencia de combustión, así como el empleo de técnicas que contribuyen a controlar los factores físico-químicos que favorece la formación de ciertos contaminantes, como la recirculación de los gases de escapes (EGR<sup>2</sup>). También se están aplicando diferentes formulaciones del combustible y utilizando sistemas de postratamiento, logrando así emitir bajas concentraciones máscicas de partículas, manteniendo las ventajas de los motores Diesel concernientes a la fiabilidad, consumo de combustible y prestaciones.

No obstante, estas mejoras aunque reducen la emisión de partículas en términos máscicos, está aumentando el número de partículas con relación a los motores antiguos e inclusive desplazando las distribuciones hacia tamaños más pequeños, lo que atribuye un carácter considerablemente dañino a las partículas procedentes del motor Diesel. Según investigaciones en EE.UU y más recientemente en Europa, existe una relación entre las enfermedades respiratorias graves y la exposición a partículas procedentes del motor Diesel [2–5]. Por otra parte, la exposición de partículas Diesel parece estar relacionada con la exacerbación de infecciones respiratorias y de afecciones como el asma [6], a reducciones en la función pulmonar, así como al desencadenamiento de las enfermedades graves como el desarrollo de los tumores.

La toxicidad de las partículas Diesel se ha analizado a través de numerosos estudios tanto *in vitro* sobre cultivos de células con extractos de partículas [7], como en estudios *in vivo*, basados en la exposición intensiva de varias especies de animales a la inhalación del aerosol Diesel [7, 8]. Según los resultados de los experimentos *in vivo* [9], un aspecto importante que parece influir sobre la respuesta pulmonar a la inhalación de partículas es el tamaño de las mismas, ya que cuanto más fina es la partícula la inflamación que causa resulta ser mayor [4]. Experimentos realizados con

---

<sup>2</sup>del inglés *Exhaust Gas Recirculation*



distintos rangos de partículas [10, 11], han mostrado que partículas de diámetro ente 20 y 50 nm tienen un potencial inflamatorio casi el doble que partículas entre los 200 y 500 nm de diámetro. Esto es justificable, teniendo en cuenta que las partículas de mayor tamaño se depositan en las vías altas del sistema respiratorio, mientras las más pequeñas serán capaces de penetrar más profundamente, hasta la región alveolar, causando un mayor daño [10].

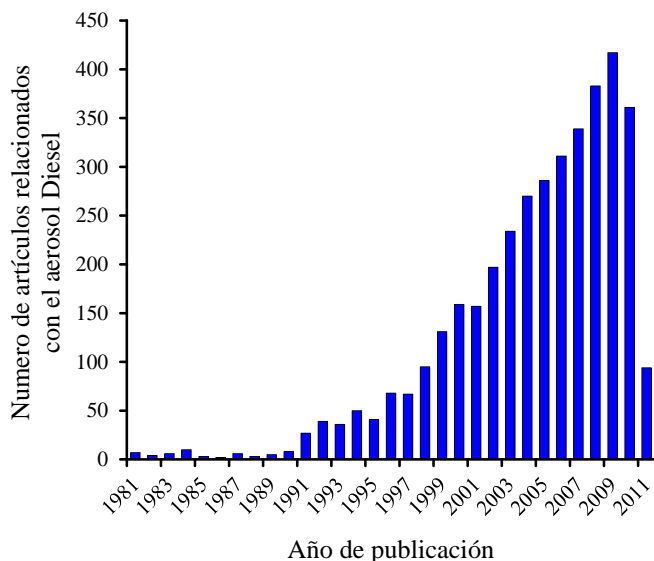
El interés por conocer, por un lado, los procesos de formación de partículas, la manera de medirlas y por otro lado, las vías de reducir su emisión, ha dado origen a un importante número de trabajos relacionados con estas temáticas. En la figura 1.1.2 puede observarse la evolución creciente de artículos publicados sobre partículas Diesel durante los últimos 30 años. Dichos datos han sido recogidos en la base de datos de la *ISI Web of Knowledge*<sup>3</sup>.

Este interés creciente por parte de investigadores y fabricantes de motores va ligado al establecimiento de nuevos estándares que controlan no solo la masa de partículas sino también el número de las partículas emitidas. La mayoría de los estudios se centran en determinar los efectos de la calidad del combustible y de la tecnología de los motores sobre el número y tamaño de las partículas emitidas, la comparación de distintos instrumentos de medida de número y tamaño de partículas. Uno de los principales estudios de investigación es el proyecto *Particulate Measurement Programme (PMP): Health Effect oriented Particle Emission Metrology for Type Approval of HD and LD-Vehicles* de la UNECE/GRPE<sup>4</sup> [12] en el que han colaborado países como Francia, Alemania, Italia, Holanda, Suecia, Reino Unido y Suiza. El objetivo de este macro proyecto fue desarrollar una nueva metodología de medida basada en la determinación del número de partículas emitidas por motores de vehículos de transporte

---

<sup>3</sup>El número de artículos correspondiente al año 2011 solo incluye los publicados hasta el mes de abril.

<sup>4</sup>Las siglas UNECE/GRPE hacen referencia al Grupo de trabajo sobre Contaminación y Energía perteneciente a la Comisión Económica de la Union Europea (*United Nations Economic Commission for Europe/Working Party on Pollution and Energy*).



*Figura 1.1.2: Evolución de los artículos publicados sobre partículas Diesel*

ligero y pesado. Las conclusiones del programa PMP resumidas en el documento [13], indican los requerimientos necesarios para la aplicación de un procedimiento de medida preliminar del número de partículas. A partir de la iniciativa del programa PMP y con el fin de dar aplicación a los hallazgos encontrados, las autoridades de la Comunidad Europea han decidido establecer este estándar, el cual se puso en marcha en la segunda fase de la aplicación de la normativa Euro 5<sup>5</sup> a partir de Noviembre de 2011, en donde se limita la emisión del número de partículas a  $6 \times 10^{11}$  partículas por kilómetro recorrido, sin embargo, el procedimiento

<sup>5</sup>La normativa Euro 5 se ha dividido en dos etapas, una primera que entró en vigor en 10/2010 donde las partículas son reguladas en función de la emisión másica, y una segunda etapa que entro en vigor en 11/2011 donde además de la regulación de la emisión másica, se pretende regular la concentración numérica de partículas, esta fase es denominada normativa Euro 5+.

propuesto por PMP exige la eliminación del 99% de los compuestos orgánicos volátiles que se encuentren en el aerosol, y solo se realiza la medida de la concentración numérica de partículas que tengan un diámetro mayor de 23 nm y menor a 2.5  $\mu\text{m}$ .

Sin embargo en la actualidad no existe un procedimiento estándar para la medida de la distribución de tamaños de partículas, la medida de una entidad tan compleja como el aerosol Diesel entraña una dificultad mucho mayor que la medida másica o la medida solo de la concentración numérica de partículas. Por una parte, se conoce que los factores de acondicionamiento de la muestra afectan drásticamente a las transformaciones que se pueden dar en el seno del aerosol Diesel, mientras que por otra parte la propia técnica de medida utilizada puede modificar los resultados experimentales.

Además de la problemática del procedimiento de medida, estudios recientes indican que aunque la masa total de partículas se ha reducido drásticamente en los motores Diesel gracias a las nuevas tecnologías, estos emiten un mayor número de partículas finas y ultrafinas que los motores de antigua generación [14–17].

## **1.2. Motivación y objetivo del trabajo**

Como punto de partida para el desarrollo de una metodología que permita la medida de distribuciones de tamaños de partículas durante condiciones de operación dinámicas, se hace necesaria la evaluación de los distintos factores que afectan al aerosol Diesel; en primer lugar, cómo afecta el proceso de acondicionamiento de la muestra sobre los resultados obtenidos, y en segundo lugar, evaluar como la propia dinámica de las condiciones de operación afectan al acondicionamiento de la muestra. Estas necesidades permiten hacer un esbozo de los objetivos planteados en el presente trabajo, los cuales quedarían enmarcados dentro de los requerimientos relacionados cuando se aborda un trabajo experimental de esta índole. Por una parte resulta evidente que las condiciones específicas

de medida generan cambios en los resultados experimentales obtenidos, por lo que es primordial caracterizar los efectos que tienen los sistemas y condiciones de dilución sobre los resultados experimentales obtenidos. Posterior a la caracterización de estas interacciones, es presumible que las condiciones dinámicas de funcionamiento tengan un efecto sobre las condiciones específicas de medida, lo que hace necesaria una optimización de los parámetros de medida en base a las condiciones de funcionamiento que se desea medir. Una vez optimizada y validada la metodología de medida podría entonces abordarse un estudio centrándose en la evaluación de las técnicas para la reducción de la emisión de partículas.

En síntesis, puede decirse que el objetivo del presente trabajo es el de arrojar luz sobre la influencia que ejercen los parámetros de medida y las condiciones de funcionamiento del motor, sobre las distribuciones de tamaños de partículas Diesel. Esta labor se sitúa en un contexto de notable interés humano y científico, reflejado en el gran aumento de estudios que relacionan las propiedades de tamaño y número de partículas Diesel con efectos nocivos sobre la salud.

De manera más específica los objetivos de la presenta tesis doctoral se enumeran a continuación:

1. Evaluación de distintas condiciones de dilución y su influencia sobre la medida experimental de la distribución de tamaños de partículas.
2. Estudio de la influencia de las condiciones de operación del motor sobre la medida de las distribuciones de tamaño de partículas.
3. Determinación de las condiciones óptimas para la medida de las distribuciones de tamaños de partículas a partir del análisis de la influencia de los parámetros de medida y las condiciones de funcionamiento, estableciendo como criterio fundamental que el proceso de medida permita la obtención de resultados independientes de los contornos experimentales.
4. Evaluación de las técnicas que se utilizan en la actualidad para la reducción en la emisión de partículas en los motores Diesel.

Utilizando la metodología desarrollada como herramienta básica para realizar una serie de estudios experimentales que permita evaluar las estrategias de:

- Sistemas de pos-tratamiento.
- Diferentes formulaciones en el combustible.

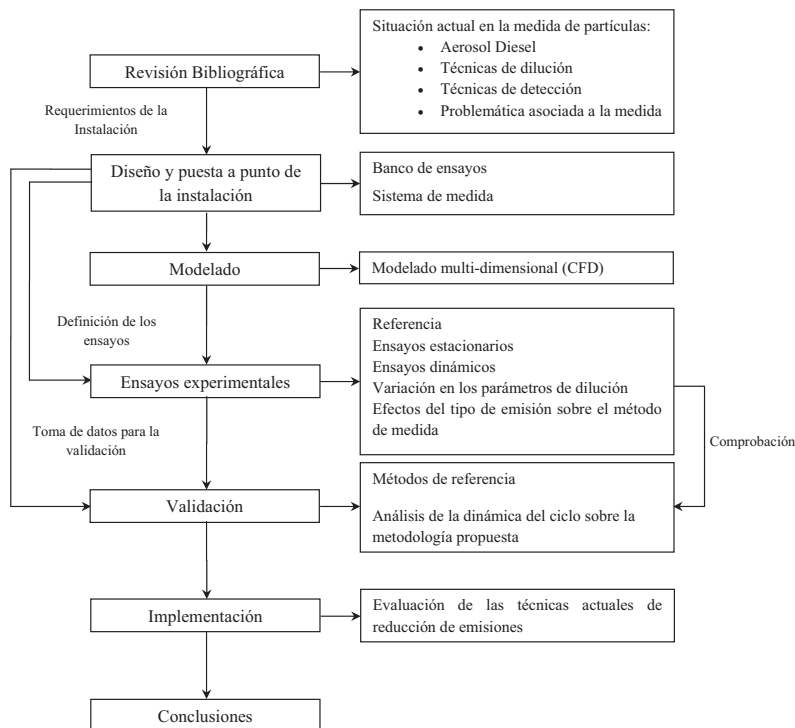
Adicionalmente, para poder alcanzar los objetivos establecidos se han utilizados diferentes herramientas de cálculo. En este sentido, un objetivo secundario del presente trabajo es la puesta a punto de herramientas de cálculo computacional para la evaluación de las características fluido-dinámicas de los sistemas de dilución.

### 1.3. Metodología de trabajo

El correcto planteamiento y definición de una metodología adecuada son indispensables para la consecución de los objetivos planteados en este trabajo. La metodología se muestra de forma esquemática en la figura 1.3.1.

Una vez seleccionado los objetivos del estudio y el camino a seguir, el primer paso fue la realización de una revisión bibliográfica lo más exhaustiva posible con el fin de evaluar el estado del arte acerca del aerosol Diesel, los temas que comprende dicha revisión bibliográfica son:

- Formación del aerosol Diesel. En este sentido se busca comprender cuales son los fenómenos que dan lugar a las partículas en los gases de escape de los motores diesel, debido al propio proceso de combustión así como a la evolución de los gases en el conducto de escape.
- Propiedades del aerosol. Es indispensable conocer cuáles son las características principales de los elementos que se desean medir



*Figura 1.3.1: Metodología del estudio*

con el fin de poder determinar los requerimientos de la instalación experimental así como estimar las limitaciones y las incertidumbres en la medida.

- **Sistemas para la medida.** Existe una extensa cantidad de estudios que recogen como el aerosol Diesel se ve afectado tanto por las distintas técnicas de acondicionamiento de la muestra como por las técnicas para la detección del mismo. La consulta de dicha bibliografía es necesaria para determinar de forma clara y precisa

cual es la problemática asociada a la medida de las distribuciones de tamaños de partículas en el aerosol de escape.

Los aspectos vinculados a la revisión bibliográfica son recogidos en el Capítulo 2.

Puesto que la metodología a desarrollar es de naturaleza empírica, es necesario contar con una instalación experimental versátil y moderna donde se puedan controlar de forma precisa las variables que afectan al funcionamiento del motor, así como la de los sistemas utilizados para la medida de las distribuciones de tamaños de partículas. Además es imprescindible contar con una plataforma que permita medir los parámetros de mayor interés. A partir de la literatura consultada y teniendo en cuenta los objetivos del presente trabajo, es posible determinar cuáles son los requerimientos que debe satisfacer la instalación experimental. En la primera parte del Capítulo 3 se recoge la información concerniente a la instalación experimental.

A pesar de contar con una instalación experimental de alto nivel, existen parámetros que no es posible medir, por lo que es necesario el uso de modelos matemáticos eficaces que permitan simular los fenómenos físicos asociados y poder tener acceso a esta importante información. El uso de un modelo matemático multi-dimensional (CFD<sup>6</sup>) se hace necesario para la caracterización fluido-dinámica de los procesos que se llevan a cabo en los sistemas de dilución, lo cual arroja información acerca de las variaciones que se observan cuando se realiza la medida experimentalmente. En la segunda parte del Capítulo 3 se agrupa los fundamentos utilizados para dicho modelado.

El modelado multi-dimensional junto con los ensayos experimentales es la mayor fuente de información en el presente estudio. Cabe destacar que se requiere una definición apropiada de los mismos para poder obtener unos resultados útiles. Los principales trabajos experimentales realizados en este estudio son:

---

<sup>6</sup>del inglés *Computational Fluid Dynamics*

- Ensayos de validación de la técnica de medida. Los resultados de dichos ensayos permitirán determinar la incertidumbre de la técnica de medida utilizada en este trabajo.
- Ensayos para evaluar las interferencias sobre la medida. Mediante un procedimiento riguroso se estudiara que efecto tienen las partículas que existen en aire de dilución, además se evaluarán las consecuencias que tiene sobre la medida el pre-acondicionamiento del sistema de dilución.
- Ensayos para determinar el efecto de las condiciones de dilución sobre las medidas. Los estudios paramétricos son una herramienta muy útil en el ámbito de los trabajos científicos. En este sentido los sistemas de medida permiten la realización de pruebas en donde se varíen independientemente los parámetros de dilución (grado de dilución, temperatura de dilución), de modo que sea posible cuantificar sus efectos sobre la medida de la distribución de tamaños de partículas por separado. Dichos ensayos serán utilizados para obtener la información necesaria para el modelado.

En el Capítulo 4 se tratan los aspectos relacionados con los ensayos experimentales así como los resultados obtenidos mediante el cálculo multi-dimensional

El análisis de la dinámica del ciclo sobre la medida de la distribución de tamaños de partículas permite validar la metodología propuesta y poder realizar un análisis comparativo de la emisión de partículas en el ciclo de homologación europeo (NEDC<sup>7</sup>) y un ciclo que representa las condiciones de conducción reales (CADC<sup>8</sup>). El Capítulo 5 se destina a dicho análisis.

La evaluación de las técnicas utilizadas actualmente para la reducción de emisiones son una fuente substancial de información para el desarrollo

---

<sup>7</sup>del inglés "New European Driving Cycle"

<sup>8</sup>del inglés "Common Artemis Driving Cycle"



de nuevas técnicas que permitan motores cada vez más respetuosos con el medio ambiente. Los resultados de emisión de partículas con la utilización de dichas técnicas se recopilan en el Capítulo 6

Para culminar el documento de tesis, el Capítulo 7 contiene una síntesis de las conclusiones obtenidas así como de las aportaciones más relevantes del presente trabajo.



# Capítulo 2

## Aerosol Diesel

### Contenido

---

<b>2.1. Introducción</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Objetivos</b>	<b>18</b>
<b>2.3. Conceptos fundamentales</b>	<b>19</b>
2.3.1. Definición de partícula	19
2.3.2. Composición y naturaleza de las partículas Diesel	20
2.3.3. Tamaño y forma de las partículas	22
2.3.4. Diámetro equivalente	24
<b>2.4. Procesos que afectan a la medida de emisiones del aerosol Diesel</b>	<b>29</b>
2.4.1. Interacción entre las partículas y las paredes del sistema de escape	30
2.4.2. Evolución de la partícula sobre el sistema de escape y línea de muestreo	33
<b>2.5. Distribución de tamaños de partículas</b>	<b>38</b>
<b>2.6. Caracterización del aerosol</b>	<b>40</b>
2.6.1. Acondicionamiento y dilución	40
2.6.2. Técnicas de caracterización de la emisión de partículas	44

<b>2.7. Factores que influyen sobre la medida de distribución de tamaños de partículas . . . . .</b>	<b>51</b>
2.7.1. Influencia de las condiciones de dilución . . . . .	51
2.7.2. Influencia de los parámetros del motor . . . . .	56
2.7.3. Influencia del combustible y el aceite lubricante . . . . .	58
2.7.4. Influencia de los sistemas de postratamiento . . . . .	60
<b>2.8. Estudios de la composición de las partículas en base a su distribución de tamaños. . . . .</b>	<b>61</b>

---

## 2.1. Introducción

Una de las principales características de las partículas emitidas por los motores Diesel, es su elevada inestabilidad en composición y estructura que dependen no sólo de las condiciones en que se efectúe la combustión, sino de la composición del combustible, de las condiciones de lubricación, de las trazas de impurezas o aditivos del lubricante y de las condiciones de dilución y post-tratamientos.

El conocimiento de los mecanismos de formación de estos compuestos durante el funcionamiento del motor se hace fundamental a la hora de diseñar los distintos sistemas del mismo, pues permite reducir la emisión de contaminantes, obteniéndose así motores más limpios con el consiguiente beneficio para el medio ambiente.

Adicionalmente, el concepto de dilución tiene especial importancia por la gran inestabilidad que tienen las partículas, ya que el equilibrio térmico en la atmósfera se alcanza conforme se produce la dilución de las partículas en el aire. Algunas partículas, como las que se forman sobre una base de ácido sulfúrico, pueden no estar totalmente desarrolladas hasta el "enfriamiento" total de los gases. Las partículas Diesel posteriores a la dilución forman sistemas polidispersos, es decir, que las partículas tienen diferentes tamaños, estos tamaños suelen ajustarse a distribuciones del tipo logarítmico normal o logarítmico hiperbólico por lo que la descripción de los tamaños debe darse en términos estadísticos con distribuciones de número, área o volumen.

Existe cada vez más evidencia acerca de los efectos perjudiciales que tienen las partículas sobre la salud de los seres humano. Algunos trabajos en lo que se ha estudiado el efecto toxicológico ejercido por partículas gruesas, finas y ultrafinas han revelado que la diferente potencia biológica de las partículas de distinto diámetro, se debe a su diferente localización sobre las células en función de su tamaño [18]. Además se considera que tanto el tamaño de la partícula como su composición química son importantes en términos biológicos. Li et al., (2002) [19]

mostraron que el tamaño de partícula y su composición química, están relacionados de forma que las partículas ultrafinas (o partículas inferiores a 100 nm) parecen tener un mayor contenido en hidrocarburos policíclicos aromáticos que las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>) y gruesas (PM<sub>10</sub>).

A pesar de la vinculación entre el número, tamaño y composición química de las partículas y el desarrollo de efectos adversos sobre la salud, la legislación actual a nivel Europeo regula la emisión de partículas procedentes de motores a través de la metodología propuesta por el PMP y controla la concentración ambiental de partículas en términos máxicos. Los actuales estudios médicos indican la necesidad de caracterizar las emisiones de partículas a través de otros parámetros más representativos o más específicamente relacionados con los efectos que estas pueden ejercer sobre la salud humana y de revisar la legislación vigente en esta materia. Como resultado ha surgido un intenso interés científico y por parte de la industria automovilística en las últimas décadas, área cuyo estado del arte se resume a lo largo del presente Capítulo.

## 2.2. **Objetivos**

Los objetivos perseguidos en la revisión del estado del arte de este documento son:

- Realizar un análisis del estado del conocimiento actual sobre el fenómeno de formación de partículas Diesel y los métodos de caracterización de sus propiedades.
- Sintetizar y recopilar toda la información relevante relacionada con el contenido de esta tesis doctoral, clasificada por temas; tratar de abarcar toda la información disponible que pueda convertirse en un punto de referencia del trabajo, y que permita relacionar lo realizado en este estudio con trabajos previos.

La labor principal de este capítulo es, por tanto, el análisis y la síntesis del trabajo previo realizado en este campo por diferentes autores, para clarificar así cual es el nivel de comprensión de los diferentes aspectos relacionados con el presente estudio. El estado del arte definirá además, el punto de partida que enmarcará la aportación científica que constituye este trabajo.

## **2.3. Conceptos fundamentales**

### **2.3.1. Definición de partícula**

Un aerosol, se define como una suspensión de partículas sólidas o líquidas, denominadas material particulado, en un gas portador. Este aerosol tiene distintas características o propiedades en función de su tamaño, forma o concentración de las partículas que contenga. De esta forma se define como aerosol homogéneo aquel cuyas partículas tienen idénticas características químicas, y aerosol monodisperso o polidisperso, aquel en que el material particulado tiene igual tamaño o diferente, respectivamente [20].

Asimismo, el desarrollo tecnológico encaminado a la mejora del nivel de vida que se ha producido desde la segunda mitad del siglo XX ha llevado a un aumento de los procesos de combustión, principalmente de combustibles fósiles. Durante el proceso de combustión elemental de un combustible líquido, el hidrógeno y el carbono de combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir energía, dióxido de carbono y vapor de agua. No obstante, la propia composición del combustible o sus impurezas, así como la relación aire-combustible localmente extremas provoca la formación de otros compuestos, normalmente contaminantes, entre ellos las partículas, formación especialmente importante en el proceso de combustión Diesel.

La elevada contribución a la contaminación atmosférica producida por el escape de los motores Diesel ha provocado que la rama de

la investigación, dedicada a la tecnología de aerosoles preste especial atención al estudio de las propiedades y comportamiento fisicoquímico de este aerosol, para así poder aplicar este conocimiento al desarrollo de distintos métodos de medida y control de este tipo de contaminante. Como resultado de estos estudios, el Parlamento Europeo en sus Directivas 88/436/CEE y 95/C 328/01 [21, 22] especifica los distintos métodos homologados para la determinación de la concentración másica de partículas emitidas por motores Diesel en vehículos de automoción y de otras aplicaciones, definiendo partícula como *"...cualquier materia sólida o líquida, excepto agua, atrapada en un material filtrante después de diluir los gases de escape del motor con aire limpio en unas condiciones de temperatura que no superen los 52°C"*

Una de las características del aerosol presente en los gases de escape de los motores Diesel, es su capacidad para que se produzcan cambios en sus propiedades físicas y químicas debido a diferentes procesos tales como: sedimentación, evaporación, condensación, crecimiento por colisión, depósitos en las superficies de las partículas, procesos fotoquímicos y crecimiento por higroscopia, entre otros.

Debido a estos procesos físicos y químicos que pueden ocurrir tanto en la línea de escape, como en el momento de diluirse en la atmósfera, se considera que una determinación exacta de las emisiones de partículas requiere una simulación de estos procesos de dilución, procesos que obligan a distinguir entre partículas primarias, aquellas que se forman directamente por el proceso de combustión y existen justo a la salida del cilindro, y partículas secundarias, resultante de alguno de los procesos mencionados anteriormente tanto en el escape, como ya directamente en la atmósfera.

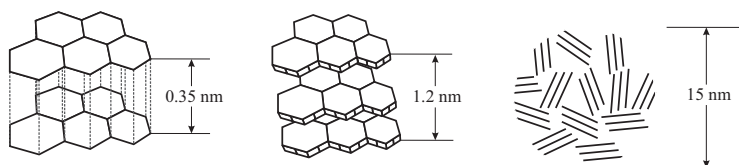
### **2.3.2. Composición y naturaleza de las partículas Diesel**

La alta peligrosidad que para el medio ambiente en general y para la salud en particular, presentan los compuestos que componen las



partículas Diesel hace imprescindible su caracterización química, aunque su composición puede sufrir variaciones según el tipo de motor, las condiciones de funcionamiento, del combustible utilizado y del proceso de muestreo y medida.

Las partículas están formadas por hollín, el cual se produce en el proceso de combustión. Aunque no existe una única teoría sobre la formación del hollín (o soot) [23], la teoría más aceptada se basa en que cada átomo de hidrógeno que se separa durante la combustión del combustible activa otra molécula provocando la formación y crecimiento de núcleos primarios de hollín que adoptan estructuras en forma de red [24]. El hollín junto con pequeñas cantidades de sulfatos, sulfitos, nitratos, nitritos, agua, cenizas y sustancias procedentes de los aditivos del combustible y lubricante, forman lo que se denomina fracción insoluble de la partícula (*Insoluble fraction - ISF*) debido a la insolubilidad en disolventes orgánicos. Las partículas primarias o núcleos de hollín, a temperaturas superiores a 500°C tienen forma de pequeñas esferas compuestas por partículas carbonosas estructuradas en redes cristalinas hexagonales llamadas plaquetas, conteniendo alrededor de un 1 % de peso en hidrógeno [25–27]. Estas plaquetas formadas por reacciones solido-gas, están dispuestas en capas formando pequeños cristales situados en planos paralelos a la superficie de las partículas, tal y como se observa en la figura 2.3.1, de forma que la partícula queda finalmente estructurada en capas simétricas respecto de su centro de gravedad.



**Figura 2.3.1:** Estructura de las partículas de hollín

La otra fracción de las partículas Diesel la componen los hidrocarburos, procedentes tanto del combustible como del lubricante, adsorbidos en la superficie del hollín. Estos hidrocarburos forma la fracción orgánica soluble de las partículas (*Soluble organic fraction - SOF*). Su composición puede analizarse mediante procesos de cromatografía tras ser separados del resto de los constituyentes por medio de métodos de extracción como el Soxhlet [28], en el que se aprovecha la solubilidad en ciertas sustancias como el diclorometano. El proceso de formación de estas partículas se ve favorecido por el descenso de las temperaturas en el sistema de escape. Además, los procesos de condensación de hidrocarburos y de adsorción de sobre la superficie de hollín, continúan durante la dilución de los gases de escape con el aire atmosférico.

El grado con el que los procesos de adsorción y condensación participan en la formación de partículas Diesel depende en gran medida de la composición del aerosol, de la presión parcial de los hidrocarburos en fase gas y de las condiciones de dilución. El efecto que la dilución y por tanto, la temperatura del aerosol procedente del escape tienen sobre la adsorción de hidrocarburos se analiza en el Capítulo 4 de esta Tesis.

### 2.3.3. Tamaño y forma de las partículas

Las partículas de un aerosol en la atmósfera cubren un amplio rango de tamaños, el cual puede ir desde unos pocos nanómetros hasta varias decenas de micras. Así, las partículas generadas en el proceso de combustión, tales como los que ocurren en procesos industriales o de generación de energía, en motores de automóviles o como las que se forman en el humo del tabaco, pueden llegar a ser tan pequeñas como 5nm y tan grandes como 30 $\mu$ m. Las partículas generadas en los procesos fotoquímicos que ocurren en la atmósfera pueden presentar tamaños de pocos nanómetros (nucleación) o centenas de nanómetros (condensación) o micras (moda mecánica); por otra parte las cenizas de las centrales térmicas de carbón tienen un rango de diámetro entre 0.1 y 50 $\mu$ m [29]. El tamaño es el factor más influyente sobre el tiempo que pueden estar en

suspensión las partículas en la atmosfera antes de su sedimentación, sobre la probabilidad de ser adsorbida por plantas o inhaladas por los seres humanos y los animales, sobre el grado de penetración en los pulmones, sobre la probabilidad de filtración, etc. Por lo tanto, el tamaño de las partículas está directamente relacionado con su peligrosidad o potencial como agente contaminante.

Robinson et al., (2007) [30] muestra que una vez emitidas a la atmósfera las partículas de hollín sufren importantes procesos de devolatilización dando lugar a la generación de COV muy reactivos que posteriormente condensan en forma de SOA<sup>1</sup>.

El tamaño de partículas emitidas por un motor Diesel, varía en el rango de 2.5nm hasta 30µm, es decir, desde magnitudes moleculares hasta visibles. Las esferas de hollín pueden tener diámetros comprendidos entre 10 y 80nm aunque la mayoría se encuentran en el rango entre 15 y 30nm [26,27].

Sin embargo generalmente el tamaño medio de las partículas crece a lo largo de la evolución que sufren desde el cilindro hasta la atmosfera, debido principalmente a fenómenos de agregación y aglomeración. El primero es la unión de varias partículas por medio de fuerzas de cohesión atómicas o moleculares, formando agregados de gran estabilidad. El segundo es la unión de partículas por medios de cohesión débiles como la tensión superficial, formando aglomerados de baja estabilidad. Ambos procesos así como las colisiones entre los aglomerados o agregados conllevan un crecimiento en forma de cadenas y racimos provocando que la partícula adquiera una forma totalmente irregular. En el caso de las partículas carbonosas, estos procesos suponen un obstáculo para la oxidación, pues la superficie de contacto con el oxígeno se ve reducida [31]. A medida que la temperatura de los gases de escape va disminuyendo, los fenómenos de agregación y aglomeración van perdiendo importancia frente a las colisiones entre aglomerados que forman el enracimamiento final de la partícula [32].

---

<sup>1</sup>del inglés "Secondary Organic Aerosol"

Asimismo debido a la disminución de la temperatura a lo largo del sistema de escape los fenómenos de adsorción y condensación de compuestos orgánicos de alto peso molecular tales como hidrocarburos sin quemar, hidrocarburos oxigenados (cetonas, esterés, éteres, y ácidos orgánicos) o hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH<sup>2</sup>), junto con pequeñas cantidades de especies inorgánicas, principalmente nitritos y sulfatos procedentes de los óxidos de azufre y nitrógeno gaseosos emitidos, provocan un crecimiento general de las partículas así como la generación de nuevas partículas [30].

#### 2.3.4. Diámetro equivalente

Según lo expuesto, el tamaño es uno de los parámetros más importantes para determinar las propiedades y efectos de las partículas. Sin embargo, no resulta fácil describir el tamaño de una partícula con una única magnitud. Solamente para el caso de partículas líquidas, las cuales son esféricas, el diámetro de la misma describe exactamente su tamaño. Para el caso de las partículas sólidas, con formas irregulares, se debe recurrir a cualquier otra propiedad que pueda ser descrita con una única magnitud, como el peso, el volumen o la superficie de la partícula. De este modo, midiendo una de estas propiedades por ejemplo la masa de la partícula, es posible convertir esta masa a aquella que tendría una esfera, obteniendo lo que se denomina como diámetro equivalente ( $dp_m$ ) de la esfera que describe la partícula, [33]. Por tanto, se puede definir el diámetro equivalente ( $dp_i$ ) como el diámetro de una esfera que tendría el mismo valor de una propiedad física particular  $i$  que la partícula irregular considerada [34].

El diámetro de una partícula retenida en un filtro o en una placa puede ser determinado geométricamente por medio de un microscopio óptico o electrónico [32]. No obstante dado que el impacto con tales obstáculos puede afectar el diámetro de las partículas, puede ser más

---

<sup>2</sup>del inglés *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*

adecuado medirlo por medio de la dispersión de la luz y la teoría de Mie o por su comportamiento, tal como la movilidad eléctrica, la velocidad de deposición o el comportamiento aerodinámico.

Es muy frecuente definir el diámetro de las partículas en términos de velocidad de deposición ( $V_d$ ), velocidad que alcanza la partícula cayendo en el aire por la influencia de la gravedad, considerándose que todas las partículas con velocidades de deposición similares tienen el mismo tamaño, sea cual sea su tamaño real, composición o forma. En el muestreo de partículas ambientales la definición más apropiada es la de diámetro equivalente aerodinámico ( $dp_a$ ) o diámetro de la esfera de densidad unitaria ( $\rho_o = 1 \text{ g/cm}^3$ ) que tiene la misma velocidad de deposición  $V_d$  que la partícula real. Según esta definición, dos partículas con formas o densidades diferentes, tienen el mismo diámetro aerodinámico si sus velocidades de deposición son las mismas.

El diámetro de Stokes ( $dp_s$ ) se basa en la resistencia aerodinámica que adquiere una partícula cuando su velocidad difiere de que aquella que lleva el fluido circundante. La ecuación que rige esta resistencia aerodinámica  $F_a$  es la siguiente:

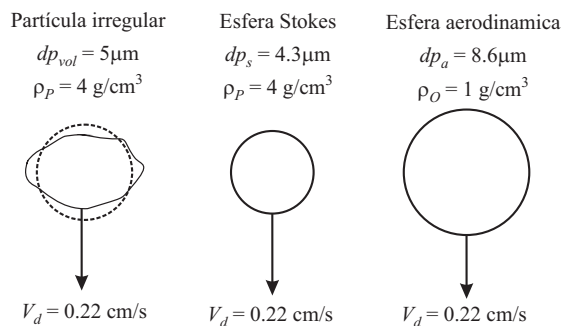
$$F_a = 1/2 \cdot \rho_a \cdot C_d \cdot A \cdot V_r^2 \quad (2.3.1)$$

Donde,  $\rho_a$  es la densidad del fluido en el cual se mueve la partícula,  $C_d$  es el coeficiente de arrastre aerodinámico,  $A$  el área frontal de la partícula en movimiento y  $V_r$  la velocidad relativa de la partícula respecto al fluido. Así, para una partícula esférica y compacta,  $dp_s$  tiene un valor igual al diámetro físico, mientras que para partículas irregulares  $dp_s$  es el diámetro de la esfera equivalente que posee la misma resistencia aerodinámica, es decir, la misma resistencia al movimiento que la partícula en cuestión en un fluido de igual viscosidad [35]. Por tanto, de esta definición y de la ecuación 2.3.1 es posible deducir que  $dp_s$  no depende de la densidad inherente del material que conforma la partícula ( $\rho_p$ ).

Partículas con igual densidad e igual diámetro de Stokes tienen la misma velocidad de deposición, de ahí que este diámetro también

se defina como el diámetro de la esfera que tiene la misma densidad y velocidad de deposición que la partícula irregular. Asimismo, las partículas de igual diámetro de Stokes que lleven idéntica carga eléctrica, tienen la misma movilidad eléctrica, es decir, la misma velocidad en un campo eléctrico unitario, igualándose en este caso el diámetro equivalente y el diámetro equivalente de movilidad ( $dp_b$ ).

La relación entre el tamaño físico de la partícula irregular, definido en este caso a través del diámetro de la esfera con igual volumen que dicha partícula ( $dp_{vol}$ ), y de los dos diámetros equivalentes definidos ( $dp_s$  y  $dp_a$ ) se muestran en la figura 2.3.2.






**Figura 2.3.2:** Diámetro aerodinámico y de Stokes de una partícula irregular

Según estas definiciones, partículas con el mismo tamaño y forma pero densidades diferentes pueden tener el mismo diámetro de Stokes y diferente diámetro aerodinámico, mientras que partículas con diferente forma y tamaño pueden tener el mismo diámetro aerodinámico, tal y como se aprecia en las tablas 2.1 y 2.2 [36].

Para partículas mayores a  $0.5\mu\text{m}$ , el diámetro equivalente de mayor interés es el aerodinámico, ya que los parámetros que lo determinan afectan al transporte, recolección y deposición en el tracto respiratorio de

**Tabla 2.1:** Diámetros aerodinámicos de partículas con diferentes densidades pero igual diámetro de Stokes (2  $\mu\text{m}$ )

	Partícula de baja densidad	$\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 2 \mu\text{m}$
	Partícula de densidad media	$\rho_p = 2 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 2.8 \mu\text{m}$
	Partícula de alta densidad	$\rho_p = 3 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 3.5 \mu\text{m}$

las partículas. Sin embargo, el diámetro aerodinámico está relacionado con el diámetro de Stokes por la ecuación (2.3.2)




$$dp_a^2 \cdot C(dp_a) = \frac{\rho_{ef}}{\rho_o} \cdot dp_s^2 \cdot C(dp_s) \quad (2.3.2)$$

Donde  $C(dp_a)$  es el factor de corrección de Cunningham calculado para  $dp_a$ ,  $C(dp_s)$  es el factor de corrección de Cunningham calculado para  $dp_s$  y  $\rho_{ef}$  es la densidad efectiva de las partículas.

En la literatura es posible encontrar simplificaciones de la ecuación (2.3.2) para relacionar el diámetro aerodinámico y el diámetro de Stokes. Hinds [20] documenta que para las partículas mayores a  $0.5 \mu\text{m}$ , esta relación entre el diámetro aerodinámico y el diámetro de Stokes sigue la expresión (2.3.3), mientras que para partículas menores a  $0.5 \mu\text{m}$  la relación sigue la expresión (2.3.4).

$$dp_a = \rho_{ef}^{1/2} \cdot dp_s \quad (2.3.3)$$

**Tabla 2.2:** Diámetros aerodinámicos de partículas con diferentes formas pero igual diámetro equivalente ( $2 \mu m$ )

	Esfera sólida	$\rho_p = 2 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 2 \mu m$
	Esfera hueca	$\rho_p = 0.5 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 2.8 \mu m$
	Forma irregular	$\rho_p = 2.4 \text{ g/cm}^3$	$dp_a = 1.3 \mu m$

$$dp_a = \rho_{ef} \cdot dp_s \quad (2.3.4)$$

Según estas ecuaciones, la densidad juega un papel importante en la determinación de aquellas propiedades de un aerosol relacionado con el transporte, tales como la velocidad de deposición y las características inerciales de las partículas contenidas en él. Sin embargo, debido a las dificultades que acarrea la medida independiente de la forma, porosidad y densidad inherente  $\rho_p$  del material que conforma la partícula, estos tres parámetros son combinados según la ecuación (2.3.5) [33] en lo que se ha definido anteriormente en la ecuación (2.3.2) como densidad efectiva  $\rho_{ef}$ , también denominada en la literatura como densidad aparente o densidad aerodinámica, debido a que el diámetro equivalente aerodinámico, por su propia definición depende de la  $\rho_p$  a diferencia del diámetro de Stokes.

$$\rho_{ef} = \left[ \frac{C(dp_m)}{C(dp_s) \cdot \chi} \right]^3 \cdot \rho_p \quad (2.3.5)$$

En la ecuación 2.3.5  $\chi$  es el factor de forma, concepto que se introduce para relacionar la velocidad de deposición de una partícula arbitraria con aquella experimentada por una esfera sólida de igual a la masa, a través



de las fuerzas aerodinámicas  $F_a$  de una y otra, teniendo en cuenta además, la porosidad de la partícula irregular  $\delta$  y su forma a través del factor  $k$ .

$$\chi = \frac{F_a}{F_a(dp_m)} = k \cdot \delta \frac{C(dp_m)}{C(\delta \cdot dp_m)} \quad (2.3.6)$$

Visto el concepto de diámetro equivalente, es evidente que la definición de diámetro que se elija para el estudio de las partículas debe ser consistente con el mecanismo dominante sobre las mismas. Así, las partículas menores a 500nm se depositan por difusión, por lo que la definición de diámetro debe estar basada en el diámetro equivalente de difusión, el cual resulta ser idéntico al de movilidad eléctrica. En cambio las partículas grandes se depositan por impactación, siendo en ese caso más apropiado el diámetro aerodinámico, aunque como se verá a continuación, las partículas finas son predominantes en las distribuciones de tamaños. Por tanto las técnicas utilizadas para la medida de distribuciones de tamaño deben estar basadas en los fenómenos que más afectan al aerosol que se desea medir.

## 2.4. Procesos que afectan a la medida de emisiones del aerosol Diesel

La medida de un aerosol Diesel viene determinado principalmente por tres parámetros: las condiciones ambientales, el sistema de muestreo utilizado para caracterizar las emisiones y las características fisicoquímicas del aerosol, consecuencia directa de los procesos ocurridos en el motor, tales como: la composición, tamaño, la concentración de las partículas del aerosol, la cantidad de compuestos orgánicos volátiles, compuestos provenientes del azufre y distintos residuos procedentes de los aditivos del combustible y el lubricante [1, 37, 38]. Asimismo, en la medida de distribuciones de tamaños habría que añadir el sistema de medida utilizado. Estos parámetros o factores pueden originar distintos procesos

que igualmente pueden acabar alterando la forma de la distribución de tamaños obtenida, repercutiendo en la repetitividad o comparabilidad de los resultados [39].

### **2.4.1. Interacción entre las partículas y las paredes del sistema de escape**

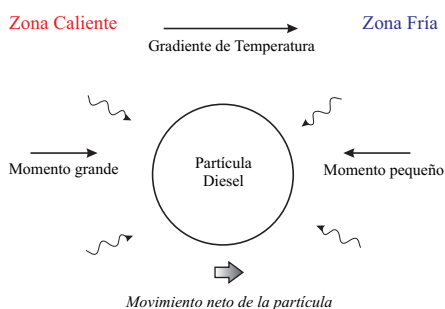
El aerosol que circula por el sistema de escape se encuentra expuesto a diferentes procesos que pueden producir pérdidas en las partículas, tanto a lo largo del sistema de escape, como durante el muestreo del aerosol debido a interacciones entre las partículas y las propias paredes del sistema. A continuación se describen brevemente estos procesos que pueden modificar las distribuciones de tamaños de partículas, desde la cámara de combustión hasta la atmósfera.

#### **2.4.1.1. Termofóresis**

El término termofóresis describe el movimiento de una partícula debido a fuerzas asimétricas provocadas por un gradiente de temperatura. Para el rango de las nanopartículas, es decir, partículas cuyo diámetro es más pequeño que el recorrido libre medio de las moléculas gaseosas que la rodean, la fuerza térmica resultante del gradiente de temperatura provoca que las colisiones de las moléculas del gas de la zona caliente, sean mucho más energéticas que aquellas ocurridas en la zona fría, induciendo un momento a la partícula mucho mayor que hace que la partícula acabe desplazándose hacia la zona fría, tal y como se ve en la figura 2.4.1. Si las partículas son mayores, las fuerzas térmicas también actúan sobre ellas, debiéndose considerar adicionalmente el gradiente de temperatura que sufre la propia partícula.

La velocidad de desplazamiento termofóretico aumenta con la disminución del tamaño de la partícula, por lo que este fenómeno debe ser tenido en cuenta sobre todo en el muestreo y determinación de

distribuciones en el rango de las partículas más finas [1]. Asimismo, en sistemas con el tubo de escape o líneas de muestreo en los que las paredes estén frías, el riesgo de deposición termofóretica aumenta, de forma que la posterior reentrada de las partículas depositadas, totalmente impredecible, puede aumentar la incertidumbre de medida [40].



*Figura 2.4.1: Movimiento de una partícula debido a fenómenos de termofóresis*

#### 2.4.1.2. Difusión másica

La difusión másica o difusiofóresis consiste en el movimiento de las partículas desde zonas de mayor concentración hacia zonas de menor concentración de partículas, debido a que la variación de concentración produce fuerzas no equilibradas en las partículas como consecuencia del intercambio de momento desigual entre estas y las moléculas del fluido. A este movimiento se superpone otro del tipo aleatorio e irregular (difusión Browniana<sup>3</sup>) causado por las colisiones de las moléculas del fluido sobre la superficie de las partículas [32]. Estos movimientos pueden provocar la pérdida de gran cantidad de partículas hacia las paredes del sistema de muestreo, sobre todo de las más pequeñas, ya que el coeficiente de

<sup>3</sup>Es el movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas, el movimiento aleatorio de estas partículas se debe a que su superficie es bombardeada incesantemente por las moléculas (átomos) del fluido sometidas a una agitación térmica.

difusión varía inversamente con el tamaño de la partícula [1, 28]. En el caso de los gases de escape de los motores Diesel los gradientes de concentración en el seno del gas no son demasiado grandes, por lo que la difusiofóresis pierde importancia frente al movimiento browniano.

#### **2.4.1.3. Impactación inercial**

Este fenómeno está provocado por la imposibilidad de ciertas partículas, especialmente las de mayor tamaño debido a su inercia, de seguir las líneas de corriente del fluido portador. De esta forma, dichas partículas acaban siendo excluidas o incluidas, según el propósito del sistema de medida utilizado en la línea de muestreo. De todos modos, un sistema de muestreo no iso-cinético o con gran cantidad de codos u obstáculos que promuevan la deposición de partículas, puede afectar considerablemente a las medidas realizadas, en especial a la distribución de tamaños en función de la masa ya que una pequeña pérdida en cantidad de partículas de gran tamaño supone un gran porcentaje de masa. Asimismo, estas partículas depositadas por impactación inercial, pueden volver a entrar en la corriente de gases de escape de una manera totalmente impredecible, provocando incertidumbres en la medida y poca repetitividad en los resultados [1,28,41]

#### **2.4.1.4. Deposición electrostática**

El fenómeno de deposición electrostática, puede ocurrir en sistemas de muestreo donde las líneas de transferencia sean de algún material que pueda verse afectado por cargas eléctricas. Así, si esta línea de transferencia experimenta un proceso de carga por cualquier motivo, el campo eléctrico resultante puede atraer hacia las paredes a las partículas que circulan por ella, las cuales pueden llevar asimismo cargas debido al proceso de combustión o porque previamente han pasado por un cargador, ya sea unipolar o bipolar, provocando finalmente que se separen de la corriente de gases.

Debido a que la movilidad eléctrica de las partículas cargadas aumenta con el diámetro de la partícula, en la misma medida aumenta la probabilidad de sufrir pérdidas debido a este fenómeno.

#### **2.4.1.5. Deposición gravitacional**

Al igual que la deposición electrostática o la impactación inercial, este fenómeno acarrea cierta variabilidad en las medidas de las distribuciones, debido a que las partículas más grandes pueden acabar depositándose por gravedad en secciones horizontales muy largas del tubo de escape o del sistema de muestreo, produciéndose su reentrada posterior en la corriente de gases de manera totalmente impredecible. Sin embargo, en el rango de tamaños de partículas de un motor Diesel de automoción, este no es un fenómeno de especial importancia [28,38,41].

#### **2.4.2. Evolución de la partícula sobre el sistema de escape y línea de muestreo**

Los procesos de interacción que se acaban de describir en el apartado anterior y que ocurren durante el proceso de transporte, bien sea en el sistema de escape del motor o por la línea de muestreo, actúan únicamente sobre partículas ya formadas influyendo tanto sobre aquellas más pequeñas (termofóresis o difusión), como sobre las más grandes (impactación inercial y deposición electrostática y gravitacional). Sin embargo, existen otros procesos que ocurren principalmente en el motor, tales como la formación de especies gaseosas o de residuos que posteriormente aparecen como factores de influencia en las distribuciones de tamaños cambiando tanto su forma como sus magnitudes.

Por tanto, un parámetro importante que debe ser considerado a la hora de caracterizar un aerosol Diesel es, además de las partículas carbonosas propiamente dichas, la cantidad de compuestos volátiles, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en dicho aerosol. Esto es

debido a que aunque puedan permanecer en fase gaseosa, pueden darse ciertas condiciones en el sistema de escape o en la línea de muestreo que favorezcan su conversión a partícula (nucleación de nuevas partículas líquidas) o favorezcan la adsorción sobre las partículas ya existente, contribuyendo con el crecimiento de las mismas.

#### **2.4.2.1. Adsorción-desorción**

La adsorción, es un proceso de adherencia de ciertas moléculas sobre la superficie de un material que hace de agente adsorbente. En el caso particular de los gases de escape de un motor Diesel, las moléculas que se adsorben son primordialmente los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aerosol, mientras que como agente adsorbente actúan las partículas de hollín que están igualmente presentes en ese momento.

La adsorción puede ocurrir a presiones muy por debajo de la presión de saturación de dichas especies [42], de forma que la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos sobre las partículas depende fundamentalmente de los siguientes factores:

- Grado de saturación de las distintas especies orgánicas gaseosas
- Superficie de adsorción disponible
- Energía de adsorción
- Tiempo para que la adsorción ocurra

De estos cuatro parámetros los más importantes son el grado de saturación y, por supuesto, que exista suficiente superficie en las partículas existentes para que pueda ocurrir la adsorción. El grado de saturación  $S$  de una especie gaseosa, se define como la relación entre la presión parcial de dicha especie y su presión de saturación. Este parámetro gobierna la capacidad de la especie de ser adsorbida o condensarse de forma que si  $S$  supera la unidad, tiende a ocurrir la condensación y si  $S$  es menor tiende a

producirse la adsorción en fase gaseosa. Únicamente cuando  $S$  se iguala a la unidad, las fases líquidas y gaseosas de la especie se encuentran en equilibrio igualándose la condensación y la evaporación.

Existen diversos modelos que simulan el fenómeno de adsorción de hidrocarburos sobre las partículas procedentes del motor Diesel. Así, el modelo isoterma de Langmuir [31], el cual tiene como hipótesis fundamentales que la temperatura se mantiene constante durante el proceso de adsorción al igual que las energías de adsorción. Este modelo considera que cuando empieza la adsorción de hidrocarburos, las moléculas gaseosas forman una capa que se une físicamente a la superficie disponible de las partículas, cesando el proceso una vez se han llenado todos los espacios disponibles para ello. En cambio, el modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET), también isoterma y con energías de adsorción uniformes, permite la formación de múltiples capas de forma que para distintos valores de grado de saturación  $S$ , lo que hace posible dividir el proceso de adsorción en cuatro regiones [31,43].

- *Región I.* Para valores de  $S$  comprendidos entre 0 y 0.1, la adsorción se produce en una sola capa.
- *Región II.* Para valores de  $S$  comprendidos entre 0.1 y 0.8, el incremento de  $S$  no proporciona un incremento significativo en la cantidad de hidrocarburos adsorbidos.
- *Región III.* Para valores de  $S$  comprendidos entre 0.8 y 0.9, comienza un proceso de adsorción en múltiples capas.
- *Región IV.* Para valores de  $S$  mayores de 0.9, la adsorción de hidrocarburos empieza a parecerse más a un proceso de condensación hasta que  $S$  supera la unidad y la adsorción desaparece completamente para pasar a ser condensación.

De todos modos, la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles sobre las partículas de hollín en el aerosol Diesel, no es un proceso químico de

unión de los hidrocarburos con la superficie de la partícula sino un proceso físico en cierta medida reversible. Así, si el grado de saturación empieza a decrecer, como ocurre cuando la dilución de los gases se realiza de una forma lenta y continua, estos compuestos pueden sufrir desorción y volver a su estado gaseoso inicial.

#### 2.4.2.2. Nucleación

La combinación de estos factores que se acaban de mencionar, el grado de saturación y la superficie disponible de las partículas, va a afectar a otro mecanismo, la nucleación de nuevas partículas líquidas, que pueden provocar un cambio en la distribución resultante.

A grados de saturación altos con poca superficie disponible para que se produzca la adsorción o condensación de especies gaseosas sobre las partículas, puede ocurrir que dichas especies formen nuevas partículas por nucleación.

La nucleación de nuevas partículas puede ocurrir por dos mecanismos bien diferenciados: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea [20]. En la nucleación homogénea, las moléculas gaseosas pueden formar nuevos racimos que si son suficientemente grandes y el vapor está sobresaturado, pueden constituir núcleos de condensación, formándose partículas líquidas. En cambio, la nucleación heterogénea ocurre, cuando hay pequeñas partículas primordialmente de ácido sulfúrico o metales procedentes de los aditivos del combustible y lubricante, que actúan como agentes condensadores para los compuestos orgánicos volátiles presentes que hacen crecer a las partículas. Esta última forma de nucleación puede ocurrir a grados de saturación mucho menores que los necesarios para la nucleación homogénea, ya que no es necesario un estado de sobresaturación. Finalmente, una vez las nuevas partículas formadas por nucleación han alcanzado un determinado tamaño crítico, su crecimiento continúa por adsorción o condensación, en función del grado de saturación de las moléculas.



Numerosos investigadores [1, 15, 28, 37, 41, 44–47] han resaltado este fenómeno de la nucleación heterogénea, como responsable de la formación de la moda núcleos que aparece en las distribuciones de tamaños observadas en los motores Diesel.

#### 2.4.2.3. Condensación-evaporación

El fenómeno de la condensación puede verse, cuando los compuestos orgánicos volátiles presentes en la corriente de gases llegan al grado de sobresaturación. Del mismo modo, la formación inicial de una gota o partícula se produce a través de la nucleación de moléculas o iones. Sin embargo, cuando estas partículas alcanzan cierto diámetro crítico, su crecimiento se produce por condensación requiriéndose para ello un estado de sobresaturación de especies susceptibles de condensación. Por tanto, si este grado de saturación decae, las especies condensadas pueden evaporarse y las partículas disminuyen su tamaño o incluso desaparecen [1].

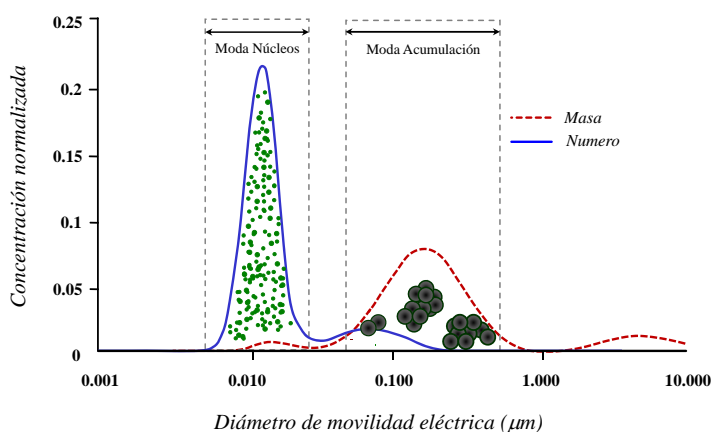
#### 2.4.2.4. Coagulación

Al igual que los mecanismos relacionados con las interacciones entre las partículas y las paredes, el fenómeno de la coagulación afecta únicamente a partículas ya formadas de cualquier tamaño.

La coagulación también llamada coalescencia, es un proceso de aglomeración debido a las colisiones que sufren las partículas entre ellas, de forma que el tamaño de las mismas aumenta sin variar la concentración másica total en la distribución. Este proceso depende de la relación entre el tiempo de residencia del aerosol en la línea de muestreo y el tiempo de coagulación, el cual es inversamente proporcional a la concentración de partículas existentes y por tanto, al grado de dilución fijado [20].

## 2.5. Distribución de tamaños de partículas

Las distribuciones de tamaños de partículas dependen del tipo de motor, de las condiciones de operación y del combustible utilizado así como de los parámetros de muestreo. Sin embargo se puede establecer una distribución idealizada de tamaños de partículas en el aerosol de escape de un motor como la que aparece en la figura 2.5.1 [1]



*Figura 2.5.1: Distribución de tamaños de partículas*

Las distribuciones de tamaños de partículas Diesel generalmente son de tipo logarítmico-normales y bimodales en estructura [39], con tamaños que van desde varios nanómetros a varias micras. Las dos modas se denominan respectivamente núcleos y acumulación.

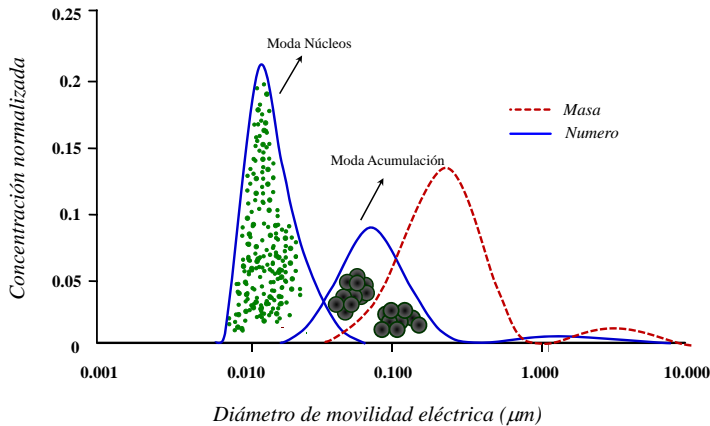
La moda núcleos, está compuesta por partículas con un diámetro equivalente menor de 30 nm y son comúnmente llamadas nanopartículas. Son partículas primarias formadas posteriores a la combustión, debido a mecanismos de nucleación homogénea y heterogénea de material volátil, constituida principalmente por hidrocarburos y azufre. Una pequeña fracción de esta moda también puede estar formada por partículas sólidas, compuestas por cenizas metálicas procedentes de aditivos del combustible

o del aceite de lubricación, y también pueden ser partículas de hollín de muy pequeño tamaño [48, 49]. Esta moda está constituida por una gran cantidad de partículas, por lo que es especialmente notable cuando se representa la distribución de tamaños en número. Sin embargo y debido a su pequeño tamaño, tienen muy poca masa, por lo que su efecto sobre la distribución en masa es insignificante. (figura 2.5.1).

Mientras que la moda acumulación, está compuesta por partículas que tienen un diámetro equivalente en el rango de 40 nm a 1  $\mu\text{m}$ . Estas partículas son principalmente aglomerados de las partículas primarias de hollín, en cuya superficie se encuentra material volátil adsorbido. Aunque las partículas de la moda acumulación tienen una modesta contribución sobre el número de partículas, su tamaño mucho más grande respecto a las partículas de la moda núcleos, hace que esta moda sea particularmente notoria respecto a la moda núcleos cuando se representa la distribución de tamaños en función de la masa.

No obstante la distribución de tamaños de partículas presentada por Kittelson et al., (1998) [1] es válida para la mayor parte de los motores fabricados en la última década, pero una nueva conceptualización de la distribución de tamaños más acorde a la emisión de los motores Diesel de última generación ha sido propuesta por Stetter et al., (2005) [50], cuya representación se muestra en la figura 2.5.2. En ella se muestra una distribución de tamaños donde la moda núcleos y acumulación aparecen parcialmente solapadas y no totalmente separadas como la conceptualización de Kittelson et al., (1998) [1], lo que viene a representar una forma más acertada el tipo de distribuciones de tamaños que se suelen medir en los motores actuales.

De acuerdo con Friedlander et al., (2000) [51] la distribución de tamaños de un aerosol en el que el proceso de coagulación, es más rápido respecto de los fenómenos dinámicos evoluciona asintóticamente con el tiempo a una distribución normal logarítmica de desviación estándar constante, que se mantiene invariable con el tiempo y que es independiente de la distribución de tamaños inicial. Este tipo de distribuciones de tamaños asintótica es lo que se denomina *self-perserving*



**Figura 2.5.2:** Conceptualización de la distribución de tamaños de partículas para motores actuales

distribution [51]. En el caso de las partículas Diesel, de acuerdo con los estudios experimentales de Harris y Maricq (2001) [52], las distribuciones de tamaño de partículas emitidas por motores ligeros alcanzan este estado invariante.

## 2.6. Caracterización del aerosol

### 2.6.1. Acondicionamiento y dilución

La metodología de medida empleada, así como el proceso de acondicionamiento y dilución de la muestra de los gases de escape para la medida de la distribución de tamaños, resulta determinante sobre los resultados experimentales. Normalmente para la medida de la emisión másica de partículas y de la distribución de tamaños, se realiza la dilución y el enfriamiento de la totalidad o de una porción de los gases de escape, de manera que con esto se simula el fenómeno de dilución que tiene lugar

en las condiciones reales de salida de los gases de escape a la atmósfera. Por otra parte, este procedimiento tiene otras funciones adicionales, como reducir la concentración de las partículas y la temperatura de la muestra a un nivel aceptable para el sistema de medida y también para controlar los fenómenos de condensación/adsorción y nucleación de volátiles que tienen lugar durante el proceso de dilución.

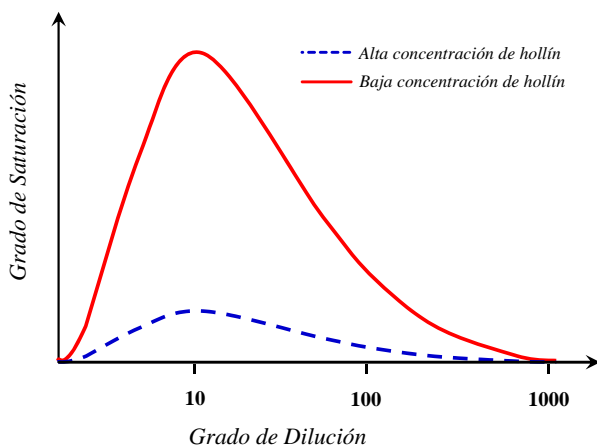
Como se ha comentado en el apartado 2.4, en el que se describían los procesos que afectan al aerosol Diesel, estos se pueden producir en la dilución y enfriamiento de los gases de escape; cuando se emplean grados de dilución reducidos las tasas de nucleación/condensación pueden ser elevadas, de manera que gran parte de la materia volátil pasa a fase particulada. Por el contrario, el uso de diluciones a elevadas temperaturas permite que las especies volátiles que aún se encuentran en fase gaseosa no cambien de fase evitando la nucleación de dichas especies.

El rango de dilución que se suele emplear en los sistemas de dilución a escala de laboratorio es de 5 a 100, lo que de acuerdo con Kittelson et al., (1998) [1], puede fomentar la generación artificial de partículas por nucleación. En la figura 2.6.1 se muestra el efecto del grado de dilución sobre el grado de saturación en este rango crítico, en función de la concentración de hollín en el escape. Las concentraciones elevadas de hollín permiten la supresión de las elevadas concentraciones de volátiles en el medio, reduciendo el grado de saturación y la probabilidad de que se produzca la nucleación. Por el contrario, cuando la concentración de hollín es reducida los grados de saturación alcanzados son elevados, pues las partículas carbonosas no ofrecen una superficie de adsorción suficiente para reducir la concentración de volátiles en el medio.

De acuerdo con estos autores, el uso de los grados de dilución superiores a 100 son suficientes para eliminar la sobresaturación de volátiles que conducen a la nucleación, sin embargo, el empleo de diluciones elevadas puede conducir a un descenso acusado de la temperatura, lo que también puede fomentar la nucleación. En la actualidad no existe una definición clara de cuáles son las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la dilución de los gases de escape, pues la

reproducción de las condiciones reales de dilución implica alcanzar grados de dilución del orden de 1:1000 en un tiempo de 1 segundo [1], lo que requiere sistemas de control más costosos y de mayores requerimientos de los que se disponen en los laboratorios.

En los distintos laboratorios dedicados a la investigación de las características de las partículas emitidas por los motores Diesel, se utilizan diversos sistemas para llevar a cabo la dilución de los gases de escape. Los más utilizados son los túneles de dilución total, o de dilución parcial, así como los sistemas de dilución por etapas.



**Figura 2.6.1:** Grado de saturación de volátiles en función del grado de dilución y de la concentración de hollín medio

### 2.6.1.1. Túneles de dilución total

El principio de funcionamiento de los túneles de dilución total o *Constant Volume Sampling* (CVS), se basa en diluir la totalidad de los gases de escape en una corriente de aire en unas condiciones ambientales de referencia. Una muestra de la mezcla diluida se recoge con una sonda

iso-cinética, que respeta la velocidad de la muestra con el fin de que las partículas más finas no desvíen su trayectoria en la proximidad de la sonda.

Los túneles de dilución total normalmente trabajan con grados de dilución moderados ( $< 1:10$ ), sin precalentamiento del aire de dilución, lo que hace imposible controlar el grado de dilución y la temperatura de dilución independientemente. Además de las dificultades de control de estos sistemas, es previsible que se lleven a cabo los procesos de nucleación y condensación debido a la rápida caída de la temperatura que sufre el gas procedente del escape del motor. Otro problema asociado con los sistemas CVS es la presencia en segundo plano de compuestos volátiles o partículas que se encuentran en el aire de dilución lo cual puede distorsionar la medida.

#### 2.6.1.2. Túneles de dilución parcial

Los túneles de dilución parcial o minitúneles tienen el mismo principio de funcionamiento que los de dilución total, pero con la ventaja de que su tamaño es reducido y su coste menor. Los minitúneles sólo diluyen una parte de los gases de escape y sin embargo no limitan el tamaño del motor debido a que trabajan con un volumen de muestreo constante.

La única dificultad de este dispositivo, es poder asegurar que la relación entre el caudal total de gases escape y el caudal de muestra (*split ratio*) sea independiente de las condiciones de funcionamiento del motor, por lo que su uso en condiciones de operación dinámicas es limitado, debido a la necesidad de disponer de un sistema rápido para el control del caudal de muestra. Sin embargo el sistema puede usarse para ensayos en condiciones de operación dinámicas si existe una alta correlación entre el caudal de gases extraídos y el caudal total de gases escape.

### 2.6.1.3. Sistemas de dilución por etapas

Estos sistemas están diseñados para trabajar con caudales muy pequeños del orden de unos pocos litros por minuto, por lo que tienen un tamaño muy compacto, con un control de temperaturas y caudales más sencillo; los mismos se pueden conectar directamente en el tubo de escape o bien como sistemas de dilución secundarios aplicados sobre la muestra diluida procedente de un sistema CVS o de un túnel de dilución parcial. Debido a que la dilución de los gases se produce en varias etapas, el grado de dilución alcanzado es mucho mayor que el grado de dilución alcanzado con los sistemas CVS o los túneles de dilución parcial.

Estos sistemas son los más apropiados cuando se desean realizar medidas de distribución de tamaños de partículas en condiciones de operación dinámicas, ya que los gases de escape tienen períodos de residencia cortos en el sistema evitando los procesos de interacción de la muestra, reduciendo la incertidumbre y aumentando la precisión en la medida. Además con los grados de dilución alcanzados con estos sistemas se evita la saturación de los equipos de medida.

### 2.6.2. Técnicas de caracterización de la emisión de partículas

A medida que han ido surgiendo nuevas necesidades para la determinación de las propiedades de las partículas emitidas por los procesos de combustión se han desarrollado una serie de técnicas de medida adecuadas para ello. Los parámetros que suelen utilizarse para cuantificar este tipo de partículas son:

- Masa total
- Concentración en número
- Distribución de tamaños
- Composición y estructura



A continuación se describirán las técnicas de caracterización de partículas más relacionadas con las aplicadas dentro de esta tesis doctoral.

### 2.6.2.1. Emisión másica

Hasta el momento la normativa que establece los límites de emisión de materia particulada se encuentra definida en términos de emisión másica. La masa de partículas se determina a través del llamado método gravimétrico, consistente en la dilución total o parcial de los gases de escape, y la recolección de la materia particulada en una muestra diluida proporcional al caudal total de escape, a una temperatura menor o igual a 52°C. La sensibilidad del método gravimétrico es cada vez más limitada debido a que la emisión másica de partículas es progresivamente menor en los motores actuales debido al uso de combustiones más limpias.

En los motores futuros la masa recogida por el método gravimétrico puede ser inferior a 0.2 mg, resultando cuestionable si tal cantidad es detectable al usar un filtro de recogida de partículas cuyo peso es 1000 veces mayor que el de la propia muestra. Adicionalmente, la existencia de una cantidad considerable de partículas del modo nucleación formadas por material semi-volátil no es detectable por este método, dado que dichas partículas son de muy pequeño tamaño y representan una contribución muy pequeña a la masa total.

Las denominadas técnicas de extinción de luz también se emplean para determinar la concentración másica de las partículas en suspensión en un gas. El principio de funcionamiento se basa en que las partículas que son iluminadas por un haz de luz, dispersan esta luz en todas las direcciones y simultáneamente transforman parte de ésta en otras formas de energía (absorción). El proceso global se llama extinción de luz y trata únicamente con la atenuación de la luz a lo largo de un eje. Los opacímetros son sistemas de medida cuyo principio de funcionamiento se basa en el método de extinción de luz. La medida obtenida por estos sensores se puede correlacionar con la masa de las partículas [53, 54], sin

embargo, las correlaciones no son siempre de buena calidad cuando se trata de medidas en condiciones diluidas, debido a que los opacímetros no producen medidas fiables cuando existe una baja concentración de partículas en el escape.

### 2.6.2.2. Concentración en número

El sistema convencional usado para la medida del número de partículas es el Contador de Partículas por Condensación (CPC<sup>4</sup>). El principio en que se basa esta técnica de medida incluye tres procesos. El aerosol fluye primeramente a través de una reserva de alcohol o agua, de forma que tras un tiempo de residencia en esta zona, las partículas se encuentran saturadas por vapor. A continuación el aerosol pasa a lo que se denomina sección de condensación donde la temperatura se reduce por enfriamiento de las paredes de la cámara, lo que conduce a la sobresaturación en la corriente del aerosol enfriado. Como resultado las partículas crecen por condensación del vapor en su superficie. Las partículas que habrán crecido hasta un tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$ , a continuación se detectan por un sistema de dispersión de luz.

Un problema que presenta este tipo de medida es que las pérdidas de partículas por difusión son más importantes en la determinación del número de partículas que en la medida de la masa, requiriéndose mayor dilución y tiempos de residencia cortos para obtener resultados fiables. Otro problema potencial del uso de equipos CPC es que su límite inferior de detección se encuentra entre 2.5 y 23nm dependiendo del modelo usado. Si existe un elevado número de partículas próximas a este límite de detección, las medidas obtenidas no son muy precisas. El contador de partículas se utiliza en conjunto con los analizadores de movilidad eléctrica (DMA<sup>5</sup>) para determinar la distribución de tamaños de partículas.

---

<sup>4</sup>del inglés *Condensation Particle Counter*

<sup>5</sup>del inglés *Differential Mobility Analyzer*

### 2.6.2.3. Distribución de tamaños de partículas

Los sistemas utilizados para determinar la distribución de tamaños de partículas en el rango sub-micrométrico, están basados en técnicas de movilidad eléctrica o de impacto de partículas. Los equipos más usados actualmente para la determinación de la distribución de tamaños de partícula son los analizadores de movilidad eléctrica *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) y el *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS) mientras que el analizador por impacto de partículas más utilizado es el *Electrical Low Pressure Impactor* (ELPI).

#### **Medida de la distribución de tamaños de partícula mediante técnicas eléctricas.**

El equipo SMPS es uno de los sistemas más utilizados para la determinación de la distribución de tamaños de partículas sub-micrométricas. Este equipo está formado por un neutralizador de aerosoles, un analizador de movilidad eléctrica y un contador de partículas por condensación como el descrito en el apartado anterior.

El neutralizador utilizado es bipolar con una fuente de Kr-85<sup>6</sup> emisor beta, que expone a las partículas a altas concentraciones de iones positivos y negativos. De esta forma, las partículas adquieren una distribución de cargas siguiendo la ley de Fuchs (equilibrio de Boltzman) a continuación pasan por el analizador de movilidad eléctrica, donde las partículas son separadas por su tamaño en función de su movilidad eléctrica. Las partículas con un rango de movilidad eléctrica definido, correspondiente a un determinado rango de tamaños, son extraídas del sistema y llevadas hasta el CPC que realiza el conteo de las partículas extraídas, de manera que se obtiene el número de partículas que corresponde a cada seleccionado.

---

<sup>6</sup>El isótopo Kr-85 es un gas inerte radiactivo que se produce en la fisión del uranio y del plutonio.

Una de las limitaciones de este equipo es que presentan un tiempo de medida relativamente largo (aproximadamente 3 minutos), por lo que no puede emplearse en ensayos en régimen transitorio del motor. Con el fin de solventar esta limitación se ha diseñado una variante del equipo SMPS, que es el denominado EEPS, en este equipo se utiliza un neutralizador de carga unipolar, en lugar del neutralizador de carga bipolar de Kr-85 radiactivo, el cual proporciona un nivel de carga positiva perfectamente definido a las partículas. Estas partículas pasan entonces por el analizador de movilidad eléctrica, en el cual se usa un electrodo segmentado capaz de recoger partículas con distinta movilidad eléctrica, de modo que a partir de la corriente eléctrica generada por las partículas recogidas en cada segmento se puede determinar el número y tamaño de éstas [55]. El tiempo de determinación de una distribución de tamaños mediante este equipo es de 0.1 segundos.

#### **Medida de la distribución de tamaños de partículas con impactores.**

El equipo ELPI o Impactor eléctrico de baja presión, es un impactor inercial en cascada que permite determinar la distribución de tamaños en masa y número. Las partículas una vez que han atravesado un cargador unipolar, pasan a través de las distintas etapas de impacto del equipo en función de su tamaño, de manera que cuando éstas se depositan sobre una de las etapas del equipo se produce una corriente eléctrica, que al detectarse en un electrómetro, permite determinar la cantidad de partículas retenidas [56].

#### **Medida de la distribución de tamaños de partículas mediante procesado digital de imágenes.**

Un método alternativo a las técnicas de medida en línea de la distribución de tamaños, es el uso de técnicas de procesado digital de imágenes, obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido

(SEM<sup>7</sup>) y de transmisión de electrones (TEM<sup>8</sup>) [57]. Para el uso de esta técnica normalmente se requiere de sustratos que faciliten el procesado de la imagen obtenida, por lo que estos se deben tener bajo contraste, aunque mediante un tratamiento más elaborado de imágenes pueden usarse como sustrato directamente los filtros de recogida [54].

#### 2.6.2.4. Estructura

La estructura y composición de las partículas Diesel, se encuentra estrechamente relacionado con la eficiencia de la oxidación de las mismas dentro de la propia cámara de combustión, así como en los catalizadores de oxidación [58–61], además de aportar información acerca de la historia de las partículas de hollín desde su formación en la cámara de combustión a su salida al exterior. Resulta por tanto interesante determinar las propiedades morfológicas de las partículas y su relación con los cambios en las condiciones de operación o los parámetros de funcionamiento de motor.

#### Medida de la estructura.

Uno de los métodos más extendidos para la determinación de las propiedades del hollín producido en el proceso de combustión, consiste en la aplicación de técnicas de microscopia electrónica y dispersión de luz. Para la aplicación de este procedimiento se usa lo que se denomina muestreo termoforético (TS<sup>9</sup>), seguido del tratamiento de imágenes obtenidas por microscopio electrónico (TEM), mediante esta técnica se puede determinar el radio de giro de los aglomerados y del número de partículas primarias que integra cada aglomerado [62].

Otra técnica empleada para la determinación del diámetro equivalente se encuentra en el tamaño de Ristimaeki et al. (2002) [63], basada en

<sup>7</sup>del inglés *Scanning Electron Microscopy*

<sup>8</sup>del inglés *Transmission Electron Microscopy*

<sup>9</sup>del inglés *Thermophoretic Sampling*

la combinación de las medidas de distribución de tamaños de movilidad eléctrica y de diámetro aerodinámico obtenidas en paralelo mediante un equipo SMPS y un ELPI.

Los métodos más recientes de determinación de la estructura de las partículas se basan en la medida de la dimensión fractal<sup>10</sup>, la cual se determina mediante el establecimiento de relaciones entre la masa de partículas y el diámetro de movilidad eléctrica. Entre estas técnicas se encuentran las aplicadas por Park et al., (2003) [64] en la que se realiza la selección de un determinado tamaño de partícula mediante el uso de un analizador de movilidad eléctrica y la subsiguiente aplicación de un impactor.

#### **Medida de la densidad aparente.**

Las técnicas empleadas para la determinación del diámetro equivalente se utilizan igualmente para la determinación de la estructura de las partículas, pues esta puede derivarse del cálculo del diámetro equivalente. Un método extendido para determinar la densidad aparente de las partículas consiste en el uso combinado de separadores de partículas por movilidad eléctrica y por diámetro aerodinámico. Kelly y McMurry (1992) [33] introdujeron el concepto básico, el cual consiste en la introducción de las partículas separadas mediante un analizador de movilidad eléctrica en un impactor. Maricq et al., (2000) [65] determinaron la densidad y el diámetro equivalente de las partículas mediante un método similar basado en el uso de un analizador de movilidad eléctrica y un ELPI. Schleicher et al., (1995) [66] y Skillas et al., (1998) [67] hicieron una aproximación diferente, ya que en vez de variar el tamaño de la partícula se varió la presión en el impactor con el fin de obtener valores de presión correspondientes a una eficiencia de recogida para cierto tamaño de movilidad eléctrica. Andrews et al., (2001) [68] calcularon la densidad aparente a partir de la comparación de medidas de masa de partículas

---

<sup>10</sup>La dimensión fractal, es el factor que indica las características estructurales de un objeto fractal, siendo esta de valor 1 para aglomerados en forma de cadena, 2 para discos y 3 para aglomerados de forma esférica

recogidas en un impactor Andersen y de las distribuciones de tamaño obtenidas mediante un equipo ELPI.

Otra variante es el equipo *Tandem Differential Mobility Analyzer-Aerosol Particle Mass Analyzer* (TDMA-APM), éste se utiliza para determinar la densidad aparente en función del tamaño de partícula. El sistema consta de un analizador de movilidad eléctrica similar al utilizado por el equipo SMPS, en el cual se separan las partículas por tamaño. Una vez seleccionadas las partículas de un tamaño determinado pasan a la unidad del APM, en cuyo interior las partículas sufren los efectos de una fuerza centrífuga y una fuerza eléctrica que actúan en sentidos contrarios, de forma que solo ciertas partículas penetran a través de la apertura de salida del cilindro, pasando al sistema detector.

Además de la determinación del diámetro equivalente y la densidad aparente, la combinación de técnicas de determinación de movilidad eléctrica y del diámetro aerodinámico con las técnicas de procesado digital de imágenes TEM, permite la determinación de factores dinámicos de forma de las partículas como la densidad del material inherente de las partículas [69]

## **2.7. Factores que influyen sobre la medida de distribución de tamaños de partículas**

### **2.7.1. Influencia de las condiciones de dilución**

El tipo de sistema de muestreo y dilución y las condiciones específicas en que tiene lugar la adquisición de la muestra, parecen ser determinantes sobre las medidas tanto de la masa como del número y tamaño de partículas. En la literatura pueden encontrarse un número de estudios realizados con el fin de determinar, el grado de influencia de los factores relacionados con el acondicionamiento y la dilución de la muestra de gases de escape susceptibles de afectar a la medida de la distribución de tamaños

de partículas. A continuación se revisarán algunos de los trabajos más significativos.

### 2.7.1.1. Grado de dilución

El grado de dilución es un parámetro determinante de las medidas de distribución de tamaños de partículas. Los resultados de los estudios realizados no siempre llegan a criterios unánimes, posiblemente debido al uso de distintos sistemas y grados de dilución, así como diferentes motores y condiciones de operación.

En los trabajos de Abdul-Khalek et al., (1998) [47], Ntziachristos et al., (2003) [70] y Kasper et al., (2004) [71], se encontró una disminución de la moda acumulación con el del grado de dilución hasta un valor de este para el que dicha moda se mantenía constante, junto con una reducción progresiva de la moda núcleos. En otros trabajos, sin embargo, se obtuvo una moda acumulación invariante frente al grado de dilución, aunque la tendencia de la moda núcleos en algunos casos se reducía [72] y en otros aumentaba [70, 73, 74]. Un resultado concluyente de estos estudios es la invariabilidad de la moda acumulación en ciertas condiciones de dilución, y la alta sensibilidad de la moda núcleos ante los cambios en las condiciones de dilución.

### 2.7.1.2. Temperatura de dilución

La influencia del aire utilizado para la dilución sobre la distribución de tamaños de partículas también se ha evaluado. Estos trabajos indican que la reducción de la temperatura en el punto de mezcla induce a la formación de un número mayor de partículas de la moda núcleos [37, 40, 45, 70, 72, 75–77]

El enfriamiento de los gases de escape sin dilución o con un grado de dilución bajo, causa una gran nucleación/condensación de los compuestos volátiles; mientras que una temperatura de dilución alta evita los procesos



de nucleación/condensación de los compuestos volátiles que aún se encuentran en fase gaseosa. Por otra parte, si además de precalentar el aire de dilución se utiliza un grado de dilución suficientemente alto, el grado de saturación puede mantenerse lo suficientemente bajo en todo momento. Esta técnica se denomina dilución caliente. La dilución en caliente es usada para impedir que la temperatura no descienda por debajo de la temperatura donde se produce la sobresaturación crítica [45,65].

Para evitar la nucleación, la dilución debe ocurrir a una temperatura suficientemente alta como se mencionó anteriormente, sin embargo en condiciones ambientales la formación de partículas de nucleación es muy probable, a pesar de que los grados de dilución ambientales son grandes (1:1000) y que se alcanza en tiempos muy cortos. Esto se debe a un rápido descenso de la temperatura de los gases [28].

También es posible permitir la formación de partículas por nucleación y posteriormente calentar la muestra ya diluida a una temperatura donde se evaporen los compuestos volátiles que hayan sufrido la nucleación. En este caso si la dilución es lo suficientemente alta para evitar la sobresaturación, la re-nucleación de los compuestos no podrá llevarse a cabo. El inconveniente de utilizar esta técnica de evaporación es que al calentar los compuestos volátiles se evaporan tanto las partículas formadas en la dilución por los procesos de nucleación/condensación, como las partículas formadas originalmente a partir de compuestos volátiles en el propio motor.

### 2.7.1.3. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia, definido como el tiempo que la muestra permanece dentro del sistema de muestreo y dilución, también es un parámetro que afecta a los resultados de distribución de tamaños, porque durante la etapa de transporte y dilución tienen lugar fenómenos de condensación, nucleación, adsorción y aglomeración de partículas, que dependerán de esta escala temporal. El emplazamiento de la sonda

para la extracción de la muestra, las dimensiones del sistema de muestreo y dilución y la velocidad de la muestra dentro de dicho sistema influyen sobre el tiempo de residencia, pudiendo afectar a las distribuciones de tamaños de partículas medidas [78]. Desantes et al., (2004) [79], Ntziachristos et al., (2003) [70], Abdul-Khalek et al., (1999) [38] encontraron aumentos de la moda núcleos con el incremento del tiempo de residencia, mientras que la moda acumulación se mantenía invariante. En el trabajo de Mathis et al., (2004) [45] se obtuvo una reducción de la moda núcleos con el aumento del tiempo de residencia, junto con un desplazamiento hacia tamaños mayores, lo que es indicativo de que al aumentar el tiempo de residencia se da una mayor coagulación de las partículas del modo nucleación formadas por material semi-volátil.

Además de los parámetros de dilución, el procedimiento de medida resulta influyente sobre los resultados obtenidos. En la literatura pueden encontrarse diversos trabajos en los que se evalúa la evolución temporal de las medidas y la influencia del tiempo de servicio motor sobre las distribuciones de tamaños de partículas Diesel [80]. Un factor común que tienen estos estudios de estabilidad, es que la moda acumulación se mantiene constante en el tiempo mientras que la moda núcleos presenta una variabilidad considerable, pudiéndose dar un aumento, observado con el uso de una sola etapa de dilución [73] o una reducción, tendencia observada con el empleo de más de una etapa de dilución [79, 81–83].

Asimismo se ha investigado la influencia del pre-acondicionamiento del motor sobre la medida de partículas. Los trabajos en lo que se ha llevado a cabo esta evaluación de repetitividad y reproducibilidad de las medidas reflejaron la necesidad de realizar diferentes etapas de pre-acondicionamiento [77, 78, 83, 84].

La acusada dependencia de la medida de la distribución de tamaños respecto del sistema de dilución y del procedimiento de medida empleado es un tema que preocupa a los diferentes laboratorios a escala mundial que trabajan en esta área. Con el fin de conocer las dimensiones de la variabilidad de las medidas de las distribuciones de tamaños de partícula, un conjunto de laboratorios europeos ha llevado a cabo un estudio

comparativo mediante la realización de campañas de medida sobre un mismo motor, con sistemas de muestreo y dilución idénticos y siguiendo un procedimiento de medida común [82]. El sistema de dilución empleado en tal estudio consistió en un túnel de dilución parcial y dos etapas de dilución secundarias, mientras que los equipos de medida estándares fueron un impactor gravimétrico en cascada, un prototipo de cargador por difusión, un equipo ELPI y un CPC. Con estos instrumentos se obtuvo la medida del número total de partículas, la superficie activa y la distribución de tamaños en masa y número. Los resultados obtenidos en condiciones estacionarias indicaron coeficientes de variación de un 20 a 60 % en la medida del número de partículas dentro de un mismo laboratorio, y coeficientes del orden del 75 % entre las medidas en distintos laboratorios. La medida de tamaño medio de partícula no presentó tanta variabilidad, con coeficientes de un 15 a 20 % dentro de un mismo laboratorio y del 12 % entre laboratorios. En las medidas en régimen transitorio la variabilidad obtenida también fue elevada, del 20 al 40 % en un mismo laboratorio y del 50 % entre laboratorios para la medida del número de partículas, mientras que para la medida de tamaño medio la variabilidad obtenida se situó cercana al 20 %.

La experiencia en el uso de las técnicas de medida por parte de los distintos laboratorios fue determinante en la calidad de los resultados. De los ocho laboratorios involucrados en este estudio solo tres se encontraban familiarizados con la metodología de medida, por lo que era más probable la ocurrencia de errores en los laboratorios donde no se había aplicado el método previamente. Gran parte de la variabilidad de los resultados procedía del sistema de muestreo y de su sensibilidad a las diferencias en el grado de dilución. Sin embargo, cuando se llevó a cabo un seguimiento exhaustivo del protocolo de medida y se garantizó un mejor control de las variables de dilución, se obtuvo una mejora considerable de la repetitividad entre los diferentes laboratorios. La principal conclusión de los resultados de repetitividad y reproducibilidad en este estudio es que solo el empleo de un sistema de muestreo estándar y el seguimiento de un

protocolo de medida estricto pueden conducir a la obtención de medidas de repetitividad aceptables.

### 2.7.2. Influencia de los parámetros del motor

El interés por las distribuciones de tamaños de partículas Diesel surgió debido a la aparición de una serie de trabajos que indicaban que la aplicación de nuevas tecnologías, diseñadas para la reducción de la emisión másica de partículas, podría estar fomentando la generación de un número elevado de partículas de pequeño diámetro. El estudio más representativo indicando esta posibilidad fue el publicado por el *Instituto de Efectos sobre la Salud de Estados Unidos* (HEI) [85], estudio en el que se comparaba la concentración numérica de partículas en motores de antigua y nueva generación. La publicación de estos resultados fue el desencadenante del interés de la industria automovilística, la ciencia y las entidades gubernamentales sobre la caracterización del número y tamaño de las partículas Diesel.

En la actualidad existen varias teorías formuladas para explicar el aumento en el número de partículas que se ha medido en estos estudios comparativos entre motores Diesel de diferente generación. Dicho incremento se debería a la existencia de una elevada concentración de precursores de partículas de la moda núcleos (HC y SO<sub>2</sub>), como consecuencia de la acusada reducción de las partículas de la moda acumulación que se ha conseguido en las últimas décadas. Las partículas de hollín de la moda acumulación actúan como *esponjas*, adsorbiendo sobre su superficie la materia volátil existente en el medio, de manera que el grado de saturación de estos compuestos se ve reducido con la disminución de la cantidad de partículas de hollín debido a la aplicación de las nuevas tecnologías en los motores Diesel, la cantidad disponible para la adsorción de volátiles es mucho menor y como resultado a medida que se alcanza la saturación, tiene lugar el fenómeno de nucleación, formándose un número muy elevado de partículas de la moda de nucleación.

Entre los primeros estudios que aparecen como consecuencia a los resultados presentados en el estudio del HEI [85] se encuentra el trabajo de Kittelson (1998) [1], consistente en el análisis del efecto de las condiciones de operación sobre la distribución de tamaños de partículas en motores de distinta generación.

Tras el estudio de Kittelson (1998) [1] se realizaron diferentes trabajos en los que se evaluaba la influencia de diversos parámetros de motor sobre la distribución de tamaños de las partículas emitidas. La presión de inyección ha sido uno de los parámetros estudiados que ha ofrecido resultados de mayor interés y controversia. En la mayoría de los trabajos [81, 86–91] se obtuvo como factor común la reducción de la moda acumulación con el incremento de la presión de inyección. Sin embargo, en cuanto a la moda núcleos no existe una respuesta unánime entre los resultados de diferentes laboratorios. Mientras que algunos autores [88, 89, 91, 92] han observado un notable incremento con el aumento de la presión de inyección, otros investigadores no han observado ningún efecto notable sobre dicha moda [46, 86].

El efecto del inicio de la inyección sobre la distribución de tamaños también ha sido evaluado por algunos investigadores [78, 87, 90, 93], aunque la conclusión de estos estudios es que no existe una tendencia clara en la influencia de este parámetro, pues en algunos casos se detectaron reducciones en la moda de acumulación con el retraso de la inyección mientras que en otros se observó un aumento de la misma [50].

El efecto de las inyecciones múltiples sobre las distribuciones de tamaños de partículas también han sido objeto de estudios [14, 17, 90, 92]. Las configuraciones de inyecciones múltiples estudiadas han sido la inyección piloto [90, 92], la post-inyección [14, 17, 92], y las dobles post-inyecciones [14] aunque los estudios publicados no hacen una evaluación del efecto de esta estrategia, sino que tan solo comparan un caso de inyección partida entre otras estrategias de motor, con el nominal de inyección simple. Los resultados de estos trabajos indicaron, que la post-inyección puede producir un aumento de las partículas de la moda

acumulación, mientras que con la inyección piloto se produce el efecto contrario.

Otro parámetro influyente en las distribuciones de tamaños de partículas es la recirculación de los gases de escape (EGR), los trabajos llevados a cabo para evaluar la influencia muestran que se da un aumento de la moda de acumulación con el incremento de la tasa aplicada, acompañado por un desplazamiento de las distribuciones a tamaños mayores [78,87,94,95].

La comparación de la influencia de diferentes condiciones de régimen y carga puede encontrarse también en la literatura. La mayoría de autores [32, 76, 78, 96] encontraron un aumento del número de partículas de la moda de acumulación con el aumento de la carga, aunque el uso de plena carga produjo un descenso en el número de partículas en algunos casos [32,78,96]. Sin embargo Shi et al. (1999) [74] midieron una reducción en el número de partículas con el aumento de la carga. Estas tendencias contrarias se deben a que el efecto controlante en cada caso sea la formación o la oxidación de partículas, de manera que el balance final entre los dos fenómenos determina la tendencia observada.

### **2.7.3. Influencia del combustible y el aceite lubricante**

La composición del combustible es determinante en el proceso de combustión, y por tanto en la composición de los productos de la combustión, entre ellos, las partículas emitidas. Existe una serie de trabajos experimentales realizados para estudiar el efecto de combustibles y lubricantes de distinta composición sobre las distribuciones de tamaños de partícula, con especial interés sobre la formación de la moda núcleos. Los trabajos que evalúan el efecto del contenido de azufre en el combustible son unánimes al concluir que un aumento en la concentración de azufre, conduce a la generación de una moda núcleos más elevada [83,97,98]. Esto es debido a la contribución del azufre a los fenómenos de nucleación que tienen lugar durante el enfriamiento y dilución de los gases de escape, y a

su papel como núcleo para la condensación heterogénea de hidrocarburos. Así, un combustible con una concentración de 50ppm de azufre puede producir una moda núcleos un 20% mayor que un combustible con una concentración de azufre de 10ppm [15, 83]. En cuanto a la moda acumulación no se ha observado efectos muy significativos a causa del cambio en la composición de azufre, salvo en la zona correspondiente al solape con la moda núcleos.

De la misma manera se ha investigado la influencia de sustituir el gasóleo convencional por Biodiesel o mezclas de ambos combustibles. Los resultados reportados en numerosos estudios confirman una reducción en la masa de partículas al incrementar la concentración de Biodiesel en la mezcla del combustible. [99–105].

Sin embargo, varios estudios muestran que, aunque la masa de partículas se reduce enormemente, el número de partículas especialmente las más pequeñas, experimentan un fuerte incremento [1, 29, 99, 106, 107]. Esto se debe a un descenso de la fracción insoluble (ISF) que se ve compensado por un notable incremento de la fracción soluble de las partículas (SOF) [99, 100, 105, 108, 109]. El aumento de SOF con Biodiesel puede estar asociado con la menor volatilidad de los compuestos gaseosos provenientes de la combustión producidos con este combustible, que permite que los hidrocarburos condensen y sean recogidos como partículas. A su vez, al sustituir en el motor el combustible Diesel por Biodiesel, el contenido en oxígeno dentro de la molécula del Biodiesel dificulta la aparición de zonas localmente ricas en el interior de la cámara de combustión, junto con la ausencia de compuestos aromáticos, que han sido relacionados en literatura con la formación de hollín.

En líneas generales con el uso de Biodiesel se produce un mayor número de partículas pequeñas y menor emisión de las relativamente más grandes. Tendencia coherente con la menor masa de partículas medida con Biodiesel.

De manera similar, el uso de combustibles con alto contenido de aditivos metálicos (Na, V, Zn, Ni, S y Ca) puede producir un aumento

de las partículas de la moda núcleos, ya que las cenizas volátiles pueden nuclear y generar un número elevado de partículas pequeñas en la distribución de tamaños [47].

La composición del lubricante también tiene una influencia significativa sobre la moda núcleos, generándose una mayor cantidad de partículas de la moda núcleos con el aumento de su contenido en azufre y fósforo, aunque la moda de acumulación parece insensible a la formulación del aceite [83].

#### **2.7.4. Influencia de los sistemas de postratamiento**

El uso y la configuración de los sistemas de postratamiento, afecta de forma notable a las distribuciones de tamaños de partículas que se pueden medir en el escape. El uso de trampas (o filtros) de partículas y catalizadores de oxidación normalmente reducen la masa de hollín emitida, lo que implica una reducción en la moda acumulación. Con el fin de evaluar la influencia de estos sistemas de postratamiento sobre la distribución de tamaños de partículas se han llevado a cabo una serie de estudios experimentales [55, 97, 110–113]. De acuerdo con estos trabajos, en ciertas condiciones de operación el uso de trampas de partículas y catalizadores de oxidación, contribuye con la aparición de un número elevado de partículas de la moda núcleos [55, 97, 110, 111], lo que además queda reflejado en el análisis químico de la masa de partículas recogida en estas condiciones, donde se tiene una elevada cantidad de sulfatos y SOF [112]. La eliminación de las partículas de la moda acumulación es lo que favorece el incremento en el número de partículas de la moda núcleos. Sin embargo, en otros trabajos se ha encontrado que cuando se utilizan combustibles de bajo contenido en azufre, no se observa un efecto de la trampa de partículas sobre la moda núcleos, tan solo se observa la formación de una moda núcleos temporalmente durante la etapa de regeneración de la trampa [113].



## 2.8. Estudios de la composición de las partículas en base a su distribución de tamaños.

Es obvio que resulta interesante y necesario conocer la composición de las partículas en correspondencia con su tamaño. Sin embargo, la composición química de las partículas cuya distribución de tamaños se conoce no puede determinarse directamente, sino que únicamente puede hacerse mediante el uso de métodos indirectos.

Un método reciente para la determinación de la volatilidad de las partículas en función de su tamaño, se basa en el uso de unidades de desorción térmica denominadas *thermodesorbers* ó *thermodenuders*. Estos equipos están formados por una unidad de calentamiento, cuya temperatura puede controlarse para la eliminación de la materia volátil del aerosol, quedando la materia evaporada retenida en un lecho de carbón activo. Con la combinación de un equipo de medida de distribución de tamaños de partículas con un sistema de desorción térmica se puede eliminar la materia volátil del aerosol por evaporación. El cambio de la distribución de tamaños de partículas tras el tratamiento térmico permite identificar en que rango de tamaños se sitúan las partículas de acuerdo con su grado de volatilidad. Además, si la técnica se combina con el uso de un TDMA, se podrá seleccionar un tamaño de partícula determinado previo al sistema de desorción térmica, con lo que podrá determinarse la volatilidad correspondiente, y el cambio del número de partículas presentes de dicho tamaño con el aumento de la temperatura. Esto permite conocer la volatilidad de las partículas de diferente tamaño ante distintas condiciones de operación, tipo de motor, combustibles y sistemas de postratamiento.

Know et al., (2003) [114], Sakurai et al., (2003) [115] y Alander et al., (2004) [116] usaron un sistema como el descrito para determinar la volatilidad de las partículas de tamaños seleccionados. Estos autores encontraron una reducción de tamaño medio de partículas con el aumento de la temperatura del acondicionamiento térmico, sin embargo,

el recubrimiento de volátiles de las partículas no resulto uniforme en todos los tamaños estudiados. Know et al., (2003) [114] encontraron una mayor volatilidad para tamaños de partículas pequeños, mientras que las partículas de mayor diámetro mostraron una variación menor de su tamaño con el incremento de la temperatura. Alander et al., (2004) [116] encontraron una mayor volatilidad para las partículas de mayor tamaño, aunque estos autores explican esta diferencia argumentando que la estructura compleja de los aglomerados de mayor tamaño pueden aumentar su contenido en volátiles respecto de tamaños menores. Los resultados de volatilidad obtenidos, sin embargo, dependen mucho de las condiciones de operación usadas. Una muestra de ello puede verse en el trabajo de Busrstcher et al., (1998) [117], en el que se muestran que las partículas emitidas a alta carga son prácticamente insensibles al tratamiento térmico, mientras que las emitidas a cargas más bajas presentaron un comportamiento contrario.

El acoplamiento adicional de equipos de espectrometría permite detectar la composición química de diferentes tamaños de partícula. Tobias et al., (2001) [48] separaron distintos tamaños de partícula mediante un analizador de movilidad eléctrica para el subsiguiente análisis químico mediante la técnica de espectrometría de masas. Scheer et al., [118] caracterizaron la composición de la fracción no refractaria de las emisiones de aerosoles Diesel mediante un sistema de *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS).

En la actualidad existe un amplio debate científico-técnico en Europa, en relación a la normativa que regula la emisión de partículas en los motores para vehículos de carretera. Si bien las emisiones másicas de partículas se han reducido de forma progresiva, no se puede afirmar una reducción similar en el número y tamaño de partículas emitidas. Es por ello que se cuestiona la validez del método gravimétrico como procedimiento legislativo. Además diferentes estudios han vinculado los efectos nocivos de las partículas a su tamaño, lo cual ha motivado la necesidad de introducir en la legislación algún procedimiento que permita medir la concentración de partículas emitidas.

Sin embargo no existe una recomendación concluyente por parte de los expertos en medicina acerca de qué métrica de las características de las partículas se encuentra más relacionada con los efectos de la salud. Existe evidencia de que las partículas afectan a la salud humana, sea cual sea su tamaño, por lo que el control del número total de partículas emitido, propuesto por las autoridades internacionales siguiendo las recomendaciones del *Particulate Measurement Programme* PMP, como primera fase para el control de la emisión de partículas, permite la obtención de una medida más significativa desde el punto de vista fisiológico que la masa emitida. No obstante, la discusión aún está abierta y el uso de equipos para la medida de la distribución de tamaños, puede ser aplicado en un futuro con fines legislativos en caso de determinarse la relación entre los tamaños de partículas, su composición y sus efectos sobre la salud.



## Capítulo 3

# Herramientas experimentales y teóricas

### Contenido

---

<b>3.1. Introducción</b>	<b>66</b>
<b>3.2. Herramientas experimentales</b>	<b>66</b>
3.2.1. Sala de ensayo y motor	67
3.2.2. Combustible y aceite lubricante	71
3.2.3. Equipos de medida	72
<b>3.3. Herramientas teóricas</b>	<b>80</b>
3.3.1. Modelado CFD	81

---

### **3.1. Introducción**

La obtención de los resultados experimentales es un punto clave en el desarrollo de cualquier tipo de metodología de medida. No obstante, cualquier hipótesis propuesta en la metodología debe ser validada mediante modelos matemáticos, si se pretende llegar al desarrollo de una metodología de medida apropiada. Por lo que en este capítulo se describirán las herramientas experimentales y teóricas utilizadas para el desarrollo de esta tesis doctoral.

En primer lugar se describen las herramientas experimentales, especialmente los elementos específicos que se han instalado para llevar a cabo el presente trabajo, así como los sistemas de medida y control de parámetros de funcionamiento del motor y de las emisiones contaminantes, mientras que en la segunda parte se especifican las herramientas de cálculos utilizadas para el trabajo de modelado, no obstante, es conveniente reconocer que en el presente trabajo no se ha desarrollado ningún modelo particular y simplemente se han utilizado modelos y códigos de cálculo ya existentes como herramientas generales para el estudio fluido-dinámico.

### **3.2. Herramientas experimentales**

Las herramientas experimentales constituyen todas las entidades físicas utilizadas para el desarrollo del trabajo experimental. Dentro de este grupo se incluirán todos los instrumentos de funcionamiento de la sala de ensayos de motor, los distintos sistemas utilizados para el control y para la medida de los diferentes parámetros de funcionamiento del motor así como de las emisiones contaminantes.

### 3.2.1. Sala de ensayo y motor

La sala de ensayos constituye el espacio físico donde se realizan las pruebas y ensayos experimentales sobre el motor objeto de estudio. El motor empleado en este trabajo fue el modelo DW12B TED4 del fabricante PSA (Peugeot-Citroën), el cual se encuentra instalado en diversos vehículos de automoción actualmente. El motor cuenta con 4 cilindros en línea y 16 válvulas (2 de admisión y 2 de escape por cilindro), con una cilindrada total de 2.179 litros, adicionalmente posee 2 etapas de sobrealimentación en paralelo. En la tabla 3.1 se incluyen las características principales del motor empleado.

Este motor se encuentra instalado en un banco de ensayo acoplado a un freno asíncrono para la realización de las pruebas experimentales. Además del motor, la instalación cuenta con los siguientes sistemas auxiliares:

- Sistema de admisión
- Sistema de escape
- Circuito de recirculación de gases de escape
- Sistema de lubricación y de refrigeración

El sistema de inyección empleado en este motor es del tipo *Common Rail*, con control electrónico de la presión de inyección y de la apertura de los inyectores, dicho control se lleva a cabo a través de la *Electronic Control Unit* (ECU) de motor.

La ECU instalada en el motor es de la marca Bosch, la cual se encarga de controlar los equipos electrónicos presentes en el motor. Está compuesta de un hardware (sensores repartidos por el motor, actuadores, reguladores) y un software que controla el motor según las señales registradas en el sistema y las cartografías integradas en la misma, en la sala de control del banco de ensayos se dispone de un sistema de

comunicación entre la ECU y el ordenador de adquisición de datos, que permite tener monitorizada la ECU en todo momento y fijar algunos de sus parámetros para poder medir las condiciones de motor deseadas. Algunas de las variables que se van a utilizar para el posterior post-procesado de las medidas provendrán directamente de la ECU.

**Tabla 3.1:** Especificaciones técnicas del motor DW12B TED4.

Arquitectura	4 cilindros en línea
Cilindrada	2.179 litros
Carrera (S)	96 mm
Diámetro (D)	85 mm
S/D	1.129
Número de válvulas	4 por cilindro
Relación de compresión	17:1
Par máximo	390 N·m a 2000 min <sup>-1</sup>
Potencia máxima	125 kW a 4000 min <sup>-1</sup>

La figura 3.2.1 muestra un esquema del motor, de los sistemas de medida y de los sistemas auxiliares existentes en la sala de ensayo. En el esquema se han representado además los circuitos de aire de admisión, combustible y recirculación de gases de escape, con sus correspondientes entradas y salidas del motor. En la tabla 3.2 se enumeran y detallan los distintos sensores y sistemas que pueden encontrarse en el esquema de la figura 3.2.1.

Las variables de interés que han sido medidas cuando se ha puesto en funcionamiento este sistema experimental son: par, régimen de giro, consumo de combustible, gasto de aire, temperatura de los fluidos del sistema, condiciones ambientales, emisiones gaseosas, de humos y distribución de tamaños de partículas.



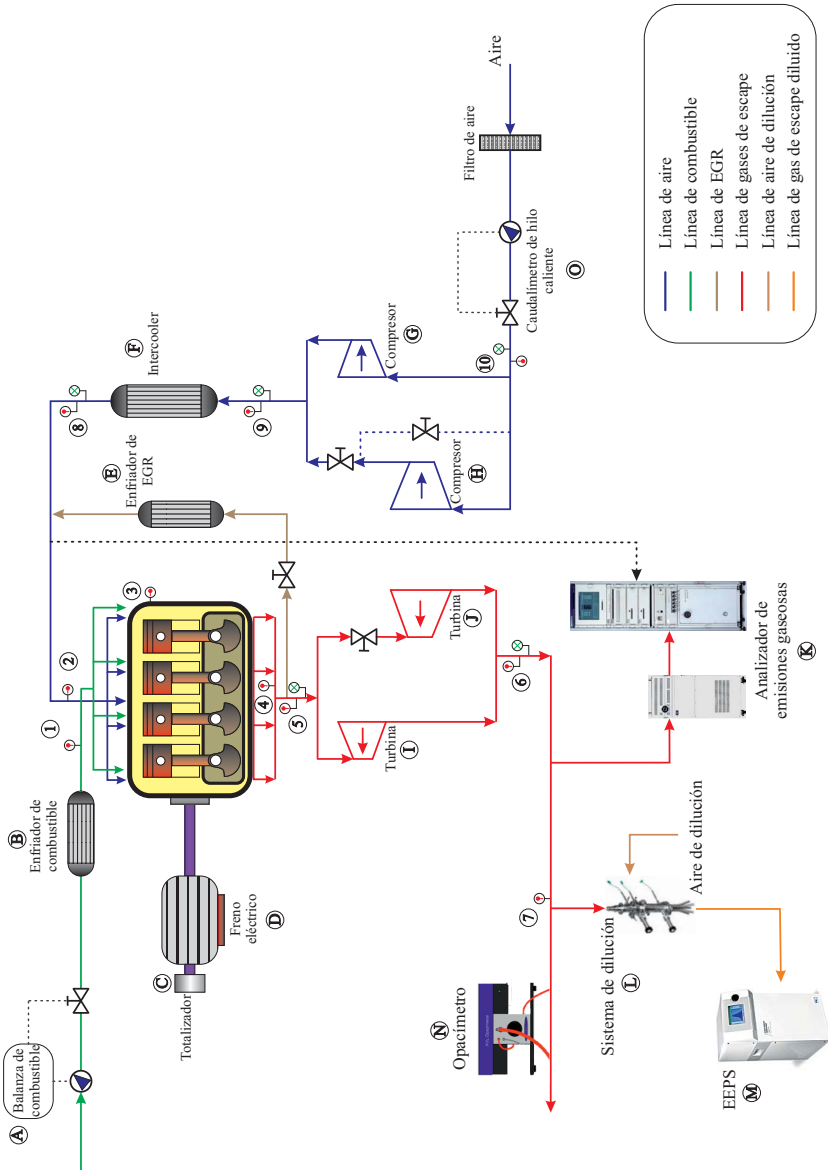


Figura 3.2.1: Esquema de la instalación experimental

**Tabla 3.2:** Instrumentación y sistemas disponibles en la instalación experimental del motor DW12B TED4.

Cod	Sistema	Función
A	Balanza gravimétrica	Medida de consumo másico de combustible
B	Intercambiador de calor	Regulación de la temperatura del combustible
C	Totalizador	Contador de vueltas del motor
D	Freno eléctrico	Medida de par efectivo y régimen de giro
E	Intercambiador de calor	Enfriamiento del flujo de EGR
F	Intercambiador de calor	Enfriamiento del flujo de aire de admisión
G	Compresor de baja	Compresión del aire de admisión
H	Compresor de alta	Compresión del aire de admisión
I	Turbina de baja	Expansión de los gases de escape
J	Turbina de alta	Expansión de los gases de escape
K	Analizador de gases	Medida de emisiones gaseosas
L	Sistema de dilución	Dilución de los gases de escape
M	Equipo EEPS	Medida de distribución de tamaños de partículas
N	Opacímetro de muestro	Medida de opacidad de los gases de escape

Num	Sensor	Variable Medida
1		Temperatura del combustible
2		Temperatura media en el colector de admisión
3		Temperatura del líquido refrigerante
4		Temperatura media en el colector de escape
5	Termopar Tipo K	Temperatura media a la entrada de la turbina
6		Temperatura media a la salida de la turbina
7		Temperatura media en la sonda de muestra
8		Temperatura media a la salida del intercooler
9		Temperatura media a la salida del compresor
10		Temperatura media a la entrada del compresor
5'		Presión media a la entrada de la turbina
6'		Presión media a la salida de la turbina
8'	Transductor de presión	Presión media a la salida del intercooler
9'		Presión media a la salida del compresor
10'		Presión media a la entrada del compresor

### 3.2.2. Combustible y aceite lubricante

Las características del combustible influyen de forma substancial sobre los fenómenos físico-químicos asociados al proceso de combustión, y por ende, sobre la formación de emisiones contaminantes. Por otra parte, el aceite lubricante resulta también influyente sobre las emisiones producidas, ya que parte de sus compuestos pueden contribuir a la emisión de hidrocarburos del motor tanto en fase gaseosa como en las partículas presentes en los gases de escape [15, 27, 49, 99]. En las tablas 3.3 y 3.4 se especifican las propiedades del combustible y del aceite lubricante empleados en este trabajo experimental.

*Tabla 3.3: Propiedades del combustible Diesel empleado.*

Fórmula resumida	$C_{14.3}H_{26.6}$
Número de cetano	50.5
Viscosidad a 40°C ( $mm^2/s$ )	2.68
Densidad a 15°C ( $kg/l$ )	0.84
Poder calorífico inferior ( $MJ/kg$ )	42.9
Contenido de azufre ( $mg/kg$ )	7.4
Contenido de PAH ( $mg/kg$ )	3.4
Contenido de oxígeno ( $\%m/m$ )	0

*Tabla 3.4: Propiedades del aceite lubricante empleado.*

Grado SAE	15W-40
Densidad a 15°C ( $kg/l$ )	0.86
Viscosidad a 100°C ( $mm^2/s$ )	14.7
Ceniza sulfatada (%)	0.8
Contenido en metales (ppm)	5
TBN	8.56

### 3.2.3. Equipos de medida

Dentro de los sistemas de medida que forman parte de la instalación experimental se encuentran los equipos para la determinación de gasto de aire, gasto de combustible y los equipos de medida de emisiones contaminantes. Todos ellos se describen a continuación.

#### 3.2.3.1. Medidas del caudal másico de aire y combustible

Resulta vital, tanto para el control del sistema motor como para la caracterización de las emisiones contaminantes, el disponer de medios adecuados para obtener en cada instante la medida precisa de las masas de combustible y aire que se introducen al motor.

Para la medida del gasto de aire de admisión se empleó un medidor de placa caliente modelo *Sensyflow* comercializado por la compañía ABB/Sensycon, el cual tiene un rango de operación de 0 hasta 720 kg/h, con una precisión del 2 % sobre el valor medido. Para la medida del gasto de combustible se empleó una balanza gravimétrica modelo *AVL733S*, comercializada por la compañía AVL. El principio de funcionamiento de la balanza se basa en la determinación del tiempo que tarda cierta cantidad de combustible en ser consumida en el sistema, consiguiéndose medidas con una precisión del 0.12 %. Sin embargo, el tiempo de respuesta de este sistema es demasiado grande para los objetivos que se buscan en esta tesis, por lo que la señal de consumo de combustible registrada en la ECU del motor fue calibrada en condiciones de funcionamiento estacionarias, siguiendo la metodología desarrollada por Galindo et al., (2001) [119]. Posterior a la calibración la ECU se utilizó como segundo sistema en la medida del consumo del combustible.

#### 3.2.3.2. Medida de la tasa de EGR

El motor utilizado en la fase experimental está equipado con un sistema de recirculación de gases de escape el cual se activa en función

del punto de funcionamiento del motor. Como se ha comentado este sistema consiste en introducir en el cilindro parte de los gases provenientes de las combustiones anteriores. Esta técnica contribuye a incrementar la proporcionalidad de gases inertes en el cilindro disminuyendo la temperatura local de combustión y reduciendo las emisiones de óxidos de nitrógeno, en contraposición se produce un incremento acusado de la concentración de hollín puesto que la cantidad de oxígeno en la admisión se ve reducida deteriorando el proceso de oxidación del hollín. [86,95,120,121]

Por definición el EGR se evalúa como la relación entre la masa total admitida por el motor y la cantidad de gas recirculado de acuerdo a la ecuación 3.2.1:

$$EGR = \frac{\dot{m}_{EGR}}{\dot{m}_{aire} + \dot{m}_{EGR}} \quad (3.2.1)$$

Donde  $\dot{m}_{EGR}$  representa el gasto másico del EGR y  $\dot{m}_{aire}$  hace referencia al gasto másico de aire fresco. A la hora de determinar la tasa de EGR de forma experimental cabe decir, que mientras la medida del gasto de aire fresco que atraviesa el motor es factible mediante sensores de placa caliente, la cantidad de gas recirculado no es en absoluto sencilla de medir. Las elevadas temperaturas del gas recirculado y su contenido en partículas hacen que el uso de sensores de placa caliente sea inviable. Si bien durante los últimos años han surgido algunos nuevos métodos para determinar la tasa de EGR [122,123] el procedimiento habitual es utilizar la medida en escape y admisión de la concentración de alguna especie gaseosa afectada por la combustión<sup>1</sup> para obtener la tasa de EGR. Por lo que realizando un balance de masas en el colector de admisión es posible determinar la concentración de un gas X a partir de las concentraciones de dicho compuesto en la atmósfera, el escape, en el aire de admisión y

---

<sup>1</sup>generalmente se utiliza la medida de CO<sub>2</sub> en escape y admisión, sin embargo es posible utilizar cualquier compuesto que sea generado o destruido mediante el proceso de combustión, véase O<sub>2</sub> o el NO.

en el gas recirculado, por lo que la tasa de EGR se puede calcular según la ecuación 3.2.2:

$$EGR = \frac{[X]_{aire} - [X]_{atm}}{[X]_{EGR} - [X]_{atm}} \quad (3.2.2)$$

Una vez obtenida la tasa de EGR y el gasto másico de aire fresco, es posible determinar la cantidad de gas de escape recirculado a partir de la ecuación 3.2.1

### 3.2.3.3. Medida de emisiones gaseosas

Para la medida de las emisiones contaminantes gaseosas en el escape del motor se empleó el sistema de medida *HORIBA MEXA 7100DEGR*, el cual permite determinar la concentración de hidrocarburos totales, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno. La sonda del equipo se conecta directamente en el tubo de escape del motor, posibilitando la circulación a través de la línea de muestreo de una parte de los gases de escape desde el conducto de salida hasta el sistema de medida. La línea de muestreo se encuentra aislada y calefactada a  $191 \pm 10^\circ\text{C}$ .

El equipo está formado por dos unidades de medida separadas. En la primera de ellas se encuentran los analizadores de  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos, mientras que el resto de compuestos es medido en la segunda unidad del sistema. Debido a que en la primera unidad se mide la concentración de hidrocarburos, ésta se encuentra calefactada a  $191^\circ\text{C}$  para evitar la condensación de dichos compuestos. El detector para la medida de hidrocarburos es del tipo de ionización de llama ( $\text{FID}^2$ ), cuyo principio de funcionamiento se basa en hacer pasar la muestra con hidrocarburos por una llama de helio, lo que tienen como consecuencia la descomposición de estos compuestos en iones. La llama se crea entre los 2 electrodos de un campo eléctrico, de modo que los iones generados son atraídos por

<sup>2</sup>del inglés *Flame Ionization Detector*

dichos electrodos, generando en su migración una corriente eléctrica cuya magnitud se encuentra relacionada con el número de átomos de carbonos presentes, de lo que se obtiene la concentración de hidrocarburos en partes por millón de carbono.

La medida de óxidos de nitrógeno se realiza a través de un analizador de quimioluminiscencia (CLD<sup>3</sup>). El principio de funcionamiento del detector consiste en hacer reaccionar ozono con el monóxido de nitrógeno NO de la muestra, de manera que aparecen especies de dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub> de alta energía que al pasar a su estado energético basal emiten fotones, pudiendo relacionarse la intensidad de la luz emitida con la concentración de NO inicial. Para la medida de NO<sub>2</sub> las moléculas de dióxido de nitrógeno en la muestra son convertidas en NO mediante el uso de un catalizador, de manera que los óxidos de nitrógeno que llegan al analizador son solamente moléculas de NO. Posteriormente, mediante el procedimiento de medida descrito, se determina la concentración de NO procedente del NO<sub>2</sub> y de la suma de esta medida más el NO original de la muestra se obtiene la concentración de NO<sub>x</sub> total.

La medida de monóxido y dióxido de carbono se realiza en la segunda unidad del sistema. Dicha unidad tiene una primera sección donde existen unos condensadores destinados a eliminar el agua de la muestra, ya que esta puede producir interferencias en el proceso de medida. La medida de la concentración de óxidos de carbono se hace mediante un analizador no dispersivo de absorción infrarrojo (NDIR<sup>4</sup>), cuya técnica de medida se basa en la propiedad que tienen estos compuestos para absorber la luz en el espectro infrarrojo. El analizador de este sistema está formado por una cámara donde se encuentra el gas a analizar y otra cámara donde se encuentra un gas de referencia con cierta capacidad de absorber luz infrarroja. Cuando se hace pasar la luz infrarroja por ambas cámaras se produce una expansión de los gases en la celda del gas de muestra y la de la referencia, como resultado de la absorción de la luz. Debido a que esta expansión es diferente, se crea una diferencia de presión sobre una placa

<sup>3</sup>del inglés *Chemiluminescence Detector*

<sup>4</sup>del inglés *Non-dispersive Infrared Sensor*

situada bajo éstas. Esta diferencia de presión se puede relacionar con la concentración de monóxido y dióxido de carbono en el medio.

#### 3.2.3.4. Medida de humos

Para la medida de humos se empleó el opacímetro de tipo Hardtridge AVL 439. El principio de funcionamiento de este equipo, se basa en la extinción de la luz que tiene lugar, cuando se hace pasar una muestra de gas con partículas entre un emisor y un detector de luz dentro de una cámara de medida. La medida obtenida se da en unidades de extinción de luz ( $\text{m}^{-1}$ ) o bien en % de opacidad, en una escala de cero a cien, equivaliendo a cero a la extinción de luz ejercida por el aire limpio y el cien a la extinción total de la energía del emisor de luz.

#### 3.2.3.5. Medida de la distribución de tamaños de partículas

Para la medida de las distribuciones de tamaños de partículas, es necesario contar con dos sistemas fundamentales, en primer lugar el sistema de dilución y acondicionamiento de la muestra, y en segundo lugar el sistema de detección. Dichos sistemas se describen a continuación.

#### Sistema de dilución de tubo poroso y eyector

Los sistemas de dilución de tubo poroso y eyector o FPS<sup>5</sup> son ampliamente utilizados para la dilución de los gases de escape en varias etapas.

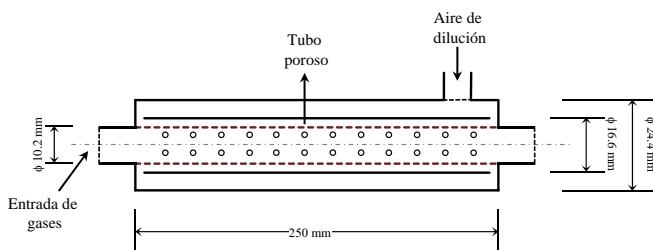
En la primera etapa de dilución la muestra llega a través de un tubo de diámetro 3.5 mm, mientras que el aire de dilución se introduce por el exterior a través de la pared del tubo en la cual se encuentran una serie de orificios perforados con láser. El diámetro nominal de dichos orificios es de 150  $\mu\text{m}$ , pero estudios microscópicos muestran que los diámetros de

---

<sup>5</sup>del inglés *Fine Particle Sampler*



estos orificios oscilan entre 130 y 160  $\mu\text{m}$ . La zona de dilución consiste en 50 anillas de 10 orificios que se espacian uniformemente alrededor de toda la circunferencia del tubo. La zona de dilución de longitud 89 mm está rodeada por una camisa la cual puede ser calentada o enfriada (figura 3.2.2), así mismo, en esta etapa de dilución se tiene control de la temperatura del aire de dilución, dicha temperatura puede variar desde condiciones ambientales hasta 350°C, mientras que el flujo del aire de dilución es controlado por medio de orificios calibrados, por lo que el flujo es directamente proporcional a la presión del aire de dilución [124].



**Figura 3.2.2:** Esquema del sistema de dilución de tubo poroso.

La segunda fase de dilución, se produce mediante un sistema de eyector, situado aguas abajo del sistema de tubo poroso. El principio de funcionamiento de este sistema consiste en succionar los gases provenientes de la primera dilución generando una zona de baja presión, como consecuencia de esta caída de presión en la boquilla, el aire de dilución que se encuentra presurizado alrededor del tubo del eyector entra al sistema mezclándose con los gases provenientes de la primera dilución en la cámara de mezcla (figura 3.2.3). En este tipo de sistemas la muestra se diluye instantáneamente cuando se mezcla con el aire de dilución, proporcionando una muestra homogénea y estable. Al igual que en el sistema de tubo poroso el flujo del aire de dilución es controlado mediante orificios calibrados [125].

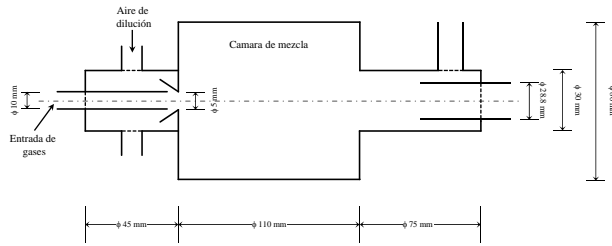


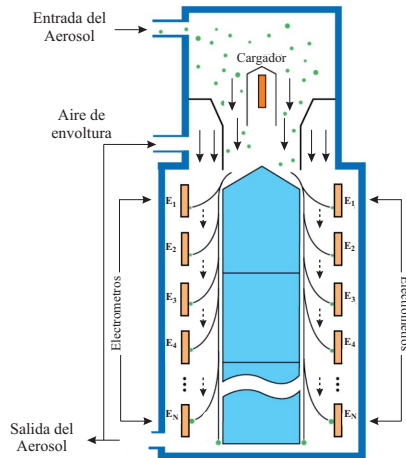
Figura 3.2.3: Esquema del sistema de dilución por eyector.

### Sistema de medida EEPS

Uno de los instrumentos de respuesta rápida más utilizados para medir la distribución de tamaños de partículas es el EEPS (*Engine Exhaust Particle Sizer*), el modelo empleado en este trabajo es el EEPS 3090.

Conceptualmente se podría decir que este instrumento es similar al analizador de movilidad eléctrica (DMA). Sin embargo, en lugar de las partículas estar atraídas hacia el electrodo central, como en el DMA, son repelidas hacia electrómetros de medidas (figura 3.2.4). A continuación se describe como es el funcionamiento de este sistema.

A la entrada de este instrumento se encuentra un ciclón de separación para eliminar del aerosol, las partículas con diámetro superior a  $1\mu\text{m}$ . El principio de funcionamiento del ciclón se basa en la aceleración de las partículas debida a la fuerza centrífuga provocada sobre la corriente del gas dentro del mismo. De este modo, la inercia de las partículas hace que éstas no puedan seguir las líneas de corriente y continúen su trayectoria en línea recta hacia las paredes exteriores del ciclón donde chocan y finalmente acaban cayendo por gravedad y depositándose en la parte inferior del ciclón. En la figura 3.2.5 se muestra un esquema del procedimiento de separación.

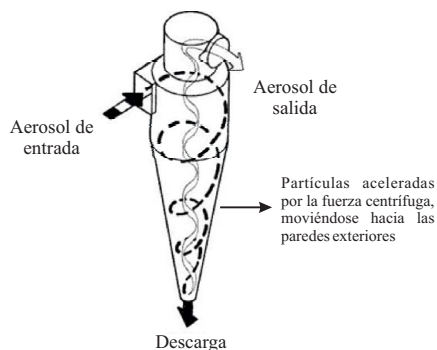


*Figura 3.2.4: Esquema del instrumento de medida EEPS*

Después de atravesar el ciclón, el aerosol entra a una corona de carga o cargador unipolar de difusión eléctrica, a razón de 10 litros por minuto y presión cercana a la atmosférica. En esta zona de carga, el aerosol pasa en primer lugar un ionizador de carga negativa, en el cual se le asigna una carga neta negativa a las partículas para reducir el alto número de partículas cargadas positivamente y para prevenir una sobrecarga en el sistema, seguidamente se les impone una carga neta positiva a las partículas mediante un ionizador de carga positiva.

Una vez que las partículas cruzan la corona de carga, entran a la columna de medida en donde son separadas mediante su movilidad eléctrica, dicha columna consiste en un analizador eléctrico el cual está formado por un cilindro interior compuesto por varias secciones eléctricas con diferentes voltajes y diámetros de columna; mediante el cambio del diámetro de la columna central y el paso de tensión, las partículas con alta movilidad eléctrica (las de tamaño pequeño) son desviadas hacia los anillos de los electrómetros cercanos a la parte superior de la columna, mientras que aquellas con baja movilidad eléctrica (las de gran tamaño)

se desvían a la parte inferior de la columna. Una serie de juntas entre los anillos de los electrómetros aseguran estanqueidad en la columna.



*Figura 3.2.5: Esquema del principio de funcionamiento de un ciclón*

Posteriormente las partículas llegan a la zona de los electrómetros de detección, en donde transfieren su carga lo cual genera una corriente que es amplificada, digitalizada y leída por un micro controlador que genera la distribución de tamaños de partículas en base a la corriente medida. Esta configuración de los electrómetros es utilizada para obtener una respuesta rápida y de alta resolución con un bajo nivel de ruido [55].

### 3.3. Herramientas teóricas

La peculiar geometría de los sistemas de acondicionamiento y dilución tienen una importante repercusión en los procesos de mezcla entre aire de dilución y los gases de escape, de manera que las partículas en el sistema de dilución se pueden ver afectadas significativamente. Por este motivo es necesario llevar a cabo un modelado particular de los sistemas de dilución que permita la resolución de las ecuaciones de Navier - Stokes en el dominio tridimensional, y así poder estudiar los fenómenos que

ocurren dentro del sistema de dilución ya que son difíciles de evaluar a través de medidas experimentales. Para conocer mejor el comportamiento fluido-dinámico de los sistemas de dilución se llevó a cabo un modelado mediante cálculos computacionales de la mecánica de fluidos o CFD<sup>6</sup>.

### 3.3.1. Modelado CFD

Los modelos dimensionales tienen en cuenta las variaciones temporales y espaciales de todas las variables que definen el flujo (campo de velocidades, temperatura, presión, turbulencia) en todo el espacio definido como dominio de cálculo, recurriendo a la resolución numérica de las ecuaciones que gobiernan el flujo (continuidad, momento y energía) [126–128]. Además, en conjunción con éstas, es necesario añadir la ecuación de estado en el caso de considerar la compresibilidad del flujo, como es el caso de los sistemas de dilución y si es preciso, la ecuación de transporte de las distintas especies consideradas en el problema.

#### 3.3.1.1. Descripción del funcionamiento de un código CFD

Los códigos de cálculo CFD están estructurados en torno a algoritmos de cálculo que permiten la resolución de las ecuaciones que rigen el flujo en un determinado dominio. Todos los códigos contienen tres partes fundamentales: preprocesador, solver y postprocesador.

#### Preprocesador

El preproceso consiste en la introducción de los datos y parámetros necesarios para la resolución del problema en cuestión. Las tareas durante el preprocesado son las siguientes:

- Definición de la geometría de la región de interés.

---

<sup>6</sup>del inglés *Computational Fluid Dynamics*

- Generación de la malla, que es la subdivisión del dominio en un número determinado de subdominios: una malla de celdas (volúmenes de control o elementos).
- Selección de los fenómenos físicos que han de modelarse.
- Definición de las propiedades del fluido.
- Especificación de condiciones de contorno apropiadas.

### **Solver**

Es la parte del código que resuelve las ecuaciones. Existen cuatro corrientes claramente diferenciadas, según la técnica de resolución numérica empleada: *diferencias finitas*, *elementos finitos*, *métodos espectrales* y *volúmenes finitos*. Las mayores diferencias entre las distintas técnicas radican en las formas de aproximación y discretización de las ecuaciones.

El método de las *diferencias finitas* obtiene la solución a la variable de flujo en una serie de puntos de una malla que forma el dominio de cálculo. Habitualmente se utilizan series de Taylor truncadas para generar las aproximaciones a las derivadas de la variable de flujo en un punto en función de la variable en los puntos vecinos. Estas diferencias finitas que reemplazan a las derivadas en las ecuaciones que gobiernan el flujo, dan lugar a un sistema de ecuaciones algebraicas que puede ser resuelto numéricamente.

El método de las *elementos finitos* se basa en la utilización de las llamadas funciones de forma (lineales o cuadráticas habitualmente), para describir la variación local de una variable de flujo sobre tal elemento. El resultado es una serie de ecuaciones algebraicas que tienen como incógnitas los coeficientes de las funciones de forma. Inicialmente este método fue desarrollado para análisis estructural, aunque en los últimos años también ha sido una técnica empleada en aplicaciones de mecánica de fluidos [129, 130].

Los *métodos espectrales* aproximan las incógnitas por medio de series de Fourier. Al contrario que los métodos comentados anteriormente, las aproximaciones no son locales, pero son válidas de una forma global en el dominio de cálculo. Es quizás el método menos extendido en aplicaciones como la presentada en este trabajo, por lo que no se considera necesario profundizar en la descripción de este método, del cual puede encontrarse suficiente información en el trabajo realizado por Gottlieb y Orszag (1993) [131].

El método de los *volúmenes finitos* fue desarrollado inicialmente como una extensión del método de las *diferencias finitas* [126]. Actualmente es la técnica más empleada en el cálculo del flujo, sobre la que se basan varios códigos comerciales, ANSYS FLUENT, FLOW-3D, STARCD, FIRE, entre otros. Básicamente el algoritmo de cálculo consiste en:

1. Integración de las ecuaciones que gobiernan el flujo sobre todos los volúmenes de control que forman el dominio.
2. Discretización de las ecuaciones por medio de la sustitución de términos en las ecuaciones integradas con aproximaciones similares a las realizadas en las diferencias finitas, lo que convierte las ecuaciones integrales en un sistema de ecuaciones algebraicas.
3. Solución del sistema de ecuaciones algebraicas por medio de un proceso iterativo. Es el primer paso, la integración de las ecuaciones en el volumen de control, el que distingue a este método del resto.

### **Postprocesador**

En los últimos años, los códigos CFD han sufrido un notable avance en la capacidad de tratamiento y análisis de la solución (postproceso). De esta forma los códigos actuales disponen de unas utilidades gráficas, que aúnan versatilidad y facilidad de uso, así como una gran capacidad de las distintas herramientas de representación. Estas suelen incluir la representación tridimensional de la malla, representación de vectores de

velocidad, contornos de las variables puestas en juego, seguimiento de partículas, obtención de valores medios, monitorización en puntos “de medida” que permiten el análisis en detalle de la solución obtenida.

### 3.3.1.2. Ecuaciones generales de flujo

Las ecuaciones que gobiernan el flujo, en su forma conservativa, pueden escribirse según las siguientes expresiones:

- Conservación de la masa:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \rho + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \cdot u_j) = 0 \quad (3.3.1)$$

- Conservación del momento:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \cdot u_j \cdot u_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} (p) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij}) \quad (3.3.2)$$

- Conservación de la energía:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot e) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \cdot u_j \cdot h) = -\frac{\partial}{\partial x_i} (p) + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_{ij} \cdot \tau_{ij} + F_{h,j}) \quad (3.3.3)$$

- Conservación de las especies:



$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot Y^k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \cdot u_j \cdot Y^k) = \frac{\partial}{\partial x_j} (F_j^k) \quad (3.3.4)$$

Donde  $Y^k$  representa la concentración másica de la especie  $k$ .

En las ecuaciones anteriores se ha considerado ausencia de fuerzas externas de volumen, y por tanto, el valor nulo de los términos fuente de cada ecuación. Además, el término  $\tau_{ij}$  es el tensor de tensiones, que para fluidos newtonianos puede expresarse en función de la viscosidad del fluido,  $\mu$ , según la expresión 3.3.5:

$$\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (3.3.5)$$

En la ecuación de la energía,  $h$  representa la entalpía total (térmica y mecánica):

$$h = h_T + \frac{1}{2} \cdot u_i u_j = \sum_{k=1}^N h_k \cdot Y^k + \frac{1}{2} u_i u_j \quad (3.3.6)$$

$$h_k = h_k^0 + \int_{T_0}^T c_p^k dT \quad (3.3.7)$$

Y el término  $F_{h,j}$  representa el flujo de calor por conducción y por difusión:

$$F_{h,j} = k \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} + \sum_{k=1}^N h_k \cdot \rho \cdot D_k \cdot \frac{\partial Y^k}{\partial x_j} \quad (3.3.8)$$

Donde  $D_k$  es el coeficiente de difusión de la especie  $k$  en la mezcla.

De la misma forma, el término difusivo de la ecuación de conservación de las especies,  $F_j^k$ , puede obtenerse a través de la expresión 3.3.9:

$$F_j^k = \rho \cdot D_k \cdot \frac{\partial Y^k}{\partial x_j} \quad (3.3.9)$$

Si se reordenan convenientemente los distintos términos de las ecuaciones, todas ellas pueden presentarse mediante la siguiente estructura:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Variación} & & \text{Término} & & \text{Término} & & \text{Término} \\ \text{temporal} & + & \text{convectivo} & = & \text{difusivo} & + & \text{fuente} \end{array}$$

En resumen, todas las ecuaciones pueden expresarse en función de una variable general  $\phi$ , en forma conservativa:

$$\frac{\partial (\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho \cdot u \cdot \phi) = \text{div}(\Gamma_\phi \text{grad}\phi) + S_\phi \quad (3.3.10)$$

Integrando sobre el volumen de control  $\forall C$ , y aplicando el teorema de la divergencia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\forall C} \rho \cdot \phi \cdot d\forall \right) + \int_A n(\rho \cdot \phi \cdot u) dA = \int_A n \cdot (\Gamma_\phi \text{grad}\phi) dA + \int_{\forall C} S_\phi \cdot d\forall \quad (3.3.11)$$

Donde  $A$  es la superficie que rodea el volumen de control y  $n$  el vector normal al elemento de superficie  $dA$ . La discretización espacial da como resultado un conjunto de ecuaciones algebraicas, en términos de los valores de las variables  $\phi$  en los centroides de las celdas que forman el volumen de control.

El proceso de difusión se considera habitualmente isótropo, y por tanto, su influencia se extiende por igual en todas direcciones. Por lo cual este término es susceptible de ser discretizado mediante un esquema central (*central differencing scheme*) de segundo orden, y lo mismo puede decirse del término fuente. Sin embargo, el término convectivo propaga su influencia principalmente en la dirección del flujo. En flujos dominados por el término convectivo, los gradientes en la dirección del flujo son pequeños, con lo que es posible aumentar el tamaño de celda en esta dirección y la utilización de esquemas *upwind* (ya sean de primer o de segundo orden).

Además, en el caso de condiciones de flujo no estacionarias debe realizarse la discretización de las ecuaciones tanto en el espacio como en el tiempo. La discretización temporal implica la integración de cada término sobre un paso temporal  $\Delta t$ . Los esquemas de discretización temporal pueden ser implícitos o explícitos. En los primeros, la variable  $\phi$  en un determinado instante se hace depender de la variable en el mismo instante en las celdas adyacentes. El proceso de resolución es iterativo y además, tiene la característica fundamental de ser incondicionalmente estable. En los métodos explícitos, la variable  $\phi$  viene expresada en términos de la solución en el instante anterior, por ello, los algoritmos son más sencillos que en los métodos implícitos y habitualmente requieren menos recursos computacionales. Sin embargo su estabilidad está condicionada a la elección de un paso temporal, que se corresponda a un número de Courant (CFL) próximo a la unidad, conforme al criterio de convergencia de Courant - Friedrichs - Lewy [132]:

$$CFL = \frac{\Delta t \cdot \Delta x_{min}}{V_{max}} \cong 1 \quad (3.3.12)$$

Una vez discretizadas las ecuaciones, tanto espacialmente como temporalmente se plantea el sistema de ecuaciones algebraicas. El código comercial de cálculo empleado en este trabajo, está basado en un método de discretización por volúmenes finitos y en el método de resolución

“*pressure correction*” [128], en el que la principal dificultad estriba en el acoplamiento entre el campo de velocidades y el campo de presiones. Este proceso puede realizarse por medio de distintos métodos, como el SIMPLE<sup>7</sup> [128] de Patankar y Spalding, o algunas de sus variaciones, SIMPLEC, SIMPLER [126] o SIMPISO [132]. Un método aparecido más recientemente es el algoritmo PISO [133], (*Pressure - Implicit with Splitting of Operators Pressure - Velocity Scheme*), desarrollado originalmente para el cálculo no iterativo de flujos compresibles y transitorios.

### 3.3.1.3. Modelado de la turbulencia

Los flujos laminares quedan completamente definidos mediante las ecuaciones planteadas en el apartado anterior. La resolución de las mismas puede abordarse, bien analíticamente en casos sencillos o numéricamente, por medio de técnicas como los *volúmenes finitos* en casos complejos, sin necesidad de ninguna otra hipótesis adicional. Sin embargo en la práctica, la gran mayoría de flujos existentes en los sistemas de dilución pueden considerarse como turbulentos. Bajo esta condición, éstos se vuelven irregulares y aleatorios, y el campo de velocidades y la presión varían continuamente a lo largo de las distintas zonas del dominio.

La resolución directa de las ecuaciones DNS<sup>8</sup> para flujos turbulentos es todavía hoy en día inabordable, al menos en problemas con geometría real como los abordados en esta tesis. En los últimos años han aparecido publicaciones al respecto, como los trabajos realizados por Das y Mathew (2001) [134], Hütl y Friedrich (2001) [135] o los de Friedrich et al., (2001) [136], en casos en geometrías sencillas y flujo incompresible. Las alternativas a la resolución de las ecuaciones mediante DNS pueden resumirse en dos:

- El filtrado de las ecuaciones LES<sup>9</sup>.

---

<sup>7</sup>del inglés *Semi Implicit Method for Pressure - Linked Equations*

<sup>8</sup>del inglés *Direct Numerical Simulation*

<sup>9</sup>del inglés *Large Eddy Simulation*

- El promediado de Reynolds.

Ambos métodos introducen términos adicionales en las ecuaciones que hacen necesario la introducción de nuevas ecuaciones que permitan el cierre del problema.

LES es una alternativa que permite obtener las grandes escalas directamente de la resolución de las ecuaciones, dotadas de una serie de filtros. Estos permiten que los torbellinos más pequeños que la escala definida por el filtro (normalmente el tamaño de celda) no sean tenidos en cuenta. Estas pequeñas escalas pueden obtenerse mediante modelado. La metodología LES, a medio camino entre la resolución directa y el modelado de la turbulencia, necesita de grandes recursos de cálculo al igual que la DNS, y su aplicación en códigos comerciales es todavía reducida y además, no puede hacerse extensiva a todas las condiciones de flujo.

En los métodos basados en el promediado de Reynolds, las variables  $\phi$  de las ecuaciones de Navier - Stokes se descomponen en un valor medio y en una componente fluctuante alrededor de dicho valor:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \cong 1 \quad (3.3.13)$$

$$\bar{\phi} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi(t) dt \quad (3.3.14)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones de continuidad y la ecuación del momento, y eliminando la barra de promediado para las componentes medias ( $\bar{\phi} = \phi$ ), se obtienen las ecuaciones de Reynolds:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \cdot u_j) = S_m \quad (3.3.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial}{\partial x_i} (p) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij}) + S_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( -\overline{\rho u_i' u_j'} \right) \quad (3.3.16)$$

Estas ecuaciones tienen la misma estructura que las de Navier - Stokes, con las velocidades o cualquiera de las variables que representan la componente media. Sin embargo aparece un término adicional, que no permite que el sistema de ecuaciones sea resoluble (problema del cierre). La alternativa empleada para el modelado de este término consiste en relacionar las tensiones de Reynolds a través de los gradientes de las velocidades medias mediante la hipótesis de Boussinesq [126]:

$$-\overline{\rho u_i' u_j'} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left( \rho \cdot k + \mu_t \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \delta_{ij} \quad (3.3.17)$$

Los modelos que utilizan esta hipótesis son los conocidos como modelos de cierre de primer orden, que pueden clasificarse según la forma de obtener la viscosidad turbulenta  $\mu_t$  en:

- Modelos algebraicos (cero ecuaciones).
- Modelos de una ecuación.
- Modelos de dos ecuaciones.

En los primeros también llamados modelos de longitud de mezcla, como el de Prandtl [136], la viscosidad turbulenta se expresa en función de una característica geométrica y de la velocidad media del flujo:

En los modelos de una ecuación, como el de Spalart-Allmaras [132], se resuelve una ecuación del transporte adicional ( $k$ ) para la obtención de

la viscosidad turbulenta. En particular, la formulación del modelo Spalart-Allmaras [132] se realizó inicialmente para flujos con bajos números de Reynolds. Por tanto, a pesar del poco coste computacional requerido por el modelo no es una opción factible en aplicaciones como las que nos ocupan, en las que el flujo es claramente turbulento.

$$\mu_t \approx \rho \cdot L \cdot U \quad (3.3.18)$$

En los modelos de dos ecuaciones se emplean dos ecuaciones diferenciales adicionales, una para la energía cinética turbulenta y otra que permita cuantificar la escala integral espacial u otra variable a través de la cual pueda determinarse la misma. El modelo  $k - \varepsilon$  [136] es el más extendido [137–141] para el cálculo de los efectos de la turbulencia mediante CFD. Se trata de un modelo semiempírico en el que la viscosidad turbulenta se expresa a través de la ecuación:

$$\mu_t = \frac{C_\mu \cdot \rho \cdot k^2}{\varepsilon} \quad (3.3.19)$$

Donde  $k$  se define como:

$$k = \frac{1}{2} \left( \overline{u_i' u_i'} + \overline{u_j' u_j'} + \overline{u_k' u_k'} \right) \quad (3.3.20)$$

Quedando la ecuación del transporte de  $k$  como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \cdot k \cdot u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M \quad (3.3.21)$$

Por otra parte, se plantea una ecuación con la misma estructura que la de la energía turbulenta para la tasa de disipación de la energía cinética

turbulenta  $\varepsilon$ , junto con una serie de parámetros obtenidos que sirven para ajustar el modelo:

$$\varepsilon = C_{\mu}^{3/4} \cdot \frac{k^{3/2}}{L} \quad (3.3.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \cdot \varepsilon \cdot u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} \cdot G_g) - C_{2\varepsilon} \cdot \rho \cdot \varepsilon \quad (3.3.23)$$

En estas ecuaciones, (3.3.19 a 3.3.23),  $G_k$  representa la generación de energía turbulenta debido a los gradientes de las velocidades medias [132],  $G_b$  es la generación de energía turbulenta debido a la gravedad y  $Y_M$  representa las dilataciones causadas por los efectos de la compresibilidad.  $\sigma_k$  y  $\sigma_{\varepsilon}$  son los números de Prandtl turbulentos para  $k$  y  $\varepsilon$  respectivamente, y  $C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$ ,  $C_{3\varepsilon}$  y  $C_{\mu}$  son constantes obtenidas experimentalmente [136].



## Capítulo 4

# Metodología para la medida de la distribución de tamaños de partículas

### Contenido

---

<b>4.1. Introducción . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>4.2. Objetivos . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>4.3. Modelado fluido-dinámico del sistema de dilución . . .</b>	<b>98</b>
4.3.1. Dinámica de fluidos . . . . .	98
4.3.2. Dinámica del aerosol . . . . .	99
4.3.3. Implementación del modelo . . . . .	100
4.3.4. Resultados de modelado . . . . .	102
<b>4.4. Diseño experimental . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>4.5. Validación del sistema de medida . . . . .</b>	<b>109</b>
4.5.1. Metodología . . . . .	109
4.5.2. Condiciones estacionarias . . . . .	112
4.5.3. Condiciones transitorias . . . . .	115

<b>4.6. Estudio experimental de interferencias sobre las medidas</b> . . . . .	<b>118</b>
4.6.1. Influencia de las partículas en el aire de dilución .	118
4.6.2. Influencia del pre acondicionamiento del sistema de dilución . . . . .	120
<b>4.7. Estudio experimental de la influencia de los parámetros de dilución</b> . . . . .	<b>122</b>
4.7.1. Influencia del grado de dilución . . . . .	122
4.7.2. Influencia de la temperatura de dilución . . . . .	127
<b>4.8. Definición de la metodología de medida</b> . . . . .	<b>131</b>
<b>4.9. Protocolo experimental</b> . . . . .	<b>134</b>
<b>4.10. Síntesis y conclusiones</b> . . . . .	<b>136</b>

---

## 4.1. Introducción

Las condiciones óptimas de dilución dependen en gran medida del enfoque de medición. El propósito de las medidas de distribuciones de partículas puede ser, simular el efecto que tienen los gases de escape cuando entran en contacto con la atmósfera, es decir, simulación de la dilución atmosférica. Sin embargo, los sistemas convencionales de dilución empleados a escala de laboratorio, no son capaces de reproducir los fenómenos que tienen lugar cuando se produce la salida de los gases de escape a la atmósfera.

Junto con esta problemática, algunos autores sostienen que los bajos grados de dilución utilizados en condiciones de laboratorio pueden favorecer los fenómenos de nucleación, con la consecuente generación de partículas del modo nucleación formadas por material semi-volátil de pequeño tamaño que no se formaría en condiciones de dilución atmosféricas [49, 142]. Esta generación de partículas se debe en gran medida, a que los grados de dilución aplicados por los sistemas de dilución convencionales que se utilizan en las medidas en laboratorio varían de 1:10 a 1:200, mientras que la dilución que se alcanza en condiciones atmosféricas puede ser del orden de 1:1000 en tiempos de 1 segundo [49]. Normalmente, los elevados grados de dilución requeridos para la simulación de las condiciones atmosféricas, no pueden ser aplicados en los actuales sistemas de dilución de laboratorio, debido a los altos requerimientos del sistema de control del grado de dilución que supondría la reproducción de dichas condiciones. Por ello, una solución comúnmente adoptada para alcanzar grados de dilución de magnitud atmosférica, es la conexión en serie de varios sistemas de dilución convencionales. Sin embargo, aun consiguiendo el orden de dilución requerida, existe una serie de factores meteorológicos y medioambientales que forman parte del proceso real de dilución en la atmósfera, susceptibles de afectar las características finales de las partículas, cuya reproducción escapa a los dispositivos de dilución disponibles.

Por otra parte el propósito de la medida puede ser preservar la distribución de tamaños de partículas invariante, a los cambios que pueda sufrir al entrar en contacto con la atmósfera, en este caso se busca medir la distribución de tamaños de partículas "real" que se observa en el interior del tubo de escape, este tipo de medidas suelen ser particularmente importante para el desarrollo de nuevas técnicas que permitan reducir las emisiones de partículas, especialmente para la mejora de los sistemas de post-tratamiento. En este caso, independientemente del sistema de dilución que se utilice, la metodología que se debe seguir para conseguir este tipo de dilución es similar. Los parámetros más importantes a controlar son: el grado de dilución, la velocidad con la que se realiza la dilución, la temperatura y el tiempo de residencia en el sistema de dilución; con la finalidad de evitar la nucleación/condensación de los compuestos volátiles durante el proceso de dilución.

A la dificultad de controlar los fenómenos que se dan durante el proceso de dilución, se suma la presencia de un número de factores propios y ajenos al sistema de medida que parecen tener una influencia determinante sobre los resultados experimentales. Esto ha desembocado en la situación actual, que se caracteriza por la ausencia de una metodología estándar para la medida de la distribución de tamaños de partículas en los gases de escape de motor. Como consecuencia en los trabajos experimentales que se han realizado hasta el momento se viene adoptando condiciones de medida arbitrarias, sin partir generalmente de una base o justificación metodológica al respecto, lo que por otra parte dada la diversidad en el método de medida utilizado, imposibilita una comparación cuantitativa entre el trabajo científico realizado por diferentes laboratorios.

La experiencia del trabajo experimental dentro del ámbito científico revela de forma inmediata la necesidad de definir una metodología y protocolo de medida estándar, piedra angular para el desarrollo de los estudios experimentales fiables y comparativos. Dentro de este contexto, un número de laboratorios europeos ha aunado esfuerzos para la realización de una campaña experimental exhaustiva, mediante el

seguimiento de un procedimiento experimental común y el uso de sistema de medida similares [82]. Pese a los intentos realizados, la variabilidad observada entre laboratorios en tal estudio excedió al 50% mientras que la variabilidad dentro de un mismo laboratorio pudo alcanzar el 20%. Una fuente importante de incertidumbre en este tipo de trabajos experimentales se debe a la sensibilidad que presenta la moda núcleos a las condiciones de muestreo, lo que ha suscitado interés en algunos grupos de investigación por la determinación de las condiciones de medida que permitan conseguir en relación a esta parte de la distribución de tamaños de partículas [45].

Este y otros estudios [73, 80, 142, 143], a los que se suma el presente trabajo, muestran que los resultados de distribuciones de tamaños de partícula son críticamente dependientes de las condiciones y el procedimiento de medida, lo que revela la importancia de seguir de forma estricta las pautas de una metodología y un protocolo experimental adecuados.

## 4.2. Objetivos

Las incertidumbres de los datos experimentales asociadas a las condiciones de dilución y acondicionamiento de la muestra, genera la necesidad de desarrollar un procedimiento de medida que permita determinar las distribuciones de tamaños de partícula sin que éstas se vean influenciadas por el sistema de dilución. Con la motivación de desarrollar un procedimiento de medida, pilar básico de todo el trabajo experimental a llevar a cabo, se planteó como primer objetivo el estudio fluido-dinámico del sistema de dilución utilizado en este trabajo, con el fin de conocer de manera teórica cuales son los procesos que pueden afectar al aerosol dentro de dichos sistemas. Seguidamente se estableció el estudio experimental de los fenómenos y factores del sistema de dilución influyentes sobre los resultados de distribución de tamaños de partículas. Esta tarea se realizó con un doble fin: por una parte el identificar

las fuentes de dispersión actuantes sobre los resultados, junto con la determinación del carácter y grado de dicha influencia; por otra parte una vez conocido el efecto de dichos factores, desarrollar una metodología de medida encaminada a la optimización de la calidad de los resultados experimentales y la maximización de la independencia de los mismos frente a los factores de variabilidad, todo ello dentro de las limitaciones impuestas por la naturaleza propia del sistema experimental empleado. Partiendo de este planteamiento, se llevó a cabo un estudio experimental cuyo análisis culminaría en el desarrollo de una metodología de medida particular, aplicable en las condiciones experimentales específicas de este estudio. Tanto el trabajo del modelado teórico, como el experimental es el que se describe a lo largo de este capítulo.

### 4.3. Modelado fluido-dinámico del sistema de dilución

#### 4.3.1. Dinámica de fluidos

En esta sección, se presenta la metodología numérica propuesta para evaluar el proceso de mezcla y las características principales de los fluidos dentro del sistema de dilución. Para esto se ha utilizado el software comercial ANSYS FLUENT mediante el cual se resuelven las ecuaciones de conservación de la masa, turbulencia, energía, y momento las cuales se pueden resumir mediante:

$$\frac{\partial (\rho \cdot \phi)}{\partial t} + \text{div} (\rho \cdot \vec{u} \cdot \phi) + \text{div} (\rho \cdot J_{\phi}) = S_{\phi} \quad (4.3.1)$$

Para modelar los fenómenos de turbulencia que ocurren en el sistema de dilución se utilizó el modelo  $k-\omega$  o SST<sup>1</sup> desarrollado por Menter (1994) [144] con correcciones de bajo Reynolds y efectos de compresibilidad.

<sup>1</sup>del inglés *Shear-Stress Transport*

Este modelo combina eficazmente la formulación sólida y precisa del modelo  $k-\omega$  en la región cerca de la pared, con la independencia de flujo libre del modelo  $k-\epsilon$  en el campo lejano. Para lograr esto, el modelo  $k-\epsilon$  se convierte en una formulación  $k-\omega$ . El programa se basa en el método de corrección de presión y utiliza el algoritmo SIMPLEC [126]. Adicionalmente el esquema de cálculo de primer orden *upwind differencing* (UD) se utiliza para las ecuaciones de transporte, energía, momento y turbulencias.

### 4.3.2. Dinámica del aerosol

Dado que la concentración y el tamaño de las partículas son muy pequeños, es posible considerar que las partículas no tienen influencia sobre el flujo de la fase continua, por lo que los cálculos del flujo de gases y partículas se pueden desacoplar y realizar cada uno de ellos por separado [132]. Una vez que la fase continua es calculada, las partículas esféricas inertes se introducen en el sistema a través de la frontera de entrada conectando la modelización de fase discreta DPM<sup>2</sup> en el cálculo para obtener la trayectoria de las partículas en el sistema de dilución. El movimiento de las partículas es proporcional a la fuerza resultante de las fuerzas que actúan sobre la misma. Así, la ecuación de impulso de las partículas viene dada como:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{18 \cdot \mu}{\rho_p \cdot d_p^2} \frac{1}{C_c} (u - u_p) + F_B + F_G \quad (4.3.2)$$

Donde  $u$  es la velocidad del fluido,  $u_p$  es la velocidad de la partícula,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula y  $d_p$  es el diámetro de la partícula.  $C_c$  es la corrección de Cunningham a la ley de arrastre de Stokes que viene definido por:

$$C_c = 1 + Kn (1,257 + 0,4 \exp (1,1Kn)) \quad (4.3.3)$$

<sup>2</sup>del inglés *Discrete Phase Modelization*

Siendo  $Kn$  es el número de Knudsen definido como  $Kn = \frac{2\lambda}{d_p}$ , y  $\lambda$  es el recorrido libre medio

$F_B$  es el término de fuerzas brownianas por unidad másica de partícula. Este término es significativo cuando el número adimensional Péclet,  $Pe = \frac{u_p d_p}{2D_{term}}$  es grande. Para el caso en que las partículas tenían diámetros menores a 300nm, se utilizó el modelo de movimiento browniano de la partícula desarrollado por Abouali et al., (2009) [145], mientras que para las partículas con diámetros superiores 300nm no se empleó dicho modelo ya que las fuerzas debido al movimiento browniano no son significativas.

El termino  $F_G$  de la ecuación 4.3.2 corresponde a las fuerzas ejercidas por la gravedad, en este estudio dichas fuerzas son despreciables en comparación con las demás fuerzas que actúan en la partícula, por lo que no se tuvo en cuenta este término a la hora de realizar los cálculos.

### 4.3.3. Implementación del modelo

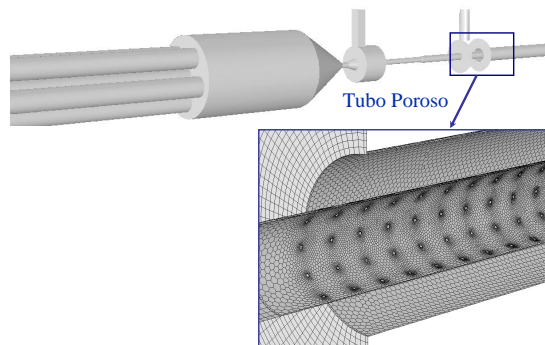
El dominio computacional para el sistema de dilución de tubo poroso y eyector está formado por: la zona principal de mezcla con el tubo poroso o PTD<sup>3</sup> (500 agujeros, Ø150µm), la zona secundaria de mezclado con el eyector o ED<sup>4</sup> y la cámara de mezcla, y por último los conductos de salida del sistema. El número de celdas para el dominio entero fue de  $2.2 \times 10^6$ , dividida en  $1.3 \times 10^6$  celdas para la zona principal,  $1.7 \times 10^6$  para la zona secundaria y  $0.2 \times 10^6$  para la zona perteneciente a los conductos de salida. En la zona principal, la malla utilizada fue una malla híbrida del tipo poliédrica - hexaédrica a fin de capturar los detalles de las perforaciones, manteniendo una malla estructurada en los conductos, dicha malla se puede observar en le figura 4.3.1. En el resto del dominio se utilizó una malla de elementos totalmente cuádruples (figura 4.3.2) ya

<sup>3</sup>del inglés *Porous Tube Diluter*

<sup>4</sup>del inglés *Ejector Diluter*



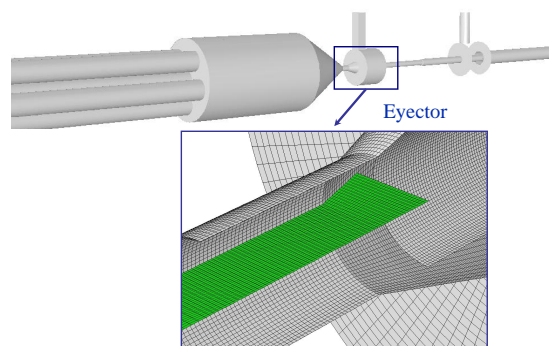
que proporcionan mayor precisión y estabilidad que las celdas tetraédrica - poliédrica.



*Figura 4.3.1: Detalle de la topología de malla utilizada en el modelado del tubo poroso*

Debido a que el dominio computacional era muy complejo, compuesto de tres zonas con diferentes topologías, cada zona fue mallada por separado. Esta estrategia es muy útil para obtener una cuadrícula de buena calidad y reducir significativamente el tiempo de mallado. La conectividad de los distintos subdominios está asegurada por medio de interfaces arbitrarias que conectan las caras comunes de las zonas adyacentes.

Con el fin de evaluar como afectan las condiciones de dilución al comportamiento fluido-dinámico del sistema, se realizaron cálculos variando el grado de dilución y la temperatura del aire de dilución, las variaciones de estos parámetros se observan en la tabla 4.1. De igual manera para realizar el seguimiento de las partículas dentro del sistema de dilución, se utilizaron los datos correspondientes al modo de operación  $B_{(M)}$  (Tabla 4.3), ya que en esta condición de operación al tener una distribución de tamaños de partículas bimodal se pueden realizar el seguimiento tanto de las partículas de la moda núcleos como de las partículas de la moda acumulación.



**Figura 4.3.2:** Detalle de la topología de malla utilizada en el modelado del eyector

**Tabla 4.1:** Resumen de las condiciones de dilución utilizadas para el modelado CFD.

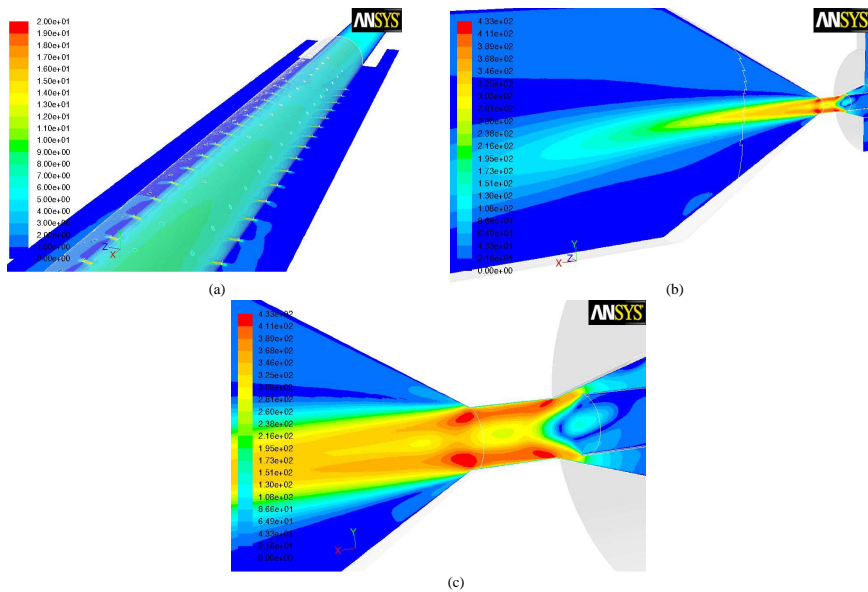
Caso	Grado de dilución	T del aire de dilución PTD (°C)	T del aire de dilución ED (°C)
Referencia	30	35	29
GD 60	60	34	29
GD 100	100	33	28
GD 160	160	31	25
TD 80	30	81	27
TD 120	30	118	26
TD 150	30	150	27
TD 220	30	212	28
TD 320	30	318	30

#### 4.3.4. Resultados de modelado

Una de las posibilidades ofrecidas por la simulación de CFD es la capacidad para visualizar el flujo en el sistema y así proporcionar información detallada sobre la estructura de flujo dentro del sistema de dilución estudiado. El análisis sobre las principales características del flujo

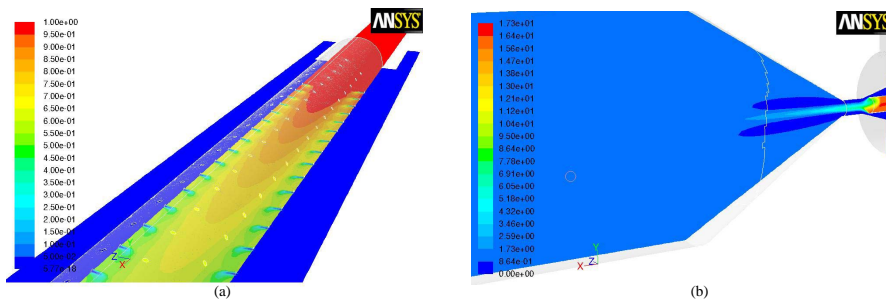
es presentado en esta sección para entender algunos de los fenómenos que tienen lugar en el sistema de dilución.

Uno de los principales factores que favorece la nucleación de nuevas partículas en el sistema de dilución es la velocidad de la mezcla, debido a que velocidades de mezcla excesivamente altas implican altas variaciones de la presión de manera local. En la figura 4.3.3 se puede ver el contorno de velocidades para las condiciones de referencia en cada una de las etapas del sistema. En la zona del tubo poroso (figura 4.3.3(a)), se observa como las velocidades de ambos fluidos es relativamente lenta, lo que hace que la mezcla se produzca de una forma contralada y uniforme como se observa en la figura 4.3.4(a).

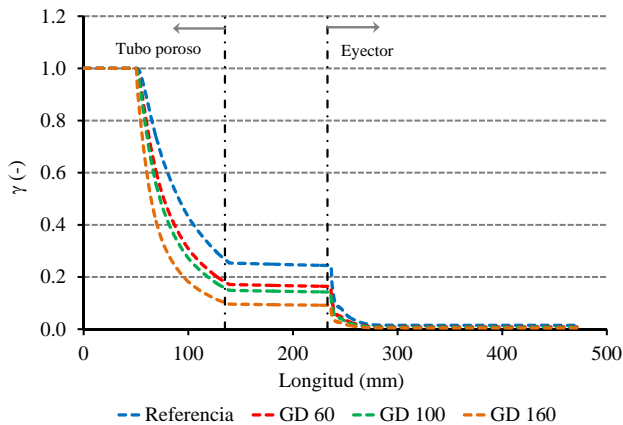


**Figura 4.3.3:** Contornos de velocidades en  $m/s$  en las diferentes zonas del sistema de dilución. Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Ejector, (c) Detalle de la garganta del ejector

Mientras que en la zona del eyector las velocidades de flujo son bastante mayores (figura 4.3.3(b)), llegando incluso a pasar de condiciones subsónicas a condiciones supersónicas en la garganta del eyector, como se aprecia en la figura 4.3.3(c), en donde se muestra una vista ampliada de la garganta del eyector.



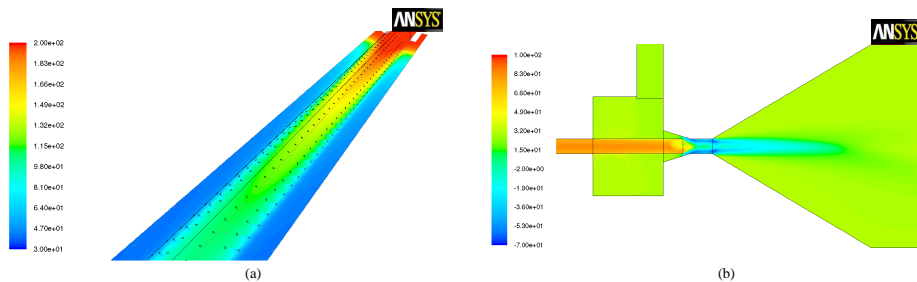
**Figura 4.3.4:** Distribución de los gases de escape a lo largo del sistema de dilución (fracción másica). Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Eyector.



**Figura 4.3.5:** Evolución de la proporción entre los gases de escape y los gases totales a lo largo del sistema de dilución para diferentes grados de dilución.

Debido a que en la zona del eyector los gases de escape vienen previamente diluidos los compuestos que pueden sufrir las transformaciones gas-partícula llegan a esta zona con menos probabilidades de generar nuevas partículas [125]. En esta segunda etapa de dilución la mezcla es menos uniforme que en la zona de la primera dilución, debido a las condiciones cambiantes del flujo en el eyector, sin embargo, esta zona está dotada con una cámara de residencia para así poder uniformizar la mezcla de ambas fases (gases de escape y aire de dilución) como se observa en la figura 4.3.4(b). Adicionalmente a los contornos mostrados en la figura 4.3.4 en donde se representan las condiciones de referencia, en la figura 4.3.5 se presentan los resultados de como varía la proporción entre los gases de escape que entran al sistema y los gases totales que salen del sistema de dilución ( $\gamma$ ), para diferentes condiciones de grado de dilución.

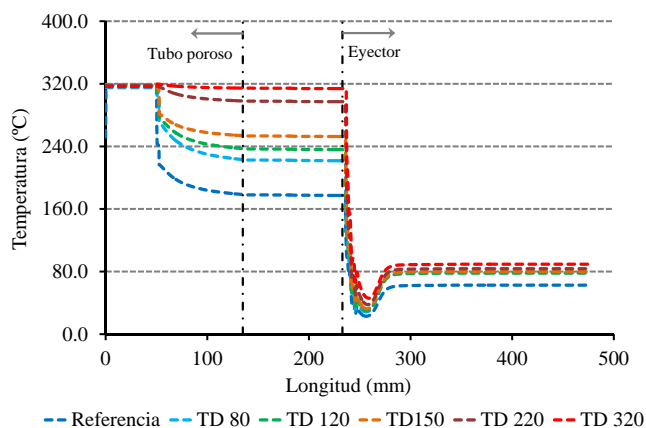
De forma análoga la temperatura de la mezcla viene controlada por las temperaturas de cada uno de los fluidos y la velocidad de la mezcla, en la figura 4.3.6 se aprecian los contornos de temperatura en cada una de las zonas del sistema de dilución, los cuales presentan una tendencia similar a los contornos de velocidad y mezcla.



**Figura 4.3.6:** Contorno de temperatura en las distintas zonas del sistema de dilución en °C. Caso de referencia. (a) Tubo poroso, (b) Eyector.

En la figura 4.3.7 se muestran los perfiles de temperatura de la mezcla a lo largo del sistema de dilución, en esta figura se observa la particularidad que en la zona de la garganta del eyector en donde las

condiciones de fluido llegan a ser supersónicas, la temperatura de la mezcla disminuye considerablemente incluso llegando a valores cercanos a los 0°C, por lo que cabe resaltar que para evitar la condensación de los compuestos orgánicos volátiles y la posible generación de nuevas partículas, es necesario aplicar grandes grados de dilución en la primera zona con temperaturas lo suficientemente elevadas, de manera que la temperatura de la mezcla no caiga por debajo de los 0°C en la segunda etapa de dilución.



**Figura 4.3.7:** Evolución de la temperatura de los gases a lo largo del sistema de dilución para diferentes temperaturas del aire de dilución en el PTD.

Debido a la estructura de flujo que presenta este sistema de dilución sobre todo en la zona del eyector la mayoría de las partículas viajan a través del sistema de dilución y se distribuyen en los conductos de salida para dejar el sistema 200 milisegundos después que han entrado al mismo, sin embargo, realizando un seguimiento de la trayectoria de las partículas a lo largo del sistema de dilución se puede observar que algunas de ellas se encuentran atrapadas en la proximidad del cono difusor en donde se generan vórtices, haciendo que las partículas se queden detenidas en esas zonas (figura 4.3.8).

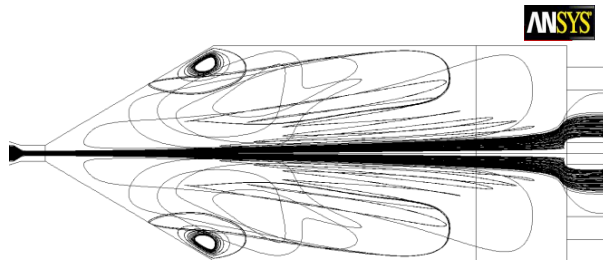


Figura 4.3.8: Trayectoria de las partículas en la zona de la segunda dilución (ED) antes de salir del sistema de dilución.

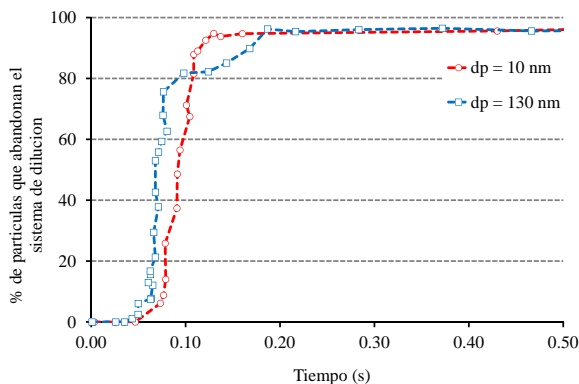


Figura 4.3.9: Eficiencia del sistema de dilución

La pérdida de partículas en el sistema afecta de manera similar a las partículas de la moda núcleos como la moda acumulación, estas pérdidas de eficiencia se puede observar en la figura 4.3.9 en donde se muestra los resultados para partículas de 10 y 130nm de diámetro, se puede ver como en ambos casos la eficiencia máxima es cercana al 95%, sin embargo es destacable como las partículas de menor diámetro logran salir del sistema de dilución antes que las partículas de mayor diámetro, esto se debe en gran medida a que el movimiento de las partículas de menor tamaño está

controlado por las fuerzas brownianas, lo que hace que dichas partículas no entren en las zonas de vórtices mostradas en la figura 4.3.8 y puedan salir antes del sistema de dilución.

#### 4.4. Diseño experimental

El trabajo experimental desarrollado se estructuró, con el fin de abordar de forma secuencial el estudio de la influencia de las distintas fuentes de dispersión actuantes sobre los resultados experimentales.

En la tabla 4.2 se indican los factores considerados influyentes en la medida de la distribución de tamaños de partículas de aerosoles emitidos por motores, de acuerdo con [77, 142, 143].

**Tabla 4.2:** *Factores de dispersión sobre la medida de distribución de tamaños de partículas en motores.*

<i>Sistema de dilución</i>	Grado de dilución
	Temperatura del aire de dilución
	Humedad del aire de dilución
	Tiempo de residencia
	Dimensiones del sistema de dilución
	Depósitos en el sistema de dilución
	Precisión en el cálculo del grado de dilución
<i>Sistema de medida</i>	Depósitos
	Hipótesis de corrección
	Error de calibración
	Factores del proceso de medida

Según estos autores la mayor parte de las fuentes de dispersión, proceden del sistema de dilución y del equipo de medida. En este estudio se analizará el efecto de los factores más relevantes de sobre el sistemas de



dilución y además se evaluará el efecto de algunos factores externos, como el pre acondicionamiento y el estado previo del motor.

Considerando la posibilidad que pudiera darse diferente comportamiento dependiendo de las características del aerosol en estudio frente a los factores de variabilidad, se emplearon dos ciclos de operación dinámica con el fin de generar emisiones de partículas con diferentes propiedades en cuanto a su distribución de tamaños. Los ciclos de pruebas utilizados fueron el Ciclo de Transitorio de Carga o Ciclo SCT<sup>5</sup> y el Ciclo Europeo de Respuesta Bajo Carga o Ciclo ELR<sup>6</sup>.

El Ciclo SCT consiste en variaciones de la carga del motor entre 10 % y 100 % en 0.1 segundos, con una velocidad de giro constante de 2500 min<sup>-1</sup>. El tiempo de estabilización en la zona de máxima carga es de 10 segundos, mientras que el tiempo de estabilización en la zona de baja carga es de 20 segundos; por otra parte el Ciclo ELR consiste en variaciones de la carga entre 10 % y 100 % pero a distintos velocidades de giro del motor, en este estudio las velocidades utilizadas para el Ciclo ELR<sup>7</sup> fueron 2000, 2500 y 3000 min<sup>-1</sup>. Las secuencias de operación de ambos ciclos se muestran en la figura 4.4.1(a) y figura 4.4.1(b)

## 4.5. Validación del sistema de medida

### 4.5.1. Metodología

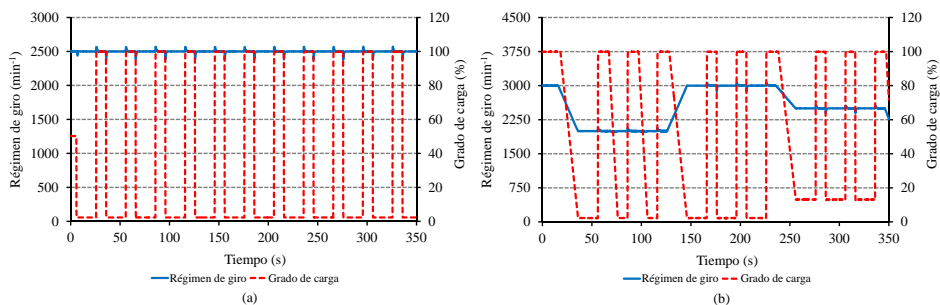
A fin de validar las mediciones de distribución de tamaño de partícula con el sistema de medida EEPS, se realizó un estudio comparativo en condiciones de operación estacionarias conectando un sistema SMPS en paralelo al sistema EEPS, el sistema SMPS utilizado en este estudio es el

---

<sup>5</sup>del inglés *Step Change Test*

<sup>6</sup>del inglés *European Load Response*

<sup>7</sup>El Ciclo de prueba ELR se introdujo la normativa de control de emisiones Euro 3, a partir del año 2000, con el propósito de medir la opacidad de los gases de escape en motores Diesel pesados.



**Figura 4.4.1:** Condiciones de funcionamiento transitorias utilizadas en este estudio. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR).

SMPS 3936L72 el cual cuenta con un neutralizador bipolar de  $Kr_{85}$ , un analizador de movilidad eléctrica LDMA 3081 y un contador de partículas CPC 3010 con diámetro de corte  $d_{50} = 5\text{nm}$ .

Las condiciones utilizadas para la validación de la medida en condiciones de operación estacionarias, cubren todo el rango de tamaños de las distribuciones de partículas emitidas por los motores Diesel. Las especificaciones de los modos de operación utilizados se muestran en la tabla 4.3. En esta tabla, además, se indica el patrón de emisión de cada una de las condiciones de operación seleccionadas.

**Tabla 4.3:** Modos de operación para la validación del sistema de medida en condiciones de operación estacionarias.

Modo de operación	Regimen de giro ( $\text{min}^{-1}$ )	Grado de carga (%)	Moda de la distribución
$A_{(L)}$	1500	20	Núcleos
$B_{(M)}$	2500	40	Bimodal
$C_{(H)}$	3000	80	Acumulación

El segundo paso para la validación del método de medida consistió en identificar la concentración de partículas de distintos diámetros duran-

te condiciones de operación dinámicas. Esta comparativa se realizó analizando las medidas del EEPS y el CPC durante el ciclo de funcionamiento SCT. Para esta comparativa se utilizó la concentración total de partículas, así como la concentración de partículas de distintos aerosoles mono dispersos. Para obtener este tipo de aerosoles, se fijó la tensión en el LDMA 3081, lo que permitió que las partículas que llegaron al CPC fueran de un diámetro definido, por lo que evaluando las concentraciones de la distribución de tamaños de partículas obtenidos en el EEPS y las concentraciones de partículas de distintos diámetros con el CPC, se pudo realizar una comparativa directa entre ambos sistemas.

Para obtener valores precisos de la concentración numérica de partículas y diámetro geométrico medio, las distribuciones de tamaño se pueden describir como la combinación de dos distribuciones individuales, asumiendo que la distribución de tamaño es del tipo logarítmico-normal de acuerdo con la ecuación 4.5.1 [146]:

$$\frac{dN_i}{d \log dp_i} = \frac{1-x}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_{g1}} \cdot e^{-\frac{\log^2\left(\frac{dp_1}{dp_{g1}}\right)}{2\log^2 \sigma_{g1}}} + \frac{x}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_{g2}} \cdot e^{-\frac{\log^2\left(\frac{dp_2}{dp_{g2}}\right)}{2\log^2 \sigma_{g2}}} \quad (4.5.1)$$

Donde  $x$  es la relación entre el número total de partículas y el número de partículas de la moda acumulación,  $dp_1$ ,  $dp_2$ ,  $\sigma_{g1}$  y  $\sigma_{g2}$  son los diámetros geométricos medios y la desviación estándar geométrica de cada pico,  $N_i$  es la concentración numérica de partículas correspondientes a las partículas de diámetro  $dp_i$ . Con esta función se logra reducir al mínimo la función del error cuadrado por medio del método simplex de Nelder-Mead.

Diversos estudios proponen los límites de la moda núcleos entre 50 y 30nm [1, 57, 142]. En este estudio la descomposición de la distribución de tamaño de partícula utilizada fue la siguiente: las partículas de la moda núcleos desde 5,6 hasta 30 nm y las partículas de la moda acumulación desde 30 hasta 560nm. Para calcular la concentración total del número de

partículas ( $N$ ) y el diámetro medio geométrico (GMD<sup>8</sup>) para cada una de las modas se utilizaron las ecuaciones 4.5.2 y 4.5.3:

$$N = \sum_{dp(lower)}^{dp(upper)} dN_i \quad (4.5.2)$$

$$GMD = \frac{\sum_{dp(lower)}^{dp(upper)} dN_i \cdot \ln dp_i}{dN} \quad (4.5.3)$$

Todas las medidas realizadas con los sistemas EEPS, SMPS y CPC en condiciones diluidas fueron escaladas correctamente con el grado de dilución, para así poder tener la medida de concentración de partículas que se encuentra en el tubo de escape antes de diluir.

Debido a que los rangos de medida de los sistema EEPS y SMPS no coinciden, el análisis de los resultados se hizo sobre el mismo rango que cubren ambos sistemas, adicionalmente todas las concentraciones de partículas son expresadas en unidades de  $dN/d\log(dp)$ , ya que con esta unidad de medida no se aprecian diferencias provocadas por la diferente resolución de cada uno de los sistemas.

En la discusión que sigue, los resultados se describen por separado para la validación del método de medida, una primera parte para la validación en condiciones de operación estacionarias y posteriormente la validación del sistema de medida en condiciones de operación transitorias.

#### 4.5.2. Condiciones estacionarias

El sistema de medida EEPS es un instrumento relativamente nuevo capaz de medir la distribución de tamaños de partículas, en condiciones

<sup>8</sup>del inglés *Geometric Mean Diameter*

de operación transitorias. A diferencia del SMPS, las partículas de una cierta movilidad eléctrica no se consideran directamente, ya que la concentración de partículas se infiere a partir de una corriente inducida en los electrómetros de medida. Mientras que el SMPS hace uso de un cargador bipolar con un neutralizador de  $Kr_{85}$ , el EEPS utiliza dos coronas de carga consecutivas de polaridad opuesta para obtener una distribución de carga predecible. Se ha informado por varios investigadores que la carga de las partículas se ve afectada por la morfología de las mismas.

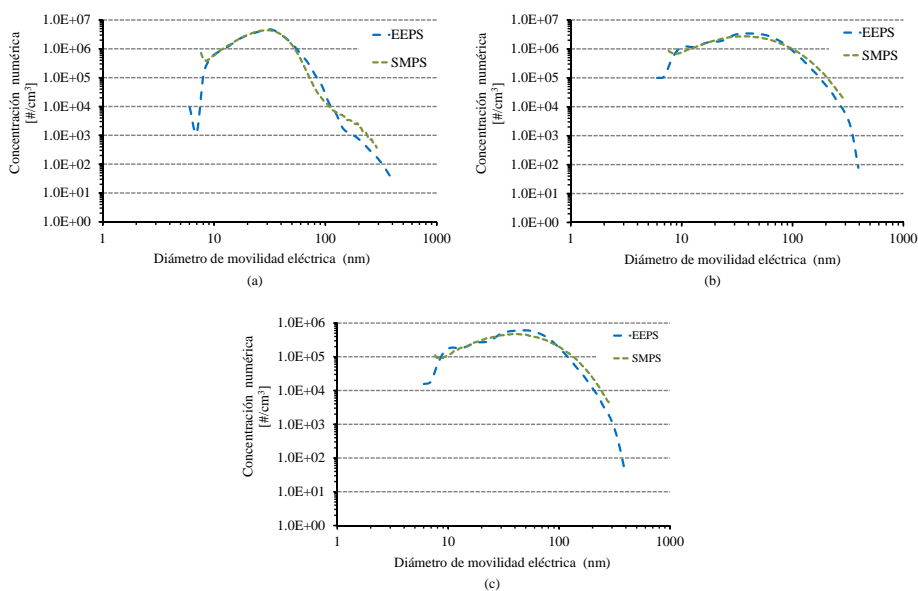
Mientras Wiedensohler (1988) [147] supone partículas esféricas en su estimación ampliamente aceptada de la eficiencia de carga de las partículas con un cargador bipolar, Wen et al., (1984) [148] utilizaron el diámetro equivalente por los aglomerados en función del número y tamaño de las partículas primarias para realizar una estimación de carga similar. Este diámetro equivalente depende de la morfología de la partícula y puede ser diferente al diámetro de movilidad eléctrica notablemente. Diferencias sistemáticas en las distribuciones de partículas medidas con el SMPS en función de la morfología de las partículas han sido observadas por varios autores, sin embargo, no hay evidencia clara de que el EEPS y el SMPS reaccionen de manera diferente a las partículas de cloruro de sodio ( $NaCl$ <sup>9</sup>). Oh et al., (2004) [149] estudiaron el efecto de la morfología de las partículas de  $TiO_2$  con una de corona de carga unipolar, encontrando diferencias significativas en la carga de las partículas, en dicho estudio se observó que la carga de las partículas disminuye el aumento de la temperatura de sintonización en la generación de las partículas.

Estos hallazgos indican que la forma de las partículas puede tener distintos efectos cuando la carga de las mismas se realiza con un cargador unipolar o bipolar, por lo cual la validación del sistema de medida EEPS debe llevarse a cabo, para determinar las diferencias en las distribuciones de tamaños de partículas medidas, debido a que la morfología del hollín Diesel es diferente para diferentes tamaños de partículas.

---

<sup>9</sup>Las partículas de cloruro de sodio  $NaCl$  son las utilizadas para la calibración de estos tipos de espectrómetros

Las distribuciones de tamaño de partículas, medidas en las diferentes condiciones de operación estacionarias con los sistemas EEPS y SMPS se muestran en la figura 4.5.1. Con el fin de obtener valores fiables de medida con el sistema SMPS, la metodología de medida utilizada es la desarrollada por Fuentes [142]. Siguiendo esta metodología las especificaciones del SMPS fueron las siguiente: Scan-Up time: 90 segundos, Scan-Down time: 30 segundos, flujo de la muestra: 0.8 litros por minuto y flujo envolvente: 8 litros por minuto.



**Figura 4.5.1:** Comparación en las medidas de distribución de tamaños de partículas bajo condiciones de operación estacionarias con los sistemas EEPS y SMPS (a) Modo de operación  $A_{(L)}$ , (b) Modo de operación  $B_{(M)}$  y (c) Modo de operación  $C_{(H)}$ .

Debido a que el tiempo de respuesta del EEPS es más corto que el SMPS, los datos que se muestran del EEPS corresponden a la media de

4500 distribuciones de tamaño, que a su vez equivale al tiempo necesario para medir 3 distribuciones de tamaño de partículas con el SMPS. La distribución de tamaño de partícula se ajusta bastante bien con ambos sistemas en todo el rango de medida. Los coeficientes de las variaciones en la concentración de partículas se muestran en la tabla 4.4. La diferencia máxima entre los dos sistemas de medida de concentración numérica de partículas de la moda núcleos fue del 9.7% en el modo de operación A<sub>(L)</sub>.

Se puede observar que las partículas pertenecientes a la moda núcleos medidas con el SMPS, muestran una menor concentración, posiblemente debido a las pérdidas de difusión; el caudal de muestreo más alto del EEPS (10 litros por minuto) evita pérdidas de difusión. Para el caso de las partículas de la moda acumulación, se obtuvieron pequeñas diferencias en las concentraciones numéricas y las variaciones fueron inferiores al 7% para todas las condiciones de funcionamiento. El rango de tamaño cubierto por el EEPS (desde 5.6nm hasta 560nm) es más amplio que el rango de tamaño cubierto por el SMPS (desde 7.64nm hasta 310nm), por lo que se pueden obtener diferencias en la concentración total de partículas, sin embargo ambos sistemas cubren toda la gama de interés de las partículas de escape en los motores actuales.

**Tabla 4.4:** Coeficientes de variación de la concentración numérica de partículas medidas con el EEPS en comparación con el SMPS.

Modo de operación	Concentracion total (%)	Moda núcleos (%)	Moda acumulación (%)
A <sub>(L)</sub>	1.21	9.68	5.86
B <sub>(M)</sub>	6.25	1.72	7.06
C <sub>(H)</sub>	4.98	6.85	6.42

### 4.5.3. Condiciones transitorias

Cuando se realizan medidas de partículas con analizadores de movilidad eléctrica se tienen que tener en cuenta dos tipos de errores.

El primero describe la posibilidad de que las partículas de similar tamaño reciban cargas diferentes por parte del analizador, resultando que partículas del igual tamaño se clasifican como si tuvieran diferentes tamaños.

Mientras que el segundo se refiere a el tiempo transcurrido entre las mediciones de partículas de diferente tamaño, debido a que todas las partículas entran al instrumento al mismo tiempo, pero las mismas no impactan sobre todos los electrómetros al mismo tiempo, ya que debido a las diferencias de tamaño y a la geometría física del equipo, las partículas más pequeñas impactan sobre los electrómetros que se encuentran en la parte superior del equipo y las partículas más grandes siguen cayendo hacia el fondo del equipo e impactan con los anillos que se encuentran en la parte inferior del equipo, un momento posterior al que impactaron las partículas en la parte superior. Con la comparación entre las medidas del EEPS y el CPC se puede determinar si este tipo de errores existe en nuestro sistema de medida.

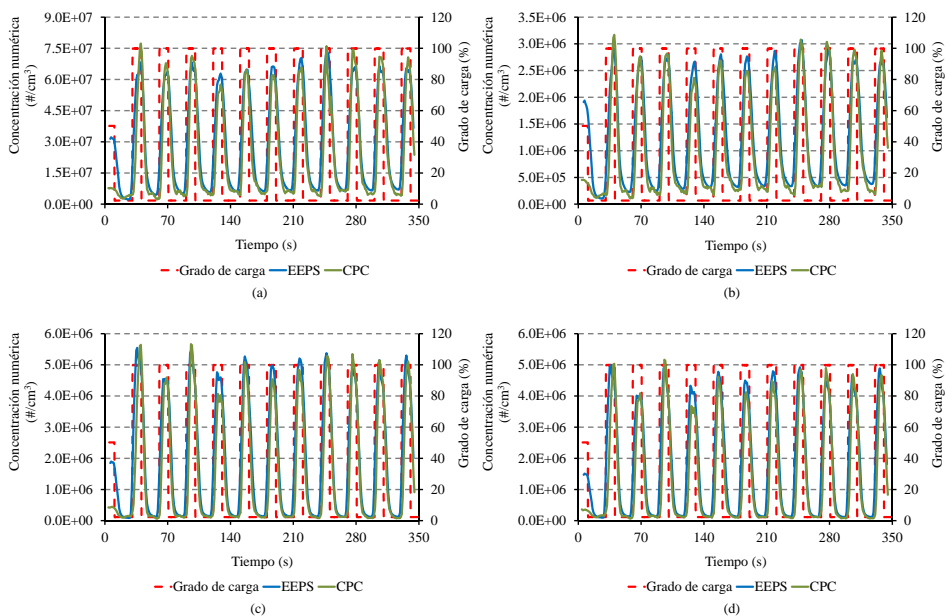
Para la validación del sistema de medida en condiciones de operación transitorias, los datos que se muestran del EEPS corresponden al promedio de 10 distribuciones de tamaños de partículas que equivalen al tiempo de respuesta del CPC utilizado en este estudio (1 segundo). Los valores pico en los datos corresponden a cambios en las emisiones que produjeron los cambios de carga en el Ciclo SCT (figura 4.5.2).

Se observa que los datos del CPC y el promedio de los datos EEPS no necesariamente se superponen completamente, esto se debe a que el tiempo de respuesta del CPC es considerablemente más lento que el del EEPS, por lo que los cambios sufridos en la concentración en intervalos de tiempo menores a 1 segundo no son posibles de ser detectados con el CPC. Además de la concentración total de partículas, se realizó una evaluación con diferentes aerosoles monodispersos.

Para obtener este tipo de aerosoles se fijó una tensión conocida en el LDMA 3081 para poder separar las partículas del diámetro deseado, posteriormente estos aerosoles monodispersos se contaron en



el CPC y se compararon con la concentración de partículas del mismo diámetro medido con el EEPS. Las figuras 4.5.2(b), (c) y (d), muestran la concentración numérica de las partículas correspondientes a los aerosoles 30, 50 y 100 nm de diámetro de movilidad eléctrica, respectivamente.



**Figura 4.5.2:** Comparación de la concentración numérica de partículas entre los sistemas EEPS y CPC durante el ciclo de caracterización SCT. (a) Concentración total de partículas, (b) Concentración de partículas de 30nm, (c) Concentración de partículas de 50nm (d) Concentración de partículas de 100nm

Las diferencias máximas conseguidas entre las medidas del CPC y del EEPS oscilan entre 6.4 % y 7.6 % obteniendo estas diferencias máximas en las zonas de incremento de carga del ciclo, lo que hace que la concentración de partículas varíe en función de la carga hasta llegar a la zona de estabilización de 100 % de carga, por lo que las diferencias entre las medidas corresponde a que con el sistema EEPS se pueden observar

instantáneamente los cambios en la concentración a medida que cambia la carga hasta llegar a la zona de estabilización, mientras que con el CPC, estos cambios no son posibles de detectar debido a su tiempo de respuesta más lento.

## **4.6. Estudio experimental de interferencias sobre las medidas**

### **4.6.1. Influencia de las partículas en el aire de dilución**

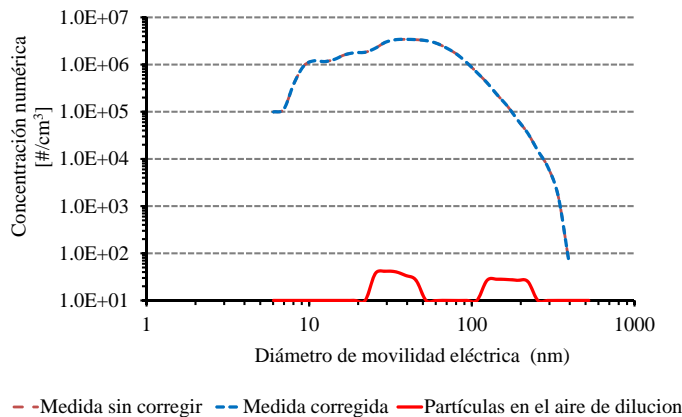
Cuando se realiza la dilución de los gases de escape, el aire a utilizar debe estar libre de partículas para evitar la interacción que puedan tener las impurezas del aire de dilución con las partículas proveniente de los gases de escape, por lo que es necesario utilizar un sistema de filtrado de aire adecuado para que la concentración de las partículas en el aire sea insignificante en comparación con las partículas de la muestra.

Sin embargo las partículas que puede llevar el aire de dilución producen errores en las mediciones de distribución de tamaños de partícula. Con el fin de estudiar la medida de compensación relacionada con las partículas transportadas por el aire de dilución, se realizaron medidas de la distribución de tamaños de partículas en el aire de dilución.

En este estudio se utilizó una unidad de secado y filtrado de aire con el fin de obtener aire seco y libre de partículas, la unidad de filtrado consiste en un filtro de partículas gruesas, seguido de un filtro de carbón activo utilizado para eliminar los compuestos orgánicos volátiles existentes en el aire y por ultimo un filtro de partículas de alta eficiencia sub-micrométrico, el cual tiene una eficiencia de filtrado del 99.999 % para partículas con un diámetro de 0.01  $\mu\text{m}$ , con este sistema de filtrado las partículas en el aire de dilución son reducidas a casi cero.

La figura 4.6.1 muestra la distribución de tamaño de partículas del aire de dilución, así como la distribución de tamaños de partículas para la

condición de operación  $B_{(M)}$  con y sin la substracción de la distribución de tamaños de partículas del aire de dilución.



**Figura 4.6.1:** Influencia de las partículas transportadas por el aire de dilución en la medida de distribución de tamaño de partículas. Modo de funcionamiento del motor  $B_{(M)}$

Aunque las variaciones introducidas por el aire de dilución son insignificantes, deben tenerse en cuenta, por lo que es necesario corregir la distribución de tamaños de partículas medida en la muestra del gas de escape diluido, eliminando de dicha distribución el número de partículas aportadas por el aire de dilución. Es evidente que a medida que la concentración de partículas emitidas por el motor sea mayor, menos importancia tendrá el contenido de partículas presente en el aire de dilución.

#### 4.6.2. Influencia del pre acondicionamiento del sistema de dilución

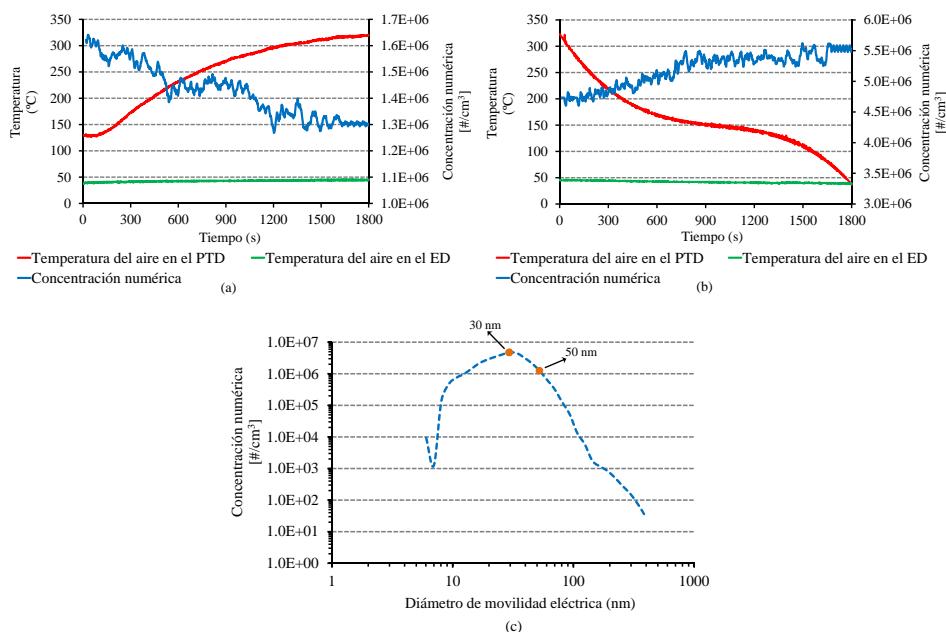
Como se mencionó anteriormente, el EEPS se conectó a un sistema dilución utilizado para reducir la concentración de partículas en el flujo de muestra que entra al instrumento de medida. Cuando el sistema de dilución se activa, el aire limpio se mezcla con el flujo de la muestra de los gases de escape y se producen los procesos dinámicos relacionados con la formación de aerosoles secundarios, tales como la nucleación, absorción y condensación. Estos experimentos se realizaron con el fin de determinar si es necesario un tiempo de estabilización, que permita lograr un equilibrio en dichos procesos para así poder tener un aerosol lo suficientemente estable para la medida.

Con el fin de analizar la influencia de la temperatura del aire de dilución en la estabilización de los aerosoles, la medición continua (con un promedio de un segundo) de las distribuciones de tamaño de partículas en el modo de funcionamiento  $A_{(L)}$ , se realizó después de la activación del sistema de dilución y una vez que se había alcanzado la estabilización del motor y del propio sistema de dilución.

Se seleccionó esta condición de operación ( $A_{(L)}$ ) porque en la distribución de tamaños predomina la moda núcleos, que es la más afectada por los cambios de temperatura en el aire de dilución [47], en este estudio solo se muestra la evolución de la concentración de partículas con diámetros de movilidad eléctrica de 30 y 50nm, estos diámetros son representativos de los tamaños de la moda núcleos y la moda acumulación en la distribución de tamaños de partículas de los motores Diesel, así como representativos de esta condición de operación.

La figura 4.6.2 muestra la evolución de la concentración numérica de partículas de dos diámetros diferentes. En estos experimentos se observó una disminución en la concentración numérica de partículas de 50nm, al incrementar la temperatura del aire de la etapa de dilución primaria. En el caso de las partículas de 30nm también se observó variación de la concentración numérica al modificar la temperatura del aire de dilución.

Las diferencias máximas en la concentración de partículas en este estudio antes del tiempo de estabilización del sistema de dilución (1800 segundos), fueron de un 20.40% para partículas de 50nm cuando se realizaba la dilución en caliente, y 16.07% para partículas de 30nm cuando se realizaba la dilución en frío.



**Figura 4.6.2:** Evolución de la concentración numérica de partículas desde de la activación del sistema de dilución hasta su estabilización. (a) Variación de la concentración de número de partículas de 50 nm con una dilución en caliente, (b) Variación de la concentración de número de partículas de 30 nm con una dilución de frío. (c) Selección de los diámetros de partículas en el modo de funcionamiento  $A_{(L)}$

Este comportamiento indica que la conversión de compuestos volátiles del gas a partículas se produce sobre todo al inicio del proceso de mezcla, durante el transitorio térmico y ocurre tanto si se parte de aire

de dilución caliente como de aire frío, afectando en cada caso a un rango diferente de tamaños de partículas. Estos resultados demuestran que es necesario establecer un período de estabilización para poder obtener mediciones fiables de las distribuciones de tamaños.

En este estudio se fijó un tiempo de estabilización de 40 minutos posterior a la activación del sistema de dilución, dicho tiempo fue elegido ya que la distribución de tamaños de partículas se mantuvo constante después de este tiempo.

## **4.7. Estudio experimental de la influencia de los parámetros de dilución**

A medida que los gases de escape del motor se diluyen, algunos de los hidrocarburos presentes en los gases de escape pueden sufrir la conversión de gas a partículas para formar la fracción orgánica soluble (SOF) de las partículas o bien pueden ser adsorbidos sobre la superficie de las partículas existentes. Los procesos de conversión de gas a partículas dependen de factores tales como la relación entre compuestos volátiles y concentración de hollín, temperatura de los gases, grado de dilución, tiempo de residencia en el sistema dilución y la humedad relativa del aire de dilución [1,28,72,79,146].

### **4.7.1. Influencia del grado de dilución**

El grado de dilución es uno de los factores que puede generar más transformaciones en el seno del aerosol que se pretende medir, ya sea bien por fenómenos de conversión gas-partícula a partir de la condensación de vapor sobresaturado (nucleación homogénea) o por la adsorción y condensación de compuestos volátiles en la superficie del hollín (nucleación heterogénea) [38, 47]. Varios estudios se han llevado a cabo para determinar la volatilidad del aerosol Diesel con distintos

sistemas de desorción térmica y así poder eliminar las partículas de dichos aerosoles [44,116]; en estos experimentos se comprobó que el modo núcleos consistía principalmente de material volátil y, que la concentración de éstas partículas variaba en función del grado de dilución empleado, adicionalmente se pudo comprobar que aunque el componente principal del modo acumulación era materia carbonosa proveniente del hollín, cierta cantidad de material volátil había sido absorbido y/o condensado sobre la superficie del hollín, lo cual contribuye a un aumento en la concentración de esta moda al igual que un aumento en la concentración total de partículas

La nucleación homogénea se produce cuando existe suficiente energía libre en el vapor para formar una nueva esfera de forma espontánea<sup>10</sup>, este tipo de generación de nuevas partículas se puede modelar mediante la teoría RKC (Reiss-Katz-Cohen) [150]. Esta teoría afirma que la tasa de nucleación de un gas en estado sobresaturado es la siguiente:

$$J = \frac{a}{\rho} \sqrt{\left(\frac{2 \cdot N_A^3 \cdot \sigma \cdot M}{\pi}\right)} \cdot \left(\frac{S \cdot P_e}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \exp\left[\frac{-16\pi \cdot N_A}{3 \cdot (\ln S)^2} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma}{R \cdot T}\right)^3\right] \quad (4.7.1)$$

Donde  $J$  es la tasa de nucleación expresada en núcleos/m<sup>3</sup>,  $N_A$  es el número de Avogadro en mol<sup>-1</sup>,  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 × 10<sup>3</sup> kJ/mol.K),  $T$  es la temperatura del gas en K,  $M$  es el peso molecular del vapor en kg/mol,  $\rho$  es la densidad del líquido en kg/m<sup>3</sup>,  $\sigma$  es la tensión superficial en N/m,  $P_e$  es la presión de equilibrio en Pa,  $a$  es el coeficiente de condensación y  $S$  es el grado de saturación el cual se obtiene mediante la fórmula:

$$S = \frac{P}{P_e} \quad (4.7.2)$$

<sup>10</sup>La energía libre es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química.

Siendo  $P$  la presión local del gas en Pa.

Al igual que la condensación por sobresaturación, la adsorción de moléculas de hidrocarburos sobre la superficie del hollín (nucleación heterogénea), también se puede modelar utilizando la teoría de adsorción por fuerzas físicas o químicas (fuerzas de Van der Waals), y teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller) [31, 43]; esta teoría relaciona la isoterma de Langmuir con la superficie de hollín disponible para que los hidrocarburos puedan ser adsorbidos mediante la ecuación:

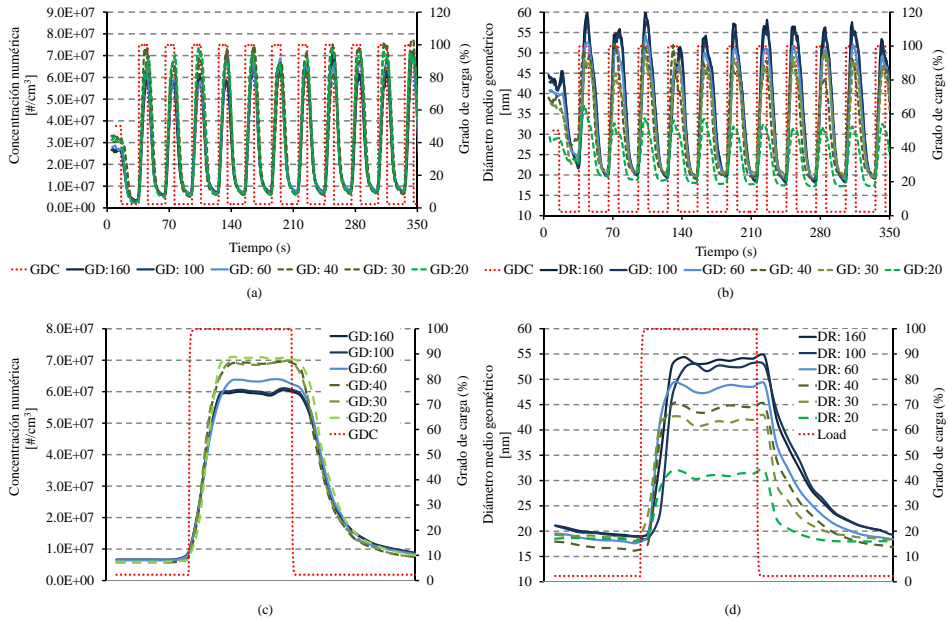
$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{GD \cdot C}{\chi_{HC}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)} \quad (4.7.3)$$

Donde  $C$  es una constante que incluye la presión atmosférica y los factores de Arrhenius pre-exponencial de adsorción y desorción,  $GD$  es el grado de dilución,  $E$  es la diferencia entre las energías de activación aparente para la absorción y desorción en  $\text{kJ}/\text{mol}$ ,  $T$  es la temperatura local en K y  $\chi_{HC}$  es la fracción molar de hidrocarburos gaseosos antes de la dilución.

Para determinar el efecto del grado de dilución sobre las distribuciones de tamaños de partículas medidas y la generación de nuevas partículas ya sea por condensación de hidrocarburos sobresaturados o por adsorción en las superficies de hollín, se realizaron varios experimentos sobre los ciclos SCT y ELR, en donde se varió la relación de dilución desde 1:20 hasta 1:160. Los resultados experimentales se muestran en las figuras 4.7.1 y 4.7.2. Para evitar los posibles efectos que pudiera tener la temperatura de dilución sobre las medidas, la temperatura del aire de dilución se mantuvo constante e igual a  $30^\circ\text{C}$  tanto en la primera como en la segunda dilución.

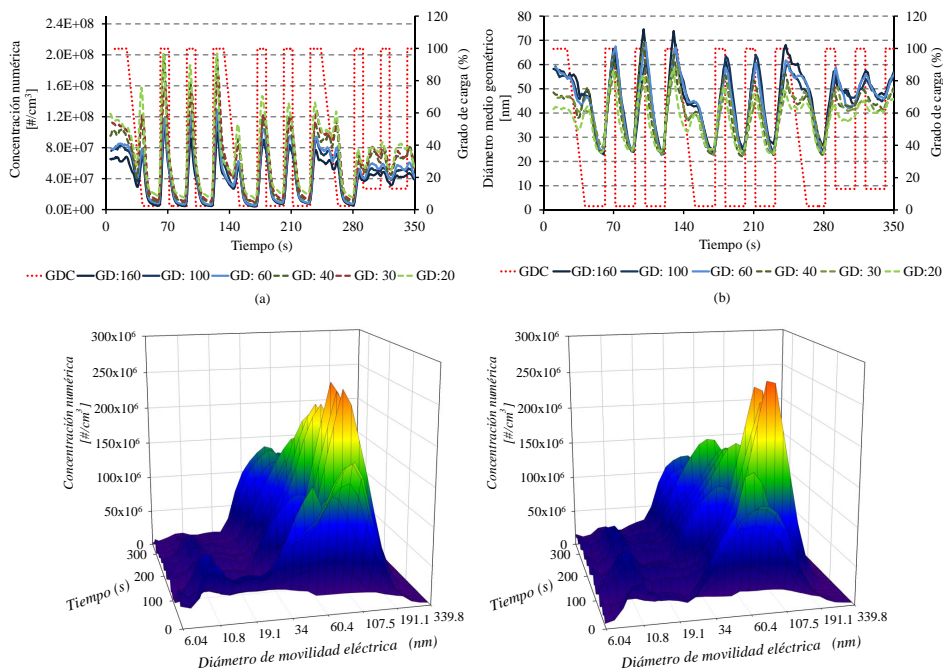
Con el aumento de los valores de relación de dilución se observa una disminución en la moda núcleos, como resultado de la reducción de la presión parcial de hidrocarburos gaseosos evitando la generación de nuevas partículas a partir de la de hidrocarburos sobresaturados de acuerdo con la teoría RKC.





**Figura 4.7.1:** Influencia de la relación de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo SCT. (a) Variación en la concentración de número de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Concentración numérica media de partículas en los 11 escalones de subida, (d) Promedio del diámetro medio geométrico de la distribución de tamaños en los 11 escalones de subida.

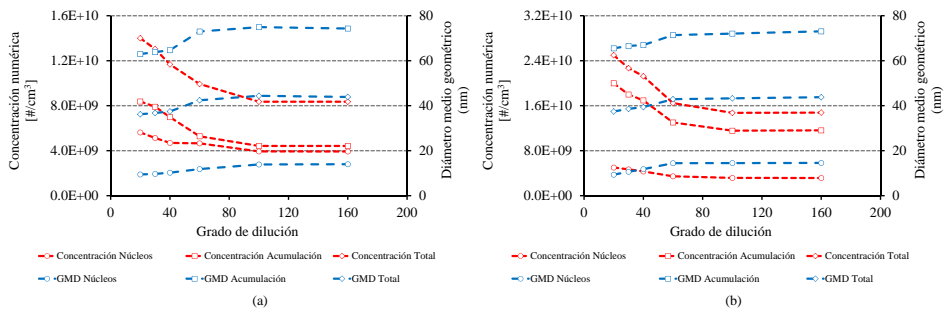
Para ambos ciclos, el grado de dilución mínimo utilizado fue 1:20, para esta condición se observa un mayor número de partículas en la moda de acumulación, mientras que para ratios de dilución intermedios (mayor que 1:20 y menores que 1:100) la concentración de partículas de la moda acumulación se redujo. Para diluciones superiores a 1:100 la moda de acumulación es independiente del grado de dilución como se muestra en la figura 4.7.3. Una reducción similar del modo acumulación, con la relación de dilución fue observada por Khalek et al., (1998) [47]. Por



**Figura 4.7.2:** Influencia de la relación de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo ELR. (a) Variación en la concentración numérica de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:20, (d) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:160

otro lado, otros investigadores han encontrado que el modo acumulación no es sensible al grado de dilución, mientras que las partículas del modo nucleación formadas por material semi-volátil muestran una alta sensibilidad a este parámetro [73, 82]. Por lo tanto, la variación observada en este estudio en la concentración de partículas del modo acumulación se puede atribuir a la presencia de compuestos volátiles adsorbidos y

condensados en las partículas carbonosas del modo acumulación, estas tendencias se pueden explicar mediante la teoría BET.



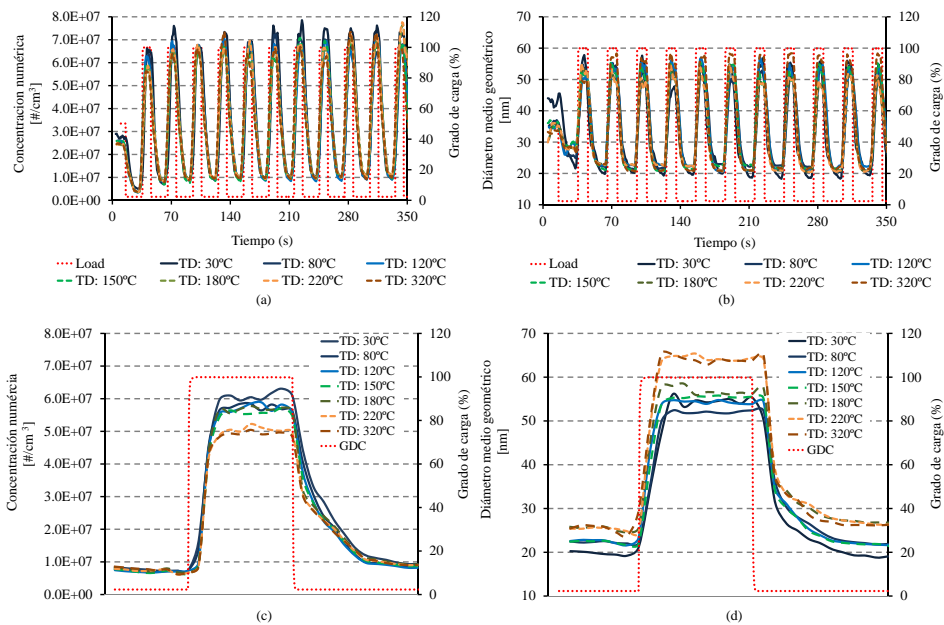
**Figura 4.7.3:** Influencia de la relación de dilución en las concentraciones total de partículas, de la moda nucleación y de la moda acumulación, así como en el diámetro medio geométrico durante los ciclos de prueba transitorio. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo ELR.

En la figura 4.7.3 se observa que tanto la concentración numérica como el diámetro medio geométrico se mantienen estables para relaciones de dilución por encima de 1:100, lo que indica que la distribución de tamaños medida no se ve afectada por los fenómenos de conversión gas-partícula que pueden producirse en el sistema de dilución.

#### 4.7.2. Influencia de la temperatura de dilución

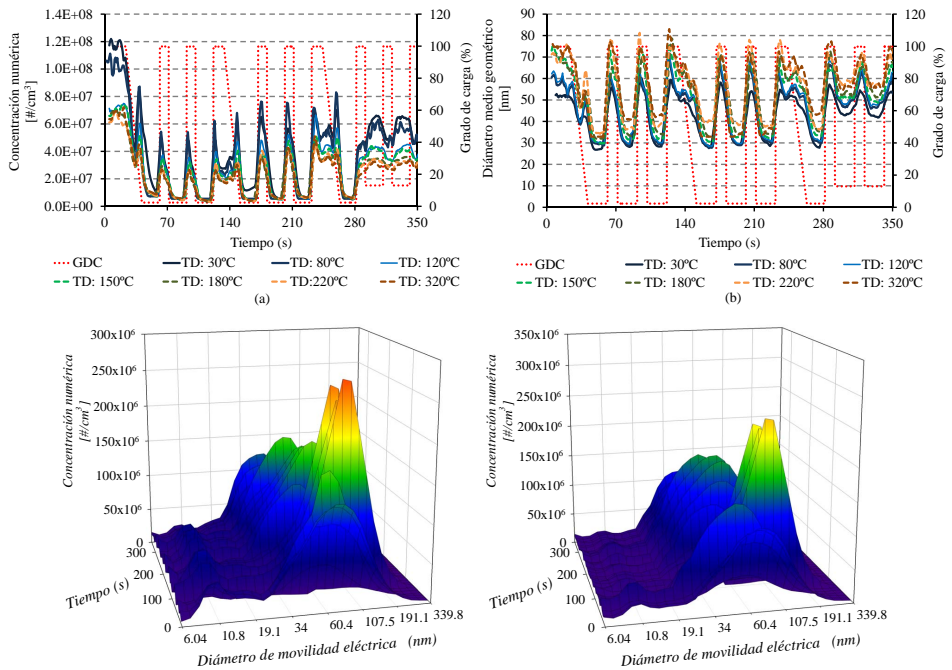
Para evaluar los efectos de la temperatura del aire de dilución se realizaron varios experimentos modificando la temperatura del aire en la primera etapa del sistema de dilución (tubo poroso), desde la temperatura ambiente 30°C hasta 320°C, mientras que en la segunda etapa de dilución (eyector), la temperatura de dilución se mantuvo constante en 30°C. La relación de dilución utilizada para estos experimentos fue de 1:160 en todos los casos. En la figuras 4.7.4 y 4.7.5 se muestran las variaciones en la

concentración de partículas, así como en el diámetro medio geométrico en cada uno de los ciclos de caracterización utilizados en este estudio (Ciclo SCT y Ciclo ELR)



**Figura 4.7.4:** Influencia de la temperatura de dilución en la concentración de numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo SCT. (a) Variación en la concentración de número de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Concentración numérica media de partículas en los 11 escalones de subida, (d) Promedio del diámetro medio geométrico de la distribución de tamaños en los 11 escalones de subida.

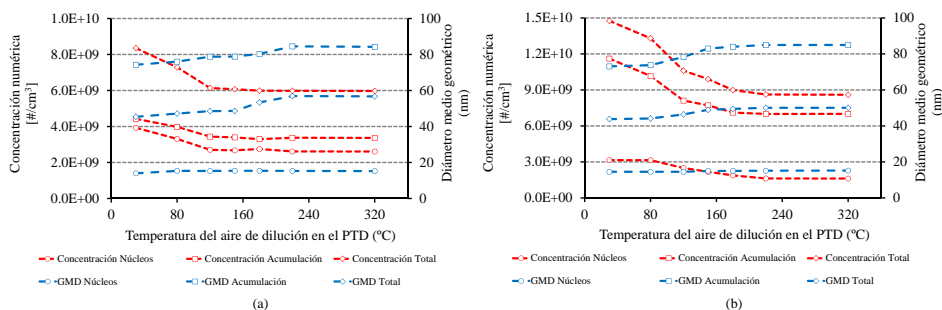
Se puede observar una reducción en la moda núcleos y la moda acumulación con el aumento de la temperatura del aire de dilución en la zona de la primera dilución. Estos resultados muestran que la dilución del gas de escape caliente tiene una influencia sobre la distribución de tamaño de partícula. Cuando la temperatura del aire en la dilución



**Figura 4.7.5:** Influencia de la temperatura del aire de dilución en la concentración numérica de partículas y el diámetro medio geométrico en el Ciclo ELR. (a) Variación en la concentración numérica de partículas, (b) Variación del diámetro medio geométrico (c) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:20, (d) Distribución de tamaño de partículas medido con relación de dilución 1:160.

primaria es mayor se observa una disminución en las partículas de la moda núcleos, pero la influencia de la temperatura del aire de dilución se vuelve insignificante para temperaturas superiores a los 220°C. Sin embargo, la concentración de las partículas menores a 15nm no varió significativamente para ninguna de las condiciones de temperatura de dilución, incluso cuando la dilución caliente se llevó a cabo, esto se

ve reflejado en la figura 4.7.6 en donde se observa la disminución del diámetro medio geométrico de la moda núcleos.



**Figura 4.7.6:** Influencia de la temperatura del aire de dilución en las concentraciones total de partículas, de la moda nucleación y de la moda acumulación, así como en el diámetro medio geométrico durante los ciclos de prueba transitoria. (a) Ciclo SCT, (b) Ciclo ELR.

Basado en los resultados experimentales, las partículas de modo de nucleación se pueden clasificar en dos grupos, cuyas características se indican a continuación:

- *Grupo 1.* Este grupo corresponde a partículas con un rango de tamaños de 5 a 15nm, presentando un diámetro medio cercano a los 10nm. Las partículas de este grupo son muy estables térmicamente, tratándose de núcleos formados por cenizas, hollín o hidrocarburos de alto peso molecular con temperaturas de evaporación superiores a los 320°C, este grupo se denomina “Nucleación Solida”
- *Grupo 2.* El segundo grupo está formado por partículas en el rango de tamaños de 10 a 50nm, con un pico de la distribución alrededor de los 25nm. Las partículas de este grupo son muy sensibles al acondicionamiento térmico y se consideran que están formadas en su totalidad o en gran parte por material semi-volátil, pudiendo tener o no un núcleo carbonoso, mientras que la fase semi-volátil

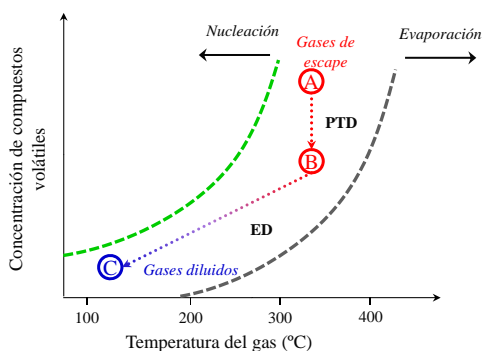
está constituida por agua e hidrocarburos de bajo peso molecular con temperaturas de volatilización inferiores a los 320°C.

#### 4.8. Definición de la metodología de medida

Para desarrollar una metodología experimental altamente confiable con el fin de realizar las medidas de la distribución de tamaños de partículas durante condiciones de operación transitorias, se evaluó la sensibilidad de la concentración total de partículas y el diámetro medio geométrico ante los diferentes factores evaluados. Los valores críticos seleccionados para definir el umbral de funcionamiento óptimo se seleccionaron con el fin de reducir la variabilidad en las medidas, evitar la generación de nuevas partículas y optimizar las medidas. Los valores críticos del sistema de dilución, también fueron seleccionados para proporcionar la estabilidad termodinámica de la fracción volátil de los gases de escape y al mismo tiempo conseguir que las partículas pertenecientes al modo acumulación se mantengan independientes de las condiciones de dilución.

En la figura 4.8.1 se muestra un diagrama de fases teórico de los compuestos volátiles que se encuentran en los gases de escape de los motores Diesel en función de la temperatura. En el escape previo a la dilución la temperatura y la concentración de compuestos volátiles es alto (condiciones señaladas en el punto A), durante la dilución llevada a cabo en el tubo poroso se reduce la concentración de los compuestos volátiles mientras que la temperatura de la muestra se mantiene constante en lo que se denomina "*Dilución Isotérmica*" (ruta al punto B), para posteriormente realizar la dilución en frío en el eyector, en donde la concentración de volátiles y la temperatura de la muestra disminuye, pero sin entrar a la zona de formación de nano-gotas (ruta al punto C). Con esta metodología se limitan los condicionantes térmicos y físicos que favorecen la conversión gas-partículas, por lo que se evita tener que incluir una etapa posterior de calentamiento para elevar la temperatura del aerosol diluido

y evaporar las partículas formadas a partir de compuestos volátiles, ya que estas no llegan a generarse. Gracias a esto, la moda núcleos medida con este método se corresponderá con mayor fiabilidad a las formadas realmente en el proceso de combustión y en el proceso de escape debido a los cambios de temperatura y presión en las diferentes singularidades del sistema (válvulas, turbina de sobrealimentación, etc). En resumen, la ventaja de acondicionar la muestra de gases de escape de esta manera es que se puede medir uan distribución de tamaños con mayor aproximación a la distribución “real” del aerosol de escape en el punto de muestreo.



**Figura 4.8.1:** Diagrama de fases teórico del aerosol en las diferentes etapas de la sistemas de dilución.

En la tabla 4.5 se muestra un resumen de la sensibilidad de la concentración total de partículas así como del diámetro medio geométrico a los cambios de cada uno de los factores evaluados en este trabajo, junto con los umbrales óptimos para reducir la variabilidad y optimizar las medidas. Para los valores óptimos, la variabilidad en las medidas de concentración y diámetro medio geométrico se redujo a menos del 3% para todos los factores, nivel cercano a la variabilidad del sistema de medida.

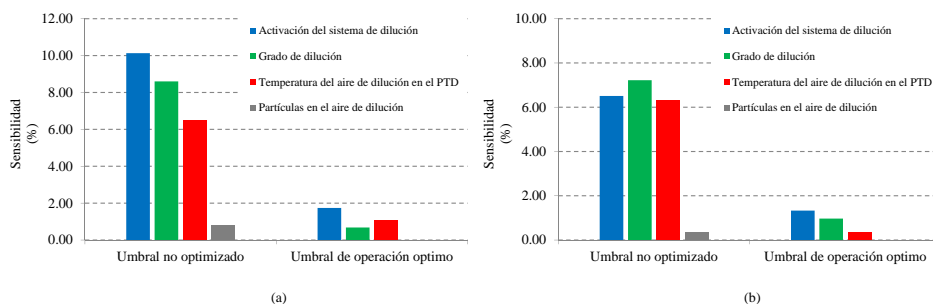


**Tabla 4.5:** Sensibilidad de la concentración numérica de partículas y del diámetro medio geométrico a los factores de dispersión.

Parámetro	Sensibilida de la concentración numérica	Sensibilida del diámetro medio geométrico	Umbral óptimo
Activación del sistema de dilución	<i>Dilución en caliente</i> 10.13 % por cada 10 min después de la activación. 1.74 % después de la estabilización.	<i>Dilución en caliente</i> 6.51 % por cada 10 min después de la activación. 1.33 % después de la estabilización.	40 minutos después de la activación
	<i>Dilución en frío</i> 8.69 % por cada 10 min después de la activación. 2.68 % después de la estabilización.	<i>Dilución en frío</i> 4.28 % por cada 10 min después de la activación. 0.67 % después de la estabilización.	
Grado de dilución	8.60 % por cada 20 unidades para $GD < 100$ . 0.68 % por cada 20 unidades para $GD \geq 100$ .	7.22 % por cada 20 unidades para $GD < 100$ . 0.97 % por cada 20 unidades para $GD \geq 100$ .	$GD \geq 100$
	Temperatura del aire de dilución en el PTD	6.49 % por cada 30°C para $TD < 220^\circ\text{C}$ . 0.41 % por cada 30°C para $TD \geq 220^\circ\text{C}$ .	
Partículas en el aire de dilución	Máxima de 0.77 % para $GD=160$ .	Máxima de 0.33 % para $GD=160$ .	Sustraer de la medida.

En la figura 4.8.2 se observa la comparativa entre las mediciones en condiciones de operación no optimizadas y optimizadas para cada uno de los factores de dispersión. Sin embargo cabe destacar que los valores óptimos obtenidos en este trabajo son válidos para esta configuración en específico, por lo cual pueden diferir para otro tipo de montajes experimentales, sistemas de dilución o tipo de motor. Esto ocurre porque

la configuración del sistema de dilución (i.e, dimensiones, calefacción, entre otros) y las características del aerosol de escape (contenido en material volátil y carbonoso) puede modificar la dinámica de la partícula, así como los valores en los que se llega a la estabilidad y a la reducción de la variabilidad. Por lo tanto, con el fin de reducir la incertidumbre al utilizar esta metodología en otro tipo de configuración, pruebas similares deben llevarse a cabo con el fin de encontrar la estabilización de las condiciones de medición que correspondan con la configuración experimental [151].



**Figura 4.8.2:** Sensibilidad en la medida de la distribución de tamaño de partículas a los factores de dispersión en las condiciones de medidas óptimas y no optimizadas. (a) Sensibilidad de la concentración numérica de partículas, (b) Sensibilidad del diámetro medio geométrico.

## 4.9. Protocolo experimental

Una vez definida la metodología de medida se estableció un estricto protocolo de medida. De esta forma se minimizará la variabilidad en la metodología experimental que supone una fuente de error. En dicho protocolo se identifican las tareas correspondientes al desarrollo del ensayo. De esta forma se pudo organizar los recursos humanos (técnicos de laboratorio, ingenieros) para realizar eficientemente todas las tareas,

identificando su duración y reduciendo al máximo el tiempo de ejecución de las mismas. Asimismo, se reconocen una serie de fases en la rutina o protocolo de ensayos que comprenden:

- Fase de preparación de los equipos.
- Fase de acondicionamiento del motor.
- Fase de medida.
- Apagado.
- Procesado de datos.

Cada una de estas fases también engloba una serie de tareas, las cuales determinan el avance del ensayo. En la figura 4.9.1 se puede observar el cronograma del proceso de medida, mientras que en la tabla 4.6 se muestran las tareas correspondientes para realizar las medidas.

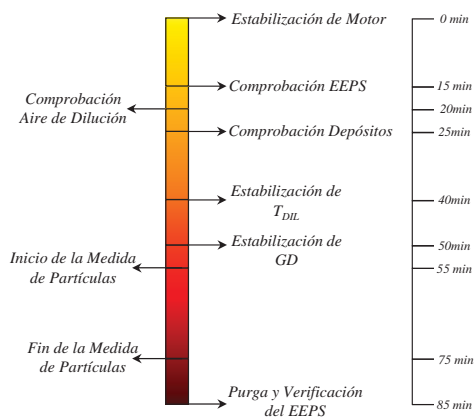


Figura 4.9.1: Cronograma del proceso de medida.

**Tabla 4.6:** Protocolo seguido durante las medidas experimentales de las distribuciones de tamaños de partículas.

Tarea	Equipos involucrados	Condicionante	Duración
Arranque y precalentamiento del motor	Instalación motor	Solo en ciclos que no requieran arranque en frío	15 min
Comprobación del estado de los electrómetros	EEPS	Offset $\leq 60\text{fA RMS}$ $\leq 20\text{fA}$	5 min
Evaluación de la "pureza" del aire de dilución	EEPS + FPS-4000	Concentración total $\leq 100 \text{ #/cm}^3$	5 min
Evaluación de los depósitos en el sistema de dilución	EEPS + FPS-4000	Concentración total $\leq 100 \text{ #/cm}^3$	15 min
Estabilización de la temperatura del aire de dilución en el PTD	FPS-4000	TD $\geq 220^\circ\text{C}$	10 min
Estabilización del grado de dilución	FPS-4000	GD $\geq 100$	10 min
Medida de la distribución de tamaños de partículas	Instalación motor + EEPS + FPS-4000	-	20 min <sup>(a)</sup>
Purga del sistema de dilución y verificación de los electrómetros	EEPS + FPS-4000	-	10 min

<sup>(a)</sup>este valor puede variar en función del ciclo que se desee medir, en este caso 20 minutos corresponden al Ciclo de Homologación NEDC

## 4.10. Síntesis y conclusiones

La necesidad de desarrollar una metodología para realiza mediciones de distribución de tamaños de partículas en condiciones de operación dinámicas, surge debido al hecho de que no existe un procedimiento

estándar para realizar dichas medidas. Aunque la simulación de las condiciones de dilución atmosféricas no se pueden conseguir con los sistemas de dilución actuales, el uso de una metodología para realizar mediciones comprensibles es útil e importante para conocer más acerca del tipo de partículas que existen en el escape de los motores actuales, las cuales pueden llegar al sistema de postratamiento y en algunos casos, pasar a través de estos sistemas y llegar a la atmósfera.

Sobre esta base se ha llevado a cabo un análisis experimental exhaustivo, de los factores que afectan a la medida de la distribución de tamaño de las partículas que se encuentran en el aerosol de escape de un motor Diesel de automoción, para cada factor estudiado se ha realizado un análisis de sensibilidad y en consecuencia, se ha propuesto una metodología de medida fiable, que se puede aplicar para analizar distintas condiciones de funcionamiento, así como distintas estrategias utilizadas para la reducción de emisiones en los motores Diesel actuales. En el presente estudio se ha realizado la validación del sistema de medida *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS), se han evaluado los parámetros que afectan al sistema de dilución y muestreo tales como: la estabilización de la medida, el efecto de las partículas en el aire de dilución, el grado de dilución, la temperatura de dilución. En base a los resultados obtenidos se eligieron los valores críticos de cada uno de los parámetros evaluados con el fin de reducir la variabilidad y poder optimizar las medidas.

Basado en un análisis de los resultados, las conclusiones que se consiguen de este estudio son las siguientes:

- Las velocidades de mezcla la zona del tubo poroso son bastante lentas, lo que hace que la mezcla del aire de dilución con los gases de escape se produzca de forma contralada y uniforme evitando la formación de nano partículas, mientras que en la etapa del eyector las velocidades de flujo son mayores llegando a condiciones supersónica, sin embargo al utilizar este sistema como etapa de dilución secundaria los gases de escape llegan a esta zona

previamente diluidos y con menos posibilidades de formar nuevas partículas.

- La temperatura a lo largo del tubo poroso presenta una tendencia similar a los perfiles de velocidad y mezcla, mostrando variaciones graduales de la misma, mientras que en el sistema de dilución eyector las variaciones de temperatura son más bruscas llegando incluso a niveles cercanos a los 0°C, esto se debe a que se alcanzan condiciones de fluido supersónicas en la garganta del eyector.
- La eficiencia de todo el sistema de dilución calculada fue de un 95%, pudiéndose observar la particularidad de que las partículas de menor tamaño atraviesan más rápido el sistema de dilución, mientras que las de mayor tamaño permanecen un instante en los vórtices formados en la zona del cono del eyector para luego abandonar el sistema.
- El sistema de medida EEPS presenta un buen ajuste con las distribuciones de tamaño de partículas medido por el sistema SMPS en condiciones de funcionamiento estacionarias, la variación entre las mediciones de ambos sistemas se debe en mayor medida a las pérdidas por difusión que existen en el sistema SMPS, debido al bajo caudal utilizado para las medidas. En el caso de las medidas en condiciones de operación transitorias, la concentración numérica de partículas medidas con los sistemas EEPS y CPC también presentó un buen ajuste.
- La distribución del tamaño de las partículas existentes en el aire de dilución se restará de la distribución del tamaño medido. Debido a que las partículas transportadas por el aire de dilución pueden producir errores en las mediciones de tamaño de partículas, cuando se miden bajas concentraciones de partículas.
- Es necesario un tiempo de estabilización de 40 minutos después de la activación del sistema de dilución. Este tiempo de estabilización

se debe tener en cuenta para obtener la distribución de tamaños de partículas estables.

- El grado de dilución afecta en gran medida las mediciones, debido a su influencia en la adsorción/condensación de compuestos volátiles. Los valores críticos propuestos en este estudio fueron elegidos con el fin de reducir la variabilidad y mantener independiente de las condiciones de dilución la moda núcleos y la moda acumulación.
- La temperatura de dilución afecta en mayor medida a la moda núcleos, con el aumento de la temperatura de dilución se reduce la nucleación homogénea, debido a que se disminuye la nucleación de compuestos volátiles en condiciones de sobresaturación. No obstante, las partículas de la moda "Nucleación Sólida" (partículas con  $d_p < 15\text{nm}$ ) no se vieron afectadas por las condiciones de dilución
- Con los resultados obtenidos se propone una clasificación hipotética de la moda núcleos la cual se divide en dos grupos, un primer grupo denominado "Nucleación Sólida" la cual es muy estable y no es sensible al acondicionamiento térmico, y un segundo grupo muy inestable el cual es afectado considerablemente por las condiciones de dilución. Sin embargo, es necesario realizar un estudio químico más detallado con el fin de afianzar esta hipótesis y proponer una nueva clasificación de la distribución de tamaños de partículas emitidas por los motores Diesel.





## Capítulo 5

# Influencia de las características dinámicas del ciclo de funcionamiento

### Contenido

---

5.1. Introducción y objetivos . . . . .	143
5.2. Plan experimental . . . . .	145
5.2.1. Ciclo de caracterización Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR) . . . . .	145
5.2.2. Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros (NEDC) . . . . .	146
5.2.3. Ciclo de simulación de Conducción Real (CADC) . . . . .	146
5.2.4. Ajuste temporal de las señales . . . . .	148
5.3. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento ELR . . . . .	156
5.4. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento NEDC . . . . .	157
5.5. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento CADC . . . . .	160

**5.6. Síntesis y conclusiones . . . . . 163**

---

## 5.1. Introducción y objetivos

Es bien sabido que el patrón de conducción es uno de los factores más importantes en lo que respecta a la emisiones de escape tanto gaseosas como de partículas, ya que en gran medida, dichas emisiones se producen en operación transitoria, por lo que las emisiones pueden cambiar según el ciclo de conducción, a pesar de que la distancia recorrida sea la misma. Hall et al., (1998) [152] evaluaron las emisiones gaseosas en los ciclos de homologación US06 y NEDC, encontrando grandes diferencias, debido a que las tasas promedios de carga y la aceleración en el ciclo NEDC son relativamente bajas, además de incluir partes en vacío o velocidad constante. Mientras que el ciclo US06 se compone de aceleraciones más fuertes así como una serie de micro-transitorios a lo largo de todo el ciclo. Así mismo Hall et al., (2000) [73], evaluaron el alto nivel de emisiones causadas por el material depositado en el sistema de escape y posiblemente en el sistema de dilución, el cual afecta en gran parte a la medida de partículas, ya que este material es posteriormente liberado cuando se aumenta la temperatura de escape en condiciones de alta carga. Por lo tanto, el sistema de escape puede actuar como un reservorio para los precursores de partículas liberados a altas temperaturas.

Adicionalmente distintos autores han estudiado las diferencias entre la medida de partículas en condiciones de funcionamiento estacionarias y transitorias, Gautam et al., (2004) [153] evaluaron las emisiones de partículas con el sistema SMPS, en un vehículo con velocidad constante de 85 kilómetros por hora, adicionalmente realizaron las medidas de la distribución de tamaños de partículas en condiciones transitorias para cuando el vehículo atravesaba la zona de 85 kilómetros por hora; para realizar estas medidas se fijaban valores en el LDMA con el fin de medir la concentración individual de las partículas desde 12nm hasta 300nm para posteriormente construir la distribución de tamaños de partículas, las diferencias encontradas entre las medidas realizadas a velocidad constante y en condiciones transitorias, fue que las distribuciones de tamaños de partículas medidas en condiciones estacionaras son en su mayoría

pertencientes al modo acumulación (mayores a 50nm de diámetro), mientras que en las medidas realizadas en condiciones transitorias, la concentración máxima se encontraba en partículas con diámetros cercanos a los 15nm.

En la actualidad, la normativa de las emisiones de partículas se basa en la masa de las partículas emitidas y concentración numérica de partículas mayores de 23nm, dando por supuesto de que la contribución de las partículas sólidas con diámetros inferiores a 23nm es insignificante. Sin embargo, la concentración numérica de partículas del modo nucleación formadas por material semi-volátil menores a 23nm puede ser superior a la concentración de partículas del modo acumulación, lo que genera cierta preocupación sobre la robustez del protocolo de medida utilizado.

Como se mencionó anteriormente, el patrón de conducción del vehículo en condiciones de operación transitorias es un factor determinante en la emisión de partículas, por lo que el objetivo principal del presente capítulo es la evaluación de las distribuciones del tamaño de partículas en un motor diesel de automoción, bajo condiciones transitorias de funcionamiento, los ciclos utilizados para comparar cómo afecta el patrón de conducción a las emisiones de partículas, son el ciclo Europeo de respuesta bajo carga (ELR<sup>1</sup>), el ciclo de homologación para vehículos ligeros (NEDC), así como el ciclo de simulación de conducción real (CADC), desarrollado por el *Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité* (INRETS) basado en el análisis estadístico de los patrones de conducción en Europa, y aceptado como un ciclo en donde se reproducen de manera fiable los patrones de conducción.

Un objetivo secundario de este estudio es determinar la cantidad de partículas “sólidas” de nucleación (< 23nm) utilizando la metodología desarrollada en el capítulo anterior, con el fin de comparar la cantidad de partículas que se dejan de contabilizar al utilizar la metodología de medida propuesta por el PMP.

---

<sup>1</sup>del inglés “European Load Response”

## 5.2. Plan experimental

El estudio que aquí se presenta busca realizar un análisis comparativo de las emisiones de partículas en función del ciclo dinámico utilizado, y así poder evaluar como las diferencias entre las condiciones de funcionamiento de cada uno de los ciclos utilizados afecta en la emisión de partículas, tanto en su concentración numérica como en su tamaño. Los ciclos utilizados para la realización de estos ensayos son:

### 5.2.1. Ciclo de caracterización Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR)

Este ciclo fue introducido en la legislación europea en el año 2000, y es utilizado para evaluar la opacidad del humo de escape en motores Diesel de servicio pesado. Este ciclo consta de tres fases en donde se mantiene el régimen de giro del motor constante (los utilizados en este trabajo fueron 2000, 2500 y 300 rpm) variando el grado de carga<sup>2</sup> entre 10 % y 100 %, este ciclo previamente se ha descrito y utilizado como ciclo de caracterización en el apartado 4.4 (figura 4.4.1) del presente documento

Las especificaciones de la legislación actual Europea sobre emisiones contaminantes en cuanto a la realización de este tipo de ensayos, exige que la temperatura ambiente debe estar por encima de 20°C. Aunque la legislación estipula una temperatura del refrigerante del motor entre 20 y 30°C cuando el ciclo inicia, hay que recordar que la finalidad de los estudios realizados en esta tesis son de investigación, por lo que se vio en la necesidad de realizar un procedimiento de pre-acondicionamiento para limitar la influencia de factores externos, vital y necesario para asegurar la repetitividad de las pruebas, ya que el proceso de termoforesis puede afectar la estabilidad de los hidrocarburos sin quemar en las condiciones de arranque en frío generando partículas artificialmente . Este fenómeno

---

<sup>2</sup>La carga se define respecto de la plena carga, escalada por el par máximo en los diferentes regímenes de giro

se debe a la existencia de un gradiente de temperatura entre las paredes del sistema de escape y los gases de escape en las condiciones de arranque en frío. Como resultado, los hidrocarburos condensan en las paredes del tubo de escape. Esto ocurre hasta que se llega al equilibrio térmico entre el gas y las paredes en el sistema de escape [38,53,79,142].

### 5.2.2. Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros (NEDC)

Se utiliza para la certificación de las emisiones producidas por vehículos ligeros en Europa. También es conocido como ciclo MVEGA y el mismo está definido por la Directiva 91/441 EEC [154]. Este ciclo consiste en dos zonas claramente definidas, la primera o zona de conducción urbana conocida como Ciclo ECE-15 (figura 5.2.1(a)) y la zona de conducción extraurbana EUDC<sup>3</sup> (figura 5.2.1(d)). El ciclo ECE-15 fue creado para simular las condiciones de conducción en grandes ciudades, como puede ser París, Roma, etc. Se caracteriza por tener baja velocidad y carga del vehículo (figura 5.2.1(b)), así como baja temperatura del gas de escape, mientras que para tener en cuenta aquellos puntos de funcionamiento del motor en los que se requieren alta carga y velocidad se emplea el ciclo EUDC (figura 5.2.1(d)), el cual alcanza una velocidad máxima de 120<sup>km</sup>/h. Existe una alternativa al test EUDC para vehículos de baja potencia, en que la máxima velocidad alcanzada es de 90<sup>km</sup>/h.

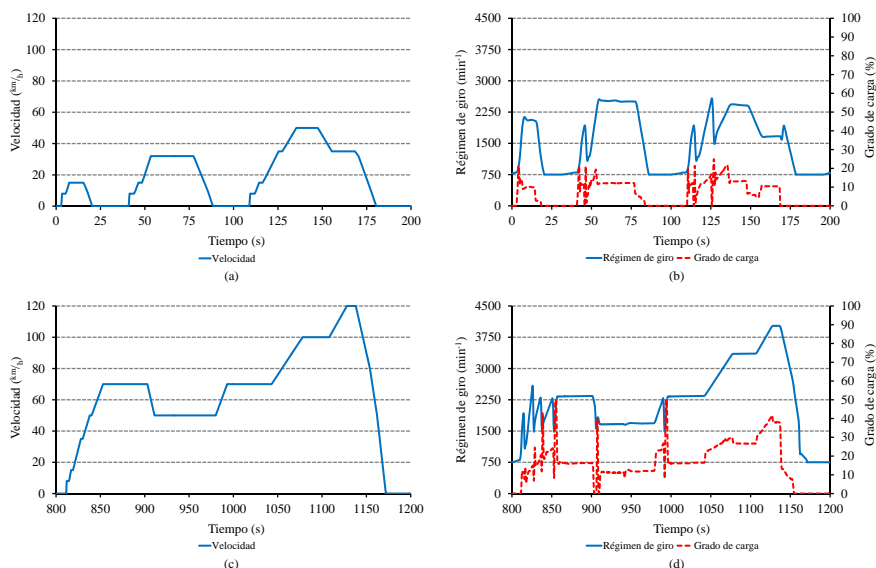
El desarrollo del ciclo consiste en repetir 4 veces consecutivas el segmento ECE-15, seguido de un segmento EUDC

### 5.2.3. Ciclo de simulación de Conducción Real (CADC)

Este ciclo fue desarrollado en el marco del proyecto Artemis mediante el análisis estadístico de perfiles de velocidad durante 90000 kilómetros monitorizando 80 puntos en ciudades de Francia, Alemania, Gran Bretaña

---

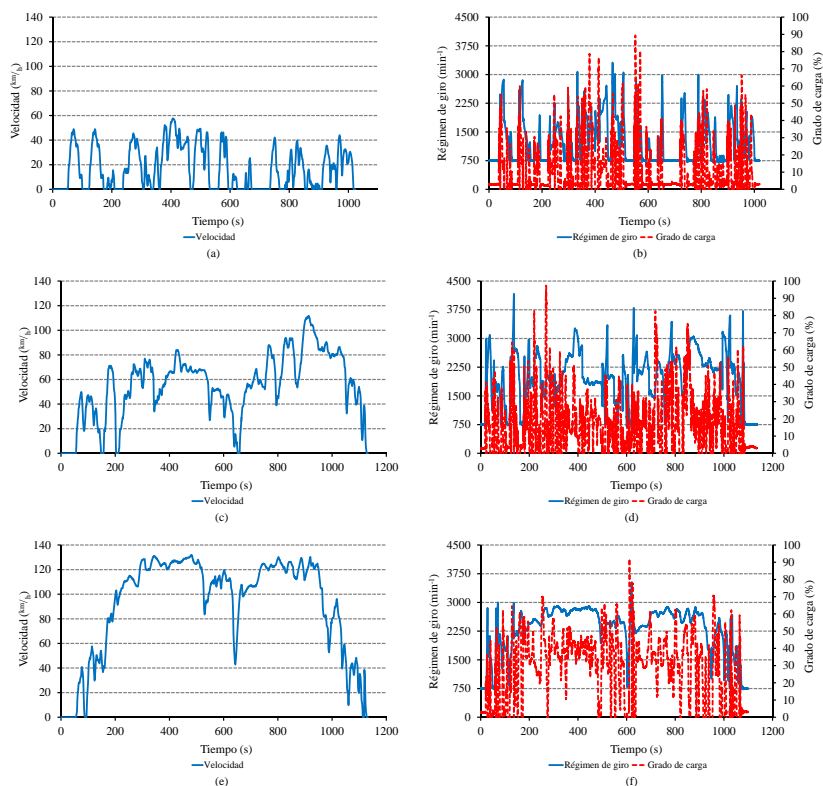
<sup>3</sup>del inglés *Extra Urban Driving Cycle*



**Figura 5.2.1:** Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros (NEDC). (a) Ciclo ECE-15 (Velocidad vs Tiempo), (b) Ciclo ECE-15 (Grado de Carga - Régimen de Giro vs Tiempo), (c) Ciclo EUDC (Velocidad vs Tiempo) y (d) Ciclo EUDC (Grado de Carga - Régimen de Giro vs Tiempo).

y Grecia, adicionalmente la campaña de medidas se completó con 10000 kilómetros recorridos en Suiza e Italia. Con los datos obtenidos durante estas campañas de medida André (2004) [155] propone tres ciclos en donde se simulan condiciones de conducción bajo congestión urbana, vía libre urbana, carreteras secundarias, carreteras principales y autovías. Los ciclos propuesto se denominan: Ciclo CADC Urbano (figuras 5.2.2(a) y (b)), Ciclo CADC Carretera Rural (figuras 5.2.2(c) y (d)) y Ciclo CADC Autovía (figuras 5.2.2(e) y (f)).

Las características principales de los ciclos NEDC y CADC se resumen en la Tabla 5.1.



**Figura 5.2.2:** Ciclo de Conducción Real (CADC). (a) Ciclo CADC Urbano, (b) Ciclo CADC Carretera Rural, (c) Ciclo CADC Autovía.

### 5.2.4. Ajuste temporal de las señales

Los sistemas de escape de los motores consisten en una serie de elementos (tubos y volúmenes), los cuales generan un tiempo de retraso que evita que las emisiones contaminantes puedan ser analizadas de forma instantánea, debido a que existe un tiempo de retraso causado por la distancia que los gases de escape tienen que recorrer hasta llegar a los



**Tabla 5.1:** Principales características de los Ciclos NEDC y CADC.

	ECE-15	EUDC	CADC Urbano	CADC Rural	CADC Autovia
Duración (s)	780	400	920	1081	1067
Distancia (km)	4.052	6.995	4.47	17.27	28.74
Velocidad promedio (km/h)	18.7	62.6	17.5	57.5	97.0
Velocidad máxima (km/h)	50	120	58	112	132

analizadores, adicionalmente cada analizador tiene un tiempo de retraso propio, el cual es una combinación de la respuesta física debido a cambios en la concentración de la especie que se desea medir y una respuesta electrónica que es la generada por el propio analizador.

En consecuencia si no se realiza un buen ajuste de las señales puede existir un desfase entre los parámetros característicos del motor (potencia, par o régimen de giro) y las emisiones contaminantes. Teniendo en cuenta los principales problemas descritos en el apartado anterior podemos separar las variables que generan el tiempo de retraso o desfase en la medida en dos factores principalmente:

- El diseño del sistema de escape, debido a que los gases tienen que atravesar dicho sistema antes de llegar a los equipos de medida, este retraso es función de la velocidad del flujo y las longitudes del sistema de escape. Este tiempo de retraso está asociado con el transporte de los gases desde la salida del cilindro hasta el punto de toma de muestras, y puede calcularse mediante las ecuaciones de transferencia de masa y energía aplicadas a lo largo del sistema de escape ( $t_{trans}$ ).

- La respuesta de los sistemas de medida no es la misma en todos los casos, por lo que la respuesta de los analizadores es una combinación de respuesta física debido a cambios en la concentración de la variable que se desee medir, en el caso de este trabajo la variable a medir es la concentración de partículas, la cual va asociada a una respuesta electrónica ( $t_{med}$ ).

El tiempo de retraso total de la medición queda definido como la combinación entre el tiempo de transferencia de los gases desde la salida del cilindro hasta el sistema de medida más el tiempo de respuesta de cada analizador ( $t_{trans} + t_{med}$ ), adicionalmente debido a que entre la sonda de muestreo y el equipo de medida contamos con un sistema de dilución abría que añadir el tiempo que pasan los gases de escape en el sistema de dilución. Sin embargo en el apartado 4.3 de este trabajo en donde se describe el modelado del sistema de dilución utilizado, se comprobo que el tiempo de residencia de las partículas en el sistema de dilución es aproximadamente constante para el grado de dilución utilizado e igual a 200 milisegundos, por lo que en este apartado se comentara lo referente al cálculo del tiempo de transferencia de los gases y al tiempo de respuesta del sistema de medida.

El tiempo de transferencia de los gases desde la salida del cilindro hasta la entrada a la sonda de muestra, se puede obtener mediante el desarrollo de una ecuación diferencial que modela la velocidad de los gases en el sistema de escape, la cual depende de las singularidades del sistema de escape que provocan que se modifique la presión ( $\Delta P$ ) y la temperatura ( $T$ ) de los gases a lo largo del sistema, caracterizado por un conducto de longitud ( $l$ ) y diámetro ( $d$ ) conocidos. En las ecuaciones que se describen a continuación se expone el procedimiento de cálculo utilizado para determinar la duración del proceso de transferencia de gases hasta el analizador:

$$\Delta P = f \frac{l}{D} \rho \frac{V^2}{2} \quad (5.2.1)$$

Donde  $f$  es el factor de fricción Moody,  $\rho$  es densidad del fluido y  $V$  es la velocidad del fluido.

Por otra parte, conociendo la ecuación que gobierna la de conservación de la masa 5.2.2, se puede observar que la densidad del fluido, y la velocidad dependen de la temperatura y la presión del fluido y varían según las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4 respectivamente:

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot V \quad (5.2.2)$$

$$\rho = \frac{P}{R \cdot T} \quad (5.2.3)$$

$$V = \frac{\dot{m} \cdot R \cdot T}{P \cdot A} \quad (5.2.4)$$

Por lo que si se sustituyen las ecuaciones 5.2.2 a 5.2.4 en la ecuación 5.2.1 y dicha ecuación se expresa en su forma diferencial simplificada obtenemos que:

$$P dP = T dx \quad (5.2.5)$$

Por otra parte la transmisión de calor de los gases de escape hacia el exterior  $\dot{Q}_{(i)}$  viene dominada por la temperatura de los gases de escape a lo largo de la longitud del tubo de escape y se puede expresar mediante un balance de energía como:

$$- \dot{m} \cdot C_p \cdot dT_i \cdot \rho = 2\pi \cdot H \cdot (T_i - T_o) dx \quad (5.2.6)$$

Reorganizando la ecuación 5.2.6 se obtiene que:

$$\frac{-dT_i}{(T_i - T_o)} = \frac{2\pi \cdot H \cdot dx}{\dot{m} \cdot C_p} \quad (5.2.7)$$

Debido a que la temperatura de los gases dentro del sistema de escape  $T_i$ , varia a lo largo de la longitud recorrida, dicha temperatura debe ser tratada como una variable. Conjuntamente se pueden incorporar las pérdidas de calor debido a radiación utilizando el coeficiente global de transferencia de calor  $H$ , integrando ambos lados de la ecuación 5.2.7 y resolviendo para  $T_i$  como una función de  $x$  se obtiene:

$$T_i(x) = T_0 + (T_{i,j} - T_0) e^{-\frac{x \cdot 2\pi \cdot H}{\dot{m} \cdot C_p}} \quad (5.2.8)$$

Donde  $T_{i,j}$  es la temperatura inicial de los gases de escape.

Reconstruyendo las ecuaciones de presión y temperatura se obtiene que:

$$PdP = \left( \frac{f \cdot \dot{m} \cdot R}{2D \cdot A} \right) \cdot \left( T_0 + (T_{i,j} - T_0) e^{-\frac{x \cdot 2\pi \cdot H}{\dot{m} \cdot C_p}} \right) dx \quad (5.2.9)$$

E integrando la ecuación 5.2.9 se obtiene que:

$$P_2 = \sqrt{P_1^2 + 2 \left[ - \left( \frac{f \cdot \dot{m} \cdot R}{2D \cdot A} \right) T_0 \cdot x + \frac{\left( \frac{f \cdot \dot{m} \cdot R}{2D \cdot A} \right) (T_1 - T_0) e^{-\frac{x \cdot 2\pi \cdot H}{\dot{m} \cdot C_p}}}{\frac{2\pi \cdot H}{\dot{m} \cdot C_p}} - \frac{\left( \frac{f \cdot \dot{m} \cdot R}{2D \cdot A} \right) (T_2 - T_0)}{\frac{2\pi \cdot H}{\dot{m} \cdot C_p}} \right]} \quad (5.2.10)$$

Con la ecuación 5.2.10 la presión de los gases de escape en el tubo de escape es ahora una función de  $x$ , que es la distancia entre los dos puntos donde se conozca la presión, por lo que la velocidad de los gases de escape puede calcularse basándose en el cambio de presión entre dos puntos y conjuntamente con la longitud del sistema de escape calcular el tiempo empleado desde que los gases salen del cilindro hasta que entran al sistema de dilución, definiendo el tiempo de transporte como:

$$t_{trans} = \frac{l}{V} \quad (5.2.11)$$

Por otra parte para determinar el tiempo de respuesta del sistema de medida, se utilizarón los ensayos realizados con el Ciclo SCT, en donde

la señal de entrada al sistema de medida es una señal del tipo escalón, mediante este tipo de estudio se puede ajustar la respuesta del sistema de medida a un sistema de primer orden como se observa en la figura 5.2.3.

Por lo que la respuesta del sistema de medida se puede expresar mediante las ecuaciones:

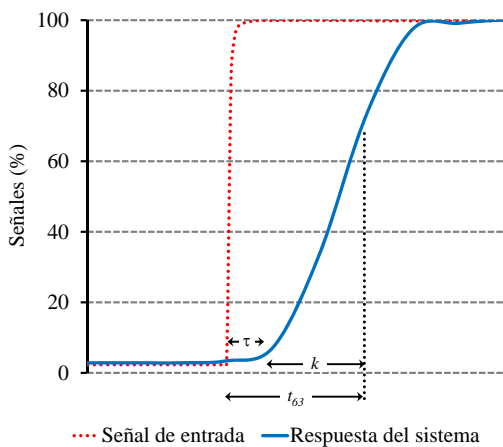
$$N = N_{(i)} + N_{(f)} \left(1 - e^{-\left(\frac{t-\tau}{k}\right)}\right) \quad t \geq \tau \quad (5.2.12)$$

$$N = N_{(i)} \quad t < \tau \quad (5.2.13)$$

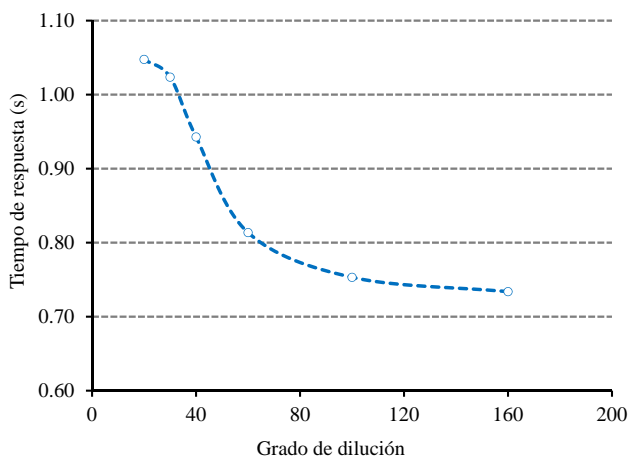
En donde  $N_{(i)}$  es la cantidad de partículas inicial que existen en el sistema antes de aplicar el escalón de carga,  $N_{(f)}$  es la amplitud del escalón aplicado, es decir, la cantidad total de partículas que entran al sistema de medida,  $\tau$  es el tiempo de reacción del sensor, en el caso del sistema EEPS el tiempo de reacción es igual a 0.1 segundos,  $k$  es la constante de tiempo del sistema de medida, lo que corresponde al tiempo que transcurre desde que la primera partícula es contabilizada hasta 63 % de  $N_{(f)}$ .

El tiempo total de retraso provocado por el sistema de dilución (tubo poroso + eyector) y el sistema de medida (EEPS) depende del grado de dilución utilizado, a medida que se incrementa el ratio de dilución, mayor será la velocidad del fluido y en consecuencia se reduce el tiempo de residencia dentro del sistema en la figura 5.2.4 se puede apreciar dicho comportamiento.

También es necesario tener en cuenta que los conductos de conexión entre los sistemas de dilución y de medida pueden incrementar el tiempo de respuesta del conjunto. Los resultados de la figura 5.2.4 se obtuvieron utilizando un conducto de longitud igual a 1m. El tiempo total de desfase en la instalación experimental utilizada en este estudio fue de 18 segundos. En la figura 5.2.5 se muestra los resultados de un análisis de sensibilidad realizado para detectar los posibles errores que se pueden cometer al no tener en cuenta este tipo de desfases.

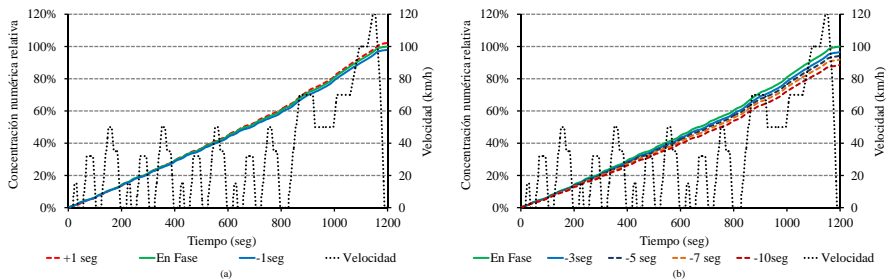


**Figura 5.2.3:** Evolución de la respuesta del sistema de medida EEPs ante una entrada de tipo escalón (Ciclo SCT).



**Figura 5.2.4:** Variación del tiempo de respuesta del conjunto (sistema de dilución (PTD+ED) y el sistema de medida EEPs) en función del grado de dilución.

En la figura 5.2.5(a) se muestra un estudio de sensibilidad durante medidas realizadas en el Ciclo NEDC, en dicha gráficas se muestra el error que se comete si no se toma en cuenta el  $t_{med}$  y sólo se tomara el  $t_{trans}$ , en este caso el error puede variar desde un -1.06 % para  $t_{med}$  de -1 segundo a +1.14 % para  $t_{med}$  de +1 segundo<sup>4</sup>. Mientras que en la figura 5.2.5(b) se muestra el caso contrario, si solo se utilizara el  $t_{med}$  y no el  $t_{trans}$ , en esta ocasión los errores cometidos van desde 3.45 % para  $t_{trans}$  de 3 segundos a 11.53 % para  $t_{trans}$  iguales 10 segundo, lo que para el caso de este trabajo en donde este tiempo es igual a 16 segundos el error cometido llegaría a se de un 17.19 %.



**Figura 5.2.5:** Evaluación de los errores de medida al no tener en cuenta los tiempos de desfases. (a) Error cometido al no tener en cuenta el  $t_{med}$ . (b) Error cometido al no tener en cuenta el  $t_{trans}$ .

<sup>4</sup>La evaluación del  $t_{med}$  solo se hizo tomando en cuenta un desfase máximo de  $\pm 1$  segundo, porque con el sistema utilizado dicho tiempo solo varía entre 1.05 y 0.7 segundos (ver figura 5.2.4), por lo que no tener en cuenta dicho desfase es muy pequeño comparado con el efecto del trans

### 5.3. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento ELR

Como ya se ha descrito en la sección experimental, el Ciclo Europeo de Respuesta Bajo Carga (ELR) se utilizó para la investigación de la distribución de tamaños de partículas emitidas por el motor ensayado. Este ciclo es mucho más severo desde el punto de vista dinámico que los Ciclos NEDC y CADC, este ciclo incluye condiciones de máxima carga del motor, lo que representa un escenario con el peor de los casos.

En la figura 5.3.1 se muestra la distribución de tamaños de partículas una vez aplicada las correcciones por grado de dilución y partículas de fondo. En esta figura se puede observar como la concentración de partículas de la moda acumulación es mayor en las zonas en donde se alcanza los niveles más altos de carga. La razón de este incremento en las partículas de la moda acumulación se debe a que, en cargas más altas existe una reducción en la relación aire/combustible ( $A/F$ ) que entra al motor, haciendo que la producción de hollín pueda ser superior bajo estas condiciones, para el caso de este ciclo, aunque durante las diferentes fases se alcance el mismo grado de carga, se puede observar como las distribuciones de tamaños nos son idénticas, esto se debe en gran medida a que a cada uno de los diferentes regímenes evaluados, existe una relación aire/combustible diferente para alcanzar el grado de carga máximo (figura 5.3.2), en este caso particular para alcanzar el grado de plena carga a  $2000 \text{ min}^{-1}$  es necesario un  $A/F = 19.2$ , para el caso de  $2500 \text{ min}^{-1}$  el  $A/F = 17.2$ , mientras que para el caso de  $3000 \text{ min}^{-1}$  el  $A/F = 18.3$ .

Sin embargo durante todo el Ciclo ELR, no se observó una gran emisión de las partículas de la moda núcleos, esto se debe en gran parte a las altas temperaturas obtenidas en el sistema de escape (figura 5.3.3), por lo que una baja formación de compuestos orgánicos volátiles acompañado de altas temperaturas en el sistema de escape, evitan la formación de las partículas núcleos. No obstante como se comentó en el apartado 4.7.2, se observan partículas de la moda núcleos con rango de tamaños de 5



a 15 nm. Dichas partículas son núcleos formados por cenizas, hollín, e hidrocarburos de alto peso molecular con temperaturas de evaporación superiores a 320°C, a este tipo de partículas se le denomina “Nucleación sólida”.

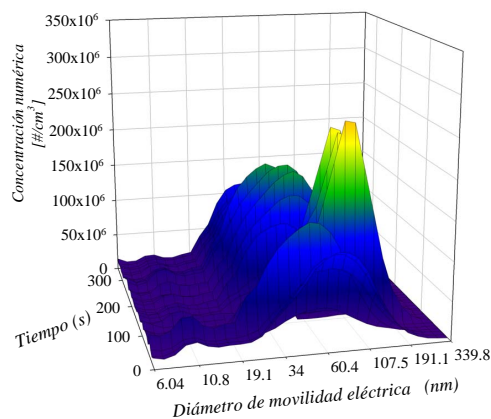
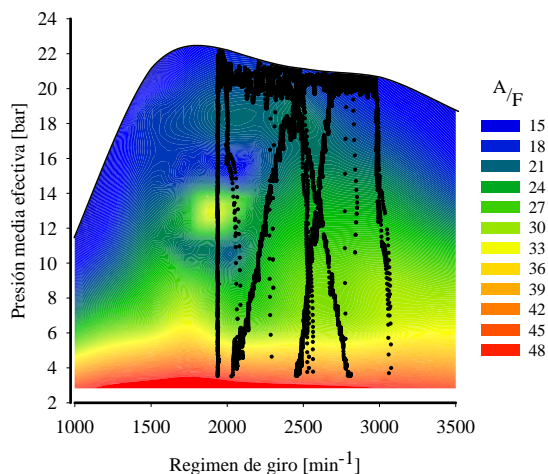


Figura 5.3.1: Distribución de tamaño de partículas Ciclo ELR.

#### 5.4. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento NEDC

La base para el ciclo de conducción NEDC se origina a partir en los años 70 del siglo XX, y se caracteriza por cambios de carga muy severos y transiciones muy cortas en las zonas intermedias. Debido a que las medidas de las emisiones se realizaron en caliente, es decir, una vez que el motor se había pre-calentado, no existen variaciones significativas en la emisión de partículas durante las 4 repeticiones del Ciclo ECE-15.

Durante este ciclo las velocidades son bajas, lo que se traduce en regímenes de giro y cargas bajas de motor, adicionalmente existen varias zonas de ralentí, en donde la carga del motor llega a cero. Estas

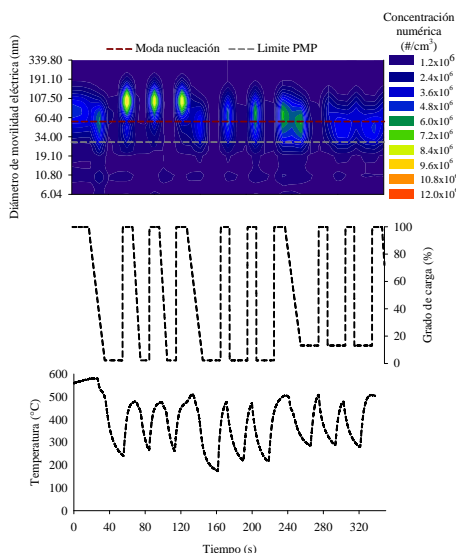


**Figura 5.3.2:** Variación de la relación aire/combustible ( $A/F$ ), durante el Ciclo ELR

condiciones producen la casi desaparición de partículas de la moda acumulación pero con una gran emisión de partículas de la moda núcleos como se observa en la figura 5.4.1(a).

En la figura 5.4.1(b) se puede observar cómo la temperatura de los gases de escape durante todo el transcurso del ciclo se mantiene por debajo de los  $200^{\circ}\text{C}$ , condición que junto a la baja emisión de partículas de la moda acumulación favorece la formación de partículas de la moda núcleos, debido a la limitada disponibilidad de zonas en dónde los compuestos orgánicos puedan condensar, haciendo que el fenómeno de nucleación homogénea se incremente. Durante este ciclo, las emisiones de partículas de la moda núcleos representan a un 86.8% del total de partículas emitidas, mientras que las partículas con diámetros menores a 23nm constituyen a un 52.66% del total de partículas.

Para el Ciclo EUDC el modo núcleos prácticamente desaparece (figura 5.4.2(a)), debido al incremento de carga del motor, sin embargo



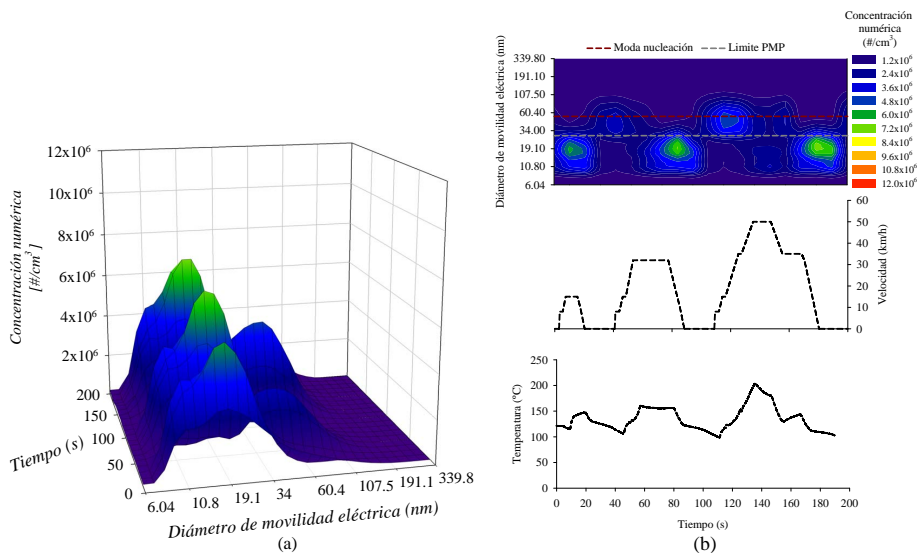
**Figura 5.3.3:** Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape durante el Ciclo ELR.

al igual que en el Ciclo ELR se puede observar la emisión de partículas correspondientes a “Nucleación sólida”, durante todo el transcurso del ciclo.

En este caso se puede observar como sólo al inicio del ciclo, la temperatura es inferior a los 200°C (figura 5.4.2(b)), ya que la transición entre el Ciclo ECE-15 y el EUDC es una zona de ralentí, por lo que las altas temperaturas ayudan a la eliminación de las partículas de la moda núcleos. En este caso la emisión de las partículas de la moda núcleos es de 43.05 % del total de las partículas emitidas, mientras que las partículas de diámetros menores a 23nm corresponden al 15.83 % del total de partículas.

Se puede decir que durante el Ciclo NEDC (4 Ciclos ECE-15 + 1 Ciclo EUDC) la distribución de tamaños de partículas es un 37.08 % de partículas de la moda acumulación y un 62.92 % de la moda nucleación de

los cuales un 36.90 % corresponden a partículas con diámetros menores a 23nm

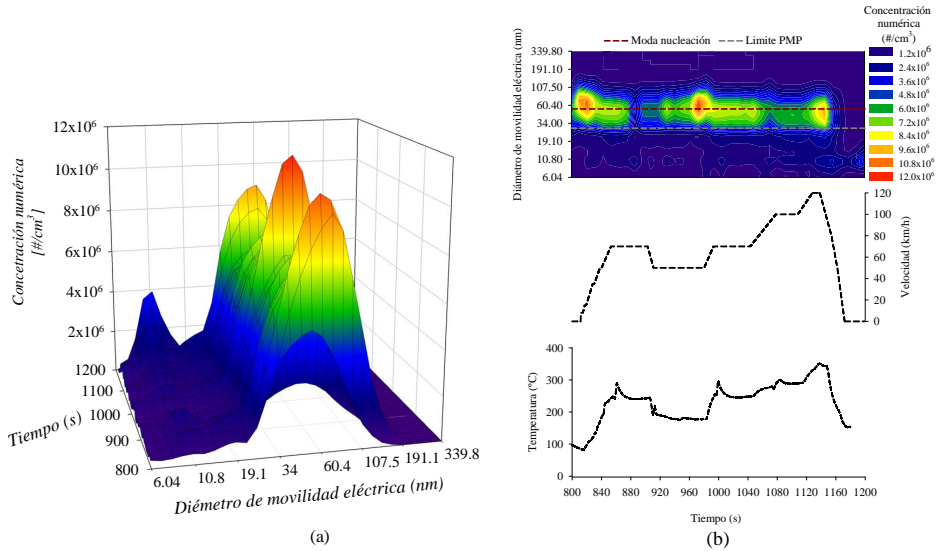


**Figura 5.4.1:** Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo ECE-15. (a) Distribución de tamaños de partículas. (b) Variación de la concentración numérica de partículas, grado de carga y temperatura de los gases de escape.

## 5.5. Estudio de la distribución de tamaño de partículas en el ciclo de funcionamiento CADC

El proyecto Artemis establecido un modelo de medida de emisiones armonizado para todos los niveles de transporte por carretera, proponiendo tres ciclos transitorios (Urbano, Rural y Autovía) con un total de doce clases de condiciones de conducción.

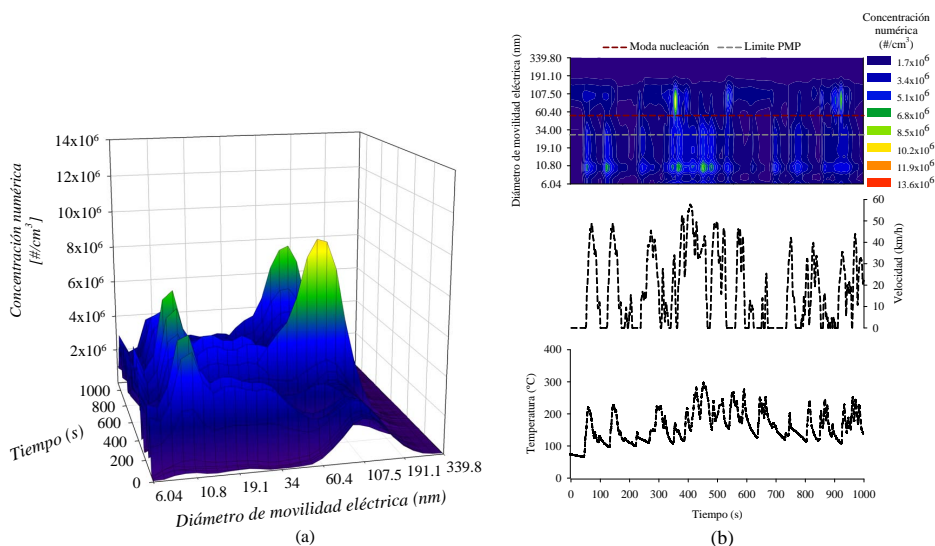
En el ciclo CADC el motor se somete a cargas y regímenes de giro elevados, y además con fluctuaciones rápidas de ambos parámetros, esto



**Figura 5.4.2:** Evaluación de la emisión de partículas Ciclo EUDC. (a) Distribución de tamaños de partículas. (b) Variación de la concentración numérica de partículas, grado de carga y temperatura de los gases de escape.

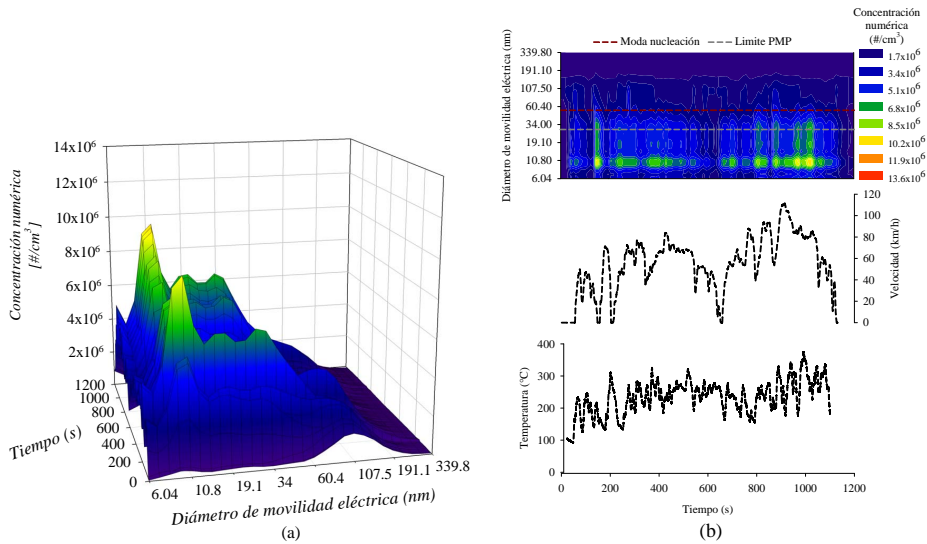
condiciona el proceso de formación de la mezcla aire/combustible y su posterior combustión exigiendo tiempos de respuesta muy cortos a los sistemas de sobrealimentación de aire y de inyección de combustible. Las consecuencias de las exigencias dinámicas de ciclo, se ven reflejadas en las distribuciones de tamaños de partículas donde predomina la moda de núcleos como se observa en las figuras 5.5.1, 5.5.2 y 5.5.3.

Se puede observar que en el ciclo Urbano (figura 5.5.1) aunque la distribución de tamaños pueden clasificarse como bimodal, se puede apreciar que la moda acumulación es más relevante que en los casos de los ciclos Rural y Autovía (figuras 5.5.2 y 5.5.3) cuyas distribuciones de partículas están dominadas por la moda núcleos, este resultado demuestra



**Figura 5.5.1:** Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Urbano. (a) Distribución de tamaño de partículas. (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape.

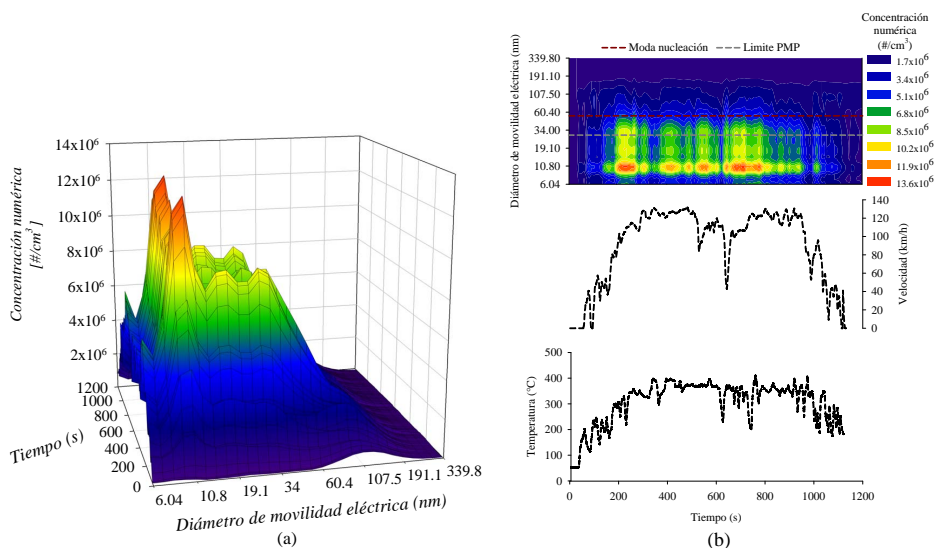
un comportamiento contrario al que se produce en el ciclo europeo NEDC, siendo atribuible estas diferencia a que en el caso del ciclo CADC, los grados de carga más elevados del motor se producen en la fase de conducción Urbana, mientras que en el ciclo NEDC se establecen en la parte de conducción Extraurbana. Durante las distintas fases de este ciclo las emisiones de partículas de la moda núcleos fue de 46.07 %, 74.79 % y 76.98 %, de la concentración total de partículas para el Ciclo Urbano, Rural y Autovía respectivamente. Mientras que la concentración de las partículas con diámetros menores a 23nm respecto al total de partículas emitidas fue de 32.21 % para el Ciclo Urbano, 54,71 % para el Ciclo Rural y 55.98 % para el Ciclo Autovía.



**Figura 5.5.2:** Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Rural. (a) Distribución de tamaño de partículas. (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape.

## 5.6. Síntesis y conclusiones

En las figuras 5.6.1(a) y (b) se muestran los puntos de funcionamiento de los Ciclos NEDC y CADC sobre el mapa de funcionamiento del motor, en estas figuras se puede observar como el Ciclo CADC es altamente dinámico en comparación con el Ciclo de Homologación de Vehículos Ligeros (NEDC). Durante el Ciclo CADC son evaluadas prácticamente todas las zonas existentes en el mapa de funcionamiento del motor. Por lo que con los resultados obtenidos en el apartado anterior se puede decir que los factores que más afectan a la distribución de tamaños de partículas durante condiciones de operación transitorias, son:



**Figura 5.5.3:** Evaluación de la emisión de partículas en el Ciclo CADC Autovía. (a) Distribución de tamaño de partículas (b) Variación en la concentración numérica, grado de carga y temperatura de los gases de escape.

- La temperatura de los gases de escape y el grado de carga de los cuales influyen sobre la formación o no de las partículas de nucleación.
- La relación aire/combustible ( $A/F$ ) influye sobre la formación de hollín, para valores bajos de  $A/F$  la cantidad de hollín formada pueda ser mayor, mientras que en el caso donde la relación  $A/F$  es mayor se reduce la formación de hollín lo que puede derivar en un aumento de las partículas de moda nucleación homogénea
- El régimen de giro el cual influye en el diámetro medio de la distribución (como se observa en la figura 5.3.3), este factor no afecta en la formación primaria de partículas de la moda acumulación o moda núcleos, sino que afecta a los procesos que se llevan a cabo



una vez que las partículas se han formado (formación secundaria de partículas), a través de los procesos de aglomeración, crecimiento por coalescencia, entre otros.

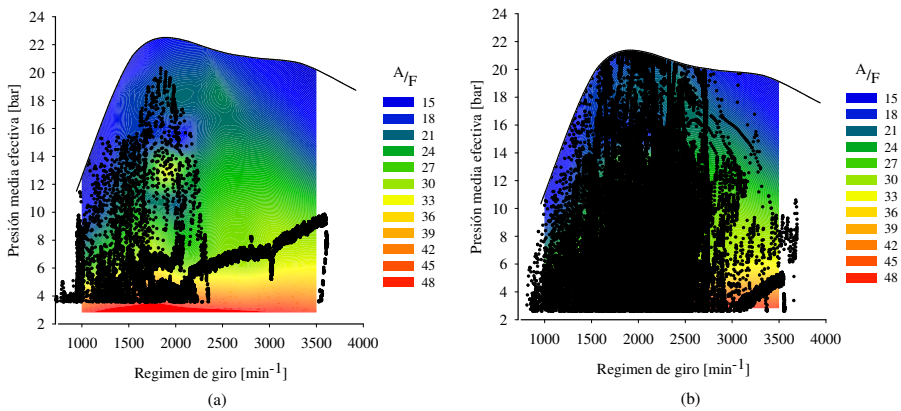


Figura 5.6.1: Variación de la relación aire/combustible ( $A/F$ ). (a) Ciclo NEDC. (b) Ciclo CAD

También se puede destacar que:

- Aunque es conocido que el ciclo NEDC no refleja los patrones actuales de conducción en Europa, hay que destacar que en la primera fase ECE-15 de este ciclo en la cual el motor trabaja a baja temperatura, se dan las condiciones favorables para que se produzcan mayor cantidad de productos sin quemar orgánicos volátiles y se incremente la formación de partículas de la moda núcleos.
- La concentración de partículas del modo núcleos en el Ciclo NEDC representa el 53.41 % de la concentración total de partículas, de los cuales 32.60 % son partículas con diámetros menores a 23nm.

- Los cambios rápidos de carga durante el Ciclo CADC condicionan el proceso de combustión generando una gran cantidad de partículas de la moda núcleos.

**Tabla 5.2:** Variación en la emisión total de partículas, moda núcleos y menores a 23nm durante las distintas fases de los Ciclos NEDC y CADC.

Fase	CICLO					
	NEDC			CADC		
	$N$ (#/km)	$N(\text{nucleos})$ (#/km)	$N(< 23nm)$ (#/km)	$N$ (#/km)	$N(\text{nucleos})$ (#/km)	$N(< 23nm)$ (#/km)
Urbano	$2.20 \times 10^{11}$	$1.91 \times 10^{11}$	$1.00 \times 10^{11}$	$1.48 \times 10^{12}$	$6.80 \times 10^{11}$	$2.19 \times 10^{11}$
Rural	-	-	-	$2.53 \times 10^{12}$	$1.89 \times 10^{12}$	$1.03 \times 10^{12}$
Autovia	$6.56 \times 10^{11}$	$2.82 \times 10^{11}$	$4.47 \times 10^{10}$	$3.40 \times 10^{12}$	$2.61 \times 10^{12}$	$1.46 \times 10^{12}$
<b>TOTAL</b>	<b><math>8.76 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>4.73 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>1.45 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>7.41 \times 10^{12}</math></b>	<b><math>5.18 \times 10^{12}</math></b>	<b><math>2.71 \times 10^{12}</math></b>

- En el Ciclo CADC, la contribución de las partículas de la moda núcleos en la concentración de partículas totales fue del 42.07% en el Ciclo Urbano, el 74.79% en el Ciclo Rural y el 76.98% en el Ciclo Autovía, de los cuales 32.21%, 54.71 y 55.98% corresponden a partículas con diámetros menores a 23nm respectivamente. En la tabla 5.2 se muestran los resultados numéricos de la emisiones de partículas total, moda núcleos y con diámetros menores a 23nm durante las distintas fases de los Ciclos NEDC y Artemis

## Capítulo 6

# Evaluación de las emisiones de partículas utilizando diferentes formulaciones de combustible

### Contenido

---

6.1. Antecedentes e introducción . . . . .	168
6.2. Objetivos . . . . .	171
6.3. Plan experimental . . . . .	171
6.4. Evaluación del efecto de la formulación del combustible	173
6.4.1. Distribución de tamaños de partículas . . . . .	173
6.4.2. Variación en la concentración total de partículas .	184
6.4.3. Variación en el diámetro medio geométrico . . .	186
6.5. Síntesis y conclusiones . . . . .	188

---

## 6.1. Antecedentes e introducción

Actualmente el biodiesel es el combustible alternativo más usado en motores de combustión interna. Ello se debe a sus ventajas, sobre todo medioambientales. Su principal ventaja es que es un combustible respetuoso con el medioambiente, por ser un combustible de origen vegetal en su estado 100 % puro. Y por ello, su uso en dicho estado sería completamente inocuo [156,157].

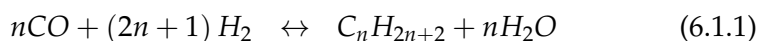
El proceso utilizado en la obtención de biodiesel se conoce como transesterificación, mediante el cual se combinan aceites vegetales o grasas animales con alcohol, etanol o metanol, en presencia de un catalizador (generalmente sodio o hidróxido de potasio) para formar sus ésteres: etiléster o metiléster, según el alcohol utilizado. Ambos alcoholes pueden obtenerse a partir de productos agrícolas, el etanol sobre todo por fermentación. Actualmente el metanol se obtiene como derivado del petróleo y posee un mejor valor de mercado siendo el más utilizado en este proceso productivo. El aceite utilizado debe estar exento de materia sólida libre o en suspensión y exenta de humedad.

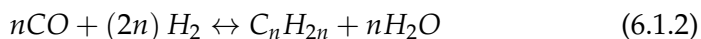
En comparación con el gasóleo, el biodiesel posee un poder calorífico menor, un módulo de elasticidad, una viscosidad y densidad mayor y un comportamiento en frío deficiente para su uso en motores con temperaturas muy bajas [158, 159]. Por otra parte, este combustible permite disminuir la mayoría de las emisiones contaminantes del motor Diesel [99, 101, 160–165], por lo que representa a corto plazo una buena alternativa sostenible frente al agotamiento de las reservas fósiles; lo que lo hace especialmente atractivo para flotas de transporte, minería y motores marinos. El uso de este tipo de combustibles evita las emisiones de  $SO_x$ , causantes de la lluvia ácida. Adicionalmente no contiene ninguna sustancia nociva, ni perjudicial para la salud a diferencia de los hidrocarburos, esta propiedad disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias con la utilización de estos combustibles. Es fácilmente biodegradable y en caso de derrame o accidente, no pone en peligro ni el suelo ni las aguas subterráneas. El biodiesel, es biodegradable

en aproximadamente 21 días. Posee un alto poder lubricante lo que puede proteger al motor frente al desgaste. En ocasiones se utiliza el biodiesel como aditivo para crear un combustible con mejores cualidades lubricantes y proteger al motor frente al desgaste.

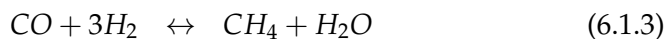
Asimismo, cabe citar las principales desventajas que conlleva la utilización de biodiesel. A bajas temperaturas ( $T < -7^{\circ}\text{C}$ ) puede empezar a solidificar y formar cristales, que pueden obstruir los conductos del combustible [158, 166]. Por sus propiedades disolventes, puede por un lado degradar ciertos materiales, tales como el caucho natural y la espuma de poliuretano, además puede disolver los residuos existentes en la línea de combustible y arrastrarlos hasta el filtro, pudiéndolo obstruir [158, 166]. Este último aspecto cobra especial importancia en los motores que anteriormente han sido utilizados con combustible Diesel, ya que puede llegar a obstruir los filtros de combustible a los pocos días de funcionamiento con biodiesel. Sus costos aún pueden ser más elevados que los del Diesel convencional, debido principalmente a que las tecnologías de producción no están tan desarrolladas como las de combustibles fósiles. La biodegradabilidad limita el tiempo máximo que puede permanecer almacenado. El uso de biodiesel puede reducir ligeramente la potencia desarrollada por el motor así como aumentar el consumo de combustible [158, 165, 167].

Otros combustibles alternativo que actualmente se usan en los motores Diesel, son los aceites sintéticos obtenidos mediante el proceso Fischer Tropsch. El proceso Fischer Tropsch es un proceso químico para la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ). Fue inventado por los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch en la segunda década del siglo XX. Las reacciones principales para la obtención de este tipo de combustibles son:





Se trata en ambos casos de reacciones muy exotérmicas, es decir, que liberan una gran cantidad de calor. Además durante el proceso de obtención de este tipo de combustibles surgen reacciones secundarias indeseadas como:



Dichas reacciones se llevan a cabo sobre catalizadores de cobalto o hierro. Para un buen rendimiento se requiere alta presión, típicamente entre 20 y 30 bar, y temperaturas entre 200 y 350°C. Por encima de los 400°C la formación de metano resulta excesiva.

El producto obtenido consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras pasando por la gasolina, el keroseno y el gasóleo. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y de catalizador. En general los procesos que operan a alta temperatura producen en su mayoría gasolinas olefínicas, mientras que los de baja temperatura dan sobre todo gasóleos parafínicos. El combustible obtenido tiene las ventajas de apenas contener azufre (con lo cual respeta de forma natural las duras reglamentaciones en vigor en Europa) y tener un alto índice de cetano. Por ello, es un combustible sintético con mayor salida hacia el mercado del sector de transporte [168,169].

## **6.2. Objetivos**

Aunque existe cierto número de trabajos en los que se ha evaluado el efecto que tiene la formulación del combustible sobre el número de partículas, apenas existen investigaciones basadas en determinar la influencia de la formulación del combustible sobre las distribuciones de tamaños de partículas. Además, los escasos trabajos publicados en relación a este tema se han basado principalmente en el estudio del efecto de la formulación de combustible sobre condiciones de operación estacionarias. Los únicos trabajos que se conocen dónde se ha evaluado el efecto de la formulación del combustible, sobre las distribuciones de tamaños de partículas en condiciones de operación transitorias, son los publicados por Mata (2010) [170] y por Lee et al., (2009) [171].

Con el fin de explorar el efecto de la formulación del combustible sobre la distribución de tamaños de partículas, en el presente trabajo se realizó un estudio experimental en el que se aplicó la metodología de medida propuesta en el Capítulo 4 para analizar el efecto que tiene la composición química de distintos combustibles sobre la distribución de tamaños de partículas, cuyos resultados principales constituyen el contenido del presente capítulo.

Cabe destacar, sin embargo, que el objetivo primordial de este estudio no es el de encontrar el combustible óptimo para la menor emisión de partículas en términos de tamaño o número, sino el realizar una exploración sobre los efectos producidos por diferentes combustibles en condiciones dinámicas de operación del motor.

## **6.3. Plan experimental**

Para evaluar el impacto que tiene la utilización de los diferentes tipos de combustibles sobre la distribución de tamaños de partículas en condiciones de operación transitorias, se realizó una comparación

directa entre los resultados obtenidos para cada uno de los combustibles ensayados. A pesar de que los niveles de emisión son diferentes, este tipo de análisis es fiable, ya que se pueden obtener buenos resultados que dan ideas de cuáles son las tendencias globales.

Para la realización de estos ensayos se utilizó un motor diferente al utilizado en los análisis de los capítulos previos, en este caso se empleó un motor modelo DW10B del fabricante PSA (Peugeot-Citroën), de aplicación en vehículos de automoción que cumple con la normativa en emisiones EURO 4. El motor cuenta con 4 cilindros en línea y 16 válvulas, con una cilindrada total de 1.998 litros, posee un sistema de sobrealimentación con turbina de geometría variable (TGV). Las especificaciones del motor se muestran en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1:** Especificaciones técnicas del motor DW10B

Arquitectura	4 cilindros en línea
Cilindrada	1.998 litros
Carrera (S)	88 mm
Diámetro (D)	85 mm
S/D	1.035
Número de válvulas	4 por cilindro
Relación de compresión	18:1
Sistema de post-tratamiento	Catalizador de oxidación
Par máximo	320 N·m a 1750 min <sup>-1</sup>
Potencia máxima	100 kW a 4000 min <sup>-1</sup>

Para los ensayos experimentales se utilizaron las estrategias de gestión de los sistemas de sobrealimentación, inyección de combustible y recirculación de gases de escape, implementadas originalmente por el fabricante del motor para el funcionamiento con gasóleo comercial de 10 ppm de azufre, acorde con las exigencias de la normativa EURO 4.



Los combustibles utilizados en este estudio fueron: combustible Diesel con un contenido de azufre de 7ppm, combustible Diesel con 50ppm de azufre, tres tipos de Biodiesel obtenidos a través del proceso de transesterificación de aceite de Soja, aceite de Colza y aceite de Palma y un combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch. Dichos combustibles se caracterizaron completamente con el fin de verificar que cumplieran con la norma EN-590 para los combustibles Diesel y con la norma EN-14214 para el biodiesel. La caracterización fue realizada por un laboratorio externo homologado y los resultados de la caracterización de los combustibles se presentan en la Tabla 6.2

Los ensayos se realizaron sobre el Ciclo Europeo de Homologación para vehículos ligeros NEDC, por lo que la metodología aplicada en el estudio experimental que aquí se presenta es la empleada en el estudio presentado en el Capítulo 5, cuyos fundamentos básicos se explican en el apartado 5.2.2

## **6.4. Evaluación del efecto de la formulación del combustible**

### **6.4.1. Distribución de tamaños de partículas**

Los resultados que se muestran a continuación, están representados en gráficas de tres dimensiones: concentración numérica de partículas expresada en [ $\# / \text{cm}^3$ ], el diámetro de movilidad eléctrica expresada en [nm] y, el tiempo de evolución del ciclo expresada en [s].

Estos gráficos muestran la distribución del tamaño de las partículas, en donde se pueden distinguir dos zonas: la correspondiente al modo núcleos que se sitúa entre los 5.6 y 50nm, y la de acumulación que va de 50nm hasta 400nm. Adicionalmente se puede decir que existe una tercera zona denominada zona de inestabilidad que se sitúa en la región en la cual la moda núcleos y la moda acumulación se solapan como expone Stetter et

Tabla 6.2: Propiedades de los combustibles utilizados

Parámetro	Unidad	Diesel 7ppm	Diesel 50ppm	B100 Palma	B100 Soja	B100 Colza	Fischer Tropsch
Fórmula resumida	-	C <sub>14.3</sub> H <sub>26.6</sub>	C <sub>15.2</sub> H <sub>27.3</sub>	C <sub>17.8</sub> H <sub>34.5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18.2</sub> H <sub>33.4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18.3</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14.1</sub> H <sub>30</sub>
Número de cetano	-	50.5	51.5	69.5 <sup>(*)</sup>	50.6	56.6	81.2 <sup>(*)</sup>
Viscosidad al 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2.68	2.85	44.4	4.24	4.68	2.79
Densidad a 15°C	kg/l	0.84	0.84	0.87	0.88	0.88	0.77
Poder calorífico inferior	MJ/kg	42.9	42.8	36.6	36.8	37.1	43.7
Contenido de azufre	mg/kg	7.4	27.9	1.9	2.8	1.7	0.4
Contenido de oxígeno	% <sup>m</sup> /m	0	0	11.4	11.2	11.3	0
Relación estequiométrica aire/combustible	-	14.66	14.43	12.60	12.49	12.54	15.04
Destilación							
10 % volumen	°C	195	198	314	316	323	212
50 % volumen	°C	262	274	3232	328	332	271
90 % volumen	°C	339	357	330	334	342	344
Estabilidad a la oxidación a 100°C	horas	>72	>72	9.2	9.6	6.2	55.2

<sup>(\*)</sup> Valores fuera del rango típico en los combustibles Diesel (>60.8)

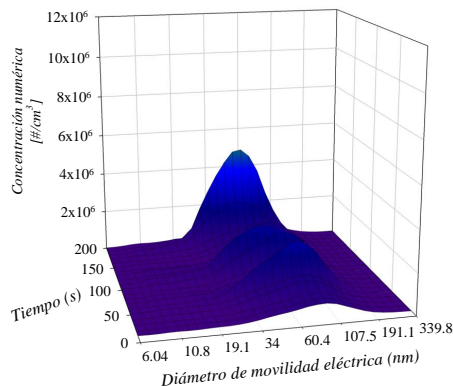
al., (2005) [50]. Por otra parte la zona de núcleos se puede dividir a su vez en dos sub-zonas las cuales se han explicado previamente en el apartado 4.7.2 del presente documento.

Cabe destacar que sólo se ha representado el promedio de las cuatro repeticiones del ECE-15, debido a que no existen diferencias significativas en las cuatro repeticiones para las condiciones de ensayo utilizadas

### 6.4.1.1. Diesel

#### Diesel 7ppm

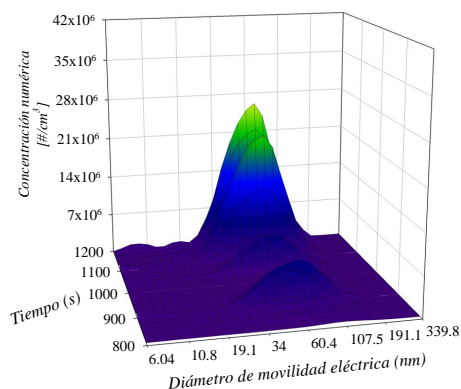
En la figura 6.4.1 se observa la evolución de la distribución de tamaños de partículas para el Ciclo ECE-15 cuando se emplea combustible Diesel con 7ppm de azufre. En este caso se observa que las partículas se encuentran en la zona inestable de la distribución con tendencia hacia la zona de acumulación, cabe destacar en este caso la poca existencia de las partículas de la moda núcleos durante este ciclo, la supresión de este tipo de partículas se debe en primer lugar el bajo contenido de azufre en el combustible, lo que evita la formación de partículas provenientes del  $H_2SO_4$ ; y en segundo lugar, debido a la utilización de un catalizador de oxidación para el post-tratamiento de los gases de escape, lo que hace que muchos compuestos volátiles sean oxidados en dicho catalizador y no lleguen a formar partículas de la moda núcleos.



**Figura 6.4.1:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Diesel con 7ppm de azufre

Para el Ciclo EUDC (figura 6.4.2), se observa como las partículas se sitúan igualmente en la zona inestable de la distribución de tamaños, sin embargo la concentración de partículas durante este ciclo es mayor, esto

se debe en gran parte a las partículas que se generan a elevados grados de carga como se observa entre los 1100 y 1180 segundos en el ciclo, también cabe destacar que en la última zona del ciclo (1180-1200 segundos) se nota un ligero aumento en las partículas de la moda nucleación, esto puede estar relacionado con la evolución de la temperatura en el catalizador, ya que en esta zona del ciclo es donde se produce un enfriamiento más rápido del sistema de escape debido a la disminución del grado de carga a altos regímenes de giro lo que implica que el motor funcione con un elevado exceso de aire y bajen las temperaturas de los gases de escape en general y se reduzca la eficiencia del catalizador de oxidación.

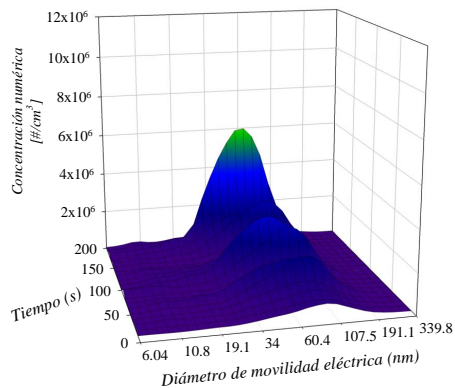


**Figura 6.4.2:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Diesel con 7ppm de azufre

### Diesel 50ppm

Para el caso del combustible Diesel con 50ppm de contenido en azufre durante el Ciclo ECE-15 (figura 6.4.3), se observa un ligero incremento en las partículas de la moda acumulación en comparación con el combustible Diesel con 7ppm de azufre, sin embargo la distribución de tamaños de partículas en este caso se sitúa de igual manera en la zona inestable con tendencia hacia la zona de acumulación. También se puede observar,

como la concentración de partículas es mayor con este combustible en comparación con el Diesel con 7ppm de azufre (figura 6.4.1).

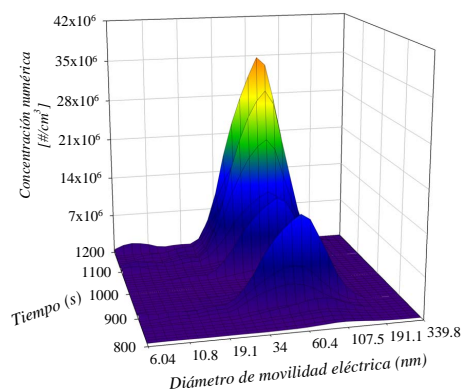


**Figura 6.4.3:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Diesel con 50ppm de azufre

Al igual que con el combustible Diesel con 7ppm de azufre, las distribuciones de tamaños de partículas durante el Ciclo EUDC se sitúan en la zona inestable con los valores máximos en la moda acumulación (figura 6.4.3), en este caso se observa como las distribuciones de partículas están situadas en diámetros más grandes que las obtenidas con el combustible anterior ( $d > 30\text{nm}$ ), también se puede observar como la concentración numérica máxima se obtiene cuando el grado de carga es el máximo (zona entre 1100 y 1180 segundos), así como la formación de partículas de la moda núcleos en la etapa final del Ciclo EUDC.

#### 6.4.1.2. Biodiesel Palma

La figura 6.4.5 muestra la distribución de tamaños de partículas para el combustible obtenido de aceite de Palma durante el Ciclo ECE-15, en este caso las distribuciones de tamaños se sitúan en la zona de inestabilidad con tendencia hacia la zona de nucleación, aunque este tipo



**Figura 6.4.4:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Diesel con 50ppm de azufre

de combustibles tienen un contenido bajo de azufre (menor a 2ppm), existe cierta formación de partículas de la moda núcleos; en este caso dicha formación se debe a que las temperaturas de escape alcanzadas cuando se utiliza este combustible son más bajas que las obtenidas con el combustible Diesel, esto se debe a que con el uso del Biodiesel el rendimiento indicado del motor mejora ligeramente, por lo que el ángulo final de combustión es menor, indicando que la combustión finaliza antes lo que lo que se transforma en un bajo rendimiento del catalizador de oxidación [158], ya que al acabar antes la combustión y aumentar ligeramente el rendimiento, es lógico que quede menos energía residual en los gases de escape, por lo que cierta cantidad de compuestos orgánicos volátiles pasan a través del catalizador sin ser afectados y generando nuevas partículas [165], y a su vez hace que en este caso la distribución de tamaños de partículas se mueva hacia diámetros mas pequeños en comparación con el combustible Diesel con 7ppm de azufre.

En el caso del ciclo EUDC (figura 6.4.6), la temperatura de escape es mas alta por lo que el catalizador es más efectivo, traduciendo en una reducción prácticamente a cero de las partículas de la moda núcleos

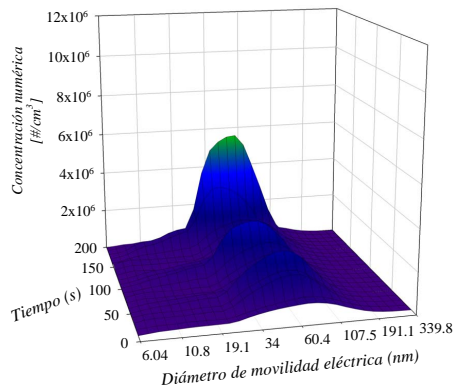


Figura 6.4.5: Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Palma

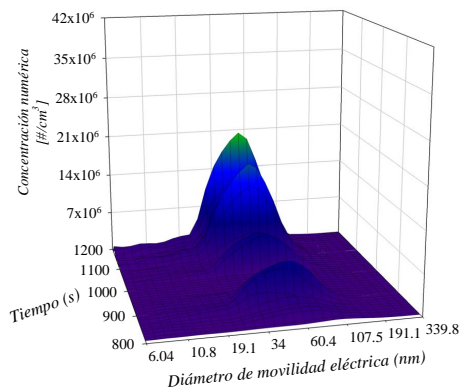


Figura 6.4.6: Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Palma

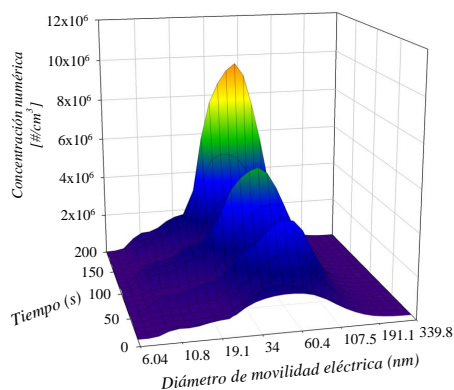
( $5.6\text{nm} < d_p < 30\text{nm}$ ), mientras que para las partículas de la moda acumulación se observa como existe un rango de diámetros mucho mayor en comparación con el combustible Diesel con 7ppm de azufre, caso en el

que se observa una concentración más alta pero en un rango de partículas más estrechos (figura 6.4.2).

Estos resultados permiten concluir que la morfología de las partículas emitidas con el biodiesel es diferente a la de las partículas que se forman con la combustión del gasóleo, lo cual se refleja en la mayor amplitud del rango de diámetros de tamaños de partículas cuando se utiliza el biodiesel de aceite de Palma.

### 6.4.1.3. Biodiesel Colza

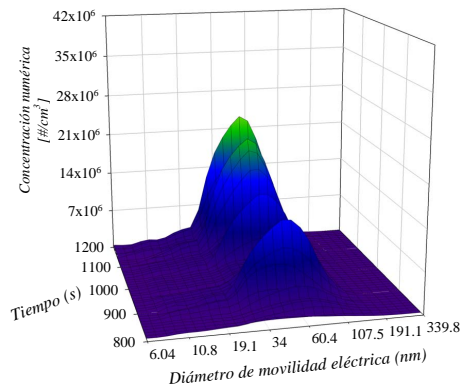
Con este combustible se puede observar una gran emisión de partículas de la moda núcleos durante el Ciclo ECE-15 (figura 6.4.7), llegando a obtener concentraciones mayores en el Ciclo ECE-15 que durante los primeros instantes del Ciclo EUDC (figura 6.4.8).



**Figura 6.4.7:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Colza

Este comportamiento se debe en gran parte al deterioro que se tiene en la combustión con este combustible a bajos grados de carga [99,165], lo que genera una gran cantidad de compuestos volátiles, que junto con las bajas temperaturas alcanzadas en el catalizador en el Ciclo ECE-15 con la





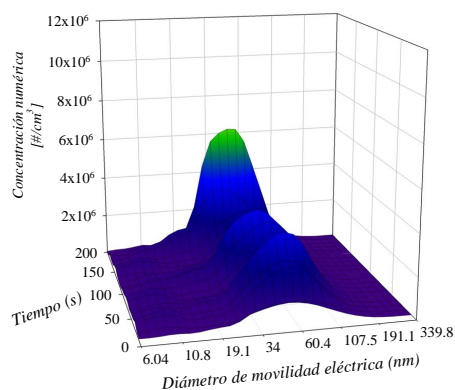
**Figura 6.4.8:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Colza

utilización de los biodiesel, se traduce en un aumento en la concentración de partículas de la moda núcleos, siendo en el caso del combustible obtenido a partir del aceite de Colza el de más partículas de esta moda.

Para el Ciclo EUDC (figura 6.4.8) la concentración de tamaños de partículas, presenta una tendencia similar a las presentadas con los otros combustibles evaluados, aunque se observa como la distribución de tamaños se mueve hacia la zona de la moda núcleos, en comparación con el combustible Diesel con 7 $\mu$ m de azufre.

#### 6.4.1.4. Biodiesel Soja

La utilización de este combustible muestra distribuciones de tamaños similares a las conseguidas con el combustible obtenido a partir del aceite de Palma, en donde se observa que las distribuciones de tamaños durante el Ciclo ECE-15 se encuentran cercanas a la zona de la moda núcleos, pero sin llegar a tener concentraciones excesivas, como en el caso del combustible obtenido a partir del aceite de Colza.

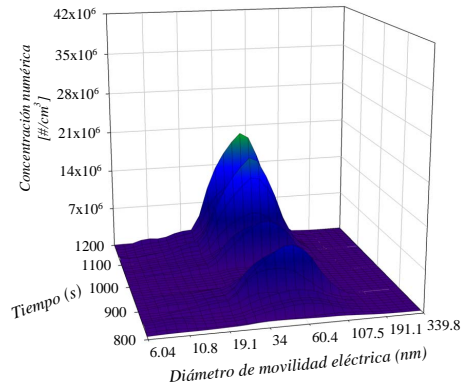


**Figura 6.4.9:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible Biodiesel Soja

Para el Ciclo EUDC las partículas de la moda núcleos se ve reducida, lo que hace que las distribuciones de tamaños se muevan hacia la zona de partículas de la moda acumulación, la tendencia es similar a los otros dos biodiesel utilizados, en donde la concentración numérica pareciera ser más baja pero sin embargo, el rango de partículas emitidas es mucho mayor por lo cual no se obtienen picos tan bien definidos como con los combustibles Diesel.

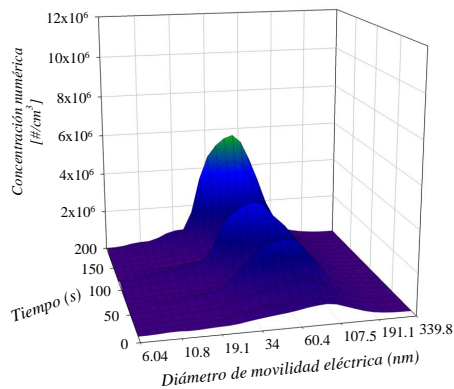
#### 6.4.1.5. Fischer Tropsch

Con la utilización del combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch, es prácticamente despreciable la cantidad de partículas de la moda núcleos tanto durante el Ciclo ECE-15 como en el Ciclo EUDC, esto es debido fundamentalmente por lo comentado anteriormente de la utilización del catalizador de oxidación y a la ausencia de azufre en el combustible, adicionalmente con este tipo de combustibles la emisión de hidrocarburos es mucho menor que con cualquier otro de los combustibles utilizados como reporta Bermúdez et al., (2011) [165]. Por lo que un bajo

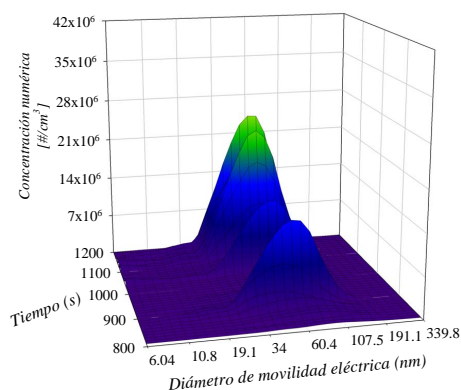


**Figura 6.4.10:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible Biodiesel Soja

contenido de azufre, junto a una baja emisión de hidrocarburos y una alta eficiencia del catalizador reduce sustancialmente las partículas de la moda núcleos.



**Figura 6.4.11:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo ECE-15 para el combustible obtenido mediante del proceso de Fischer Tropsch



**Figura 6.4.12:** Distribución de tamaño de partículas durante el ciclo EUDC para el combustible obtenido mediante el proceso de Fischer Tropsch

Se puede observar además como las distribuciones de tamaños de partículas se encuentran en un rango de diámetros más estrecho, por lo que la morfología de las partículas emitidas con este tipo de combustible es similar a la morfología de las partículas obtenidas con el combustible Diesel. Adicionalmente las concentraciones que se muestran son menores incluso a las obtenidas con el combustible Diesel con 7ppm de azufre.

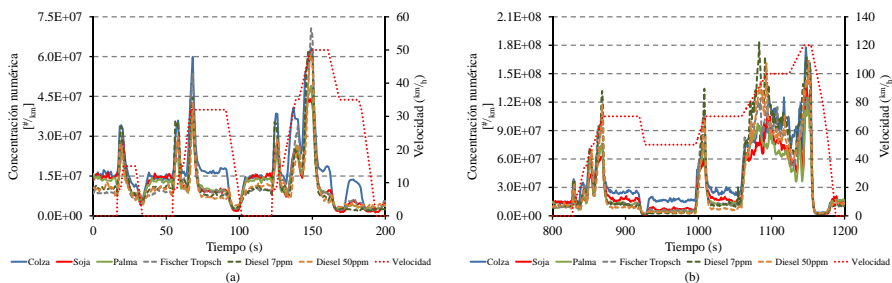
#### 6.4.2. Variación en la concentración total de partículas

En este apartado se muestra la concentración total [ $\#/_{\text{km}}$ ] y la velocidad del ciclo de homologación con respecto al tiempo, al igual que en todos los casos, la concentración de partículas ha sido alineada con el procedimiento descrito en el Capítulo 5, y se han escalado con el correspondiente grado de dilución.

Se puede destacar que durante el Ciclo ECE-15 (figura 6.4.13(a)), en los tramos en los que la velocidad es cero, la concentración se mantiene prácticamente constante manteniéndose en los períodos de ralenti una

emisión de partículas relativamente baja. Al aumentar la velocidad, se produce un aumento de la concentración hasta que se produce un cambio de marcha en el cual tiene lugar un máximo relativo, durante los cambios de marcha existen pequeños transitorios inestables en la combustión lo que hacen que la emisión de partículas aumente, adicionalmente antes de realizar el cambio de marcha es la zona en donde se consigue el máximo relativo del grado de carga.

En las zonas donde existen las desaceleraciones, es decir, en donde se deja de inyectar combustible, son las zonas en donde se consiguen los mínimos relativos en cuanto a partículas, pero como se comentó en el apartado 6.4.1, en dichas zonas se puede producir un aumento de la moda núcleos debido a la rápida disminución de la temperatura en el sistema de escape, lo que disminuye en gran parte la eficiencia del sistema de post-tratamiento. Durante este ciclo las máximas emisiones de partículas se consigue cuando se produce la rampa de subida hasta la velocidad de  $50\text{km/h}$ , mientras que los mínimos se consiguen en todas las zonas de desaceleraciones del ciclo.

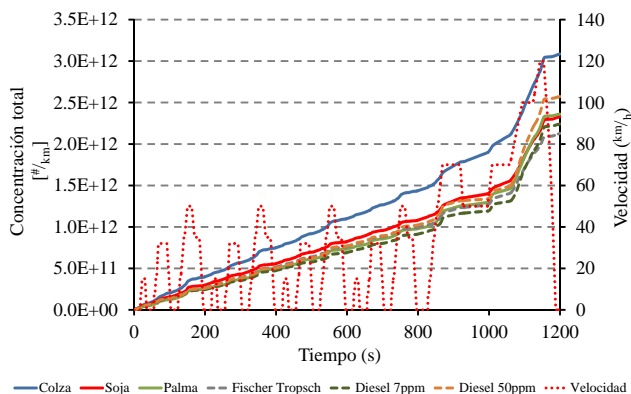


**Figura 6.4.13:** Variación en la concentración numérica total de partículas (a) Ciclo ECE-15, (b) Ciclo EUDC

En el caso del Ciclo EUDC se destaca como los máximos relativos se consiguen al igual que en el Ciclo ECE-15 en las zonas en donde existe cambios de marcha, mientras que el máximo absoluto se consigue en la rampa de aceleración de  $100$  a  $120\text{km/h}$ , a excepción del combustible Diesel

con 7ppm de azufre con el cual se consigue una emisión máxima en la rampa de aceleración de  $70$  a  $100\text{ km/h}$  (figura 6.4.13 (b)).

En la figura 6.4.14 se muestra la concentración numérica de partículas acumulada durante todo el Ciclo NEDC, se observa como a excepción del combustible obtenido del aceite de Colza, la mayoría de los combustibles presenta la misma emisión de partículas durante el primer Ciclo ECE-15; a partir del cual se empiezan a separar llegando a niveles entre  $3.09 \times 10^{12}$  para el combustible obtenido a partir del aceite de Colza que es el que presenta una mayor emisión, hasta niveles de  $2.13 \times 10^{12}$  para el combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch que es el que presenta una menor emisión total.

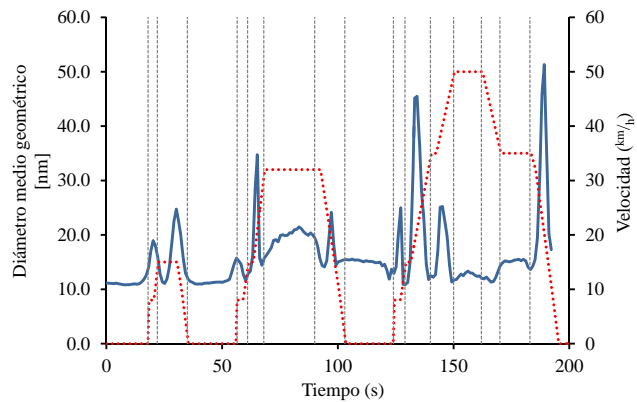


**Figura 6.4.14:** Evolución de la concentración numérica total durante el Ciclo NEDC para todos los combustibles utilizados

### 6.4.3. Variación en el diámetro medio geométrico

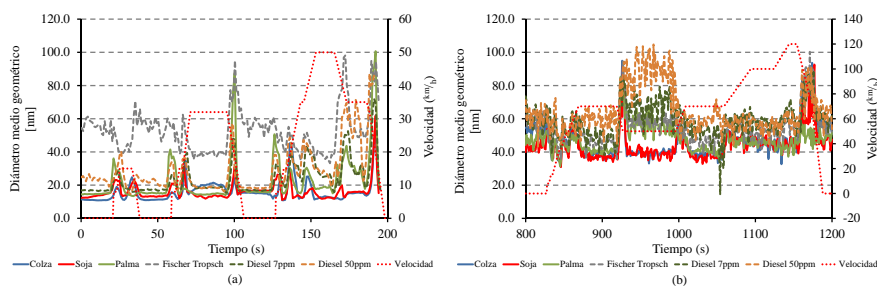
La evolución del diámetro geométrico medio en la distribución de tamaños de partículas es otro de los parámetros que aporta información importante sobre las partículas emitidas, en este caso se puede observar

como el mayor diámetro geométrico medio de la distribución de tamaños de partículas se produce cuando se obtiene la mayor emisión de partículas, es decir, los máximos relativos de la concentración numérica de partículas, coinciden con los máximos relativos en el diámetro medio geométrico, de igual manera se puede observar que en los regímenes de desaceleración disminuyen bruscamente el diámetro medio geométrico manteniendo sus niveles más bajos en la zonas de ralentí (figura 6.4.16). Todo esto se puede observar en la figura 6.4.15, en la que se han delimitado mediante líneas verticales las distintas zonas del Ciclo ECE-15 para facilitar la explicación.



**Figura 6.4.15:** Variación en el diámetro medio geométrico de partículas para el combustible Diesel con 7ppm de azufre (Zona Urbana en detalle)

En el caso del Ciclo EUDC (figura 6.4.16(b)), el diámetro medio geométrico se mantiene en una franja más o menos estable que a excepción de la zona de velocidad constante igual a  $50\text{km/h}$  en donde se producen las mayores variaciones, sin embargo y pese a estas variaciones del diámetro medio geométrico se puede decir que durante el Ciclo EUDC las distribuciones de tamaños de partículas para todos los combustibles se mantienen en la zona de acumulación, como se describe en el apartado 6.4.1 .



**Figura 6.4.16:** Variación en el diámetro medio geométrico de partículas (a) Ciclo ECE-15, (b) Ciclo EUDC

## 6.5. Síntesis y conclusiones

En el presente capítulo se ha analizado cuál es la influencia que tiene la formulación del combustible sobre la distribución de tamaños de partículas bajo el Ciclo de Homologación Europeo para vehículos Ligeros, utilizando la metodología desarrollada en el Capítulo 4.

La utilización de los biocombustibles se ha incrementado durante los últimos años, por lo que una de las aportaciones de esta tesis ha consistido en caracterizar las distribuciones de tamaños de partículas para distintos tipos de combustibles, lo que ayuda al desarrollo de nuevos sistemas de post-tratamiento así como a diferentes técnicas para la reducción de partículas no sólo en términos numéricos sino también en términos de distribución de tamaños. Por lo que se puede concluir que:

- Las distribuciones de tamaños de partículas durante el Ciclo ECE-15 se mantienen en la zona inestable con tendencia hacia la moda acumulación para los combustibles Diesel (independientemente del contenido de azufre) y el combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch. Para todos los biocombustibles las distribuciones de tamaños se encuentran en la zona inestable pero con tendencia hacia la zona núcleos, esto en gran parte es debido a las bajas



temperaturas obtenidas en el sistema de escape lo que se convierte en una pérdida de eficiencia en el sistema de post-tratamiento utilizado en este estudio.

- Para el Ciclo EUDC, las distribuciones de tamaños de partículas en todos los casos se encuentran en la zona inestable con tendencia hacia la zona de acumulación, pero es destacable que para el combustible Fischer Tropsch las partículas se encuentran en un rango de diámetros más estrecho ( $29.4\text{nm} < d_p < 124.1\text{nm}$ ), mientras que con el combustible Diesel se encuentran en un rango mayor ( $25.5\text{nm} < d_p < 165.5\text{nm}$ ), y para el caso de los biocombustibles este rango es mucho mayor ( $22.1\text{nm} < d_p < 191.1\text{nm}$ ). Esta diferencia de rangos podría estar motivada a los cambios en la morfología de las partículas formadas con cada uno de los combustibles.
- Los valores mínimos de concentración numérica de partículas se producen en ralentí (grado de carga nulo), mientras que los máximos se alcanzan a grados de carga elevados durante las transiciones de cambio de marcha.
- La emisión total de partículas durante las primeras fases del ciclo es similar para los combustibles utilizados a excepción del combustible obtenido del aceite de Colza, esta tendencia se mantenía hasta los instantes finales del Ciclo NEDC en donde la emisión de partículas cuando se utiliza el combustible Diesel con 50ppm de azufre aumenta en mayor proporción (excepto en comparación del combustible obtenido del aceite de Colza).
- Los valores mínimos de diámetro geométrico medio se encuentran en las zonas de desaceleración, así como en las zonas de ralentí, en donde la formación de partículas de la moda núcleos es menor. Los máximos y mínimos corresponden a los máximos de emisión y a los mínimos de emisión para el Ciclo ECE-15, mientras que para el Ciclo EUDC el diámetro medio geométrico de las distribuciones de

tamaños de partículas se mantiene más o menos dentro del mismo rango para todo el ciclo (entre 40 y 80nm).

# Capítulo 7

## Conclusiones y trabajos futuros

### Contenido

---

<b>7.1. Síntesis y conclusiones</b> . . . . .	<b>192</b>
7.1.1. Conclusiones referentes al desarrollo de la metodología de medida . . . . .	192
7.1.2. Conclusiones referentes a la influencia de las características dinámicas del ciclo . . . . .	194
7.1.3. Conclusiones referentes a la influencia en la formulación del combustible . . . . .	197
<b>7.2. Trabajos futuros</b> . . . . .	<b>198</b>
<b>7.3. Producción científica</b> . . . . .	<b>200</b>

---

## 7.1. Síntesis y conclusiones

En este último capítulo del documento, se van a exponer las conclusiones a las que se ha llegado en los diferentes trabajos de investigación llevados a cabo para la realización de la presente tesis. Para la exposición de estas conclusiones, el capítulo ha sido dividido en diferentes apartados que representan los principales contenidos temáticos incluidos en la tesis, estos son: el desarrollo de una metodología para la medida de la distribución de tamaños de partículas durante condiciones de operación dinámicas, el estudio de las condiciones dinámicas del ciclo sobre la emisión de partículas y la evaluación de diferentes formulaciones del combustible sobre la emisión de partículas.

### 7.1.1. Conclusiones referentes al desarrollo de la metodología de medida

El primer escalón en el desarrollo del presente trabajo, ha sido la definición de una metodología de medida para la evaluación de las distribuciones de tamaños de partículas durante condiciones de operación transitorias, dicha metodología se ha determinado mediante la evaluación de los factores ligados al proceso de medida susceptibles de ser influyentes sobre los resultados experimentales. En esta fase se han planteado dos objetivos, el primero de ellos el intentar entender los fenómenos subyacentes en la influencia de dichos factores y en segundo lugar, diseñar una metodología de medida apta que garantice en la medida de lo posible, la representatividad de los resultados experimentales y su independencia frente a los factores de variabilidad propios del proceso de medida. En este aspecto se recogen las siguientes conclusiones:

- El sistema de medida utilizado en este estudio (EEPS), presenta un buen ajuste en la medida de distribución de tamaños de partículas en condiciones de operación estacionarias en comparación con el sistema referencia en la medida de partículas (SMPS), las

únicas variaciones encontradas entre ambos sistemas se deben a la diferencia en el rango de detección. Para el caso de las medidas en condiciones de operación transitorias, la concentración numérica de partículas presentó un buen ajuste con el sistema CPC, que actualmente se utiliza como contador en la medición de concentración de partículas según la metodología PMP.

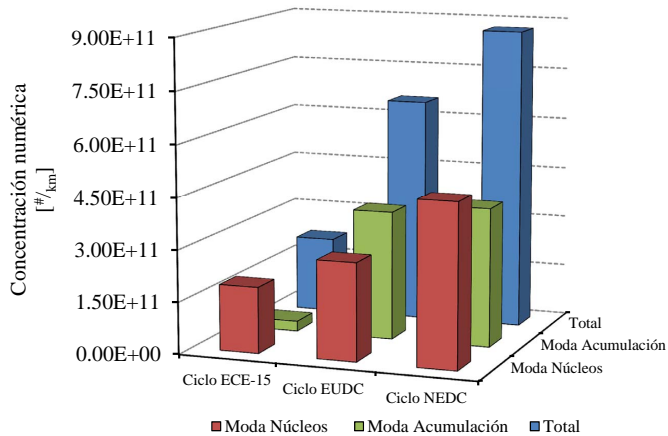
- Los resultados de distribución de tamaños de partículas se han manifestado muy dependientes de las condiciones de medida, en especial, la región de la distribución de tamaños correspondiente a la moda nucleación. La evaluación de la influencia de los factores de variabilidad sobre las medidas reveló, la necesidad de escoger valores específicos de los distintos parámetros ajustables, con el fin de reducir la dependencia de los resultados respecto de dichos parámetros.
- Las partículas transportadas por el aire de dilución pueden producir, un desplazamiento en las mediciones de distribución de tamaños de partículas, cuando se mide una concentración baja de partículas. Por lo que es necesario medir y conocer la distribución de tamaños de partículas que se encuentran en el aire de dilución, para posteriormente sustraer dicha cantidad de partículas de las medidas.
- Debido a los cambios que se generan en el aerosol, sobre todo en las partículas de la moda núcleos, una vez que el sistema de dilución es activado hasta que llega a la estabilización se consideró necesario establecer un tiempo de estabilización de 40 minutos, una vez que el sistema de dilución se activase teniendo en cuenta este tiempo de estabilización, se obtiene una distribución de tamaños de partículas invariable.
- El grado de dilución afecta notablemente a las medidas de distribución de tamaños de partículas, debido a su influencia sobre la adsorción/condensación de compuestos volátiles. El empleo de grados de dilución elevados permite reducir la variabilidad y hacer que las

partículas de la moda acumulación sea independiente de las condiciones de dilución elegidas.

- Para el caso en el que se evaluó la influencia de la temperatura del aire de dilución, se puso de manifiesto que el aumento de esta temperatura reduce en gran medida los fenómenos de nucleación homogénea debido a la reducción de la tasa de condensación de los compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo la “Nucleación sólida” (partículas con diámetros  $d_p < 15\text{nm}$ ) no se vio afectadas por las condiciones de dilución.
- Se propuso una nueva clasificación hipotética de la moda núcleos, la cual se puede separar en 2 grupos: un primer grupo denominado “Nucleación sólida”, correspondiente a partículas estables e invariantes al acondicionamiento térmico y un segundo grupo que es muy inestable y que se ve considerablemente afectado por las condiciones de dilución.
- La metodología desarrollada ha demostrado ser efectiva, ya que ha permitido obtener medidas repetitivas y resultados significativos, haciendo posible el análisis del efecto de las condiciones dinámicas del ciclo, así como la formulación del combustible sobre la medida de distribución de tamaños de partículas en condiciones dinámicas de operación.

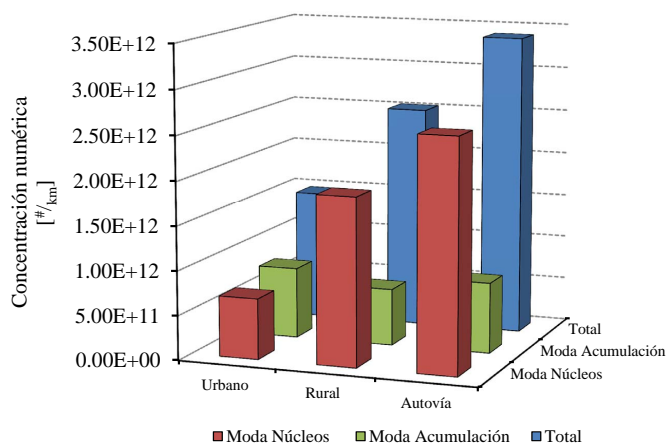
### 7.1.2. Conclusiones referentes a la influencia de las características dinámicas del ciclo

Una vez desarrollada la metodología de medida se pudo realizar un análisis de la influencia de las condiciones dinámicas de operación sobre las distribuciones de tamaños de partículas. En las figuras 7.1.1 y 7.1.2 se resumen los principales resultados obtenidos. Del estudio y análisis realizado se puede extraer las siguientes conclusiones:



**Figura 7.1.1:** Resumen de la concentración total de partículas, así como de las modas núcleos y durante los distintos ciclos que componen el Ciclo NEDC.

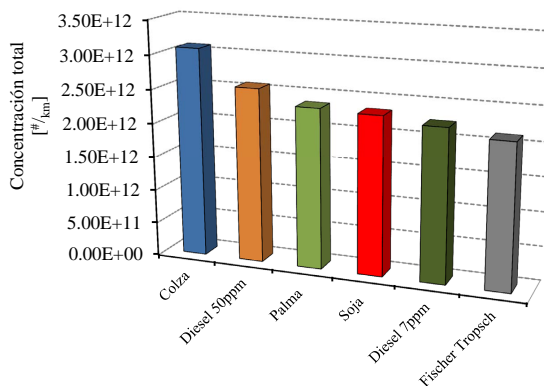
- La temperatura de los gases de escape y el grado de carga son los factores más influyentes en la formación de las partículas de la moda núcleos. Mientras que el régimen de giro influye en el diámetro medio de la distribución de tamaños de partículas, dicho factor no ejerce influencia sobre la formación primaria de partículas, sino sobre los procesos que se encargan de la formación secundaria de partículas como la aglomeración, coagulación, crecimiento superficial, entre otros.
- Las bajas temperaturas de escape obtenidas durante el Ciclo ECE-15, aumenta la emisión de nano-partículas, llegando a representar el 86.8 % del total de partículas emitidas en este ciclo.
- En lo que respecta al Ciclo EUDC las distribuciones de tamaño de partícula se mueve a diámetros de partículas cercanos a la moda acumulación, sin embargo, en este caso la cantidad de partículas correspondientes a la moda nucleación emitidas corresponden al 43.05 % del total de partículas emitidas.



**Figura 7.1.2:** Resumen de la concentración total de partículas, así como de las modas núcleos y durante las diferentes fases del Ciclo Artemis.

- Durante el Ciclo NEDC la emisión de partículas se ve representada por 53.41 % partículas de la moda núcleos, de los cuales 36.90 % son partículas con diámetros menores a 23nm.
- Los constantes cambios en las condiciones de operación en el Ciclo CADC, los cuales van asociados a cambios en el grado de carga, régimen de giro y temperatura de los gases de escape, generan una gran cantidad de partículas de la moda núcleos. Durante dicho ciclo, la contribución de las partículas de la moda núcleos en la concentración de partículas totales fue del 42.07 % en el Ciclo Urbano, el 74.79 % en el Ciclo Rural y el 76.98 % en el Ciclo Autovía, de los cuales 32.21 %, 54.71 y 55.98 % corresponden a partículas con diámetros menores a 23nm respectivamente.





**Figura 7.1.3:** Resumen de la concentración total de partículas emitidas con los diferentes combustibles estudiados.

### 7.1.3. Conclusiones referentes a la influencia en la formulación del combustible

Finalmente, se realizó un estudio comparativo con diferentes combustibles con la finalidad de evaluar la influencia que pueda tener el mismo sobre la distribución de tamaños de partículas, pudiéndose destacar que:

- Con la utilización de biocombustibles, las distribución de tamaños de partículas durante el Ciclo ECE-15 tienen un diámetro medio más bajo que las distribuciones de tamaños de partículas obtenidas con los combustibles Diesel y Fischer Tropsch, esta variación en la distribución de tamaños se debe a varios fenómenos: en primer lugar debido a las temperaturas más bajas obtenidas cuando se emplean los biocombustibles, adicionalmente el contenido de  $O_2$  de los biocombustibles ayuda a la oxidación de hollín bajo las condiciones del Ciclo ECE-15 (generalmente baja carga y bajo régimen de giro), lo que reduce la superficie disponible para que los compuestos volátiles puedan condensar, por lo que dichos compuestos nuclean en partículas nuevas y de menor tamaño.

- En el caso del Ciclo EUDC para todos los combustibles las distribuciones de tamaños se encuentran en la zona de partículas de la moda acumulación, aunque es destacable como el rango de diámetros de las partículas detectadas no es igual para los diferentes combustibles, con estas variaciones se puede deducir que la morfología de las partículas varía en función del combustible utilizado, debido en gran parte al aumento o la reducción en el grado de compactación de las partículas, por lo que la densidad aparente y la dimensión fractal de las partículas son dependiente del combustible utilizado [100,121].
- Se puede observar como en la figura 7.1.3 la cantidad de partículas emitidas para cada uno de los combustibles utilizados durante el Ciclo NEDC, pudiéndose subrayar que con la metodología utilizada durante este estudio, la cual toma en cuenta toda la distribución de tamaños de partículas, los combustibles más respetuosos con el medio ambiente serían: el biodiesel obtenido del aceite de Soja, el Diesel con 7ppm de contenido de azufre y el combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch, mientras que los más perjudiciales serían el combustible obtenido del aceite de Palma, el Diesel con 50ppm de contenido de azufre y el biodiesel obtenido del aceite de Colza; llegando este último a emitir un 45 % más de partículas que las emitidas con el combustible obtenido a través del proceso de Fischer Tropsch .

## 7.2. Trabajos futuros

Como todo trabajo científico, el presente estudio plantea nuevos retos. Puede concluirse de lo expuesto en los capítulos anteriores que, *si es posible la medida de las distribuciones de tamaños de partículas durante condiciones de operación dinámicas*. Asimismo gracias a las conclusiones presentadas en este trabajo sea abren nuevas vías de investigación de carácter científico, relacionados con la medida de las distribuciones de tamaños de partículas.

Entre algunas cuestiones que pueden ser profundizadas en un futuro próximo son:

- Respecto a la evaluación de la influencia de factores de medida sobre los resultados experimentales, sería recomendable disponer de medios necesarios para la evaluación de la influencia de factores no estudiados en este trabajo, como la humedad o el uso de túneles de dilución total. El estudio de su influencia permitirá optimizar el proceso de medida. De igual manera sería conveniente la evaluación de tecnologías de medida de partículas que permitan analizar el aerosol de escape sin necesidad de diluir la muestra de gases. Asimismo, sería conveniente contrastar la validez del procedimiento de medida desarrollado en otros motores y con otras condiciones de operación y tipos de combustión, con el fin de verificar si la metodología de medida utilizada es independiente de esos parámetros y puede ser generalizada.
- Con respecto a los estudios realizados para determinar la influencia de la formulación del combustible sería conveniente realizar un análisis más amplio. Los estudios podrían ampliarse a la utilización de combustibles con mayor contenido de oxígeno, biocombustibles de segunda generación obtenidos de fuentes no alimentarias como residuos agrícolas, así como gasolina, bioetanol o gas licuado del petróleo.
- Sería interesante realizar estudios que permitan conocer las características morfológicas de las partículas, así como la composición de las partículas durante condiciones de operación dinámicas.
- En relación con las técnicas utilizadas actualmente para la reducción de emisiones contaminantes, sería conveniente evaluar distintas técnicas como: la recirculación de gases de escape de baja presión,

los catalizadores SCR<sup>1</sup>, así como los filtros de partículas CRT<sup>2</sup>, entre otros.

### 7.3. Producción científica

De los estudios realizados para la consecución de esta tesis doctoral, se han derivado una serie de trabajos que de manera directa o indirecta han ayudado a la obtención de los resultados presentados en este documento, dichos trabajos han sido reflejados en distintos artículos publicados en revistas científico-técnicas de impacto internacional y en ponencias presentadas en diferentes jornadas técnicas y congresos internacionales de reconocido prestigio en los sectores del transporte y medioambiente. A continuación se resumen los trabajos realizados:

#### Artículos en revistas

- Payri F, Bermúdez V, Tormos B, Linares W.G. "Hydrocarbons Emissions Speciation in Diesel and Biodiesel Exhaust" *Atmospheric Environmental - Elsevier*. Vol, 43, pp. 1273-1279, 2009.
- Bermúdez V, Lujan J.M, Pla B, Linares W.G. "Comparative study of regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a lightduty diesel engine fuelled with Fischer Tropsch and Biodiesel fuels" *Biomass and Bioenergy - Elsevier*. Vol. 35, pp. 789-798, 2011.
- Desantes J.M, Bermúdez V, García A, Linares W.G. "A Comprehensive Study of Particle Size Distributions with the Use of Post-Injection Strategies in DI Diesel engines" *Aerosol Science and Technology-Taylor & Francis*. Vol. 45, pp. 1161-1175, 2011.

---

<sup>1</sup>del inglés *Selective Catalytic Reduction*

<sup>2</sup>del inglés *Continuously Regenerating Trap*

- Bermúdez V, Lujan J.M, Pla B, Linares W.G. "Effects of low pressure exhaust gas recirculation on regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty Diesel engine" *Energy - Elsevier (Journal)*. Vol. 36, pp. 5655-5665, 2011
- Desantes J.M, Bermúdez V, Molina S, Linares W.G. "Methodology for measuring particle size distributions in transient operating conditions on engine test" *Measurement Science and Technology - IOP*. Vol. 22, pp. 101-115, 2011

### Ponencias en congresos internacionales

- Bermúdez V, Lujan J.M, Tormos B, Linares W.G. "Influence of Operating Conditions in the particle size distributions in a Light Duty Diesel" *European Aerosol Conference (Thessaloniki, Grecia)*, 2008
- Desantes J.M, Bermúdez V, García A, Linares W.G. "An Investigation of Particle Size Distributions with Post Injection in DI Diesel Engines" *SAE World Congress (Detroit, USA)*, SAE Tech Paper 2011-01-1379, 2011
- Payri F, Bermúdez V, Salavert J.M, Linares W.G "Evaluation of non-volatile nucleation particles in a HSDI engine over transient operating condition" *15<sup>th</sup> ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles (Zurich, Suiza)*, 2011.
- Bermúdez V, Tormos B, García A, Linares W.G. Performance Evaluation and Components Behavior of Light Duty Diesel Engine after Long Time Duration Test Fuelled with Pure Biodiesel: Effects on Reliability and Durability" *SAE World Congress (Detroit, USA)*, SAE Tech Paper 2012-01-0865, 2012.

**Ponencias en jornadas técnicas**

- Linares W.G, "Ultrafine particle emission measurements in dynamic operating conditions"<sup>3</sup> *TSI European Particles Seminars (Madrid, España )*, 2008 .
- Linares W.G, "Medida de distribución de tamaños de partículas en condiciones dinámicas de operación" *6ª Jornada Técnica "Medición Fiable de Nanopartículas" (Valencia, España)*, 2011.

---

<sup>3</sup>Lectura principal

# Bibliografía

- [1] D.B. Kittelson. Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6):575–588, 1998.
- [2] C.I. Davidson, R.F. Phalen, and P.A. Solomon. Airborne particulate matter and human health: A review. *Aerosol Science and Technology*, 39(8):737–749, 2005.
- [3] A. Sydbom, A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors, T. Sandstrom, and S.E. Dahlen. Health effects of diesel exhaust emissions. *The European Respiratory Journal: Official Journal of the European Society for Clinical Respiratory Physiology*, 17(4):733–746, 2001.
- [4] G. Oberdorster, R.M. Gelein, J. Ferin, and B. Weiss. Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles? *Inhalation Toxicology*, 7(1):111–124, February 1995.
- [5] D.W. Dockery, C.A. Pope III, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris Jr, and F.E. Speizer. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, 329(24):1753–1759, 1993.
- [6] K. Donaldson, M. I. Gilmour, and W. MacNee. Asthma and PM10. *Respiratory Research*, 1(1):12–15, 2000.

- [7] M. Dybdahl, L. Risom, J. Bornholdt, H. Autrup, S. Loft, and H. Wallin. Inflammatory and genotoxic effects of diesel particles in vitro and in vivo. *Mutation Research*, 562(1-2):119–131, 2004.
- [8] K. Iwai, S. Adachi, M. Takahashi, L. Muller, T. Udagawa, S. Mizuno, and I. Sugawara. Early oxidative DNA damages and late development of lung cancer in diesel exhaust-exposed rats. *Environmental Research*, 84(3):255–264, November 2000.
- [9] G. Oberdorster, J. Ferin, and B.E. Lehnert. Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environmental Health Perspectives*, 102 Suppl 5:173–179, October 1994.
- [10] N. Li, M. Hao, R.F. Phalen, W.C. Hinds, and A.E. Nel. Particulate air pollutants and asthma. a paradigm for the role of oxidative stress in PM-induced adverse health effects. *Clinical Immunology*, 109(3):250–265, 2003.
- [11] J. Ferin, G. Oberdorster, and D.P. Penney. Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 6(5):535–542, May 1992.
- [12] M. Mohr and U Lehmann. *Comparison Study of Particle Measurement Systems for Future Type Approval Application*. Number 202779. GRPE Particle Measurement Program, 2003.
- [13] *Concerning the adoption of uniform technical prescriptions for wheeled vehicles, equipment and parts which can be fitted and/or be used on wheeled vehicles and the conditions for reciprocal recognition of approvals granted on the basis of these prescriptions*. Official Journal of the European Communities, 2009.
- [14] J.M. Desantes, V. Bermudez, A. Garcia, and W.G. Linares. An investigation of particle size distributions with post injection in DI diesel engines. Technical Report 2011-01-1379, SAE International, Warrendale, PA, April 2011.



- [15] Z.G. Liu, V.N. Vasys, and D.B. Kittelson. Nuclei-mode particulate emissions and their response to fuel sulfur content and primary dilution during transient operations of old and modern diesel engines. *Environmental Science & Technology*, 41(18):6479–6483, September 2007.
- [16] Z.G. Liu, D.C. Ford, V.N. Vasys, D. Chen, and T.R. Johnson. Influence of engine operating conditions on diesel particulate matter emissions in relation to transient and Steady-State conditions. *Environmental Science & Technology*, 41(13):4593–4599, July 2007.
- [17] J.M. Desantes, V. Bermudez, A. Garcia, and W.G. Linares. A comprehensive study of particle size distributions with the use of postinjection strategies in di - diesel engines. *Aerosol Science and Technology*, 45(10):1161–1175, 2011.
- [18] S. Kim, P.A. Jaques, M. Chang, T. Barone, Ch. Xiong, S.K. Friedlander, and C. Sioutas. Versatile aerosol concentration enrichment system (VACES) for simultaneous in vivo and in vitro evaluation of toxic effects of ultrafine, fine and coarse ambient particles part II: field evaluation. *Journal of Aerosol Science*, 32(11):1299–1314, November 2001.
- [19] N. Li, S. Kim, M. Wang, J. Froines, C. Sioutas, and A. Nel. Use of a stratified oxidative stress model to study the biological effects of ambient concentrated and diesel exhaust particulate matter. *Inhalation Toxicology*, 14(5):459–486, May 2002.
- [20] W.C. Hinds. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley, 1999.
- [21] *Emissions Standards: European Union. Directiva 95/C 328/01 del del parlamento europeo y del consejo relativa a la aproximacion de las legislaciones de los estados miembros sobre las medidas que deben adoptarse contra la emision de gases y particulas contaminantes procedentes de los*

*motores de combustion interna que se instalen en las maquinas moviles de no carretera.* Official Journal of the European Communities, 1995.

- [22] *Emissions Standards: European Union. Directiva 88/436/CEE del consejo, de 16 de junio de 1988, por la que se modifica la directiva 70/20CEE relativa a la aproximacion de las legislaciones de los estados miembros en materia de medidas que deben adoptarse contra la contaminacion del aire causas por los gases procedentes de los motors con lo que estan equipados los vehiculos a motor.* Official Journal of the European Communities, 1988.
- [23] M.A. Serageldin. Soot formation in small flames. Technical Report 811197, SAE International, Warrendale, PA, October 1981.
- [24] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of c2 hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 121(1-2):122–136, 2000.
- [25] W.H. Lipkea, J.H. Johnson, and C.T. Vuk. The physical and chemical character of diesel particulate Emissions-Measurement techniques and fundamental considerations. Technical Report 780108, SAE International, Warrendale, PA, February 1978.
- [26] J. Heywood. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, April 1988.
- [27] F. Payri and J.M. Desantes. *Motores de Combustión Interna Alternativos*. Editorial Reverté y UPV, April 2011.
- [28] M.M. Maricq. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11):1079–1118, November 2007.
- [29] US EPA National Center for Environmental Assessment. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*.

- [30] A. Robinson, N. Donahue, M. Shrivastava, E. Weitkamp, A. Sage, A. Grieshop, T. Lane, J. Pierce, and S. Pandis. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315(2):1259–1262, 2007.
- [31] C.A. Amann, D.L. Stivender, S.L. Plee, and J.S. Macdonald. Some rudiments of diesel particulate emissions. Technical Report 800251, SAE International, Warrendale, PA, February 1980.
- [32] M. Lapuerta, F.J. Martos, and J.M. Herreros. Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 38(4):455–466, 2007.
- [33] W.P. Kelly and P.H. McMurry. Measurement of particle density by inertial classification of differential mobility Analyzer-Generated monodisperse aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 17(3):199–212, 1992.
- [34] O. Armas, R. Ballesteros, and A. Gomez. Morphological analysis of particulate matter emitted by a diesel engine using digital image analysis algorithms and scanning mobility particle sizer. Technical Report 2001-01-3618, SAE International, Warrendale, PA, September 2001.
- [35] J. Mitchell. Particle standards: Their development and application. *Kona*, (18):41–59, 2000.
- [36] US EPA National Center for Environmental Assessment. *Module 3: Characteristics of Particles - Aerodynamic Diameter: Basic Concepts in Environmental Sciences*.
- [37] U. Mathis, M. Mohr, and R. Zenobi. Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(3):609–620, April 2004.

- [38] I.S. Abdul-Khalek, D.B. Kittelson, and F. Brear. The influence of dilution conditions on diesel exhaust particle size distribution measurements. Technical Report 1999-01-1142, SAE International, Warrendale, PA, March 1999.
- [39] K.J. Baumgard and J.H. Johnson. The effect of fuel and engine design on diesel exhaust particle size distributions. Technical Report 960131, SAE International, Warrendale, PA, February 1996.
- [40] Q. Wei, D.B. Kittelson, and W.F. Watts. Single-Stage dilution tunnel performance. Technical Report 2001-01-0201, SAE International, Warrendale, PA, March 2001.
- [41] M. Kasper. Nanoparticle exhaust gas measurement: On-Line response, high sensitivity, low cost. Technical Report 2003-01-0286, SAE International, Warrendale, PA, March 2003.
- [42] A. Duran, A. de Lucas, M. Carmona, M. J. Ramos, and O. Armas. Accuracy of the european standard method to measure the amount of DPM emitted to the atmosphere. *Fuel*, 81(16):2053–2060, November 2002.
- [43] H. Burtscher. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 36(7):896–932, 2005.
- [44] R.M. Montajir, T. Kawai, Y. Goto, and M. Odaka. Thermal conditioning of exhaust gas: Potential for stabilizing diesel Nano-Particles. Technical Report 2005-01-0187, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [45] U. Mathis, J. Ristimäki, M. Mohr, J. Keskinen, L. Ntziachristos, Z. Samaras, and P. Mikkanen. Sampling conditions for the measurement of nucleation mode particles in the exhaust of a diesel vehicle. *Aerosol Science and Technology*, 38(12):1149–1160, 2004.

- [46] U. Mathis, M. Mohr, and A.M. Forss. Comprehensive particle characterization of modern gasoline and diesel passenger cars at low ambient temperatures. *Atmospheric Environment*, 39(1):107–117, 2005.
- [47] I.S. Abdul-Khalek, D.B. Kittelson, B.R. Graskow, Q. Wei, and F. Bear. Diesel exhaust particle size: Measurement issues and trends. Technical Report 980525, SAE International, Warrendale, PA, February 1998.
- [48] H.J. Tobias, D.E. Beving, P.J. Ziemann, H. Sakurai, M. Zuk, P.H. McMurry, D. Zarling, R. Waytulonis, and D.B. Kittelson. Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Environmental Science & Technology*, 35(11):2233–2243, June 2001.
- [49] D.B. Kittelson, M. Arnold, and W.F. Watts. *Review of Diesel Particulate Matter Sampling Methods: Final Report*. University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering, Center for Diesel Research, 1999.
- [50] J.C. Stetter, D.E. Foster, and J.J. Schauer. Modern diesel particulate matter measurements and the application of lessons learned to 2007 levels and beyond. Technical Report 2005-01-0194, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [51] S.K. Friedlander. *Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics*. Oxford University Press, 2000.
- [52] S.J. Harris and M.M. Maricq. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, 32(6):749–764, June 2001.
- [53] J. Arregle, V. Bermudez, J.R. Serrano, and E. Fuentes. Procedure for engine transient cycle emissions testing in real time. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30(5):485–496, May 2006.

- [54] M. Lapuerta, O. Armas, R. Ballesteros, and M. Carmona. Fuel formulation effects on passenger car diesel engine particulate emissions and composition. Technical Report 2000-01-1850, SAE International, Warrendale, PA, June 2000.
- [55] T. Johnson, R. Caldow, A. Pocher, A. Mirme, and D.B. Kittelson. A new electrical mobility particle sizer spectrometer for engine exhaust particle measurements. Technical Report 2004-01-1341, SAE International, Warrendale, PA, March 2004.
- [56] J. Keskinen, K. Pietarinen, and M. Lehtimäki. Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4):353–360, June 1992.
- [57] M. Lapuerta, O. Armas, and A. Gomez. Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology*, 37(4):369–381, 2003.
- [58] R.L. Vander Wal. Soot nanostructure: Definition, quantification and implications. Technical Report 2005-01-0964, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [59] D.S. Su, J.O. Muller, R.E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, and R. Schlogl. Fullerene-Like soot from Euro-IV diesel engine: Consequences for catalytic automotive pollution control. *Topics in Catalysis*, 30/31:241–245, July 2004.
- [60] D.S. Su, R.E. Jentoft, J.O. Muller, D. Rothe, E. Jacob, C.D. Simpson, Z. Tomovic, K. Mullen, A. Messerer, U. Poschl, R. Niessner, and R. Schlogl. Microstructure and oxidation behaviour of euro IV diesel engine soot: a comparative study with synthetic model soot substances. *Catalysis Today*, 90(1-2):127–132, June 2004.
- [61] R.L. Vander Wal and A.J. Tomasek. Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure. *Combustion and Flame*, 134(1-2):1–9, July 2003.

- [62] U.O. Koylu, G.M. Faeth, T.L. Farias, and M.G. Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4):621–633, March 1995.
- [63] J. Ristimäki, A. Virtanen, M. Marjamäki, A. Rostedt, and J. Keskinen. On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 33(11):1541–1557, November 2002.
- [64] K. Park, F. Cao, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry. Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles. *Environmental Science & Technology*, 37(3):577–583, February 2003.
- [65] M.M. Maricq, D.H. Podsiadlik, and R.E. Chase. Size distributions of motor vehicle exhaust PM: A comparison between ELPI and SMPS measurements. *Aerosol Science and Technology*, 33(3):239–260, 2000.
- [66] B. Schleicher, S. Kunzel, and H. Burtscher. In situ measurement of size and density of submicron aerosol particles. *Journal of Applied Physics*, 78(7):4416–4423, 1995.
- [67] G. Skillas, S. Kunzel, H. Burtscher, U. Baltensperger, and K. Siegmann. High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 29(4):411–419, 1998.
- [68] G.E. Andrews, A.G. Clarke, N.Y. Rojas, T. Sale, and D. Gregory. Diesel particle size distribution: The conversion of particle number size distribution to mass distribution. Technical Report 2001-01-1946, SAE International, Warrendale, PA, May 2001.
- [69] K. Park, D.B. Kittelson, M.R. Zachariah, and P.H. McMurry. Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2/3):267–272, June 2004.
- [70] L. Ntziachristos, B. Giechaskiel, P. Pistikopoulos, E. Fysikas, and Z. Samaras. Particle emissions characteristics of different On-

- Road vehicles. Technical Report 2003-01-1888, SAE International, Warrendale, PA, May 2003.
- [71] M. Kasper. The number concentration of Non-Volatile particles - design study for an instrument according to the PMP recommendations. Technical Report 2004-01-0960, SAE International, Warrendale, PA, March 2004.
- [72] A. Suresh and J.H. Johnson. A study of the dilution effects on particle size measurement from a Heavy-Duty diesel engine with EGR. Technical Report 2001-01-0220, SAE International, Warrendale, PA, March 2001.
- [73] D.E. Hall, R.J. Stradling, P.J. Zemroch, D.J. Rickeard, N. Mann, P. Heinze, G. Martini, R. Hagemann, L. Rantanen, and J. Szendefi. Measurement of the number and size distribution of particle emissions from heavy duty engines. Technical Report 2000-01-2000, SAE International, Warrendale, PA, June 2000.
- [74] J.P. Shi and R.M. Harrison. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environmental Science & Technology*, 33(21):3730–3736, November 1999.
- [75] T. Kawai, Y. Goto, and M. Odaka. Influence of dilution process on engine exhaust Nano-Particles. Technical Report 2004-01-0963, SAE International, Warrendale, PA, March 2004.
- [76] Z. Ning, C.S. Cheung, and S.X. Liu. Experimental investigation of the effect of exhaust gas cooling on diesel particulate. *Journal of Aerosol Science*, 35(3):333–345, March 2004.
- [77] T. Yokoi, M. Shinzawa, and Y. Matsumoto. Measurement repeatability improvement for particle number size distributions from diesel engines. *JSAE Review*, 22(4):545–551, October 2001.



- [78] M. Ivanisin and S. Hausberger. Experimental study on particle number emissions of modern vehicle engines. Technical Report 2005-01-0191, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [79] J.M. Desantes, V. Bermudez, J.V. Pastor, and E. Fuentes. Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions from heavy duty diesel engines by means of a scanning mobility particle sizer. *Measurement Science and Technology*, 15(10):2083–2098, October 2004.
- [80] E. Zervas, P. Dorlhene, R. Daviau, and B. Dionnet. Repeatability of fine particle measurement of diesel and gasoline vehicles exhaust gas. Technical Report 2004-01-1983, SAE International, Warrendale, PA, June 2004.
- [81] E. Vouitsis, L. Ntziachristos, and Z. Samaras. Modelling of diesel exhaust aerosol during laboratory sampling. *Atmospheric Environment*, 39(7):1335–1345, March 2005.
- [82] A. Mamakos, L. Ntziachristos, and Z. Samaras. Comparability of particle emission measurements between vehicle testing laboratories: a long way to go. *Measurement Science and Technology*, 15(9):1855–1866, September 2004.
- [83] J.D. Andersson, Barbara G.A. Wedekind, D. Hall, R. Stradling, C. Barnes, and G. Wilson. Particle research programme: Sampling and measurement experiences. Technical Report 2000-01-2850, SAE International, Warrendale, PA, October 2000.
- [84] D.B. Kittelson and J.H. Johnson. Variability in particle emission measurements in the heavy duty transient test. Technical Report 910738, SAE International, Warrendale, PA, February 1991.
- [85] S.T. Bagley, K.J. Baumgard, L.D. Gratz, J.H. Johnson, and D.G. Leddy. Characterization of fuel and aftertreatment device effects on diesel emissions. *Research Report, Health Effects Institute*, (76):1–86, September 1996.

- [86] J.M. Desantes, V. Bermudez, J.M. Garcia, and E. Fuentes. Effects of current engine strategies on the exhaust aerosol particle size distribution from a Heavy-Duty diesel engine. *Journal of Aerosol Science*, 36(10):1251–1276, October 2005.
- [87] S.A. Niemi, Tommi P.J. P., and M.J. Lauren. Effect of injection timing, EGR and EGR cooling on the exhaust particle number and size distribution of an Off-Road diesel engine. Technical Report 2004-01-1988, SAE International, Warrendale, PA, June 2004.
- [88] S. Hideaki and O. Koji. A research on technology for reduction of fine particles and hazardous air pollutants from engine exhaust gas emissions. *Proceedings. JSAE Annual Congress*, (43-03):17–20, 2003.
- [89] A. Bertola, R. Schubiger, A. Kasper, U. Matter, A.M. Forss, M. Mohr, K. Boulouchos, and T. Lutz. Characterization of diesel particulate emissions in heavy-duty di-diesel engines with common rail fuel injection influence of injection parameters and fuel composition. Technical Report 2001-01-3573, SAE International, Warrendale, PA, September 2001.
- [90] L.W. Jaeger, K. Boulouchos, and M. Mohr. Analysis of factors influencing particulate matter emissions of a Compression-Ignition Direct-Injection engine. Technical Report 1999-01-3492, SAE International, Warrendale, PA, October 1999.
- [91] J. Pagan. Study of particle size distributions emitted by a diesel engine. Technical Report 1999-01-1141, SAE International, Warrendale, PA, March 1999.
- [92] S. Raux, L. Forti, S. Barbusse, G. Plassat, L. Pierron, R. Monier, J.C. Momié, C. Pain, B. Dionnet, E. Zervas, P. Rouveiolles, and P. Dorlhene. French program on the impact of engine technology on particulate emissions, size distribution and composition heavy duty diesel study. Technical Report 2005-01-0190, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.

- [93] U. Mathis, M. Mohr, R. Kaegi, A. Bertola, and K. Boulouchos. Influence of diesel engine combustion parameters on primary soot particle diameter. *Environmental Science & Technology*, 39(6):1887–1892, March 2005.
- [94] G.J. Smallwood, D. Clavel, D. Gareau, R.A. Sawchuk, D.R. Snelling, P.O. Witze, B. Axelsson, W.D. Bachalo, and O.L. Gulder. Concurrent quantitative Laser-Induced incandescence and SMPS measurements of EGR effects on particulate emissions from a TDI diesel engine. Technical Report 2002-01-2715, SAE International, Warrendale, PA, October 2002.
- [95] A.M. Kreso, J.H. Johnson, L.D. Gratz, S.T. Bagley, and D.G. Leddy. A study of the effects of exhaust gas recirculation on Heavy-Duty diesel engine emissions. Technical Report 981422, SAE International, Warrendale, PA, May 1998.
- [96] J. Patschull and P. Roth. Measurement and reduction of particles emitted from a two-stroke engine. *Journal of Aerosol Science*, 26(6):979–987, September 1995.
- [97] V. Kati, V. Annele, R. Jyrki, and K. Jorma. Effect of After-Treatment systems on size distribution of heavy duty diesel exhaust aerosol. Technical Report 2004-01-1980, SAE International, Warrendale, PA, June 2004.
- [98] M. Hosoya, S. Shundo, and M. Shimoda. The study of particle number reduction using After-Treatment systems for a Heavy-Duty diesel engine. Technical Report 2004-01-1423, SAE International, Warrendale, PA, March 2004.
- [99] V. Bermudez, J.M. Lujan, B. Tormos, and W.G. Linares. Influence of operating conditions in the particle size distributions in a light duty diesel engine fuelled with biodiesel. In *Abstracts EAC 2008*, Thessaloniki, 2008.

- [100] M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez, and J.R. Agudelo. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology*, 99(4):731–740, March 2008.
- [101] F. Payri, V. Macian, J. Arregle, B. Tormos, and J. Martinez. Heavy-Duty diesel engine performance and emission measurements for biodiesel (from cooking oil) blends used in the ECOBUS project. Technical Report 2005-01-2205, SAE International, Warrendale, PA, May 2005.
- [102] M. Cardone, M.V. Prati, V. Rocco, M. Seggiani, A. Senatore, and S. Vitoli. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. *Environmental Science & Technology*, 36(21):4656–4662, November 2002.
- [103] A. Monyem and J. Van Gerpen. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, 20(4):317–325, 2001.
- [104] W.G. Wang, D.W. Lyons, N.N. Clark, M. Gautam, and P.M. Norton. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environmental Science & Technology*, 34(6):933–939, March 2000.
- [105] M.S. Graboski and R.L. McCormick. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(2):125–164, 1998.
- [106] Y.F. Lue, Y.Y. Yeh, and C.H. Wu. The emission characteristics of a small D.I. diesel engine using biodiesel blended fuels. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 36(5):845–859, May 2001.
- [107] L. Morawska, N.D. Bofinger, L. Kocis, and A. Nwankwoala. Submicrometer and supermicrometer particles from diesel vehicle

- emissions. *Environmental Science & Technology*, 32(14):2033–2042, July 1998.
- [108] N.Y. Kado and P.A. Kuzmicky. Bioassay analyses of particulate matter from a diesel bus engine using various biodiesel feedstock fuels. *Final Report, Report, 3*, 2003.
- [109] K.F. Hansen and M.G. Jensen. Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME). Technical Report 971689, SAE International, Warrendale, PA, May 1997.
- [110] Z.G. Liu, E.M. Thurow, R. Caldw, and T.R. Johnson. Transient performance of diesel particulate filters as measured by an engine exhaust particle size spectrometer. Technical Report 2005-01-0185, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [111] L. Erkki, M. Pirita, O. Johanna, V. Kati, and K. Jorma. Sampling and engine After-Treatment effect on diesel exhaust particle size distributions. Technical Report 2005-01-0192, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [112] U. Lehmann, M. Mohr, T. Schweizer, and J. Rutter. Number size distribution of particulate emissions of heavy-duty engines in real world test cycles. *Atmospheric Environment*, 37(37):5247–5259, 2003.
- [113] G. Guo, N. Xu, P.M. Laing, R.H. Hammerle, and M.M. Maricq. Performance of a catalyzed diesel particulate filter system during soot accumulation and regeneration. Technical Report 2003-01-0047, SAE International, Warrendale, PA, March 2003.
- [114] S.B. Kwon, K.W. Lee, K. Saito, O. Shinozaki, and T. Seto. Size-Dependent volatility of diesel nanoparticles: Chassis dynamometer experiments. *Environmental Science & Technology*, 37(9):1794–1802, May 2003.

- [115] H. Sakurai, K. Park, P.H. McMurry, D.D. Zarling, D.B. Kittelson, and P.J. Ziemann. Size-Dependent mixing characteristics of volatile and nonvolatile components in diesel exhaust aerosols. *Environmental Science & Technology*, 37(24):5487–5495, 2003.
- [116] T.J. Alander, A.P. Leskinen, T.M. Raunemaa, and L. Rantanen. Characterization of diesel particles: Effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility. *Environmental Science & Technology*, 38(9):2707–2714, May 2004.
- [117] H. Burtscher, S. Kunzel, and Ch. Huglin. Characterization of particles in combustion engine exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 29(4):389–396, 1998.
- [118] V. Scheer, U. Kirchner, R. Casati, R. Vogt, B. Wehner, S. Philippin, A. Wiedensohler, N. Hock, J. Schneider, S. Weimer, and S. Borrmann. Composition of semi-volatile particles from diesel exhaust. Technical Report 2005-01-0197, SAE International, Warrendale, PA, April 2005.
- [119] J. Galindo, V. Bermudez, J.R. Serrano, and J.J. Lopez. Cycle to cycle diesel combustion characterisation during engine transient operation. Technical Report 2001-01-3262, SAE International, Warrendale, PA, October 2001.
- [120] J.M. Desantes, J. Arregle, S. Molina, and M. Lejeune. Influence of the EGR rate, oxygen concentration and equivalent Fuel/Air ratio on the combustion behaviour and pollutant emissions of a Heavy-Duty diesel engine. Technical Report 2000-01-1813, SAE International, Warrendale, PA, June 2000.
- [121] M. Lapuerta, J.J. Hernandez, and F. Gimenez. Evaluation of exhaust gas recirculation as a technique for reducing diesel engine nox emission. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 214(1):85–93, January 2000.

- [122] R. Moos, B. Reetmeyer, A. Hurland, and C. Plog. Sensor for directly determining the exhaust gas recirculation rate - EGR sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(1):57–63, November 2006.
- [123] M.J. Hall and P. Zuzek. Fiber optic sensor for Time-Resolved measurements of exhaust gas recirculation in engines. Technical Report 2000-01-2865, SAE International, Warrendale, PA, October 2000.
- [124] J. Pyykonen, M. Miettinen, O. Sippula, A. Leskinen, T. Raunemaa, and J. Jokiniemi. Nucleation in a perforated tube diluter. *Journal of Aerosol Science*, 38(2):172–191, February 2007.
- [125] B. Giechaskiel, L. Ntziachristos, and Z. Samaras. Calibration and modelling of ejector diluters for automotive exhaust sampling. *Measurement Science and Technology*, 15(11):2199–2206, November 2004.
- [126] H.K. Versteeg and W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson Education, January 2007.
- [127] C. Hirsch. *Numerical Computation of Internal and External flows: Volume 1 Fundamentals of Numerical Discretization*. John Wiley & Sons, 2001.
- [128] S.V. Patankar. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Pub. Corp., 1980.
- [129] S. Aita, A. Tabbal, G. Munck, N. Montmayeur, Y. Takenaka, Y. Aoyagi, and S. Obana. Numerical simulation of swirling Port-Valve-Cylinder flow in diesel engines. Technical Report 910263, SAE International, Warrendale, PA, February 1991.
- [130] S. Inoue, K. Kobayasi, F. Akatsuka, and E. Fukumori. Calculation of the In-Cylinder flow and heat transfer in DI and IDI diesel

- engines. Technical Report 890667, SAE International, Warrendale, PA, February 1989.
- [131] D. Gottlieb and S.A. Orszag. *Numerical analysis of spectral methods: theory and applications*. SIAM, 1993.
- [132] Ansys Inc. *Ansys-Fluent users guide*. 2010.
- [133] R.I. Issa. Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting. *Journal of Computational Physics*, 62:40–65, January 1986.
- [134] A. Das and J. Mathew. Direct numerical simulation of turbulent spots. *Computers & Fluids*, 30(5):533–541, June 2001.
- [135] T.J. Huttl and R. Friedrich. Direct numerical simulation of turbulent flows in curved and helically coiled pipes. *Computers & Fluids*, 30(5):591–605, June 2001.
- [136] R. Friedrich, T.J. Huttl, M. Manhart, and C. Wagner. Direct numerical simulation of incompressible turbulent flows. *Computers & Fluids*, 30(5):555–579, June 2001.
- [137] J. Benajes, X. Margot, J.V. Pastor, and A. Gil. Three dimensional calculation of the flow in di diesel engine with variable swirl intake ports. Technical Report 2001-01-3230, SAE International, Warrendale, PA, October 2001.
- [138] W.T. Kim, K.Y. Huth, J.W. Lee, and K.Y. Kang. Numerical simulation of intake and compression flow in a four-valve pent-roof spark ignition engine and validation with LDV data. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 214(4):361–372, April 2000.
- [139] A. Chen, A. Veshagh, and S. Wallace. Intake flow predictions of a transparent di diesel engine. Technical Report 981020, SAE International, Warrendale, PA, February 1998.



- [140] B. Dillies, A. Ducamin, L. Lebrere, and F. Neveu. Direct injection diesel engine simulation: A combined numerical and experimental approach from aerodynamics to combustion. Technical Report 970880, SAE International, Warrendale, PA, February 1997.
- [141] H. Fujimoto, T. Nakagawa, H. Kudo, T. Wakisaka, and Y. Shimamoto. A study on the formation of vertical vortex in the cylinder of an I.C. engine using CFD: effect of intake valve closing timing. *JSAE Review*, 16(4):349–355, 1995.
- [142] E. Fuentes. *Caracterización de la influencia de las condiciones de operación de motor sobre la distribución de tamaños de partículas Diesel*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, June 2006.
- [143] A. Gomez. *Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas Diesel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica*. PhD thesis, Universidad de Castilla - La Mancha, Ciudad Real, September 2006.
- [144] F.R. Menter. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 32:1598–1605, August 1994.
- [145] O. Abouali, A. Nikbakht, G. Ahmadi, and S. Saadabadi. Three-Dimensional simulation of brownian motion of Nano-Particles in aerodynamic lenses. *Aerosol Science and Technology*, 43:205–215, February 2009.
- [146] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley, 1998.
- [147] A. Wiedensohler. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19:387–389, June 1988.
- [148] H.Y. Wen, G.P. Reischl, and G. Kasper. Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles - ii. charge and electrical mobility

- measurements on linear chain aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 15:103–122, January 1984.
- [149] H.I Oh, H. Park, and S. Kim. Effects of particle shape on the unipolar diffusion charging of nonspherical particles. *Aerosol Science and Technology*, 38:1045–1053, November 2004.
- [150] J.L. Katz. Condensation of a supersaturated vapor. i. the homogeneous nucleation of the n-Alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 52:4733–4749, 1970.
- [151] J.M. Desantes, V. Bermúdez, S. Molina, and W.G. Linares. Methodology for measuring particle size distributions in transient operating conditions on engine test. *Measurement Science and Technology*, 22:101–115, 2011.
- [152] D.E. Hall, C.L. Goodfellow, P. Heinze, D.J. Rickeard, G. Nancekievill, G. Martini, J. Hevesi, L. Rantanen, P.M. Merino, T.D. Morgan, and P.J. Zemroch. A study of the size, number and mass distribution of the automotive particulate emissions from european light duty vehicles. Technical Report 982600, SAE International, Warrendale, PA, October 1998.
- [153] M. Gautam, S. Wayne, G. Thompson, N. Clark, L. Donald, D. Carder, S. Mehta, and W. Riddle. Chemical characterization of particulate matter emissions from a catalyzed trap equipped natural gas fueled transit bus. In *15th CRC On-Road Vehicle Emissions*, 2004.
- [154] *Directiva 91/441/CEE del Consejo, de 26 de junio de 1991, por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre medidas contra la contaminación atmosférica provocada por los gases de escape de los vehículos de motor*. Official Journal of the European Communities, 1991.

- [155] M. Andre. The ARTEMIS european driving cycles for measuring car pollutant emissions. *Science of The Total Environment*, 334-335(0):73–84, December 2004.
- [156] K. Bozbas. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the european union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):542–552, February 2008.
- [157] L. Ryan, F. Convery, and S. Ferreira. Stimulating the use of biofuels in the european union: Implications for climate change policy. *Energy Policy*, 34(17):3184–3194, 2006.
- [158] K. Gargar. *Contribucion al comportamiento del biodiesel en motores Diesel*. PhD thesis, Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, December 2008.
- [159] J. Rodriguez-Fernandez. *Estudio bibliografico y experimental de la emisiones y prestaciones de un motor trabajando con biodiesel*. PhD thesis, Universidad Castilla la Mancha, 2007.
- [160] D. Kawano, H. Ishii, Y. Goto, A. Noda, and Y. Aoyagi. Application of biodiesel fuel to modern diesel engine. Technical Report 2006-01-0233, SAE International, Warrendale, PA, April 2006.
- [161] J. Schramm, I. Foldager, N. Olsen, and L. Gratz. Emissions from a diesel vehicle operated on alternative fuels in copenhagen. Technical Report 1999-01-3603, SAE International, Warrendale, PA, October 1999.
- [162] A. Senatore, M. Cardone, L. Allocca, S. Vitolo, and V. Rocco. Experimental characterization of a common rail engine fuelled with different biodiesel. Technical Report 2005-01-2207, SAE International, Warrendale, PA, May 2005.
- [163] T.C. Zannis, D.T. Hountalas, and D.A. Kouremenos. Experimental investigation to specify the effect of oxygenated additive content

- and type on DI diesel engine performance and emissions. Technical Report 2004-01-0097, SAE International, Warrendale, PA, March 2004.
- [164] F. Payri, V. Bermudez, B. Tormos, and W.G. Linares. Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts. *Atmospheric Environment*, 43(6):1273–1279, February 2009.
- [165] V. Bermudez, J.M. Lujan, B. Pla, and W.G. Linares. Comparative study of regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty diesel engine fuelled with fischer tropsch and biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, 35(2):789–798, February 2011.
- [166] V. Bermudez, B. Tormos, A. Garcia, and W. Linares. Performance evaluation and components behavior of light duty diesel engine after 300 hours test fuelled with pure biodiesel: Effects on reliability and durability. Technical Report 2012-01-0865, SAE International, Warrendale, PA, April 2012.
- [167] J.M. Lujan, V. Bermudez, B. Tormos, and B. Pla. Comparative analysis of a DI diesel engine fuelled with biodiesel blends during the european MVEG-A cycle: Performance and emissions (II). *Biomass and Bioenergy*, 33(6-7):948–956, June 2009.
- [168] E.R. Fanick, P.F. Schubert, B.J. Russell, and R.L. Freerks. Comparison of emission characteristics of conventional, hydrotreated, and Fischer-Tropsch diesel fuels in a Heavy-Duty diesel engine. Technical Report 2001-01-3519, SAE International, Warrendale, PA, September 2001.
- [169] D. Leckel. Diesel production from fischer-tropsch: The past, the present, and new concepts. *Energy Fuels*, 23(5):2342–2358, 2009.
- [170] C. Mata. *Estudio de las emisiones contaminantes y de la durabilidad de un sistema de inyección utilizando mezclas etanol-diésel en vehículos*. PhD thesis, Universidad Castilla la Mancha, 2010.

- [171] H. Lee, C. Myung, and S. Park. Time-resolved particle emission and size distribution characteristics during dynamic engine operation conditions with ethanol-blended fuels. *Fuel*, 88(9):1680–1686, September 2009.