



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño



Análisis computacional de las etapas físico-químicas de los procesos de oxidación en un catalizador de oxidación diésel

Trabajo de Fin de Grado - Grado en Ingeniería Aeroespacial

Autor: Francisco Sánchez Moreno
Tutor: Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera
Director experimental: Enrique José Sanchis Pacheco

Julio 2017

Resumen

En los últimos años ha crecido la preocupación por las emisiones contaminantes y su efecto en el entorno y la salud pública. Según la Organización Mundial de la Salud las emisiones de gases contaminantes es la mayor causa de morbilidad medioambiental y el número de muertes debidas a la contaminación del aire ha ascendido hasta 8.2 millones. Para hacer frente a este problema, la mayoría de países del mundo, con Estados Unidos y la Unión Europea a la cabeza, han implementado normativas cada vez más restrictivas sobre el nivel de gases y partículas contaminantes emitidas por vehículos, tanto turismos como de transporte de mercancías. Estas normas son las llamadas Euro, siendo la Euro 6 la que permanece vigente actualmente.

El cumplimiento de estas normativas ha obligado a los fabricantes a reducir el nivel de emisiones de sus motores, manteniendo las prestaciones y rendimiento de los mismos. En este contexto, la utilización de los sistemas de post-tratamiento de gases de escape se presenta como una solución tecnológica a este problema. Uno de estos sistemas es el catalizador de oxidación diésel o DOC (Diesel Oxidation Catalyst), elemento sobre el cual gira todo el desarrollo de este trabajo, que se encarga de reducir la concentración de hidrocarburos y del monóxido de carbono en los gases de escape emitidos a la atmósfera.

El alto nivel de exigencia de las normas actuales y futuras obliga a los sistemas de post-tratamiento a presentar un alto rendimiento en múltiples condiciones de funcionamiento, exigiendo además que estos sean considerados parte integral del conjunto motor en lugar de elementos auxiliares. La alta complejidad que demanda la calibración y optimización de estos ha hecho necesario el uso de modelos computacionales, los cuales han de presentar un compromiso aceptable entre precisión de resultados y coste computacional.

Para cumplir con esto el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos ha desarrollado un software llamado VEMOD (Virtual Engine Model). Este es un código de bajo coste computacional que se emplea para analizar el comportamiento de un motor o cualquier elemento del mismo en cualquier punto de funcionamiento. Este software cuenta con un submodelo de DOC que permite su estudio y ha hecho posible la realización de este trabajo, en el cual se ha analizado la influencia que tiene sobre los resultados del modelo variar la forma en que se resuelve la ecuación de conservación de especies químicas. En concreto, se ha estudiado una forma alternativa de considerar los fenómenos de difusión en la pared porosa del catalizador que permita aumentar la flexibilidad del modelo, así como la diferencia en el comportamiento de los mecanismos de reacción de hidrocarburos predichos por tres modelos diferentes de reactividad, los cuales son crecientes en grado de precisión y coste computacional.

Abstract

In recent years the concern about pollutant emissions and its effect on the environment and public health has grown. According to the World Health Organization the emissions of polluting gases is the major cause of environmental morbidity and the number of deaths due to the contamination of the air has increased to 8.2 millions. In order to deal with this problem, the vast majority of countries, with the United States and the European Union at the top, have implemented some laws which are increasingly restrictive about the level of polluting gases and particulates emitted by vehicles, both cars and trucks. These rules are called Euro and Euro 6 is currently in force.

In order to comply with these standards, vehicles manufacturers have been forced to reduce the engine level of pollutant emissions but keeping their benefits and performance. In this context, the use of post-treatment systems for exhaust gases and particulates has become widely spread as a technological solution to this problem. One of these systems is the Diesel Oxidation Catalyst or DOC which takes care of reducing the concentration of hydrocarbons and carbon monoxide in the exhaust gas.

The high level of demand of the actual and future standards forces the post-treatment systems to be very efficient in different operating conditions. This requires to consider all of these systems as integral part of the engine instead of just auxiliary elements. The great complexity of calibrating and optimizing these systems makes essential the use of computational models which must be balanced in precision of results and computational cost.

Therefore, the university research insititute *CMT - Motores Térmicos* has developed a software called VEMOD (Virtual Engine Model). This is a low computational cost code that is used to analyze the behaviour of an engine or any single part of it in any operating point. This software has a DOC submodel which allows its study and has made possible the realization of this project. On it has been analyzed the influence on the results that the model provides the fact of changing the way in which the equation of chemical species conservation is solved. In particular, in this project has been studied an alternative way to consider the diffusion phenomena on the porous wall of the catalyst which makes the model more flexible as well as the differences in behaviour of the hydrocarbons reaction mechanisms provided by three different reactivity models. This models are increasingly precise, changing also its computational cost in the same sense.

*A mi familia, pareja, amigos,
y a mi profesor del colegio
D. Luis Armand Moya.*

Agradecimientos

No siendo tan sencillo como lo pueda parecer, me dispongo a agradecer a todas aquellas personas que han contribuido a que hoy por hoy pueda darme por satisfecho. Consciente de que me dejaré a alguien en el tintero, pido disculpas por ello, doy comienzo a esta labor.

En primer lugar, dar las gracias a mi tutor del trabajo, el profesor Pedro Piqueras, quien hizo posible esto allá por Julio del pasado año confiando en mi para la realización de este proyecto. Y como no, mi agradecimiento también para Enrique J. Sanchís, compañero de batallas diarias sin el cual no hubiera sido capaz de contar lo que ahora sigue, y al que le deseo el mejor de los éxitos en su futura pero no lejana lectura de tesis. Tampoco puedo olvidarme de María José Ruíz que, calasparreña como yo, me ha aportado apoyo, ayuda y optimismo en todo momento. Agradezco también al personal de secretaría de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño y del departamento CMT - Motores Térmicos por su asesoramiento y ayuda en todos los trámites burocráticos que esto conlleva.

Gracias a mi familia, pero especialmente gracias a mis padres y gracias a mis hermanos, con los que empiezo y acabo el día a pesar de no teneros cerca, pero aún así vosotros sabéis como hacer que vuestra ausencia no se haga un sacrificio. Gracias por vuestra paciencia, vuestra comprensión, por estar siempre ahí al pie del cañón y por hacer de mi lo que soy hoy. También gracias a mi pareja, que sin ser consciente de ello eres partícipe de que este momento haya llegado. Tampoco olvidaré a todos mis amigos, pandilla de pueblo y compañeros de clase y piso, porque siempre que habéis podido habéis aportado vuestro granito de arena de la mejor manera posible.

Y para acabar me gustaría mostrar mi gratitud hacia don Luis Armand, profesor del colegio ya retirado de la pedanía ceheginera de la que soy natal. Gracias por los valores académicos que me has transmitido desde que me cogiste con tres años de edad y me soltaste para entrar al instituto, valores que tienen mucha culpa de que yo este hoy aquí sentado escribiendo esto. Siempre te estaré agradecido.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
Nomenclatura	XV
I MEMORIA TÉCNICA	1
1. Introducción	3
1.1. Motivación	3
1.2. Antecedentes	6
1.3. Objetivos	6
1.4. Viabilidad del estudio	7
1.5. Metodología	7
2. Marco teórico	9
2.1. Normativa de emisiones	9
2.2. Sistemas de post-tratamiento de los gases de escape	10
2.3. Catalizador de oxidación diésel	12
3. Modelo de DOC	17
3.1. Pérdida de presión	17
3.2. Transmisión de calor	19
3.3. Reactividad química	22
3.3.1. Coeficiente de transferencia de masa $k_{m,n}$	23
3.3.2. Término fuente de reactividad química R_n	24
3.3.3. Difusión interna	29

4. Metodología de calibración	31
4.1. Ensayos experimentales	31
4.1.1. Banco motor	32
4.2. Calibración de los submodelos del DOC	33
4.2.1. Submodelo de pérdida de presión	34
4.2.2. Submodelos de transmisión de calor y reactividad	36
5. Discusión de resultados	41
5.1. Difusión interna	41
5.1.1. Influencia del tamaño de poro	42
5.1.2. Cálculo de la difusividad molecular	45
5.1.3. Módulo de Thiele y eficiencia de la difusión	50
5.2. Mecanismos de reacción de los hidrocarburos	52
5.2.1. Cálculos estacionarios. Escalones de temperatura	53
5.2.2. Ciclo WLTC	59
6. Conclusiones y trabajos futuros	65
6.1. Conclusiones del trabajo	65
6.2. Trabajos futuros	67
Bibliografía	67
II PLIEGO DE CONDICIONES	71
1. Pliego de condiciones	73
1.1. Disposiciones generales	73
1.2. Protección en los centros de trabajo	74
III PRESUPUESTO	79
1. Presupuestos	81
1.1. Ensayos experimentales	82
1.2. Procesado de datos y análisis realizados	82
1.2.1. Personal analista	82

ÍNDICE GENERAL

1.2.2. Equipos informáticos y software	83
1.3. Presupuesto total	83

Índice de figuras

1.1. Proporción de enfermedades sobre el total debidas exclusivamente a causas medioambientales.	4
1.2. Línea de escape con sistemas de post-tratamiento.	5
1.3. Metodología seguida en el trabajo.	7
2.1. Evolución de las normativas europeas (<i>Euro standards</i>) para vehículos de pasajeros y motor Diesel [1].	10
2.2. Estructura interna de un DOC.	13
2.3. Estructura interna de un DOC a pequeña escala.	13
3.1. Interacción de los 3 submodelos del DOC.	18
3.2. Variación de la constante inercial K_{DOC} con la velocidad.	19
3.3. Esquema general del modelo de transmisión de calor del DOC.	20
3.4. Esquema del modelo de transmisión de calor del DOC en la frontera entre pared y superficie del mismo.	21
3.5. Superficies específicas para la corrección de la transferencia de masa.	23
4.1. Instalación del DOC en el banco motor empleada en los ensayos.	32
4.2. Esquema del banco motor utilizado.	33
4.3. Esquema del modo de calibración del modelo de DOC.	34
4.4. Esquema del modo de calibración del modelo de DOC.	35
4.5. Par y gasto másico en ensayos estacionarios a baja carga.	36
4.6. Temperatura a la entrada del DOC.	37
4.7. Eficiencias de conversión instantáneas para 1500 rpm.	37
4.8. Eficiencias de conversión instantáneas para 2000 rpm.	38
4.9. Eficiencias de conversión instantáneas para 2500 rpm.	38
4.10. Perfil de velocidades del ciclo WLTC y par del motor asociado.	39

4.11. Resultados de los contaminantes CO y HC sobre los que actúa el DOC bajo el ciclo de homologación WLTC.	39
5.1. Variación de las difusividades del CO en N ₂ con el tamaño de poro.	42
5.2. Variación de las difusividades del NO en N ₂ con el tamaño de poro.	43
5.3. Variación de las difusividades del NO ₂ en N ₂ con el tamaño de poro.	43
5.4. Variación de las difusividades del hidrocarburo en N ₂ con el tamaño de poro.	44
5.5. Comparación de la difusividad efectiva del hidrocarburo en N ₂ y en la mezcla asumida.	45
5.6. Difusividad molecular del hidrocarburo en O ₂ y CO ₂	46
5.7. Difusividad molecular del hidrocarburo en H ₂ O y N ₂	46
5.8. Difusividad molecular del hidrocarburo en H ₂ O y N ₂	47
5.9. Difusividad molecular del monóxido de carbono en O ₂ y H ₂ O.	47
5.10. Difusividad molecular del monóxido de carbono en CO ₂ y N ₂	47
5.11. Difusividad molecular del monóxido de nitrógeno en O ₂ y H ₂ O.	48
5.12. Difusividad molecular del monóxido de nitrógeno en CO ₂ y N ₂	48
5.13. Difusividad molecular del dióxido de nitrógeno en O ₂ y H ₂ O.	49
5.14. Difusividad molecular del dióxido de nitrógeno en CO ₂ y N ₂	49
5.15. Comparativa del módulo de Thiele del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a baja temperatura (400K).	50
5.16. Comparativa del módulo de Thiele del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a alta temperatura (800K).	50
5.17. Comparativa de la eficiencia de difusión del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a baja temperatura (400K).	51
5.18. Comparativa de la eficiencia de difusión del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a alta temperatura (800K).	51
5.19. Escalones de temperatura impuestos para el estudio.	53
5.20. Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos.	53
5.21. Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos.	54
5.22. Variación del <i>coverage</i> para los diferentes modelos.	55
5.23. Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.	56
5.24. Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.	56

5.25. Variación del <i>coverage</i> para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.	57
5.26. Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de <i>coverage</i>	58
5.27. Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de <i>coverage</i>	58
5.28. Variación del <i>coverage</i> para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de <i>coverage</i>	59
5.29. Temperatura de entrada al DOC en el ciclo WLTC.	60
5.30. Cantidades de hidrocarburo acumuladas para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.	60
5.31. Eficiencias acumuladas para los diferentes modelos en el ciclo WLTC. . . .	61
5.32. Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.	62
5.33. Variación del <i>coverage</i> para los diferentes modelos en el ciclo WLTC. . . .	62

Índice de tablas

1.1. Normativa Euro 6. Emisiones máximas de CO y HC [2].	6
2.1. Evolución de las normativas europeas (<i>Euro standards</i>) para vehículos de pasajeros y motor Diesel [1].	10
5.1. Tabla resumen de compuesto que se difunden y sobre los que se difunden.	41
5.2. Composición habitual asumida de gas de escape.	44
1.1. Presupuesto de las tareas experimentales del proyecto.	82
1.2. Presupuesto del personal implicado en el procesado de datos y análisis realizados del proyecto.	82
1.3. Presupuesto de los equipos informáticos y software empleados en el proyecto.	83
1.4. Presupuesto total del proyecto.	83

Nomenclatura

A_n	Constante de la ecuación de Arrhenius de la especie n
C_w	Capacitancia de la pared
C_{pw}	Calor específico a presión constante de la pared
D_{k_n}	Difusividad de Knudsen de la especie n
$D_{m_{n,l}}$	Difusividad molecular de la especie n en la especie l
Ea_n	Energía de activación de la especie n
$G_{ox,CO}$	Término de inhibición en la oxidación del monóxido de carbono
$G_{ox,HC}$	Término de inhibición en la oxidación de los hidrocarburos
G_{redox}	Término de inhibición en la reacción redox de los NOx
H	Haz de canales
H_{per}	Haz periférico
K_{DOC}	Constante inercial de pérdida de presión en el DOC
L_{mon}	Longitud del monolito
PM_l	Peso molecular de la especie l
PM_n	Peso molecular de la especie n
R	Constante universal de los gases ideales: $8.315 \frac{J}{mol \cdot K}$
R_n	Término fuente de la reactividad química de la especie n
$R_{ads/des}$	Reactividad del proceso de adsorción/desorción
R_{can}	Resistencia térmica de conducción de la envoltura metálica del DOC
R_{ext}	Resistencia térmica equivalente de convección y radiación entre la superficie exterior y el ambiente
$R_{gap,c}$	Resistencia térmica a la convección de la capa aislante de aire
$R_{gap,r}$	Resistencia térmica a la radiación de la capa aislante de aire
$R_{gas-wall}$	Resistencia térmica de convección entre el gas y la pared del monolito

R_{mat}	Resistencia térmica de conducción del material aislante
R_{ox}	Reactividad del proceso de oxidación
$R_{rad,c}$	Resistencia térmica de conducción entre haces de canales dispuesto radialmente
R_{sup}	Resistencia térmica equivalente entre la superficie interna y la externa del DOC
Re	Número de Reynolds
S_{eff}	Superficie efectiva del DOC
$S_{p_{cat}}$	Superficie específica del catalizador
$S_{p_{wc}}$	Superficie específica del <i>washcoat</i>
Sc_n	Número de Schmidt de la especie n
Sh_n	Número de Sherwood de la especie n
T_0	Temperatura en condiciones normales
T_w	Temperatura de pared del DOC
T_{50}	<i>Light-of temperature</i>
$T_{g,in}$	Temperatura del gas a la entrada del DOC
T_{in}	Temperatura a la entrada del DOC
T_{cl}	Temperatura crítica de la especie l
T_{cn}	Temperatura crítica de la especie n
V_{DOC}	Volumen total del DOC
V_{cl}	Volumen crítico de la especie l
V_{cn}	Volumen crítico de la especie n
W_w	Espesor de pared
X_n	Fracción molar de la especie n
$X_{n,S}$	Fracción molar de la especie n en la superficie del <i>washcoat</i>
$X_{n,in}$	Fracción molar de la especie n a la entrada del DOC
$X_{n,out}$	Fracción molar de la especie n a la salida del DOC
ΔX_n	Variación de la fracción molar de la especie n
Δp_{DOC}	Pérdida de presión en el DOC
Δt	Salto temporal
Ψ	Número de moles que puede acumular la zeolita ó <i>washcoat</i>
α	Diámetro del canal

NOMENCLATURA

\dot{V}_g	Caudal volumétrico de los gases de escape
\dot{m}_{DOC}	Gasto másico que trasiega el DOC
\dot{q}_{react}	Flujo de calor debido a las reacciones químicas dentro del DOC
ϵ	Porosidad del medio poroso (zeolita ó <i>washcoat</i>)
$\eta_{int,ads}$	Eficiencia de la difusión para la reacción de adsorción
$\eta_{int,des}$	Eficiencia de la difusión para la reacción de desorción
$\eta_{int,ox,n}$	Eficiencia de la difusión para la reacción de oxidación de la especie n
$\eta_{int,ox}$	Eficiencia de la difusión para la reacción de oxidación de los NOx
$\eta_{int,red}$	Eficiencia de la difusión para la reacción de reducción de los NOx
$\eta_{int,n,l}$	Eficiencia de la difusión de la especie n en la especie l
\hat{T}_w	Temperatura de pared obtenida sin inercia térmica
μ_{in}	Viscosidad dinámica a la entrada del DOC
ν_n	Coefficiente estequiométrico de la especie n
$\phi_{n,l}$	Módulo de Thiele de la especie n difundida en la especie l
ρ_w	Densidad de la pared
ρ_{in}	Densidad a la entrada del DOC
σ_l	Constante volumétrica de difusión de la especie l
σ_n	Constante volumétrica de difusión de la especie n
τ	Tortuosidad del medio poroso (zeolita ó <i>washcoat</i>)
θ	Coveraje
k_m	Constante cinética de transferencia de masa
k_n	Constante cinética de la especie n
k_{ads}	Constante cinética del proceso de adsorción
k_{des}	Constante cinética del proceso de desorción
$k_{m,n}$	Coefficiente de transferencia de masa de la especie n
$k_{ox,n}$	Constante cinética de la reacción de oxidación de la especie n
k_{ox}	Constante cinética de la reacción de oxidación de los NOx
k_{red}	Constante cinética de la reacción de reducción de los NOx
n	Número de pasos temporales
$n_{T,gas}$	Número de moles en fase gas a una temperatura dada

p	Instante de tiempo
p_0	Presión en condiciones normales
p_{in}	Presión a la entrada del DOC
p_{out}	Presión a la salida del DOC
r_{ch}	Longitud del canal
t_c	Duración del ciclo
u_x	Velocidad axial del flujo
u_{in}	Velocidad a la entrada del DOC
CO	Monóxido de carbono
DOC	<i>Diesel Oxidation Catalyst</i> - Catalizador de oxidación diésel
DPF	<i>Diesel Particulate Filter</i> - Filtro de partículas diésel
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i> - Recirculación de gases de escape
HC	Hidrocarburo
HP-EGR	EGR de alta presión
LP-EGR	EGR de baja presión
LTC	<i>Low Temperature Combustion</i> - Combustión a baja temperatura
MCI	Motor de combustión interna
MCIA	Motor de combustión interna alternativo
MEC	Motor de encendido por compresión
MEP	Motor de encendido provocado
NEDC	<i>New European Driving Cycle</i>
NO _x	Óxido de nitrógeno genérico
PM	<i>Particulate Matter</i> - Partículas sólidas
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> - Reducción selectiva catalítica
SV	<i>Space Velocity</i>
TWR	<i>Three-way Catalyst</i> - Catalizador de tres vías
WLTC	<i>Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycles</i>

Parte I

MEMORIA TÉCNICA

Capítulo 1

Introducción

Índice

1.1. Motivación	3
1.2. Antecedentes	6
1.3. Objetivos	6
1.4. Viabilidad del estudio	7
1.5. Metodología	7

En este capítulo se realiza un breve resumen sobre el contexto actual referente a emisiones contaminantes y por qué el mismo ha motivado el desarrollo de este trabajo. Además, se comenta el principal objetivo del proyecto así como los antecedentes del mismo.

1.1. Motivación

La energía mecánica es indispensable para el accionamiento de la gran mayoría de máquinas existentes hoy en día, entre ellas los automóviles. Para su obtención es preciso recurrir a diferentes fuentes de energía, destacando entre ellas el empleo de la energía térmica que reside en combustibles orgánicos presentes en la naturaleza. De la energía producida a nivel mundial, más del 80 % se debe a los motores de combustión interna (MCI). En particular, dentro de este tipo de motores se encuentran los motores de combustión interna alternativos (MCIA), dominantes en el ámbito del automovilismo. Además, estos MCIA pueden clasificarse en dos grupos diferenciados: los motores de encendido provocado (MEP), que surgieron en 1876 de la mano del ingeniero alemán Nicolaus Otto, y los motores de encendido por compresión (MEC), introducidos algunos años más tarde, en 1892, gracias a Rudolf Diesel [3].

Desde su invención hasta la actualidad, ambos sistemas propulsivos (MEP y MEC) han constituido el sistema de combustión mas empleado en lo referente a la propulsión de vehículos. Se espera además que durante un gran periodo de tiempo sigan gobernando el campo del automovilismo. Esto se debe a los grandes logros que se han conseguido en lo que se refiere a eficiencias y costes operativos, los cuales vienen de la mano de las mejoras conseguidas en control electrónico, sistemas de inyección o sobrealimentación. Sin embargo, pese a todas estas mejoras que se han conseguido con los años, este tipo de motores

siguen presentando aún un impacto grande y negativo sobre el medio ambiente.

Los principales efectos negativos debidos a estos motores sobre el medio ambiente pueden resumirse a continuación:

- Agotamiento de materias primas que no son renovables.
- Emisiones contaminantes a la atmósfera y contaminación de la misma.
- Consumo del oxígeno presente en la atmósfera.
- Contribución al efecto invernadero, y por tanto al aumento de temperatura del planeta, mediante emisiones contaminantes.
- Generación de altos niveles de ruido.
- Consumición de agua potable.

Además, debido a la degradación del medio ambiente, estos motores presentan efectos perjudiciales sobre la salud de las personas. Según la Organización Mundial de la Salud, la emisión de gases contaminantes es la mayor causa de morbilidad medioambiental. Las muertes por enfermedades no transmisibles que pueden atribuirse a la contaminación del aire ha aumentado hasta una cifra de 8.2 millones. Estas enfermedades no transmisibles, como son gran variedad de cánceres, neumopatías crónicas o accidentes cerebrovasculares constituyen casi dos terceras partes del total de las muertes debidas a insalubridades del medio ambiente. En la figura 1.1 puede observarse la proporción de enfermedades debidas exclusivamente a causas medioambientales.

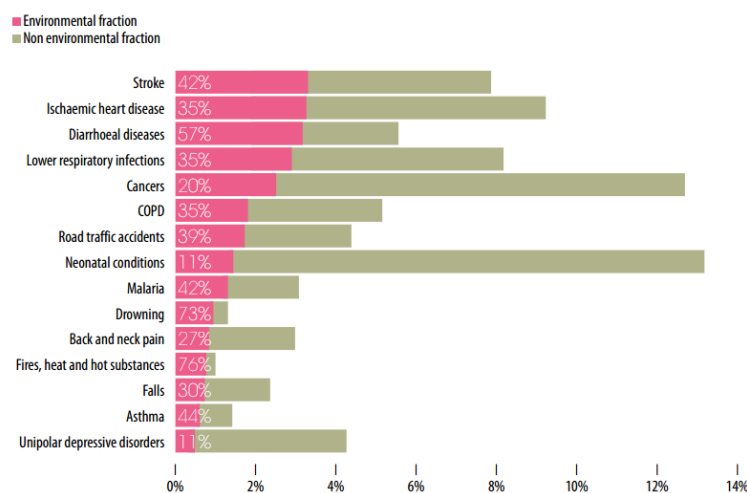


Figura 1.1: Proporción de enfermedades sobre el total debidas exclusivamente a causas medioambientales.

Por tanto, reducir estas emisiones es hoy en día uno de los puntos de mayor importancia de las normativas actuales. Esto implica un gran desarrollo en equipos y sistemas de post-tratamiento para poder cumplir las dichas limitaciones de emisiones, que cada vez son más exigentes. Todos estos sistemas de post-tratamiento de gases de geometría compleja y

diversa, como puede apreciarse en la figura 1.2 se localizan entre el silenciador y el colector de escape. Estos equipos se pueden clasificar en dos grandes grupos según sea el flujo a través de ellos: sistemas *wall-flow* o sistemas *through-flow*.

En primer lugar, los sistemas *wall-flow* son aquellos donde el flujo al circular por el equipo atraviesa su pared. Cabe decir que el filtrado se produce por mecanismos físicos. Pertenecen a esta categoría los filtros de partículas diesel o DPF (Diesel Particulate Filter). Este filtro está compuesto por un monolito de material cerámico el cual está atravesado por canales cerrados alternativamente y cuyo objetivo es disminuir la cantidad de partículas de hollín que se emiten a la atmósfera.

Por otro lado, en los sistemas *through-flow* el flujo de aire discurre por un mismo canal desde la entrada a la salida. Estos sistemas, a diferencia de los anteriores, funcionan mediante reacciones químicas. Constan de un monolito constituido por un gran número de canales estrechos con el objetivo de aumentar la superficie de contacto entre la pared que está catalizada y el flujo circulante. En esta categoría de sistemas se pueden incluir los siguientes equipos: catalizador de oxidación diesel o DOC (Diesel Oxidation Catalyst), reducción catalítica selectiva o SCR (Selective Catalytic Reduction) y el catalizador de tres vías o también TWC (Three-way catalyst). La función de estos sistemas cambia de uno a otro, pero incluye la reducción y control de emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

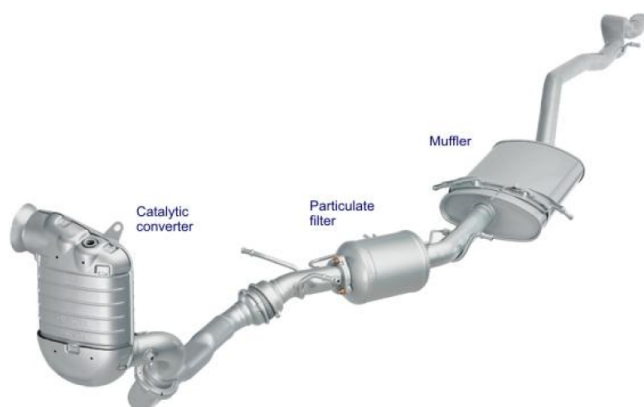


Figura 1.2: Línea de escape con sistemas de post-tratamiento.

En particular, este trabajo se centra en el estudio de catalizadores de oxidación diesel. En estos se lleva a cabo una oxidación deseada de hidrocarburos y monóxidos de carbono a agua y dióxido de carbono. Además, también se realiza una oxidación de óxido de nitrógeno y dióxido de azufre que no es deseada, ya que se obtienen productos que son más perjudiciales medioambientalmente que los reactivos, por lo que a continuación se realiza una reducción de dichos productos para eliminarlos.

En Europa, la normativa actual sobre contaminantes es la Euro 6 que regula las emisiones máximas permitidas. Esta presenta un carácter rápidamente cambiante y cada vez más limitante. En cuanto a motores diésel, y en función del tipo de vehículo, los valores máximos de hidrocarburos y monóxido de carbono aparecen en la tabla 1.1. En ella se puede observar como la normativa tabula los valores máximos de emisiones de los hidrocarburos junto con lo de los NO_x, lo cual se debe a que el DOC también influye sobre

la composición de estos NOx. Se puede observar como los camiones se clasifican según el peso del vehículo, donde: T1 considera un peso menor o igual a 1305 kilogramos, T2 mayor a la anterior y menor o igual a 1760 kilogramos y por último, T3 va de 1760 a 3500 kilogramos[2].

Emisiones	Unidades	Turismos y Camiones T1	Camiones T2	Camiones T3
HC+NOx	mg/Km	170	195	215
CO	mg/Km	500	630	740

Tabla 1.1: Normativa Euro 6. Emisiones máximas de CO y HC [2].

1.2. Antecedentes

El presente trabajo parte de estudios previos realizados por el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia. El objetivo de estos es la comprensión del funcionamiento del catalizador de oxidación diesel (DOC), así como de los fenómenos que afectan a su operación. Para el desarrollo de este proyecto se hace uso del software informático de bajo coste computacional VEMOD (Virtual Engine Model), el cual ha sido desarrollado por personal de CMT.

El modelo de DPF llevado a cabo por CMT puede ser considerado como un antecedente por su similitud al modelo de DOC en cuanto a los submodelos de pérdida de presión y transmisión de calor se refiere, ya que presentan una gran similitud. Por tanto el trabajo de P. Piqueras es un marco fundamental tanto para el planteamiento como desarrollo de este trabajo [4].

1.3. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto consiste en el análisis de las etapas físico-químicas de los procesos de oxidación de un DOC mediante un modelo de valor medio de bajo coste computacional. Esto es básicamente un estudio de sensibilidad sobre el submodelo de reactividad del mismo. Estas etapas son 3 y en cada una de ellas puede tener lugar un proceso físico o químico que limite la eficiencia de conversión del DOC.

- La primera de ellas ocurre a baja temperatura, donde la eficiencia de conversión es fuertemente creciente con la temperatura, y viene limitada por la velocidad de reacción química.
- La segunda, limitada por la difusión interna, tiene lugar a valores medios de temperatura donde el crecimiento de dicha eficiencia de conversión es menos marcado.
- La tercera y última etapa se da a elevadas temperaturas donde el parámetro limitante es la transferencia de masa y el crecimiento de la eficiencia de conversión es muy bajo.

1.4. Viabilidad del estudio

Este trabajo se ha llevado a cabo en su totalidad en el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia, el cual dispone de los recursos necesarios para su realización, tanto de personal profesional como informáticos e instalaciones. Todos los costes económicos que conlleva este estudio corren a cargo de dicho departamento. La viabilidad del proyecto queda por tanto asegurada.

1.5. Metodología

Este trabajo, el cual es básicamente de análisis, se encuentra inmerso en un conjunto de tareas que incluye también ensayos experimentales, los cuales han sido llevados a cabo por el Instituto de Investigación CMT previamente.

A continuación, a partir del modelo del DOC desarrollado por el departamento, que es un modelo de valor medio que asume ciertas simplificaciones, se procede a su calibración utilizando los datos experimentales obtenidos previamente. Mediante esta calibración se consigue que el modelo prediga ante las condiciones de entrada a las que se han llevado a cabo los ensayos experimentales el comportamiento obtenido en el banco motor de un modo satisfactorio.

Finalmente, disponiendo del modelo calibrado se procede a la realización de ensayos de sensibilidad sobre el submodelo de reactividad del mismo. A través de estos análisis de sensibilidad se pretende estudiar si el modelo sería capaz de asumir aún más simplificaciones reduciendo el coste computacional y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptable. En la figura 1.3 se puede consultar gráficamente la metodología seguida en este trabajo.

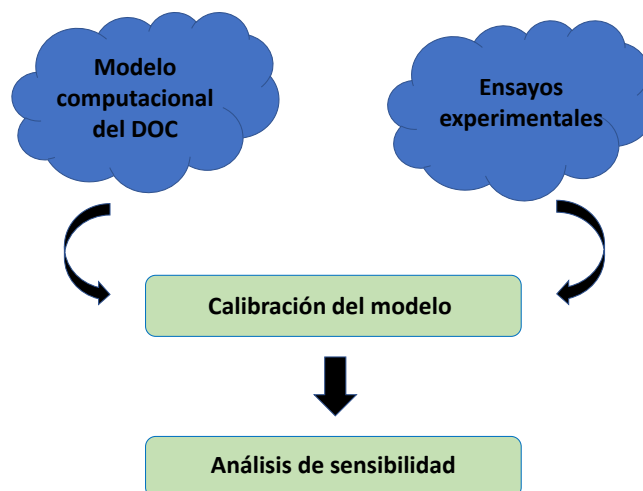


Figura 1.3: Metodología seguida en el trabajo.

Capítulo 2

Marco teórico

Índice

2.1. Normativa de emisiones	9
2.2. Sistemas de post-tratamiento de los gases de escape	10
2.3. Catalizador de oxidación diésel	12

2.1. Normativa de emisiones

La utilización de automóviles hoy en día es cada vez mayor, lo que hace necesario regular las emisiones contaminantes de un modo sensato y consciente. Estas regulaciones van evolucionando continuamente dando lugar a normativas cada vez más restrictivas.

En particular, los motores Diesel, pese a presentar mayores eficiencias frente a sus competidores de gasolina el elevado grado de contaminantes que emiten contribuye a la implantación de normativas muy restrictivas.

A nivel europeo, el primer estándar de regulación de emisiones contaminantes para coches pequeños de pasajeros se introdujo en 1970. Sin embargo, 22 años pasaron hasta que en 1992 tuvo lugar el primer gran cambio con la entrada en vigor del *Euro 1 standard*. Desde entonces y hasta la actualidad se han ido imponiendo sucesivas normativas renovadas, y cada vez más restrictivas como se puede apreciar en la tabla 2.1, hasta un total de 6. La última de ellas, aprobada en septiembre del 2014 y que se mantiene vigente actualmente, es la llamada *Euro 6 standard*. Esta reduce algunos contaminantes hasta en un 96% comparándolos con la normativa de 1992 [1].

De un modo más visual, se puede observar dicho carácter cada vez más limitante en la figura 2.1.

En cuanto a los sistemas de post-tratamiento para motores Diesel se marcó un gran cambio con la entrada en vigor de las normativas *Euro 5 standard* y *Euro 6 standard*, lo que hizo que los fabricantes tuviesen que diseñar motores menos agresivos con el medio ambiente. Además, la gran restricción en cuanto a emisión de partículas (PM), como puede apreciarse en la figura 2.1 o en la tabla 2.1, hizo necesario el desarrollo de un filtro de

Contaminantes	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
CO [g/km]	2.72	1	0.64	0.5	0.5	0.5
NOx [g/km]	-	-	0.5	0.25	0.18	0.08
HC+NOx [g/km]	0.97	0.7	0.56	0.3	0.23	0.17
PM [g/km]	0.14	0.08	0.05	0.025	0.005	0.005

Tabla 2.1: Evolución de las normativas europeas (*Euro standards*) para vehículos de pasajeros y motor Diesel [1].

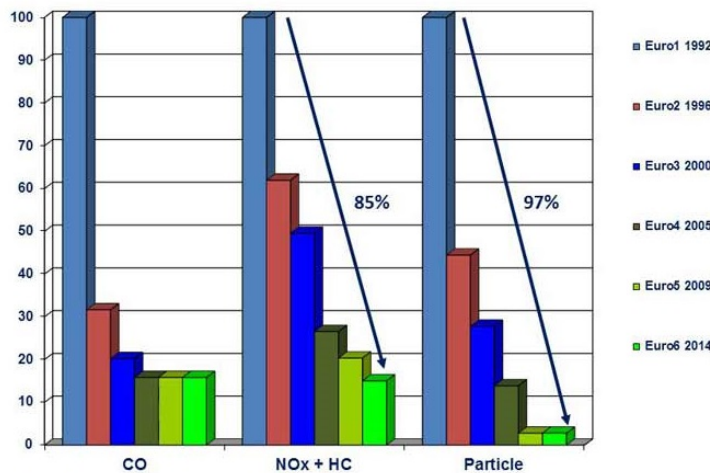


Figura 2.1: Evolución de las normativas europeas (*Euro standards*) para vehículos de pasajeros y motor Diesel [1].

partículas [1].

Hasta que entró en vigor la normativa *Euro 5 standard* en 2009 el único sistema de post-tratamiento que estaba estandarizado en motores Diesel era el catalizador de oxidación Diesel (DOC), sistema sobre el cual gira todo el desarrollo de este estudio [1].

2.2. Sistemas de post-tratamiento de los gases de escape

Como ha quedado claro en la sección anterior, la normativa de emisiones es cada vez más restrictiva lo cual hace necesario la utilización de sistemas de post-tratamiento de gases de escape para poder cumplir con ella. Estos sistemas tratan de reducir al máximo todas las sustancias contaminantes que se generan en un motor y son expulsadas a la atmósfera, instalándose para ello en la línea de escape de un motor, como se puede observar en la figura 1.2.

Puesto que este trabajo trata sobre motores de combustión interna, se centra el estudio de esta sección sobre las cinco categorías sobre las que se pueden dividir dichos sistemas de post-tratamiento.

Reactores químicos

Para la reducción de las sustancias contaminantes de los gases de escape se llevan a cabo reacciones químicas sobre estos. Pertenece a esta categoría el catalizador selectivo de reducción (SCR). Este se encarga de reducir la concentración de NO_x en los gases de escape y tiene sentido cuando por la reducción catalítica convencional no se puede llevar a cabo por no haber oxígeno suficiente. Debido al impacto que generan los NO_x sobre el medio ambiente y por su gran presencia en los gases de escape de un motor, este sistema se está implantando hoy en día en todos los motores de automoción. Sin embargo, una de sus desventajas es su gran dependencia de la urea, que se emplea para disolver el amoníaco necesario para la disminución de los NO_x.

Reactores térmicos

Aparecieron en Estados Unidos alrededor de la década de los 60. Trataban de oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono de los gases de escape que escapaba sin quemar, para lo cual se llevaba a cabo a elevada temperatura una postcombustión de dichos gases de escape.

Sin embargo, esta idea no tuvo mucho éxito y a principios de los años 70 su uso comenzó a desaparecer. Algunos de los motivos que contribuyeron a ello fueron su alto coste de implantación, el hecho de tener que aportar aire a la mezcla para llevar a cabo la oxidación y su nula influencia sobre los contaminantes NO_x que anteriormente se han comentado.

Reactores catalíticos

Los reactores catalíticos, también llamados catalizadores, se emplean con el objetivo de que aquellas sustancias que a la salida del cilindro no han logrado alcanzar el equilibrio químico lo alcancen. Para ello, se emplean algunos compuestos o metales que presenten efecto catalítico sobre los gases de escape, es decir, que aceleren los procesos redox sobre dichas sustancias. Según la inyección de aire y el dosado de la mezcla, que influyen sobre la composición del gas de escape, se pueden emplear unos tipos de catalizadores u otros. Estos catalizadores son colocados sobre un sustrato alrededor del que se mueve dicho gases.

Cuando los gases de escape presenten una composición de oxígeno suficiente y se quiera reducir la concentración de monóxido de carbono o hidrocarburos se empleará un catalizador de oxidación. Aquí es donde se enmarca el catalizador de oxidación diésel (DOC) que se está estudiando en este trabajo. Dicho catalizador de oxidación también se puede emplear con partículas. Por su parte, también existen catalizadores de reducción que se utilizan con mezcla rica y son efectivos cuando se están tratando los NO_x. Finalmente, existe también el llamado catalizador de tres vías que se utiliza cuando la mezcla es termodinámica y se está actuando sobre NO_x, monóxido de carbono e hidrocarburos.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que los catalizadores pueden llegar a desactivarse con el tiempo, lo cual puede deberse a problemas térmicos, a contaminación de los depósitos carbonosos de los poros del recubrimiento o a factores mecánicos.

Filtros químicos

Estos filtros se encargan de acumular contaminantes que cada cierto tiempo deben ser regenerados. Por ejemplo, cuando la mezcla es pobre hay filtros químicos que almacenan NO_x y los libera cuando la mezcla es rica. Por tanto, son una alternativa a los sistemas SCR cuando la mezcla es pobre en los motores.

Filtros físicos

Son muy similares a los anteriores, solo que ahora son partículas líquidas y sólidas las que quedan atrapadas en el interior de este. Como en el caso de los filtros químicos que requerían una regeneración cada cierto tiempo, en los filtros físicos ocurre lo mismo, siendo necesaria dicha regeneración o limpieza cuando se alcanza la colmatación.

En esta clasificación es donde se enmarcan los filtros de partículas o DPF. Estos son muy empleados en los motores Diesel donde del total de los contaminantes que se generan uno de los principales son las partículas.

2.3. Catalizador de oxidación diésel

En este apartado se va a proporcionar una noción teórica detallada sobre el catalizador de oxidación diésel (DOC) en concreto, sistema de post-tratamiento sobre el cual gira este trabajo. Este sistema se emplea para conseguir un control y reducción sobre ciertos gases nocivos que se generan en la combustión de un motor de combustión interna alternativo, para lo cual se llevan a cabo en su seno reacciones de oxidación y reducción. En particular, se trata de oxidar el monóxido de carbono y los hidrocarburos que no han sido quemados en la combustión, teniendo también efecto sobre los NO_x [5].

Este catalizador presenta una estructura que puede dividirse del siguiente modo:

- **Sustrato o soporte catalítico:** en automoción, el núcleo de los catalizadores suelen estar compuestos por un monolito de material cerámico el cual presenta una estructura interna a modo de panal de abeja, como puede apreciarse en la figura 2.2. Dentro de todos los materiales cerámicos, el más empleado es la cordierita, que no es más que un silicato de aluminio y magnesio. Por motivos estructurales la superficie de dicho monolito presenta una baja porosidad, lo cual hace que sea inadecuada para actuar como soporte para el catalizador [6].
- **Recubrimiento o *washcoat*:** como se ha comentado anteriormente, el sustrato no puede actuar como portador del catalizador, es aquí donde tiene sentido el *washcoat*. Sobre él se aplican los catalizadores antes de depositarlo sobre el núcleo del monolito, como se puede observar en la figura 2.3. Consiste en una capa que se adhiere sobre la superficie de los canales del monolito de un espesor de entre 20 y 50 μm . Este recubrimiento también sirve para aumentar el área de contacto existente entre el metal catalítico y el gas de escape, lo que va en beneficio de las reacciones químicas que ocurren entre ellos. Para maximizar este área catalítica más aún se eligen

materiales que formen una superficie irregular y rugosa, siendo el más utilizado el dióxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), aunque existen otros posibles como son el dióxido de zirconio o el dióxido de silicio. En la selección del material intervienen otros factores que viene determinados por las condiciones de operación del motor, ya que es preciso alcanzar una pérdida de presión reducida, una estabilidad térmica y mecánica y una resistencia al envejecimiento determinados.

- Catalizador: normalmente este está compuesto por una mezcla de metales preciosos, como pueden ser el rodio, el paladio o el platino [7]. Cada uno de estos catalizadores tienen funciones determinadas, ya que mientras que el platino se puede utilizar tanto con carácter oxidante como reductor, el paladio únicamente se emplea como oxidante y el rodio solo como reductor. Además, la cantidad de catalizador que es necesaria varía de unos motores a otros. En los motores Diesel esta cantidad es del orden de 2 o 3 veces superior a la requerida en motores de gasolina, ya que la temperatura de los gases de escape es bastante inferior en los primeros y por tanto el DOC no funciona a pleno rendimiento.



Figura 2.2: Estructura interna de un DOC.

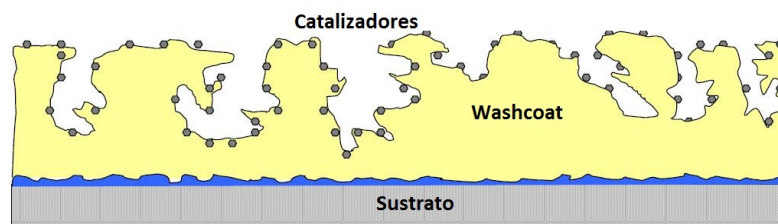


Figura 2.3: Estructura interna de un DOC a pequeña escala.

Como ya se ha comentado anteriormente, la función principal de este sistema es oxidar el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos (HC) sin quemar.

Monóxido de carbono

Este compuesto es uno de los contaminantes principales en los motores Diesel y se obtiene de un paso intermedio de la formación de los hidrocarburos. Obviamente, su producción está íntimamente relacionada con el dosado o cantidad de combustible diésel que presente la mezcla que atraviesa el motor [3].

Además presenta efectos muy adversos y diferentes sobre las personas y seres vivos según el tiempo y cantidad de CO de exposición. Puede ser una causa de somnolencia o dolores de cabeza, llegando a causar incluso la muerte por intoxicación. Esto se produce porque el CO se combina con la hemoglobina de la sangre con mayor rapidez que lo hace el oxígeno y por tanto reduce la capacidad de la misma de transportar oxígeno [3].

Por otro lado, cuando el monóxido de carbono se encuentra libre en la atmósfera se oxida para formar CO_2 , contribuyendo así al efecto invernadero [3].

Hidrocarburos

Los hidrocarburos que son expulsados por el escape sin quemar son causados principalmente por una combustión incompleta de la mezcla en la cámara de combustión del motor. Esto hace que dichos hidrocarburos sin quemar presenten una composición muy heterogénea [3].

En cuanto a sus efectos sobre el medio ambiente y las personas se pueden destacar los siguientes [3]:

- Afectan gravemente al sistema nervioso y a los pulmones. Elevados niveles de toxicidad de muchos hidrocarburos desencadenan en una toxicidad pulmonar.
- Irritación de la piel cuando hay contacto con esta.
- Diversas tipologías de cáncer.
- Deterioro del medio ambiente y de los hábitats naturales de muchas especies.

Cambiando de tercio y con el objetivo de definir las prestaciones de un DOC existen diversos parámetros. Por un lado se encuentra la temperatura de activación (T_{50}) o *light-of temperature*: temperatura para la cual la eficiencia de conversión del DOC de un compuesto determinado alcanza el 50 %.

Por otro lado aparece el llamado *space velocity* (SV). Este parámetro no es más que el cociente entre el caudal volumétrico de los gases de escape y el volumen total del DOC, y es de muy fácil obtención .

$$SV = \frac{\dot{V}_g}{V_{DOC}} \quad \left[\frac{1}{s}\right] \quad (2.1)$$

Relacionado con el anterior, otro parámetro importante es la inversa del *space velocity*, el cual marca el tiempo de estancia del gas de escape dentro del monolito. La literatura marca para una relación de conversión adecuada un tiempo de residencia de entre 0.03 y 0.08 segundos.

A continuación se profundiza sobre los tres submodelos con los que cuenta el modelo de un catalizador de oxidación diesel (DOC), que son: modelo de pérdida de presión, modelo de transmisión de calor y modelo de reactividad.

Capítulo 3

Modelo de DOC

Índice

3.1. Pérdida de presión	17
3.2. Transmisión de calor	19
3.3. Reactividad química	22
3.3.1. Coeficiente de transferencia de masa $k_{m,n}$	23
3.3.2. Término fuente de reactividad química R_n	24
3.3.3. Difusión interna	29

En este apartado se procede al desarrollo teórico detallado de los submodelos que componen el modelo de valor medio desarrollado para el DOC por el departamento. Este modelo ha sido implementado en VEMOD, un código libre de fluido-dinámica que ha sido desarrollado por el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia. Dicho código tiene como aplicación directa la resolución de problemas termo-fluidodinámicos en un flujo compresible sobre elementos considerados como cero-dimensionales. El principal objetivo de estudio son MCIA (motores de combustión interna alternativos) y sus componentes, como son los sistemas de post-tratamiento.

En la figura 3.1 se puede observar la interacción de los tres submodelos que componen dicho modelo del DOC: el submodelo de pérdida de presión, el de transmisión de calor y el de reactividad o químico. Todos ellos requieren de la utilización de ciertas condiciones de contorno que se imponen arbitrariamente pero con sentido y son: la presión a la entrada y salida del DOC, la temperatura a la entrada y la composición de la mezcla a la entrada también. El objetivo final consiste en hallar la temperatura de los gases de escape y su composición, para saber así si se ciñen adecuadamente a la normativa vigente.

3.1. Pérdida de presión

El submodelo de pérdida de presión es el más simple de todos. A diferencia del filtro de partículas DPF, cuyo modelo de pérdida de presión consta de tres componentes [4], en un DOC este submodelo está compuesto por dos. Una de ellas es una componente inercial, muy dependiente de la velocidad del flujo, y la otra proviene de la fricción del gas con las

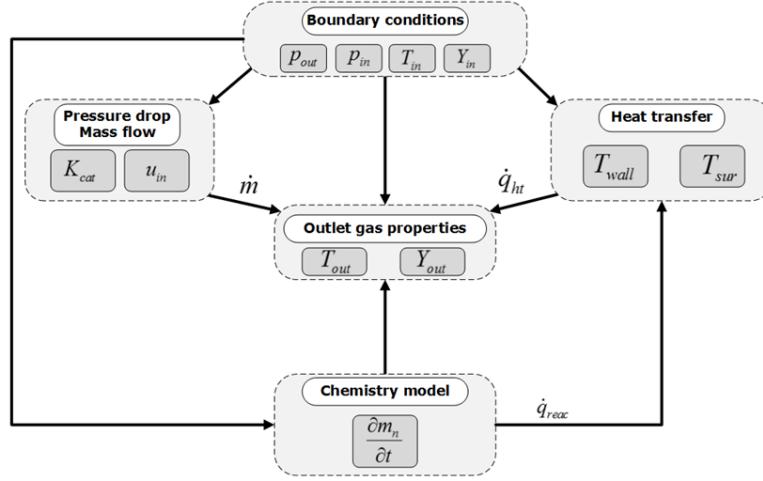


Figura 3.1: Interacción de los 3 submodelos del DOC.

paredes.

El objetivo a obtener a partir de la pérdida de presión en el DOC es el gasto másico ya que se empleará para hallar las propiedades del gas a la salida, como se puede apreciar en la figura 3.1.

Para comenzar, puesto que la presión a la entrada y salida son conocidas ya que son condiciones de contorno, se puede calcular la pérdida de presión muy fácilmente haciendo uso de la expresión (3.1). Esto viene a decir que se está imponiendo la pérdida de presión.

$$\Delta p_{DOC} = p_{in} - p_{out} \quad (3.1)$$

Una vez hecho esto se puede obtener la velocidad del flujo a la entrada aplicando la ecuación (3.2). Cabe decir que para esto se lleva a cabo un cálculo iterativo ya que la constante inercial K_{DOC} varía con la velocidad, como se puede apreciar en la figura 3.2 que corresponde a la caracterización de un DOC determinado que aquí sirve de ejemplo. Cuanto mayor es el Reynolds menor es la constante inercial, lo que implica una mayor velocidad del flujo a través del sistema.

$$\Delta p_{DOC} = \frac{1}{2} \cdot K_{DOC} \cdot \rho_{in} \cdot u_{in}^2 \quad \Rightarrow \quad u_{in} = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_{DOC}}{K_{DOC} \cdot \rho_{in}}} \quad (3.2)$$

Finalmente se puede obtener el gasto másico aplicando la expresión (3.3), donde S_{eff} es la suma de la superficie de cada canal del DOC y se denomina superficie efectiva.

$$\dot{m}_{DOC} = \rho_{in} \cdot u_{in} \cdot S_{eff} \quad (3.3)$$

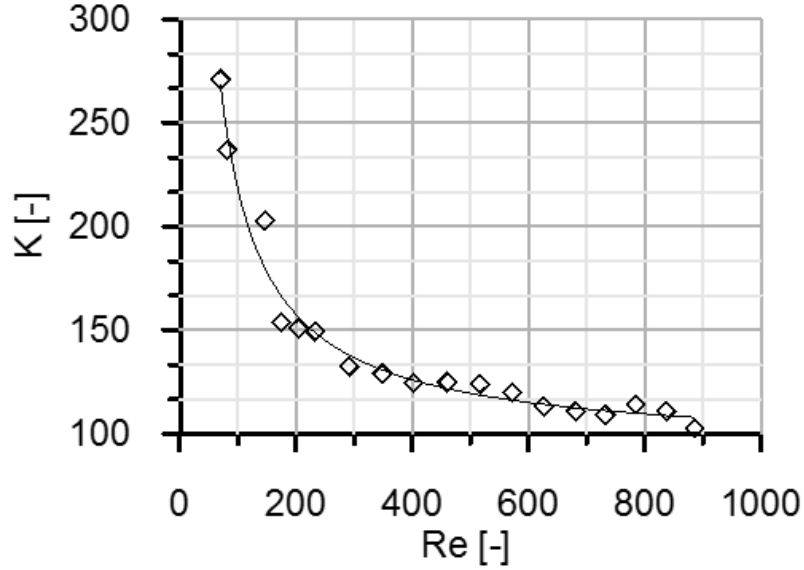


Figura 3.2: Variación de la constante inercial K_{DOC} con la velocidad.

3.2. Transmisión de calor

Este modelo está basado en una aproximación nodal. Está gobernado por la temperatura de entrada, que como se puede ver en el esquema de la figura 3.1 es una condición de contorno que se impone. A partir de esta temperatura se pretende obtener la temperatura de pared y de superficie del monolito, ya que con ellas se obtendrá el calor intercambiado entre el gas y la pared del monolito. Además, este modelo considera una transferencia de calor radial al ambiente, por lo que se puede realizar una discretización radial en haces de canales.

En la figura 3.3 se puede observar una representación de este modelo mediante analogía eléctrica. En él las resistencias simulan una transmisión de calor, ya sea conducción, radiación o convección, los condensadores representan un almacenaje de temperatura y los puntos simplemente la temperatura. Como se puede observar en dicha figura, en primer lugar ocurre una transferencia de calor del gas a la pared del monolito mediante convección. A continuación, se transfiere calor de la pared a la superficie del monolito por conducción, y finalmente de la superficie al ambiente. Esta última transmisión de calor se da tanto por convección como por radiación.

Para calcular las temperaturas de pared y superficie se pueden considerar dos métodos alternativos según se tenga en cuenta o no la inercia térmica [4]. Para el caso de la temperatura de pared, considerando inercia térmica se debería aplicar la ecuación (3.4) mientras que en caso contrario sería la expresión (3.5).

$$T_w^{H,p+1} = T_w^{H,p} + \frac{\Delta t}{C_w} \cdot \left[\frac{1}{R_{gas-wall}} \cdot (T_{g,in}^p - T_w^{H,p}) + \sum_{h=-1}^1 \frac{1}{R_{rad,c}^{H,H+h,p}} \cdot (T_w^{H+h,p} - T_w^{H,p}) + \dot{q}_{react}^p \right] \quad (3.4)$$

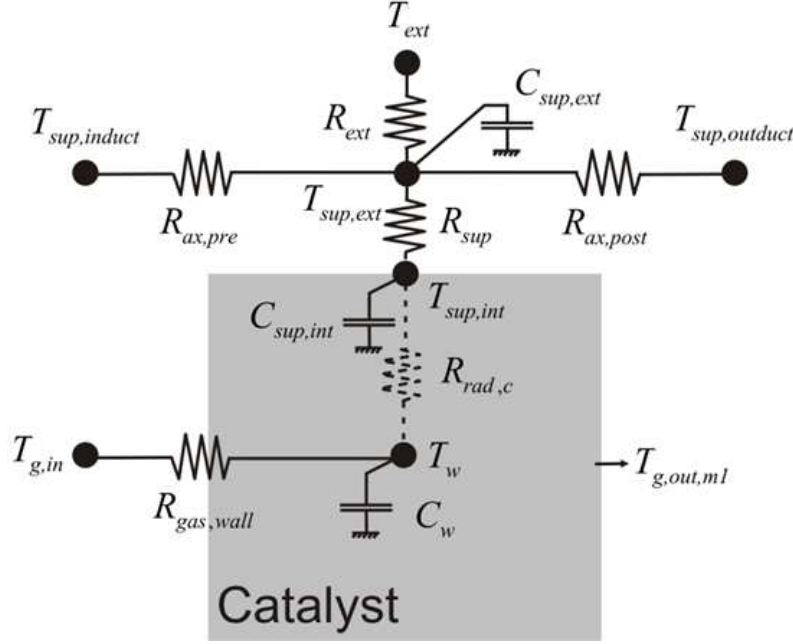


Figura 3.3: Esquema general del modelo de transmisión de calor del DOC.

$$\bar{T}_w^H = \frac{\sum_{p=1}^n \frac{T_{g,in}^p}{R_{gas-wall}} \cdot \Delta t^p + \sum_{h=-1}^{n+1} \frac{T_w^{H+h} \cdot t_c}{R_{rad,c}^{H,H+h,p}} + \sum_{p=1}^n \dot{q}_{react}^p \cdot \Delta t^p}{\sum_{p=1}^n \frac{1}{R_{gas-wall}} \cdot \Delta t^p + \sum_{h=-1}^{n+1} \frac{t_c}{R_{rad,c}^{H,H+h,p}}} \quad (3.5)$$

No emplear inercia térmica es realmente útil bajo condiciones estacionarias, ya que esta estrategia evita la influencia de dicha inercia sobre el tiempo de convergencia del cálculo.

Por otro lado, la capacitancia C_w que puede observarse en la figura 3.3, que viene a ser el calor almacenado por la pared del monolito, para el caso del DOC se debe obtener mediante la expresión (3.6), la cual considera como longitud efectiva la del monolito.

$$C_w = 4 \cdot \left(\alpha + \frac{w_w}{2} \right) \cdot L_{mon} \cdot \frac{w_w}{2} \cdot \rho_w \cdot c_{p_w} \quad (3.6)$$

De un modo más preciso, la frontera entre la pared y la superficie del monolito está modelada como aparece en la figura 3.4. Como se puede observar en ella, ambas están separadas por una capa de material aislante y por una capa de aire cuya función es también aislar. La transmisión de calor que se da en ambos medios es totalmente diferente: mientras que en la banda de material aislante se da por conducción en la capa de aire tiene lugar por convección y radiación al mismo tiempo (es por eso que se representa con dos resistencias en paralelo).

Para calcular las temperaturas de la superficie se procede como para la temperatura de pared. Si se tiene en cuenta inercia térmica las expresiones a utilizar son la (3.7) y (3.8). En caso contrario se emplearán la (3.9) y (3.10).

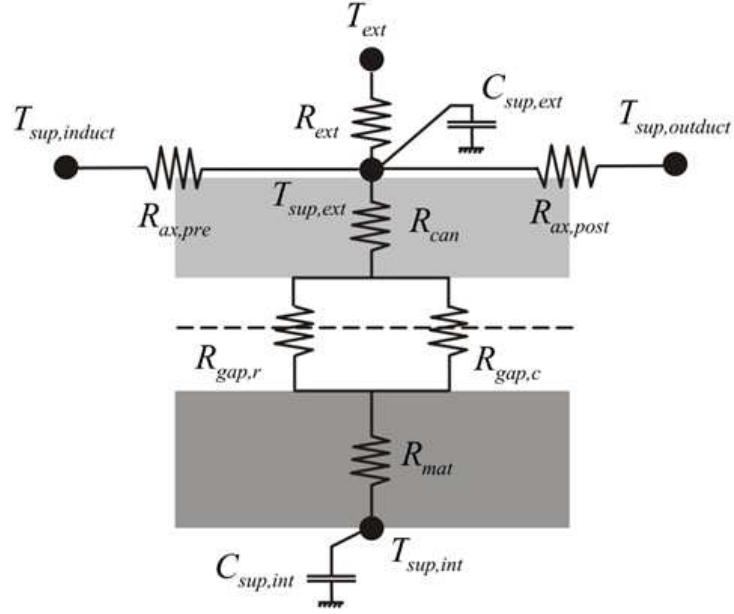


Figura 3.4: Esquema del modelo de transmisión de calor del DOC en la frontera entre pared y superficie del mismo.

$$T_{sup,int}^{p+1} = \frac{\Delta t}{C_{sup,int}^p} \cdot \left[\frac{T_w^{H_{per},p} - T_{sup,int}^p}{R_{rad,c}^{H_{per},p}} + \frac{T_{sup,ext}^p - T_{sup,int}^p}{R_{sup}^p} \right] + T_{sup,int}^p \quad (3.7)$$

$$T_{sup,ext}^{p+1} = \frac{\Delta t}{C_{sup,ext}^p} \cdot \left[\frac{T_{ext} - T_{sup,ext}^p}{R_{ext}^p} + \frac{T_{sup,ext}^p - T_{sup,int}^p}{R_{sup}^p} \right] + T_{sup,ext}^p \quad (3.8)$$

$$\bar{T}_{sup,int} = \frac{\frac{\bar{T}_w^{H_{per}}}{R_{rad,c}^{H_{per}}} + \frac{\bar{T}_{sup,ext}}{R_{sup}}}{\frac{1}{R_{rad,c}^{H_{per}}} + \frac{1}{R_{sup}}} \quad (3.9)$$

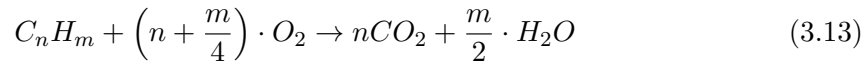
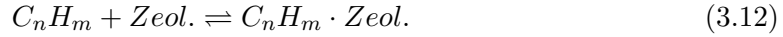
$$\bar{T}_{sup,ext} = \frac{\frac{T_{ext}}{R_{ext}} + \frac{\bar{T}_{sup,int}}{R_{sup}}}{\frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{sup}}} \quad (3.10)$$

Cabe decir que la resistencia R_{sup} que aparece en dichas expresiones es la equivalente obtenida de simplificar las diferentes resistencias dispuestas en serie o paralelo en el proceso de aislamiento. Esta es calculada mediante la expresión (3.11).

$$R_{sup}^p = R_{mat}^p + \frac{R_{gap,c}^p \cdot R_{gap,r}^p}{R_{gap,c}^p + R_{gap,r}^p} + R_{can}^p \quad (3.11)$$

3.3. Reactividad química

El modelo químico de un DOC involucra reacciones de oxidación y reducción sobre hidrocarburos, monóxido de carbono y NOx. Además, también considera reacciones de adsorción y desorción sobre los hidrocarburos, como se puede observar en la reacción de la expresión (3.12). Estas reacciones se describen a continuación.



La primera de ellas, como ya se ha comentado, es de adsorción y desorción, tiene lugar sobre la superficie del catalizador (zeolita) y ocurre en los dos sentidos. A baja temperatura la zeolita tiene capacidad para absorber los hidrocarburos, de modo que la reacción tal y como está escrita en la ecuación (3.12) progresa hacia la derecha. Por su parte, a alta temperatura ocurre lo contrario, la zeolita suelta todo el hidrocarburo acumulado ocurriendo así la desorción y progresando la reacción hacia la izquierda.

El resto de reacciones se dan sobre la masa de aire. Cabe notar que para los NOx la reacción se puede considerar reversible ya que las velocidades de oxidación y reducción son del mismo orden. Sin embargo, sobre los hidrocarburos y el monóxido de carbono no ocurre lo mismo debido a que la velocidad con que estos dos compuestos se oxidan es mucho mayor que la velocidad con la que el oxígeno se reduce. Aún así no se debe perder de vista que todas las reacciones son reversibles en mayor o menor medida.

En el modelo de reactividad se resuelven las ecuaciones de conservación de especies químicas, además de las ecuaciones de conservación de la masa, de la cantidad de movimiento y de la energía, esta última posee un término fuente que proviene de las reacciones que tienen lugar. Dicha ecuación de conservación de especies químicas toma una forma diferente según si se está resolviendo sobre la masa de aire o sobre la superficie del catalizador o zeolita, como ya se ha comentado anteriormente, y asumiendo condiciones quasi-estacionarias (el gradiente de concentración con el tiempo es nulo) vienen dadas por las expresiones (3.16) y (3.17).

$$\text{Gas} \quad \rightarrow \quad \frac{dX_n}{dt} = -u_x \cdot \frac{dX_n}{dx} - S_{p_{cat}} \cdot k_{m,n} \cdot (X_n - X_{n,S}) \quad (3.16)$$

$$\text{Zeolita} \quad \rightarrow \quad \frac{dX_{n,S}}{dt} = \nu_n \cdot R_n + S_{p_{wc}} \cdot k_{m,n} \cdot (X_n - X_{n,S}) \quad (3.17)$$

En ellas se pueden apreciar dos parámetros correctores a la transferencia de masa que son $S_{p_{cat}}$ y $S_{p_{wc}}$. Se trata de superficies específicas con unidades de uno dividido por metro. Sus expresiones se muestran en las ecuaciones (3.18) y (3.19) y se pueden entender mejor visualizando la figura 3.5.

$$S_{p_{cat}} = \frac{\pi \cdot \alpha}{(\alpha + w_w)^2 \cdot \frac{\pi \cdot \alpha^2}{4 \cdot (\alpha + w_w)^2}} = \frac{4}{\alpha} \quad (3.18)$$

$$S_{p_{wc}} = \frac{\pi \cdot \alpha}{\left[(\alpha + w_w)^2 - \frac{\pi \cdot \alpha^2}{4} \right] \cdot \left[\frac{\alpha^2 - \frac{\pi \cdot \alpha^2}{4}}{(\alpha + w_w)^2 - \frac{\pi \cdot \alpha^2}{4}} \right]} = \frac{\pi}{\alpha \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4} \right)} \quad (3.19)$$

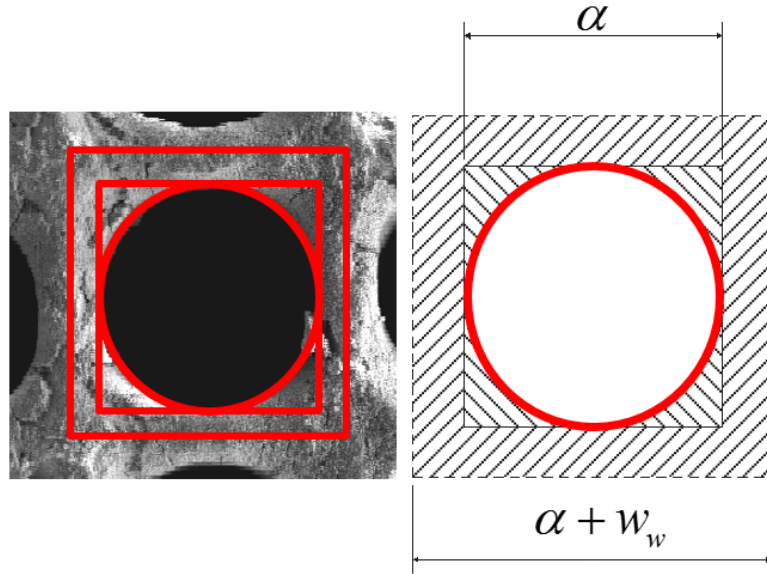


Figura 3.5: Superficies específicas para la corrección de la transferencia de masa.

En dichas ecuaciones de conservación hay dos parámetros que son fundamentales. Por un lado está el coeficiente de transferencia de masa $k_{m,n}$ que afecta a ambas, y por otro el término fuente de reactividad química R_n que solamente aparece en la ecuación de conservación de especies sobre la zeolita. A continuación se procede al análisis de cada uno de estos términos por separado.

3.3.1. Coeficiente de transferencia de masa $k_{m,n}$

El transporte de masa a lo largo del canal se da de un modo convectivo, debido a la velocidad. En dirección radial de dicho canal, desde la masa de aire de concentración en principio máxima en el centro hasta la superficie externa del catalizador, dicho transporte se produce por difusión, a la que se denomina difusión externa. Esta es la que afecta al término de transferencia de masa que aquí se está analizando. Adicionalmente, y como se comentará más tarde, el transporte de masa desde la superficie externa del catalizador hasta la superficie interna, es decir, dentro de los poros que presenta el catalizador, es debido a la llamada difusión interna. Por tanto, se puede decir que la transferencia de

masa viene limitada por la difusión.

Como se acaba de explicar, la constante $k_{m,n}$ de transferencia de masa de las expresiones (3.16) y (3.17) de conservación de la especie viene determinada por la difusividad externa mediante el número adimensional de Sherwood.

$$Sh_n = \frac{\alpha \cdot k_{m,n}}{D_{m_{n,l}}} \rightarrow k_{m,n} = \frac{D_{m_{n,l}} \cdot Sh_n}{\alpha} \quad (3.20)$$

Para el cálculo del número de Sherwood se aplica la siguiente correlación.

$$Sh_n = 2.976 \cdot \left(1 + \frac{0.095 \cdot \alpha \cdot Re \cdot Sc_n}{L_{mon}} \right)^{0.45} \begin{cases} Re = \frac{\alpha \cdot u_{in} \cdot \rho_{in}}{\mu_{in}} \\ Sc_n = \frac{\mu_{in}}{\rho_{in} \cdot D_{m_{n,l}}} \end{cases} \quad (3.21)$$

Por otro lado, la difusividad molecular que influye en la difusión externa se calcula a partir de la expresión (3.22).

$$D_{m_{n,l}} = \frac{2.616 \cdot \sqrt{\frac{1}{PM_n} + \frac{1}{PM_l}} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.81}}{\left(\frac{T_{cn} \cdot T_{cl}}{10000} \right)^{0.1405} \cdot \left[\left(\frac{V_{cn}}{100} \right)^{0.4} + \left(\frac{V_{cl}}{100} \right)^{0.4} \right]^2} \quad (3.22)$$

3.3.2. Término fuente de reactividad química R_n

Para comenzar, la cinética química se calcula utilizando la conocida ecuación de Arrhenius siguiente.

$$k_n = A_n \cdot e^{-\frac{E_{an}}{R \cdot T}} \quad (3.23)$$

Además, es importante notar que la presencia de ciertas especies puede inhibir las reacciones de otras especies. Para considerar esto en el modelo se incluyen los llamados términos de inhibición que afectan a las reacciones redox que tienen lugar. Dichos términos de inhibición, dados por las expresiones (3.24), (3.25) y (3.26), contienen unas constantes cinéticas que multiplican a las concentraciones de los reactivos que vienen dadas por la ecuación de Arrhenius anteriormente expresada.

$$G_{ox,HC} = T_{in} \cdot (1 + k_{a1} \cdot X_{CO} + k_{a2} \cdot X_{HC})^2 \cdot (1 + k_{a3} \cdot X_{CO}^2 \cdot X_{HC}^2) \cdot (1 + k_{a4} \cdot X_{NO}^{0.7}) \cdot (1 + k_{a5} \cdot X_{O2}) \quad (3.24)$$

$$G_{ox,CO} = T_{in} \cdot (1 + k_{a6} \cdot X_{CO} + k_{a7} \cdot X_{HC})^2 \cdot (1 + k_{a8} \cdot X_{CO}^2 \cdot X_{HC}^2) \cdot (1 + k_{a9} \cdot X_{NO}^{0.7}) \quad (3.25)$$

$$G_{redox} = 1 + k_{a10} + k_{a11} \cdot \sqrt{X_{O2}} + k_{a12} \cdot X_{NO2} \quad (3.26)$$

A continuación se procede a analizar la reactividad de hidrocarburos, monóxido de carbono y NOx por separado.

Hidrocarburos (HC)

Para los hidrocarburos ocurren reacciones de adsorción y desorción, además de reacciones de oxidación. Por tanto, el parámetro R_n de la ecuación (3.17) de conservación de especies químicas será diferente en cada caso. Este viene modelado por las ecuaciones cinéticas (3.27) y (3.28) respectivamente. Cabe decir que existe competitividad entre ellas ya que al ocurrir al mismo tiempo la que sea más rápida eliminará más cantidad de hidrocarburo.

$$R_{ads/des} = \underbrace{-k_{ads} \cdot \eta_{int,ads} \cdot X_{HC,S} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}}}_{Adsorcion} + \underbrace{k_{des} \cdot \eta_{int,des} \cdot \theta \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}}}_{Desorcion} \quad (3.27)$$

$$R_{ox} = -\frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot \eta_{int,ox,HC} \cdot X_{HC,S} \cdot X_{O_2} \quad (3.28)$$

Las constantes cinéticas k_{ads} , k_{des} y $k_{ox,HC}$ se obtiene de la ecuación (3.23), que es la ecuación de Arrhenius anteriormente explicada. Por otro lado, $\eta_{int,ads}$, $\eta_{int,des}$ y $\eta_{int,ox,HC}$ son las eficiencias de la difusión que se calculan a partir del módulo de Thiele que se explicará en la siguiente subsección.

Sustituyendo las ecuaciones (3.27) y (3.28) de reactividades en las ecuaciones de conservación de especies químicas se pueden obtener expresiones más desarrolladas de estas.

$$\frac{dX_{HC}}{dx} = -\frac{1}{u_x} \cdot \frac{4 \cdot k_m}{\alpha} \cdot (X_{HC} - X_{HC,S}) \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} -\frac{k_m \cdot \pi}{\alpha \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)} \cdot (X_{HC} - X_{HC,S}) = & -k_{ads} \cdot \eta_{int,ads} \cdot X_{HC,S} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} + \\ & + k_{des} \cdot \eta_{int,des} \cdot \theta \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} - \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot \eta_{int,ox,HC} \cdot X_{HC,S} \cdot X_{O_2} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Como se puede observar la ecuación (3.29) no se ha modificado con respecto a (3.16), sino que es la ecuación de conservación sobre la superficie del catalizador la que se encuentra afectada, ya que es donde aparece la dependencia de los términos de R_n dados en las ecuaciones (3.27) y (3.28).

De la ecuación (3.30) se puede obtener una relación entre la concentración de hidrocarburo sobre la superficie del catalizador o substrato y la concentración de hidrocarburo en el gas.

$$\begin{aligned}
 X_{HC,S} = & \frac{k_m}{\frac{\alpha}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \underbrace{\left(k_{ads} \cdot \eta_{int,ads} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} + \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot \eta_{int,ox,HC} \cdot X_{O_2}\right)}_a} \cdot X_{HC} + \\
 & + \frac{k_{des} \cdot \eta_{int,des} \cdot \theta \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}}}{\underbrace{k_{ads} \cdot \eta_{int,ads} \cdot (1 - \theta) \frac{\Psi}{n_{T,gas}} + \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot \eta_{int,ox,HC} \cdot X_{O_2} + \frac{\pi \cdot k_m}{\alpha \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)}}_b}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Utilizando esta relación, la ecuación de conservación de especies sobre el gas puede ser expresada del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{HC}}{dx} = & -\frac{1}{u_x} \cdot \left[-\frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\right] \cdot \left(-\frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot \eta_{int,ox,HC} \cdot (a \cdot X_{HC} + b) \cdot X_{O_2}\right) - \\
 & -\frac{1}{u_x} \cdot \left[-\frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\right] \cdot \left(-k_{ads} \cdot \eta_{int,ads} \cdot (a \cdot X_{HC} + b) \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} + k_{des} \cdot \eta_{int,des} \cdot \theta \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}}\right)
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Integrando a lo largo de toda la longitud del monolito se obtiene que la concentración de hidrocarburos a la salida de este viene dada por la expresión (3.33).

$$X_{HC,out} = \frac{(d + c \cdot X_{HC,in}) \cdot e^{c \cdot \frac{L_{mon}}{u_x}} - d}{c} = \frac{(d + c \cdot X_{HC,in}) \cdot e^{c \cdot \tau} - d}{c} \tag{3.33}$$

donde las constantes c y d provienen de la integración y vienen dadas por:

$$c = \frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \left(-k_{ads} \cdot (1 - \theta) \cdot \eta_{int,ads} \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} - \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot X_{O_2} \cdot \eta_{int,ox,HC}\right) \tag{3.34}$$

$$d = \frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \left(k_{des} \cdot \theta \cdot \eta_{int,des} + \left(-k_{ads} \cdot (1 - \theta) \cdot \eta_{int,ads} \cdot \frac{\Psi}{n_{T,gas}} - \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox,HC}} \cdot X_{O_2} \cdot \eta_{int,ox,HC}\right) \cdot b\right) \tag{3.35}$$

Con lo cual, la variación en la concentración de hidrocarburos entre la entrada y la salida del DOC es directa:

$$\Delta X_{HC} = X_{HC,out} - X_{HC,in} \tag{3.36}$$

Monóxido de carbono (CO)

Para el monóxido de carbono el modelo es mucho más sencillo ya que no existe adsorción/desorción, todo se elimina por oxidación. Por tanto, las ecuaciones (3.37) y (3.38) de conservación de especies químicas son mucho más sencillas.

$$\frac{dX_{CO}}{dx} = -\frac{1}{u_x} \cdot \frac{4 \cdot k_m}{\alpha} \cdot (X_{CO} - X_{CO,S}) \quad (3.37)$$

$$-\frac{k_m \cdot \pi}{\alpha \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)} \cdot (X_{CO} - X_{CO,S}) = -\frac{k_{ox,CO}}{G_{ox,CO}} \cdot \eta_{int,ox,CO} \cdot X_{CO,S} \cdot X_{O_2} \quad (3.38)$$

Como en el caso de los hidrocarburos, las constantes cinéticas que aparecen son obtenidas a partir de la ecuación de Arrhenius y las eficiencias en base al módulo de Thiele.

Combinando las dos ecuaciones anteriores como se ha hecho para los hidrocarburos e integrando a lo largo de todo el monolito se puede obtener la concentración de CO a la salida del DOC.

$$X_{CO,out} = X_{CO,in} \cdot e^{-\frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \frac{k_{ox,CO}}{G_{ox,CO}} \cdot \eta_{int,ox,CO} \cdot \alpha \cdot X_{O_2} \cdot \frac{L_{DOC}}{u_x}} \quad (3.39)$$

Finalmente, es directo obtener la variación de dicha concentración.

$$\Delta X_{CO} = X_{CO,out} - X_{CO,in} \quad (3.40)$$

Óxidos de nitrógeno (NOx)

Para el caso de los óxidos de nitrógeno la reacción redox es totalmente reversible ya que la velocidad con que el NO se oxida es del orden de la velocidad con la que el NO_2 se reduce.



Por tanto, para determinar el sentido de la reacción es necesario tener en cuenta una constante de equilibrio.

$$K_{eq,NOx} = \frac{X_{NO_2}}{X_{NO} \cdot \sqrt{X_{O_2}}} \Big|_{eq} = A_{eq,NOx} \cdot e^{\frac{\Delta H_{NO}}{R \cdot T}} \quad (3.42)$$

En función de esta constante, se pueden dar dos casos:

$$\frac{X_{NO_2,in}}{X_{NO,in} \cdot \sqrt{X_{O_2,in}}} > K_{eq,NOx} \rightarrow \text{Reduccion del } NO_2 \quad (3.43)$$

$$\frac{X_{NO_2,in}}{X_{NO,in} \cdot \sqrt{X_{O_2,in}}} < K_{eq,NOx} \rightarrow \text{Oxidacion del NO} \quad (3.44)$$

Para el primero de ellos, donde el NO_2 se reduce, las ecuaciones de conservación de especies son las siguientes:

$$\frac{dX_{NO_2}}{dx} = -\frac{1}{u_x} \cdot \frac{4 \cdot k_m}{\alpha} \cdot (X_{NO_2} - X_{NO_2,S}) \quad (3.45)$$

$$-\frac{k_m \cdot \pi}{\alpha \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)} \cdot (X_{NO_2} - X_{NO_2,S}) = \frac{k_{ox}}{G_{redox}} \cdot \eta_{int,ox} \cdot X_{NO,S} \cdot \sqrt{X_{O_2}} - \frac{k_{red}}{G_{redox}} \cdot \eta_{int,red} \cdot X_{NO_2,S} \quad (3.46)$$

Una vez más, las constantes cinéticas y las eficiencias de difusión que aparecen son calculadas a partir de la ecuación de Arrhenius y el módulo de Thiele respectivamente.

Procediendo como se hizo para los hidrocarburos y el monóxido de carbono, donde se expresaba la concentración en la superficie del catalizador en función de la concentración en el gas e integrando a lo largo del monolito se puede obtener la concentración a la salida del DOC de NO_2 .

$$X_{NO_2,out} = \frac{(a + b \cdot X_{NO_2,in}) \cdot e^{b\tau} - a}{b} \quad (3.47)$$

Las constantes a y b vienen dadas por las ecuaciones (3.48) y (3.49).

$$a = \frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \frac{k_{ox}}{G_{redox}} \cdot \eta_{int,ox} \cdot X_{NOx} \cdot \sqrt{X_{O_2}} \quad (3.48)$$

$$b = -\frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot (k_{ox} \cdot \eta_{int,ox} \cdot \sqrt{X_{O_2}} + k_{red} \cdot \eta_{int,red}) \cdot \frac{k_m}{k_m \cdot G_{redox} + \frac{\alpha}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot k_{red} \cdot \eta_{int,red}} \quad (3.49)$$

Por otro lado, para el caso en que la reacción principal es la oxidación del NO , las ecuaciones de conservación son las análogas a las ecuaciones (3.45) y (3.46) para el caso del NO_2 . Operando con ellas e integrando como en el resto de casos se obtiene la concentración molar del NO a la salida del DOC.

$$X_{NO,out} = \frac{(a + b \cdot X_{NO,in}) \cdot e^{b\tau} - a}{b} \quad (3.50)$$

Las constantes a y b vienen dadas por las ecuaciones (3.51) y (3.52).

$$a = \frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \frac{k_{red}}{G_{redox}} \cdot \eta_{int,red} \cdot X_{NOx} \quad (3.51)$$

$$b = -\frac{4}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot (k_{ox} \cdot \eta_{int,ox} \cdot \sqrt{X_{O_2}} + k_{red} \cdot \eta_{int,red}) \cdot \frac{k_m}{k_m \cdot G_{redox} + \frac{\alpha}{\pi} \cdot \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot k_{ox} \cdot \eta_{int,ox} \cdot \sqrt{X_{O_2}}} \quad (3.52)$$

3.3.3. Difusión interna

Como anteriormente se ha adelantado, la difusión interna es la que controla la transferencia de masa dentro de los poros del catalizador. En ella, a parte de la difusividad molecular que gobierna la difusión externa, aparece una nueva difusividad que viene dada por la ecuación (3.53): la de Knudsen.

$$D_{k_n} = \frac{D_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot PM_n}} \quad (3.53)$$

Como se puede observar, en la difusividad de Knudsen no influye la especie en la que se está difundiendo.

Puesto que hay contribución de la de Knudsen y la molecular, que viene dada por la ecuación (3.22), es preciso calcular una difusividad efectiva con la que trabajar.

$$D_{efn,l} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{m_{n,l}}} + \frac{1}{D_{k_n}} \right)^{-1} \quad (3.54)$$

En la expresión 3.54 el parámetro ϵ hace referencia a la porosidad del recubrimiento o *washcoat* mientras que τ es la tortuosidad. Este parámetro es el cociente entre la longitud de la superficie del poro y la longitud en línea recta entre la superficie y la pared del catalizador.

El siguiente paso consiste en obtener el módulo de Thiele ($\phi_{n,l}$) mediante la expresión (3.55). Este es un número adimensional que determina la importancia relativa entre la velocidad de una reacción y la velocidad de difusión. Para ello es preciso calcular primero la constante cinética k_n para lo cual se aplica la ecuación de Arrhenius ya explicada (ecuación (3.23)). Finalmente, una vez obtenido el modulo de Thiele se procede al cálculo de la eficiencia de la difusión.

$$\phi_{n,l} = \frac{r_{ch}}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_n}{D_{efn,l}}} \rightarrow \eta_{intn,l} = \frac{1}{\phi_{n,l}} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \phi_{n,l})} - \frac{1}{3 \cdot \phi_{n,l}} \right) \quad (3.55)$$

Capítulo 4

Metodología de calibración

Índice

4.1. Ensayos experimentales	31
4.1.1. Banco motor	32
4.2. Calibración de los submodelos del DOC	33
4.2.1. Submodelo de pérdida de presión	34
4.2.2. Submodelos de transmisión de calor y reactividad	36

Tal y como se dijo en la introducción del trabajo, se realiza una calibración del modelo computacional del DOC a partir de ensayos experimentales. A continuación se definirán estos ensayos y el proceso de calibración del modelo.

4.1. Ensayos experimentales

Dichos ensayos experimentales han sido realizados por el grupo de investigadores del instituto universitario de investigación CMT - Motores Térmicos y son de tres tipos diferentes:

- Ensayos estacionarios a baja carga. El motivo principal por el que se realizan a baja carga es para que la temperatura no sea demasiado alta y el DOC no esté funcionado a pleno rendimiento, lo cual permite observar y analizar mejor lo que realmente está ocurriendo con dicho sistema.
- Ensayos de arrastre. Estos ensayos se realizan con freno motor, el cual es un motor de tipo eléctrico que o bien frena al motor o bien lo hace girar sin necesidad de combustión. En este caso se realiza la segunda tipología de ensayo por lo que no hay consumo de combustible y consecuentemente no hay emisiones. Esto solamente sirve para caracterizar la pérdida de presión que tiene lugar en el DOC.
- Ensayo de ciclo WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycles) [8]. Estos son ensayos muy no estacionarios de homologación a nivel mundial para motores de vehículos ligeros que sustituyen a los NEDC a nivel europeo. En ellos se impone un perfil de velocidades que hacen que el motor se adapte a las condiciones de carga y

potencia necesarias y se miden parámetros como el nivel de contaminantes emitidos o consumo de combustible entre otros, que deben ajustarse a la norma.

Todos ellos se han llevado a cabo en una instalación de la cual dispone el departamento y se denomina banco motor. En la figura 4.1 se puede observar el DOC sobre el que se realizaron todos los ensayos anteriormente mencionados instalado sobre el banco motor del departamento.

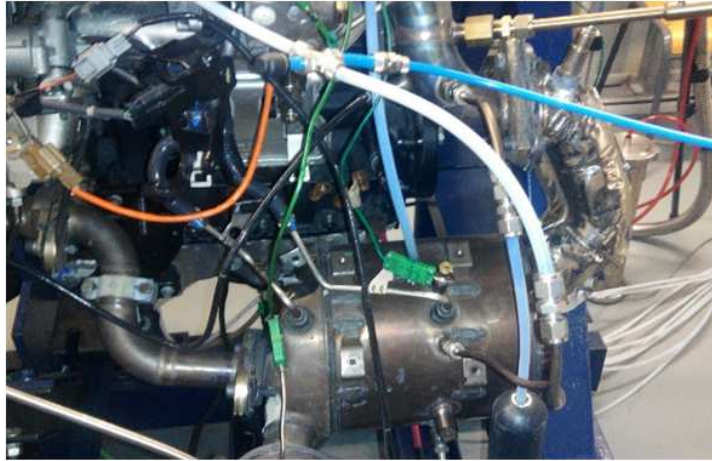


Figura 4.1: Instalación del DOC en el banco motor empleada en los ensayos.

4.1.1. Banco motor

A grandes rasgos, un banco motor es una instalación que se emplea para desarrollar, caracterizar y ensayar motores. Permite estudiar muy diferentes regímenes de operación de los motores que se analizan y obtener medidas de muchas y variadas variables físicas asociadas a dichos regímenes de operación.

Cuentan con sofisticados instrumentos de medida, como pueden ser sensores (o transductores), sistemas de adquisición de datos y diferentes actuadores para controlar el estado de funcionamiento del motor. Dichos sensores pueden medir cualquier variable física de interés, que típicamente son:

- Temperaturas y presiones en diferentes puntos del motor.
- Tasas de consumo de combustible, admisión de aire y flujo másico trasegado por el motor. Normalmente se obtienen usando diferentes instrumentos de medida, aunque también son variables que se pueden hallar del postprocesado de datos.
- Relación aire-combustible de la mezcla a la entrada.
- Concentración de contaminantes en los gases de escape tales como monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas sólidas.
- Par del cigüeñal y velocidad angular de giro.

El esquema del banco motor que se ha empleado en los ensayos experimentales necesarios para este trabajo es el que aparece en la figura 4.2. En él se puede observar algo de interés y es el sistema de recirculación de gases de escape o EGR. Este se emplea para bajar la temperatura en la cámara de combustión ya que al introducir aire que ya ha sido quemado (aire inerte) y normalmente refrigerado la proporción de aire fresco a quemar es menor (hay menos oxígeno en la mezcla) y por tanto se necesita menos combustible [3]. Bajar la temperatura de la cámara de combustión es beneficioso desde el punto de vista de reducción de NOx, aunque aumenta la concentración de otros contaminantes como hidrocarburos o monóxido de carbono ya que disminuye la temperatura en el DOC y por tanto su eficiencia. También tiene un impacto negativo sobre las partículas de hollín que se generan (PM). Además disminuye la potencia que da el motor y por tanto en términos generales aumenta el consumo del mismo. Sin embargo, pese al gran número de desventajas que presenta la combustión a baja temperatura (*LTC: Low Temperature Combustion*) termina siendo rentable por su efecto sobre los NOx, ya que es muy complejo reducir estos contaminantes.

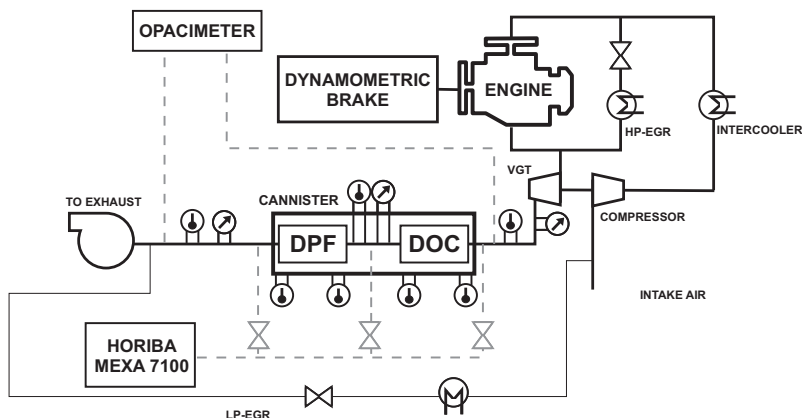


Figura 4.2: Esquema del banco motor utilizado.

Por otro lado, como se puede observar en la figura existe un EGR de alta presión (HP-EGR) que discurre desde la salida del compresor a la entrada de la turbina y otro de baja presión (LP-EGR) que va desde la salida de la turbina a la entrada del compresor [3]. El de alta se suele utilizar cuando el motor está trabajando en frío mientras que el de baja se emplea cuando ya se ha alcanzado una temperatura de consigna determinada que viene dada por el fabricante. Algo importante de notar es que el EGR de baja hace trasegar aire por el DOC y el DPF aumentando el caudal circulante sobre dichos sistemas.

4.2. Calibración de los submodelos del DOC

En el capítulo 3 se han explicado en detalle los tres submodelos con los que cuenta el modelo computacional del DOC desarrollado por el departamento de motores CMT. Estos son: el submodelo de pérdida de presión, el de transferencia de calor y el de reactividad. A continuación, en este apartado se va a proceder a la calibración de dichos submodelos a partir de ensayos experimentales realizados por el personal investigador del departamento sobre el modelo de motor R9M. Los ensayos experimentales que se llevan a cabo son los que se han explicado en la sección 4.1.

Para calibrar los tres submodelos se sigue un proceso como el representado en la figura 4.3. En primer lugar y de modo totalmente desacoplado del resto, se lleva a cabo la calibración del submodelo de pérdida de presión para lo cual se realizan los ensayos de arrastre anteriormente explicados. Una vez conseguido esto se procede a calibrar los dos submodelos restantes, el de reactividad y el de transferencia de calor. Para ello se sigue un proceso iterativo donde tienen lugar ensayos estacionarios a baja carga y ensayos del ciclo de homologación WLTC, los cuales también han sido explicados anteriormente. A continuación se comentan por separado las calibraciones realizadas.

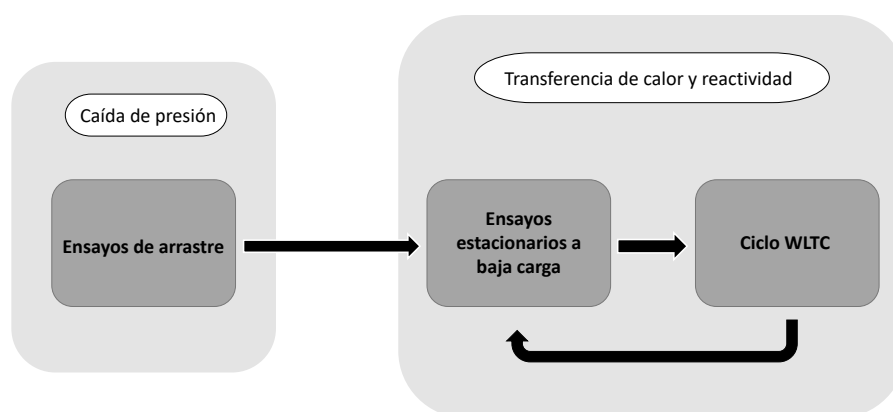


Figura 4.3: Esquema del modo de calibración del modelo de DOC.

4.2.1. Submodelo de pérdida de presión

Para calibrar el submodelo de pérdida de presión del DOC se realizan ensayos de arrastre con el motor a diferentes regímenes de giro, que van de 1000 a 3000 revoluciones por minuto.

En un DOC existen pérdidas de presión de dos tipos: por un lado está la debida a la fricción en las paredes del mismo, la cual es lineal con la velocidad, y por otro lado se encuentra la pérdida de presión inercial que está relacionada con el cuadrado de la velocidad. Por tanto, a altas velocidades la componente inercial dominará sobre la anterior, mientras que a bajas velocidades ambas serán comparables y por tanto se deberán de tener en cuenta del mismo modo.

En el modelo de pérdida del presión del DOC implementado no se hace distinción entre estas dos componentes que se acaban de explicar, simplemente se expresa como en la ecuación (4.1). Como se puede ver en ella existe una constante llamada K_{DOC} que se encarga de ponderar más un efecto u otro. Esta constante, la cual caracteriza al DOC y es exclusiva para uno en concreto, varía con la velocidad, o equivalentemente con el número de Reynolds, como se aprecia en la figura 4.4. Por tanto a velocidades altas este parámetro es prácticamente constante y bajo, marcando así la dependencia de la pérdida de presión con el cuadrado de la velocidad (pérdida de presión inercial). De este modo, se puede resumir

diciendo que la calibración del submodelo de pérdida de presión consiste básicamente en ajustar esta constante de pérdida de presión K_{DOC} que caracteriza el DOC.

$$\Delta p_{DOC} = \frac{1}{2} \cdot K_{DOC} \cdot \rho_{in} \cdot u_{in}^2 \quad (4.1)$$

Para obtener la evolución con la velocidad de dicha constante característica del DOC se realizan cálculos en discreto utilizando valores de caídas de presión medidos experimentalmente. Se trata de conseguir predecir el gasto másico real asociado a dicha caída de presión, que ha sido medido también experimentalmente y por tanto es conocido, mediante variaciones en el valor de K_{DOC} . De este modo, puesto que cada pareja de valores de caída de presión y gasto másico están asociados a un valor de la velocidad a la entrada del DOC se consigue así obtener una relación entre dicha constante y la velocidad. Dicha relación, pero expresando la velocidad en función del Reynolds donde se toma como longitud característica el diámetro del canal (α) es la que viene expresada en la ecuación (4.2). En la figura 4.4 se puede observar su representación, donde el ajuste en azul es para el banco de flujo y el rojo es para el motor R9M, motor empleado en el estudio que se está llevando a cabo.

$$K_{DOC} = \frac{A}{Re^3 + B} + C \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 87752682.55 \\ B = 23328.27 \\ C = 240 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

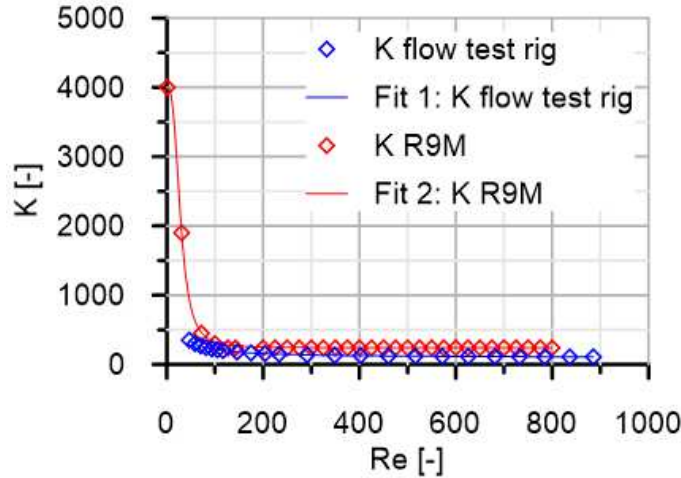


Figura 4.4: Esquema del modo de calibración del modelo de DOC.

Cabe decir además que, como se puede observar en la figura 4.1 donde se muestra el montaje del DOC en los ensayos experimentales, la toma de medida de presión a la entrada del mismo se encuentra localizada delante de un codo en el conducto. Este codo implica una pérdida de presión adicional a la que tiene lugar en el propio DOC y que también ha sido caracterizada con el ajuste de la constante K_{DOC} .

4.2.2. Submodelos de transmisión de calor y reactividad

Como anteriormente se ha comentado, la calibración de estos dos submodelos sigue un proceso iterativo para conseguir el mejor ajuste posible en el ciclo WLTC, el cual es un ciclo de homologación frente a contaminantes. En dicho proceso iterativo se realizan ensayos estacionarios a baja carga junto al ya comentado ciclo WLTC. Si bien, se prima el ciclo WLTC frente a los otros por su evidente importancia, empleando estos ensayos estacionarios a baja carga simplemente para encontrar valores iniciales de los parámetros de calibración. Estos parámetros de calibración son la energía de activación y la constante pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, así como la capacidad máxima de adsorción de la zeolita.

Por un lado, en dichos ensayos estacionarios se va variando el grado de carga (cociente entre el par dado y el para máximo que ofrece el motor) tomando los siguientes valores: 5%, 10%, 15%, 20% y 40%. A su vez, esto se realiza para tres velocidades diferentes: 1500 rpm, 2000 rpm y 2500 rpm. En la figura 4.5 de la izquierda se puede observar, para las tres velocidades diferentes a las que se realiza el ensayo, la variación del par del motor, que no es más que la variación del grado de carga. Además, en la figura de la derecha se puede observar como va variando el gasto másico que trasiega el motor, que como era de intuir es mayor a mayor velocidad de giro del motor.

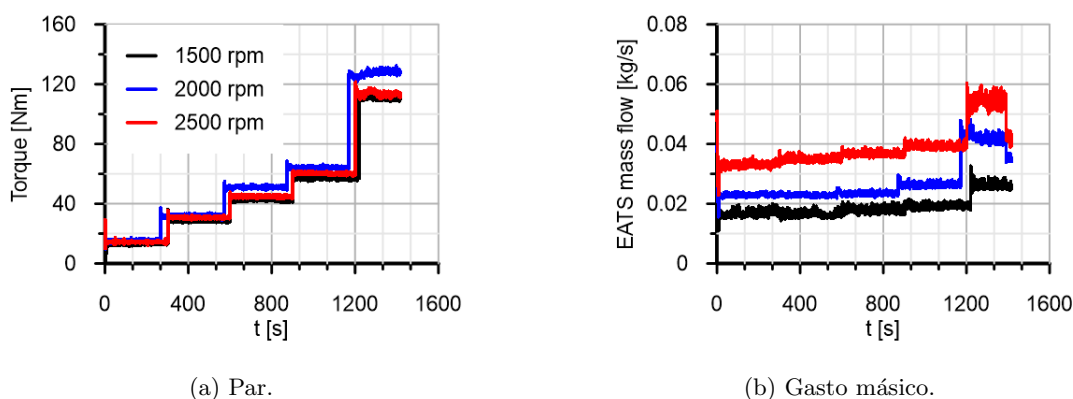


Figura 4.5: Par y gasto másico en ensayos estacionarios a baja carga.

A continuación se obtienen las eficiencias instantáneas para el HC y el CO a los tres regímenes diferentes de giro, que son las representadas en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9. Para poder comprenderlas bien, es necesario tener en cuenta primero como se comporta la temperatura a la entrada del DOC, que viene representada en la figura siguiente.

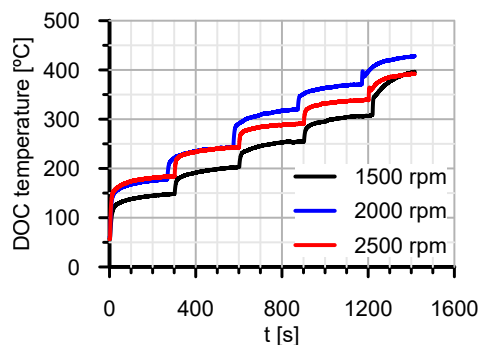
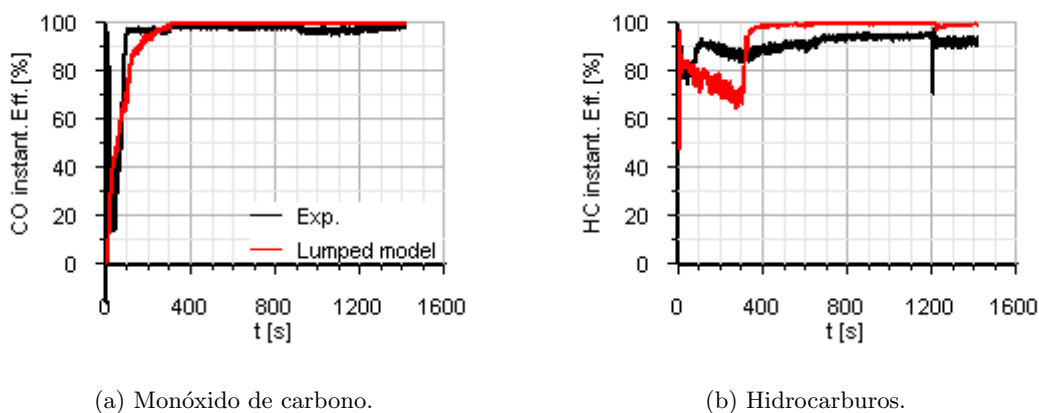


Figura 4.6: Temperatura a la entrada del DOC.

Puede apreciarse que es máxima para 2000 rpm, ya que es para este régimen para el que el par del motor es mayor, como puede verse en la figura 4.5a. Al ir aumentando el grado de carga en el ensayo, la temperatura va aumentando, lo cual es lógico. Esto tiene influencia sobre las eficiencias instantáneas de conversión que ya se han mencionado, y en mayor parte sobre el CO, ya que en los primeros instantes donde la temperatura es baja la combustión no es muy buena. Sin embargo, no influye tanto sobre los hidrocarburos puesto que estos además de quemarse, existe otro proceso que es el de adsorción/desorción que permite eliminarlos y a baja temperaturas donde la combustión no es óptima entra en juego este fenómeno. Esto es por lo que las eficiencias instantáneas que se han representado para los hidrocarburos nunca son del 0% como se puede observar en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9.

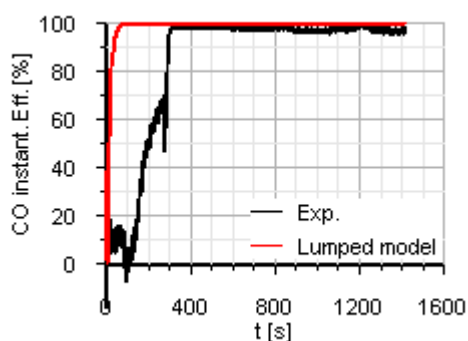


(a) Monóxido de carbono.

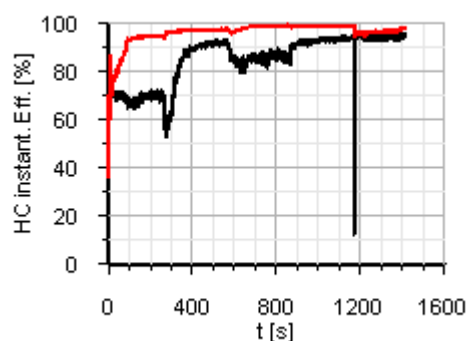
(b) Hidrocarburos.

Figura 4.7: Eficiencias de conversión instantáneas para 1500 rpm.

Lo que se acaba de comentar contribuye a que en los instantes iniciales que se representa en dichas gráficas el ajuste de calibración no sea muy bueno, corrigiéndose un poco conforme avanza el tiempo, aunque hay casos en los que se sobrestima esta eficiencia. Si bien, y como anteriormente se dijo, se prima el ciclo WLTC sobre este ensayo, este únicamente se utiliza para observar y entender tendencias principales y valores iniciales de los parámetros de calibración.

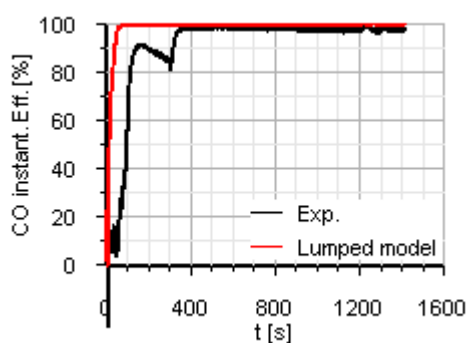


(a) Monóxido de carbono.

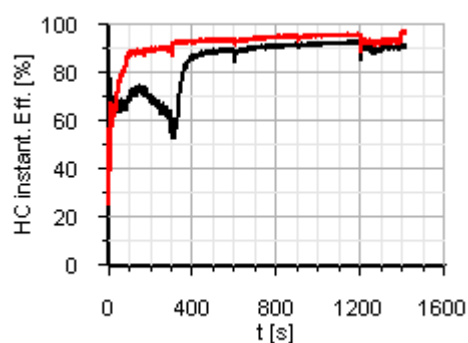


(b) Hidrocarburos.

Figura 4.8: Eficiencias de conversión instantáneas para 2000 rpm.



(a) Monóxido de carbono.



(b) Hidrocarburos.

Figura 4.9: Eficiencias de conversión instantáneas para 2500 rpm.

En cuanto al ciclo WLTC, se trata de un ensayo muy no estacionario donde se impone un perfil de velocidades muy dinámico que el motor debe seguir. Esto se puede observar en la figura 4.10, donde además se puede ver también en negro el par del motor asociado a dicho perfil de velocidades.

Como resultados de los contaminantes sobre los que trabaja el DOC obtenidos de reproducir el ciclo WLTC, que como ya se ha dicho en varias ocasiones son el monóxido de carbono y los hidrocarburos, se obtienen los datos en la figura 4.11, donde aparecen tanto las eficiencias de conversión como la cantidad acumulada de dichos contaminantes en entrada y salida del DOC. Cabe decir que no se ajusta a la normativa vigente de emisiones (EURO 6) ya que el motor sobre el que se están realizando los ensayos es un EURO 4.

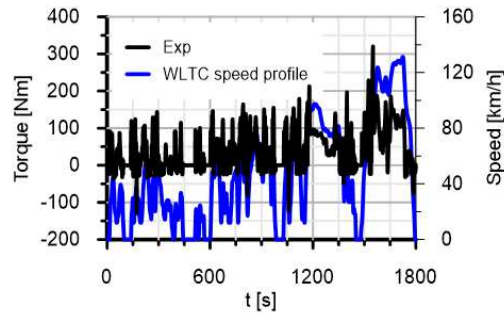
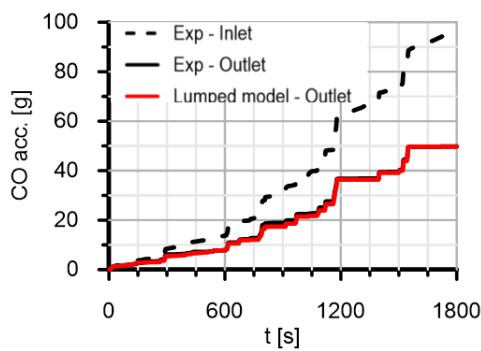
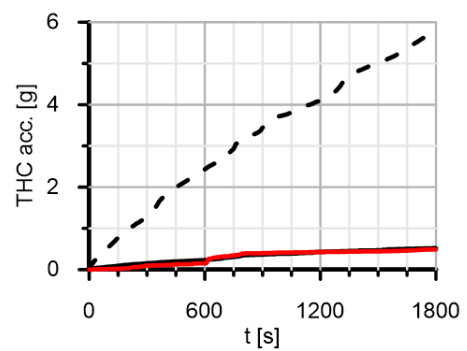


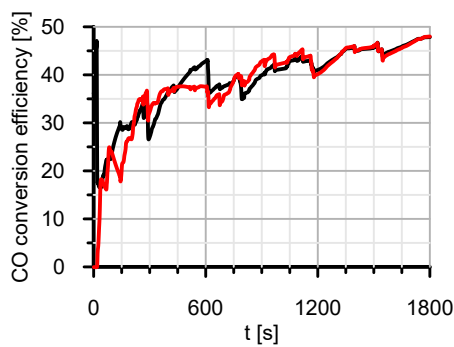
Figura 4.10: Perfil de velocidades del ciclo WLTC y par del motor asociado.



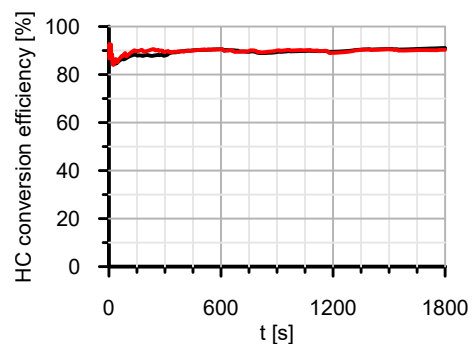
(a) Variación de CO debida al DOC



(b) Variación de HC debida al DOC



(c) Eficiencia en la conversión de CO



(d) Eficiencia en la conversión de HC

Figura 4.11: Resultados de los contaminantes CO y HC sobre los que actúa el DOC bajo el ciclo de homologación WLTC.

Capítulo 5

Discusión de resultados

Índice

5.1. Difusión interna	41
5.1.1. Influencia del tamaño de poro	42
5.1.2. Cálculo de la difusividad molecular	45
5.1.3. Módulo de Thiele y eficiencia de la difusión	50
5.2. Mecanismos de reacción de los hidrocarburos	52
5.2.1. Cálculos estacionarios. Escalones de temperatura	53
5.2.2. Ciclo WLTC	59

5.1. Difusión interna

En cuanto a la difusión interna, la cual gobierna la transferencia de masa en el interior de los poros del catalizador, se va a realizar un análisis de sensibilidad sobre la influencia del tamaño de dichos poros sobre la difusividad. Además, también se estudiará la posibilidad de calcular la difusividad molecular con otro modelo mucho más sencillo y rápido de utilizar que el actualmente implementado en el modelo computacional de reactividad del DOC.

Para llevar a cabo este análisis se seleccionan el hidrocarburo $C_{10}H_{22}$, el monóxido de carbono (CO), el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) como compuestos que se difunden, ya que son los que reaccionan en el DOC. Como gases sobre los que se difunden los anteriores se toman el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el oxígeno (O_2) y el nitrógeno (N_2), puesto que son los que contiene el gas de escape. Se pueden observar en la tabla 5.1 a modo de resumen.

Gases que se difunden			
$C_{10}H_{22}$	CO	NO	NO_2
Gases sobre los que se difunden			
H_2O	CO_2	O_2	N_2

Tabla 5.1: Tabla resumen de compuesto que se difunden y sobre los que se difunden.

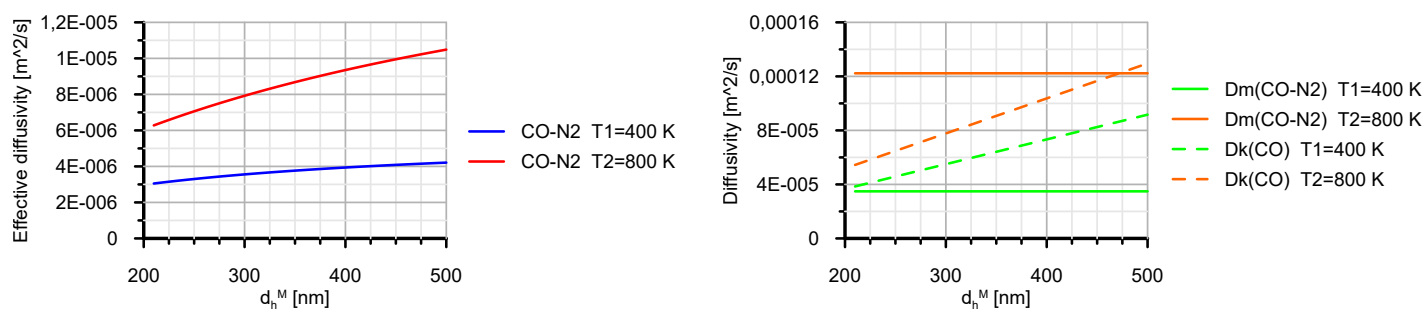
5.1.1. Influencia del tamaño de poro

Pese a que el tamaño de poro no influye en la difusividad molecular, si que lo hace en la de Knudsen, ya que como se puede ver en la ecuación (3.53) que se explicó en el submodelo de reactividad ambos parámetros son directamente proporcionales. Por tanto, debido a ello la difusividad efectiva, ecuación (3.54), aparece también influenciada por este parámetro.

A continuación se va a analizar este fenómeno tomando un rango de variación del diámetro de poro de 210 a 500 nanómetros y dos valores para la temperatura, uno a baja (400 K) y otro a alta (800 K). Se realizará para difusiones únicamente sobre nitrógeno, ya que al ser el componente mayoritario en la composición de los gases de escape el error cometido cabe pensar que será muy pequeño frente a la simplificación que esto conlleva. Aún así mas tarde se evaluará este error. Cabe decir también que los valores de la porosidad (ϵ) y tuortosidad (τ) seleccionados para el cálculo de la difusividad de Knudsen son 0.5 y 3 respectivamente.

En la figura 5.1 se puede observar la variación con el diámetro de poro de las tres difusividades para el caso del monóxido de carbono. Como anteriormente se había comentado, en la figura 5.1b puede verse como la difusividad molecular se mantiene invariante con el tamaño de poro, mientras que la de Knudsen es creciente con este. Además, y como era de esperar, al aumentar la temperatura la difusividad es mayor.

Puesto que la difusividad limitante es la menor, ya que es la que implica un transporte de masa más lento, se puede identificar fácilmente que a baja temperatura (400K) la limitante es la molecular, lo cual también se refleja en la difusividad efectiva de la figura 5.1a a través de una pendiente pequeña de la curva. Por su parte, a alta temperatura (900K) la difusividad limitante es la de Knudsen, lo que implica una pendiente mayor en la difusividad efectiva.



(a) Difusividad efectiva.

(b) Difusividades molecular y de Knudsen.

Figura 5.1: Variación de las difusividades del CO en N_2 con el tamaño de poro.

Para el caso del monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno, el comportamiento que se observa es exactamente el mismo que el descrito anteriormente para el monóxido de carbono, como puede verse en las figuras 5.2 y 5.3.

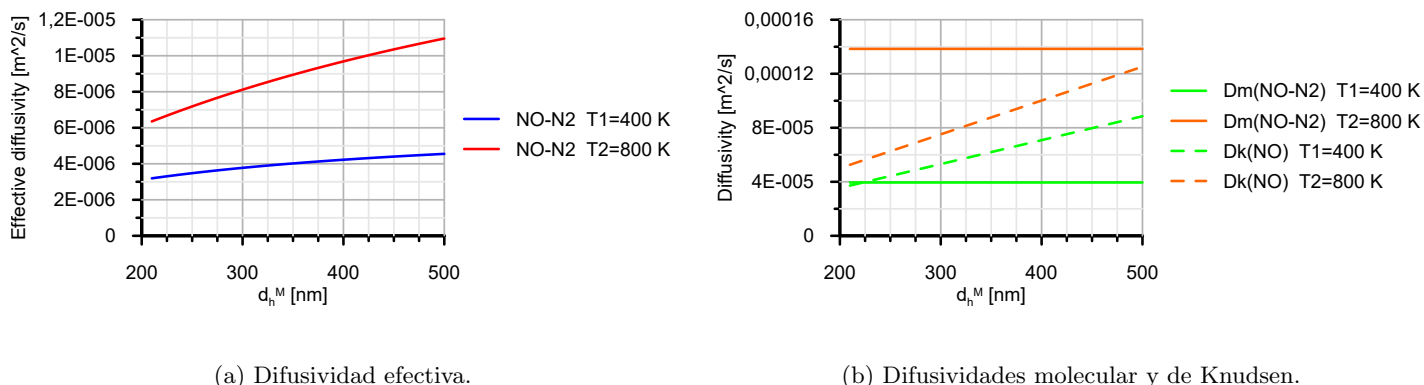


Figura 5.2: Variación de las difusividades del NO en N_2 con el tamaño de poro.

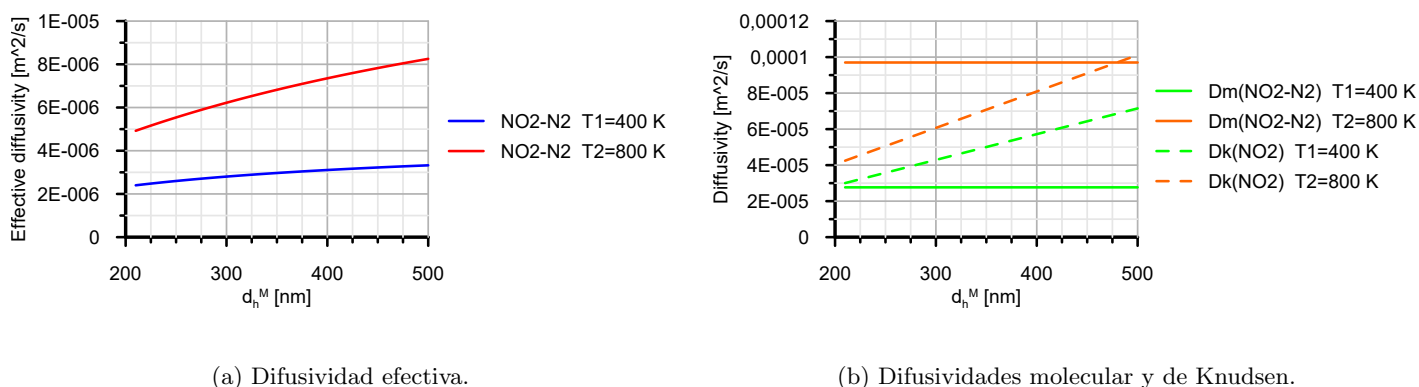
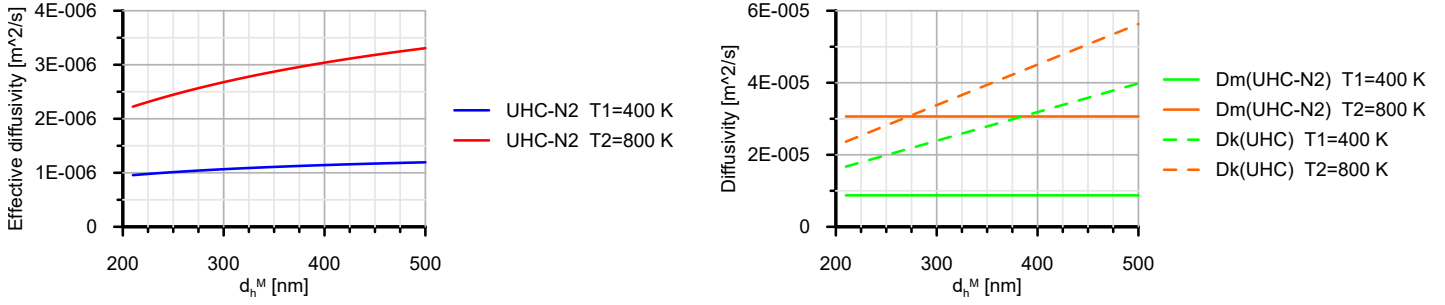


Figura 5.3: Variación de las difusividades del NO_2 en N_2 con el tamaño de poro.

Sin embargo, para el caso del hidrocarburo existe una diferencia muy significativa a tener en cuenta. Como puede observarse en la figura 5.4b, incluso a altas temperaturas existe un rango de diámetros de poro donde la difusividad molecular es limitante. Esto se debe a que este compuesto presenta un alto peso molecular que como muestra la ecuación (3.22) mantiene una relación inversa con la difusividad molecular. Por tanto, tal y como muestra la figura 5.4a la pendiente de la curva de la difusividad efectiva a altas temperaturas es mucho menor que la respectiva al resto de especies analizadas anteriormente.

Como anteriormente se ha comentado, se han calculado todas las difusividades en nitrógeno por ser el componente mayoritario del gas de escape. Esto es una simplificación asumida y para mayor precisión debería de trabajarse con difusiones en la mezcla de gas de escape. Esto únicamente afecta la difusividad molecular, quedando exenta de esto la difusividad de Knudsen, que como se puede ver en la ecuación (3.53) no depende de la sustancia en la que se difunde.

Puesto que la especie afectada en mayor medida por la difusividad molecular es el hidrocarburo, como acaba de explicarse, se procede a estudiar el comportamiento de la difusividad efectiva de este sobre una composición de gas de escape habitual en los motores



(a) Difusividad efectiva.

(b) Difusividades molecular y de Knudsen.

 Figura 5.4: Variación de las difusividades del hidrocarburo en N_2 con el tamaño de poro.

como la que viene dada en la tabla 5.2.

X_{O_2}	X_{N_2}	X_{CO_2}	X_{H_2O}
0.09	0.71	0.13	0.07

Tabla 5.2: Composicion habitual asumida de gas de escape.

Para calcular la difusividad molecular de la mezcla se debe utilizar la ecuación (5.1). A partir de ella, la difusividad efectiva se calcula del mismo modo que se viene haciendo hasta ahora, mediante la expresión (3.54).

$$D_{m_{UHC,exhaust\ gas}} = \left[\frac{X_{O_2}}{D_{m_{UHC,O_2}}} + \frac{X_{N_2}}{D_{m_{UHC,N_2}}} + \frac{X_{CO_2}}{D_{m_{UHC,CO_2}}} + \frac{X_{H_2O}}{D_{m_{UHC,H_2O}}} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

Una vez hecho esto, se obtiene el comportamiento representado en la figura 5.7. En ella se puede observar como el error cometido entre la difusión en la mezcla y en nitrógeno es muy pequeño, siendo su valor máximo del orden del 3% para el máximo valor de diámetro de poro (500 nm) y para alta temperatura (800K). Por tanto, puesto que es en el hidrocarburo donde la difusividad molecular presenta una mayor importancia y el error que se produce es muy bajo, se puede concluir con que la hipótesis simplificadora asumida al comienzo tiene sentido y es admisible.

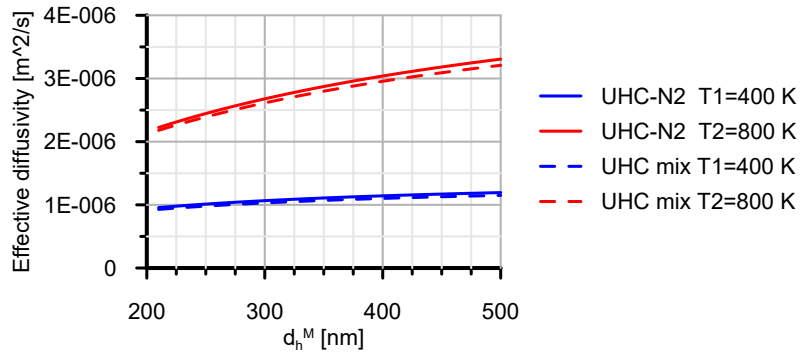


Figura 5.5: Comparación de la difusividad efectiva del hidrocarburo en N_2 y en la mezcla asumida.

5.1.2. Cálculo de la difusividad molecular

Para el cálculo de la difusividad molecular el modelo computacional implementado emplea la ecuación (5.2), llamada ecuación CO62, donde los pesos moleculares se introducen en g/mol , las temperaturas en grados Kelvin y los volúmenes críticos en cm^3/mol . Sin embargo, como se puede observar, esta requiere de ciertos parámetros concretos del compuesto que se difunde y también del compuesto sobre el que se difunde, como son el volumen crítico o la temperatura crítica [9],[10]. Por tanto, el objetivo de este apartado es, como se ha comentado en la introducción del mismo, realizar un análisis de sensibilidad donde se comparan la difusividad molecular obtenida con esta ecuación y con otra alternativa mucho más sencilla y rápida de utilizar ya que requiere de datos tabulados que para un determinado compuesto se obtienen en función del número de átomos que contenga de cada elemento [11]. Esta es la ecuación de Fuller que se puede observar en la expresión (5.3) del documento, donde todos los parámetros se introducen en unidades del sistema internacional.

$$D_{m,n,l}^{CO62} = \frac{2.616 \cdot \sqrt{\frac{1}{PM_n} + \frac{1}{PM_l}} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.81}}{\left(\frac{T_{c_n} \cdot T_{c_l}}{10000}\right)^{0.1405} \cdot \left[\left(\frac{V_{c_n}}{100}\right)^{0.4} + \left(\frac{V_{c_l}}{100}\right)^{0.4}\right]^2} \quad [cm^2/s] \quad (5.2)$$

$$D_{m,n,l}^{Fuller} = \frac{144.9 \cdot T^{1.75} \cdot p_0}{(\sigma_n + \sigma_l)^{2/3} \cdot \sqrt{2/10^{-3}} \cdot (1/PM_n + 1/PM_l)} \quad [cm^2/s] \quad (5.3)$$

Los gases que se seleccionan para llevar a cabo este análisis son los que ya se han comentado en la introducción del apartado y que aparecen en la tabla 5.1. A continuación se procede a comparar la difusividad molecular obtenida para cada especie con ambas ecuaciones. Se evalúa en un rango de temperaturas de entre 400 y 1400 grados Kelvin.

Hidrocarburo $C_{10}H_{22}$

Como se puede apreciar en ambas figuras, la ecuación de Fuller proporciona siempre un valor superior para la difusividad molecular que la ecuación CO62, donde el error entre ellas crece conforme aumenta la temperatura, es decir, es acumulativo. Además, dicho error depende de la especie sobre la que se está difundiendo el hidrocarburo, siendo máximo y del orden del 15 % para el agua a la temperatura máxima de 1400 K.

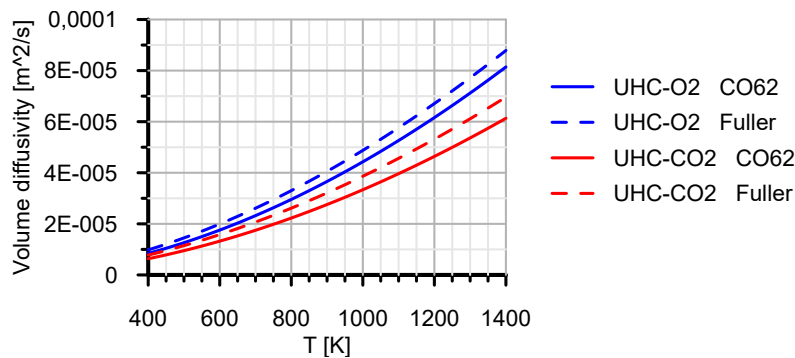


Figura 5.6: Difusividad molecular del hidrocarburo en O_2 y CO_2 .

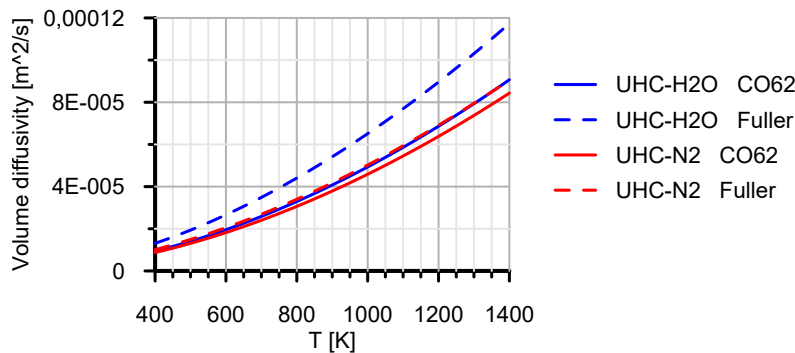


Figura 5.7: Difusividad molecular del hidrocarburo en H_2O y N_2 .

A continuación, como anteriormente ya se ha concluido que es sobre esta especie donde el efecto que la difusividad molecular presenta es mayor, resulta interesante realizar la comparativa de ambos modos de calcularla sobre una mezcla real de gases de escape. Empleando para ello la ecuación (5.1) anteriormente definida y la composición establecida en la tabla 5.2 se obtiene el comportamiento representado en la figura 5.8. En concordancia a lo anterior, la ecuación de Fuller proporciona valores superiores y el error es creciente con la temperatura, siendo máximo y del orden del 10 % a la temperatura máxima de 1400K.

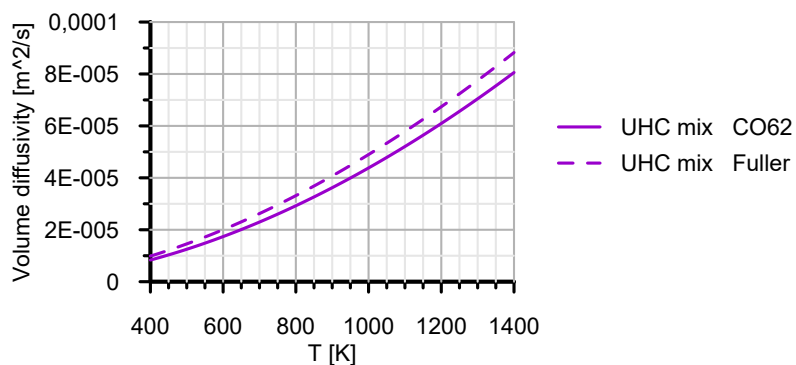


Figura 5.8: Difusividad molecular del hidrocarburo en H_2O y N_2 .

Monóxido de carbono

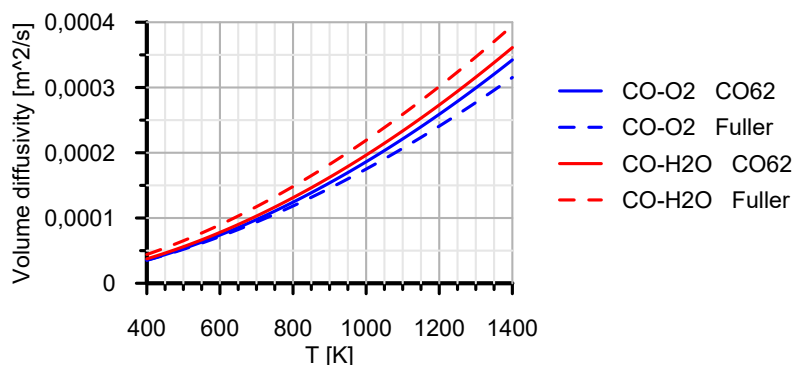


Figura 5.9: Difusividad molecular del monóxido de carbono en O_2 y H_2O .

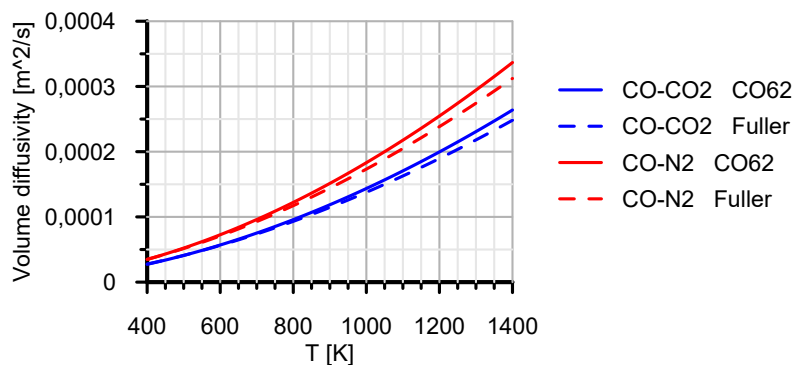


Figura 5.10: Difusividad molecular del monóxido de carbono en CO_2 y N_2 .

Como para el hidrocarburo anteriormente analizado, ambas ecuaciones proporcionan comportamientos parecidos. Nuevamente el error es acumulativo y creciente con la temperatura, siendo máximo para el agua a la temperatura de 1400 grados Kelvin, y del orden del 10 %.

Cabe notar que, pese a lo que se podría haber pensado al analizar el hidrocarburo de que la ecuación de Fuller proporciona valores superiores a los de la ecuación CO62, en este caso, excepto para el agua, esto no se cumple. En el análisis de las dos especies restantes se intentará obtener alguna conclusión acerca de esto.

Monóxido de nitrógeno

También para el monóxido de nitrógeno el comportamiento de la difusividad molecular debido a las dos ecuaciones es muy similar. El error es acumulativo y creciente con la temperatura, siendo máximo a 1400 grados Kelvin para el agua, lo que a priori parece ser una tendencia, ya que se ha cumplido para las dos especies anteriormente analizadas. Dicho valor máximo es del orden del 10 %.

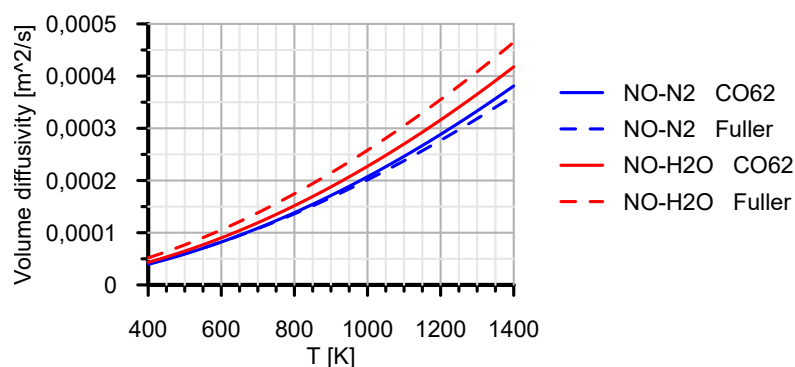


Figura 5.11: Difusividad molecular del monóxido de nitrógeno en O_2 y H_2O .

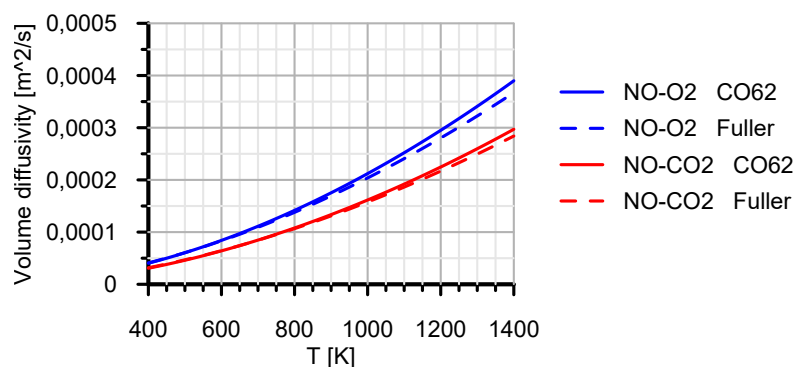


Figura 5.12: Difusividad molecular del monóxido de nitrógeno en CO_2 y N_2 .

Por otro lado, al igual que en el caso del monóxido de carbono, excepto para el agua la ecuación de Fuller proporciona valores inferiores que la ecuación CO62. Esto es contrario a lo que ocurre para el caso del hidrocarburo.

Dióxido de nitrógeno

Excepto para el agua, donde el error a 1400 grados Kelvin es máximo y del orden del 15%, ambas ecuaciones dan lugar a un comportamiento bastante similar. El error sigue siendo acumulativo y creciente con la temperatura, y ahora la ecuación de Fuller proporcionan valores superiores a la ecuación CO62 en todos los casos.

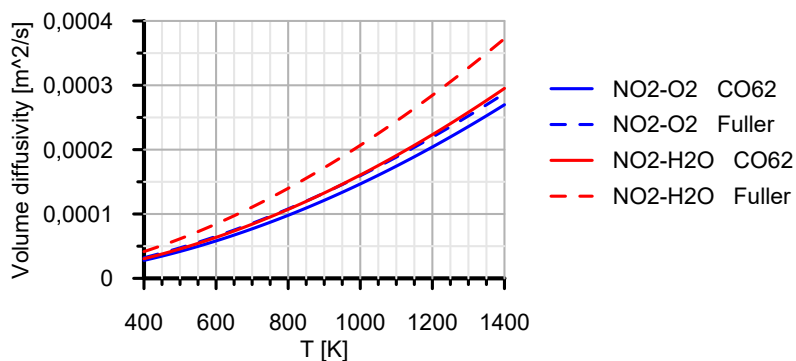


Figura 5.13: Difusividad molecular del dióxido de nitrógeno en O_2 y H_2O .

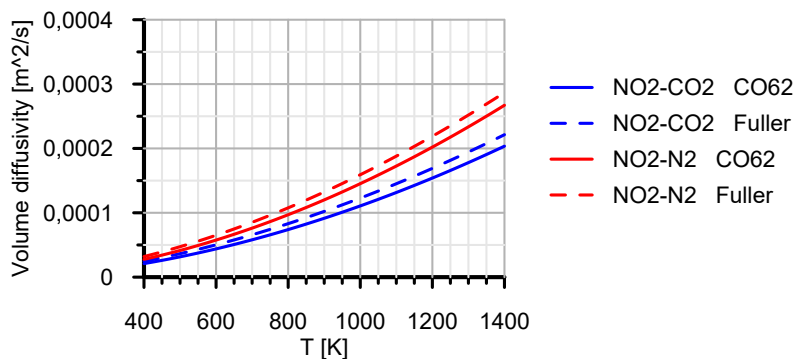


Figura 5.14: Difusividad molecular del dióxido de nitrógeno en CO_2 y N_2 .

Por tanto, en base a este estudio, se puede afirmar que ambas ecuaciones proporcionan comportamientos muy similares, no existiendo una tendencia clara entre cual proporciona valores más altos. Además, el error siempre será creciente con la temperatura y máximo para el caso de difusión en agua.

5.1.3. Módulo de Thiele y eficiencia de la difusión

En este apartado se procede al cálculo del módulo de Thiele y de la eficiencia de la difusión del hidrocarburo sobre la mezcla del gas de escape asumida en la tabla 5.2. Para ello se utiliza el cálculo que se ha realizado para la difusividad molecular en el apartado anterior con ambas ecuaciones que se pretenden comparar. Se trabaja con el hidrocarburo ya que es el que presenta una mayor influencia de la difusividad molecular y por tanto es donde mejor se puede observar dicha comparativa. El objetivo es ver como afecta la utilización de una u otra ecuación sobre la eficiencia de la difusión, así como ver su evolución con el diámetro de poro.

En primer lugar se calcula el módulo de Thiele empleando la ecuación (3.55), una vez que ya ha sido calculada la difusividad efectiva. En las figuras 5.15 y 5.16 se representa como varía el módulo de Thiele para alta y baja temperatura con el diámetro de poro, comparando los resultados obtenidos mediante la utilización de las fórmulas de Fuller y CO62.

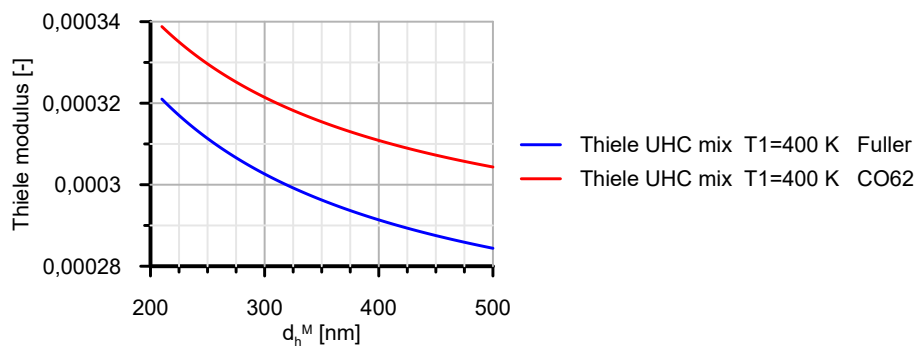


Figura 5.15: Comparativa del módulo de Thiele del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a baja temperatura (400K).

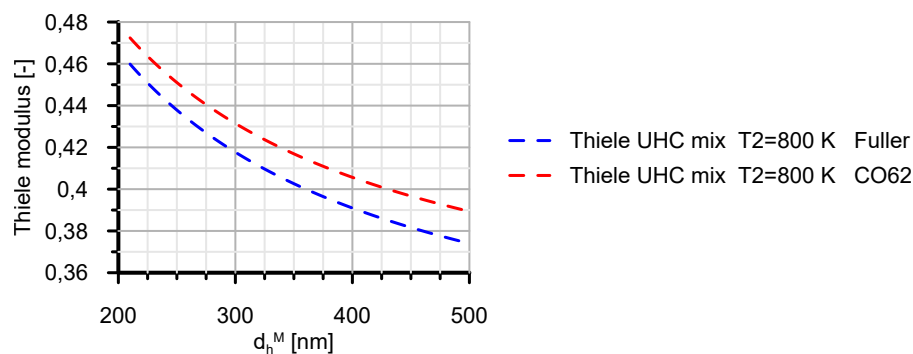


Figura 5.16: Comparativa del módulo de Thiele del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a alta temperatura (800K).

Como se puede observar en dichas figuras, el módulo de Thiele decrece al aumentar el tamaño del poro. Esto se debe a que a mayor diámetro de poro la difusividad de Knudsen es mayor y por tanto mayor la difusividad efectiva, con lo cual el módulo de Thiele decrece ya que mantienen una relación inversa como puede apreciarse en la ecuación (3.55). Por otro lado, al aumentar la temperatura dicho módulo de Thiele también aumenta ya que, como se puede observar de la ecuación de Arrhenius, ecuación (3.23), la constante cinética aumenta y por tanto por la ecuación (3.55) el módulo de Thiele se incrementa.

Finalmente, una vez conocido este parámetro se puede calcular la eficiencia de la difusión utilizando la correlación expresada en la ecuación (3.55), la cual depende únicamente del módulo de Thiele. Los resultados obtenidos aparecen en las figuras 5.17 y 5.18. En ellas puede observarse como a mayor temperatura la eficiencia es menor y a mayor tamaño de poro es mayor, es decir, un comportamiento exactamente opuesto al del módulo de Thiele. Esto indica que a mayor módulo de Thiele la eficiencia de la difusión es menor y viceversa, lo que tiene sentido, ya que si dicho módulo es alto la cinética de la reacción es dominante frente a la difusión, la cual es limitante, y por tanto la eficiencia de difusión será muy baja.

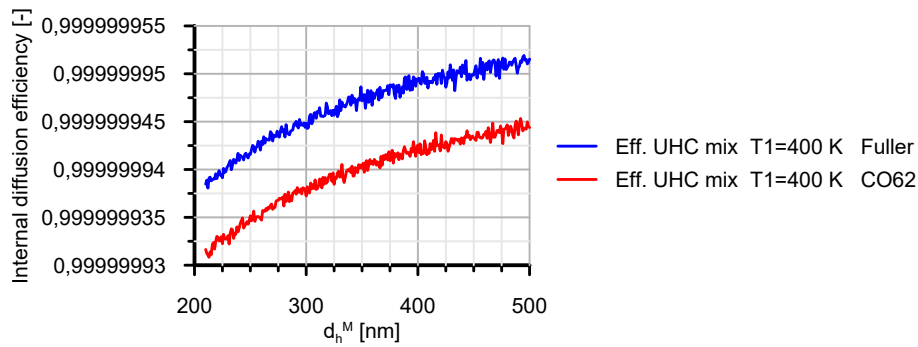


Figura 5.17: Comparativa de la eficiencia de difusión del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a baja temperatura (400K).

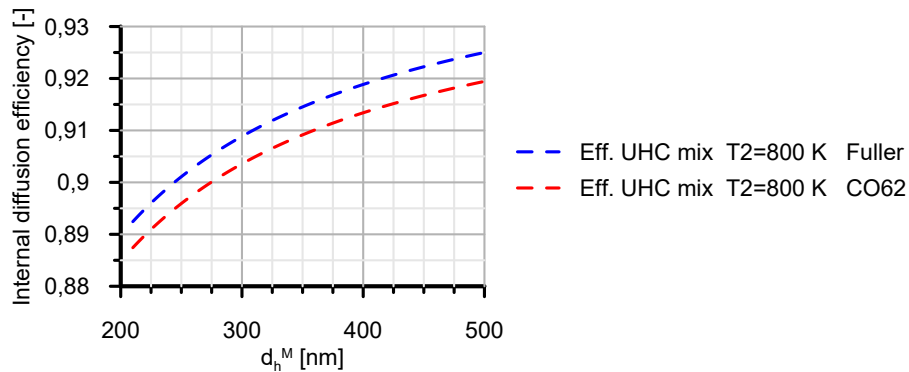


Figura 5.18: Comparativa de la eficiencia de difusión del hidrocarburo sobre la mezcla de gases de escape a alta temperatura (800K).

Por otro lado, como se puede observar el error cometido entre la utilización de la fórmula de Fuller o la fórmula CO62 es muy bajo, siendo su valor máximo del orden del 1% a alta temperatura y cuando el diámetro de poro es máximo (500 nm). Por tanto, en base a esto sería posible la sustitución de la ecuación CO62 que actualmente utiliza el modelo por la ecuación de Fuller con las ventajas que conlleva y que anteriormente han sido comentadas.

5.2. Mecanismos de reacción de los hidrocarburos

Como anteriormente se explicó en la sección 3.3, en un DOC se dan dos reacciones químicas sobre los hidrocarburos: acumulación y combustión. La acumulación está compuesta a su vez de los fenómenos de adsorción y desorción, los cuales nunca tienen lugar al mismo tiempo, pero sí puede ocurrir alguno de ellos al mismo tiempo que la combustión. Es decir, en la eliminación de hidrocarburo del gas de escape existe un acoplamiento entre reacciones químicas, cosa que no ocurre para el monóxido de carbono donde solo tiene lugar la combustión.

Se han creado tres modelos diferentes para reproducir este comportamiento, los cuales son crecientes en grado de complejidad y por tanto de precisión. El primero y más complejo de ellos considera que las reacciones de acumulación y de oxidación ocurren al mismo tiempo, por lo que de aquí en adelante se llamará modelo de cinética en un paso. Este es el que más se aproxima a la realidad proporcionando soluciones más precisas, pero a cambio de ello es el más complejo y de mayor coste computacional.

Puesto que en este primer modelo ambas reacciones tienen lugar al mismo tiempo, existe la llamada competitividad de reacciones, lo que implica resolver ecuaciones que están acopladas. Para lidiar con esto la primera simplificación que se asume y que da lugar a un nuevo modelo es asumir que las reacciones de acumulación y combustión tienen lugar separadamente. En base a esto se denominará modelo de cinética en dos pasos. Por tanto, el proceso comenzaría con la adsorción/desorción y sin necesidad de llegar a alcanzar el equilibrio químico ocurriría a continuación la combustión del hidrocarburo sobrante. La duración del proceso de adsorción/desorción depende del tiempo de residencia.

Finalmente, se asume una nueva simplificación que consiste en considerar que la acumulación tiene lugar a tiempo infinito, o lo que es lo mismo, que se alcanza el equilibrio químico en esta reacción. Por tanto, según este modelo en primer lugar se da la adsorción/desorción hasta que se alcanza dicho equilibrio químico y una vez llegado a ese punto se produce la combustión del resto de hidrocarburos presentes en la mezcla. A este último modelo se le llamará modelo de equilibrio de adsorción/desorción.

En esta sección se procede a realizar una comparativa entre los tres modelos. Para ello se llevan a cabo análisis estacionarios frente a escalones en la temperatura de entrada donde se varían parámetros como el tiempo de residencia o el coverage y también se estudia un ciclo WLTC que ya se explicó en el capítulo 4.

5.2.1. Cálculos estacionarios. Escalones de temperatura

En este estudio se parte de 50°C y se llega hasta 400°C mediante escalones de 50°C, tal y como se puede observar en la figura 5.19. La duración de cada escalón es de 80 segundos.

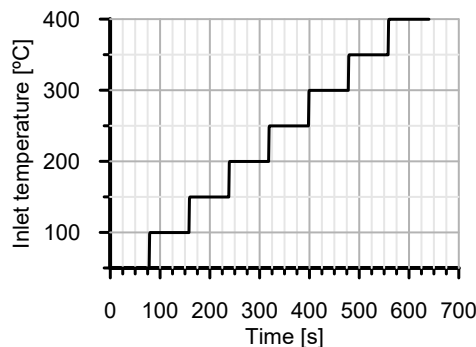


Figura 5.19: Escalones de temperatura impuestos para el estudio.

Puesto que al cambiar la temperatura en la entrada del DOC varía el tiempo de residencia y en este caso interesa llevar a cabo el análisis para un mismo tiempo de residencia en todos los escalones, se realiza un ajuste en cada uno de los 7 escalones para conseguir esto. Para ello se varía el caudal volumétrico del DOC en cada caso actuando sobre la diferencia de presiones entre la entrada y la salida.

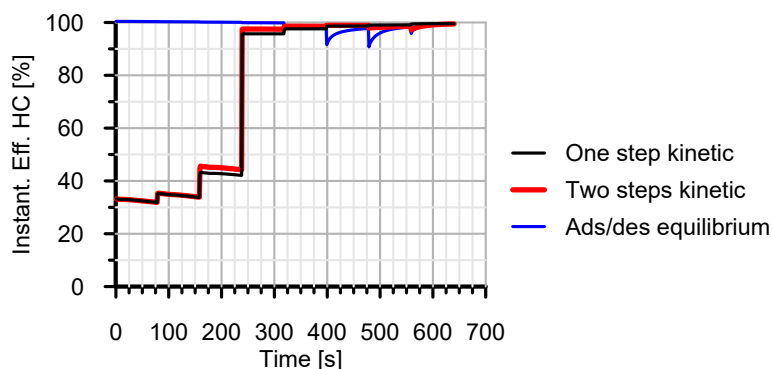


Figura 5.20: Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos.

En primer lugar se ha representado la eficiencia instantánea para cada uno de los tres modelos, tal y como puede verse en la figura 5.20. En ella puede apreciarse como la correspondiente al modelo de cinética en uno y dos pasos es muy similar, presentando un gran crecimiento en el tercer escalón que se corresponde con el segundo 240 lo cual se debe a que en ese momento comienza la oxidación, tal y como puede observarse en la figura 5.21. Muy diferente a estos es el modelo del equilibrio de adsorción/desorción, el cual presenta

una eficiencia de prácticamente 100% a bajas temperaturas porque el proceso de adsorción llega al equilibrio y se está trabajando con zeolita limpia. Aún así, presenta algunos picos donde disminuye ya que ahí está dándose la desorción. Con esto puede verse que este modelo sobreestima la adsorción y por tanto no sería un modelo válido.

Todo lo que se acaba de comentar se puede corroborar con la figura 5.21, la cual muestra la variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos. En ella se puede observar en azul la concentración de entrada, que es constante en todo el intervalo de tiempos, en rojo la variación de hidrocarburo debido a la combustión y en negro la debida a la adsorción/desorción. Importante de notar es que como se puede ver, siempre que se da una desorción se desplaza el equilibrio químico al liberar hidrocarburo en el gas de modo que para compensar esto se da la oxidación.

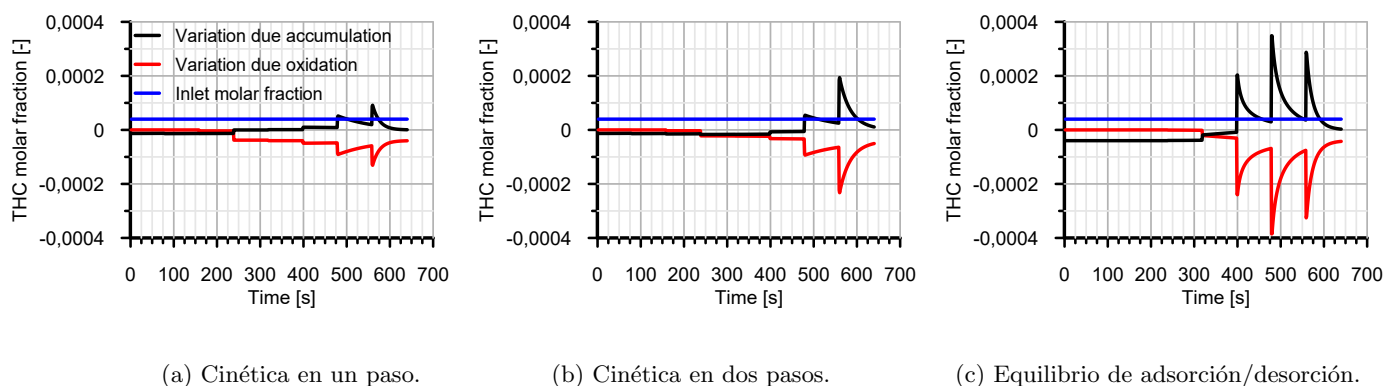


Figura 5.21: Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos.

Para el modelo de equilibrio de adsorción/desorción, por la naturaleza de este a bajas temperaturas se da la adsorción y se acumula mucho hidrocarburo en la zeolita, cosa que también puede observarse en la figura 5.22 con el gran aumento del *coverage* o porcentaje de zeolita ocupada por hidrocarburo. Por tanto, cuando se alcanza la temperatura determinada y ocurre la desorción esta es mucho mayor, lo que implica que la oxidación sea también mayor para mantener el equilibrio químico de reacciones. Esto no ocurre con los otros dos modelos, ya que a bajas temperaturas donde no hay oxidación la adsorción es muy pequeña.

Lo que se acaba de comentar también puede observarse en la gráfica del *coverage*. A mayor valor de este parámetro más elevada es la acumulación de hidrocarburo en la zeolita, y como se puede observar los valores máximos se dan para el modelo de equilibrio de adsorción/desorción, el cual presenta también una mayor velocidad de adsorción ya que se está asumiendo que alcanza el equilibrio. Los otros dos modelos tienen velocidades de adsorción exactamente iguales a bajas temperaturas ya que en dichas condiciones aún no hay oxidación y la cinética de adsorción en ambos modelos está modelada del mismo modo. En esta figura, al igual que en la anterior, puede apreciarse también el instante en el que comienza a desorber (cuando el *coverage* comienza a disminuir). El primero en presentar este fenómeno es el modelo de cinética en un paso, ya que tanto la oxidación

como la adsorción/desorción ocurren al mismo tiempo y por tanto hay competitividad de reacciones. Siguiendo a este se encuentra el de equilibrio de adsorción/desorción. En este se produce la desorción porque al acumular tanto hidrocarburo llega un punto en el que la zeolita está saturada y no puede almacenar más.

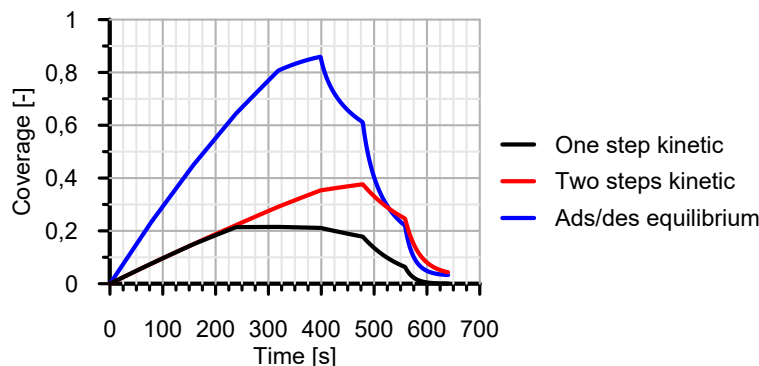


Figura 5.22: Variación del *coverage* para los diferentes modelos.

Duplicado del tiempo de residencia

A continuación, para entender la influencia del tiempo de residencia en el estudio anterior, el cual era de 0.03 segundos, se realiza el mismo análisis pero duplicando el tiempo de residencia (0.06 segundos). Hay dos formas de aumentar este parámetro, con el gasto másico o con la longitud del canal. En este caso se ha optado por la segunda ya que es más directo. Aún así, cabe decir que la transferencia de masa se verá afectada en sentido decreciente ya que al estar más desarrollado el flujo este será más laminar y la constante de transferencia de masa k_m se verá reducida.

En este caso, las eficiencias instantáneas de conversión de los modelos de cinética en uno y dos pasos representadas en la figura 5.23 son mayores a baja temperatura ya que, pese a no haber comenzado aún la oxidación, al aumentar el tiempo de residencia el gas está más tiempo dentro del monolito y por tanto la adsorción es mayor.

En cuanto al modelo de equilibrio de adsorción/desorción, a bajas temperaturas donde todavía no hay oxidación la eficiencia es prácticamente del 100 % porque el proceso de adsorción llega al equilibrio y se está trabajando con zeolita limpia. Esto es exactamente lo mismo que ocurría en estas condiciones para el caso anterior cuando el tiempo de residencia era más bajo. La diferencia aparece cuando comienza la oxidación, ya que ahora al estar el gas el doble de tiempo en el interior del monolito tiene más tiempo para oxidarse y por tanto la eficiencia no presenta esos picos descendentes que si aparecían en la figura 5.20.

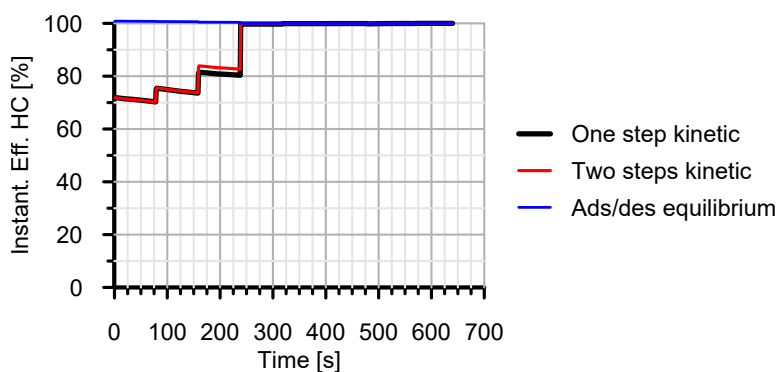


Figura 5.23: Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.

En la figura 5.24 se puede observar en este caso como varía la concentración de hidrocarburo a lo largo del tiempo en el monolito según los tres modelos que se están estudiando. Los fenómenos que aparecen son exactamente los mismos que para el caso anterior donde el tiempo de residencia era más bajo con la salvedad de que ahora el modelo de cinética en dos pasos y equilibrio de adsorción/desorción se asemejan bastante a altas temperaturas. Esto se debe a que al haber aumentado dicho tiempo de residencia el proceso de adsorción/desorción en el modelo de cinética en dos pasos tiene una duración mayor y por tanto se acerca más al equilibrio que se alcanza en el modelo más simple. Esta similitud puede verse también a altas temperaturas en la gráfica de eficiencias. Sin embargo esto no ocurre con el modelo de cinética en un paso ya que en este se produce la desorción mucho antes.

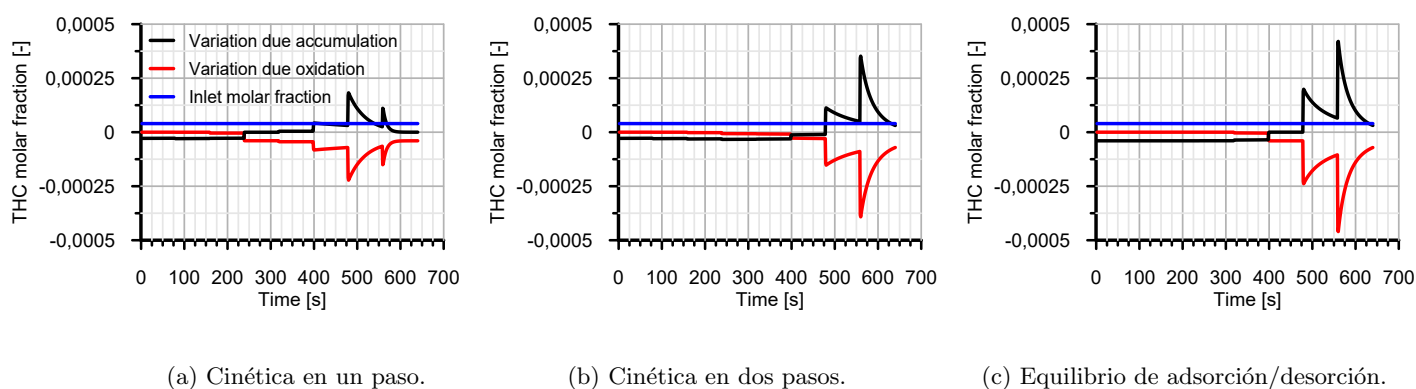


Figura 5.24: Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.

Esta similitud entre dichos modelos puede observarse también en la figura 5.25 del *coverage* donde para el último escalón de temperaturas (400°C) es prácticamente coincidente. Puede verse además en esta figura al compararla con la figura 5.22 correspondiente al *coverage* de la mitad del tiempo de residencia que para el modelo de equilibrio de adsor-

ción/desorción el *coverage* alcanza valores menores. Esto se debe a que aunque la superficie de zeolita es ahora el doble, ya que se ha alargado al doble el monolito, la cantidad de hidrocarburo que se adsorbe según este modelo es la misma puesto que se está alcanzando el equilibrio en este proceso, es decir, es independiente del tiempo de residencia. Esto no ocurre para los otros dos modelos debido a que al no imponer que se alcance el equilibrio si la superficie de zeolita es el doble se adsorbe el doble y por tanto el ratio es el mismo. Se puede apreciar este efecto en la velocidad de adsorción a bajas temperaturas (pendiente de la curva del *coverage*), donde mientras que para el modelo de equilibrio adsorción/desorción ha disminuido para los otros dos modelos se mantiene.

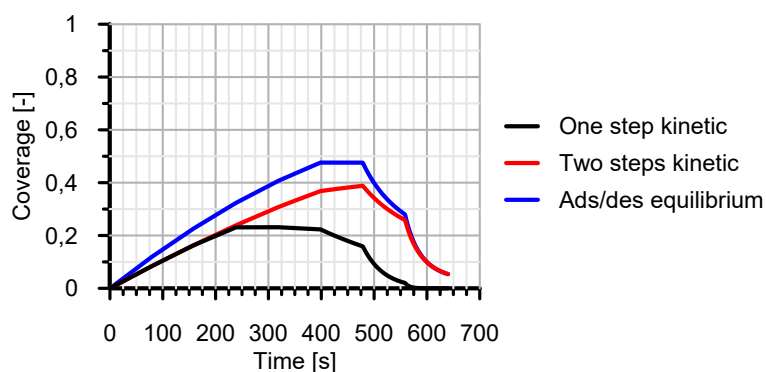


Figura 5.25: Variación del *coverage* para los diferentes modelos duplicando el tiempo de residencia.

Coverage inicial constante en cada escalón

A continuación se realiza el mismo estudio pero imponiendo un *coverage* constante y de valor 0.5 en el instante inicial de cada escalón para ver como varía este con cada escalón de temperatura sin la influencia de lo que ocurría en etapas anteriores. El valor del tiempo de residencia en este caso es de 0.03 segundos.

En cuanto a las eficiencias instantáneas de cada modelo representadas en la figura 5.26 se puede observar como nuevamente y debido al mismo motivo que anteriormente a bajas temperaturas para el modelo de equilibrio de adsorción/desorción el valor es del 100 %. Por su parte, para los dos modelos restantes a dicha temperatura la eficiencia es exactamente igual, lo cual se debe a que al no haber oxidación ambos modelos son equivalentes por tener una cinética análoga. Además, esta crece con la temperatura porque al aumentar esta la cinética del proceso de adsorción se ve favorecida y por tanto la zeolita es capaz de adsorber más cantidad de hidrocarburo en el mismo tiempo de residencia. Como en el caso anterior, el gran salto de eficiencia que tiene lugar se produce porque ahí comienza a darse la oxidación.

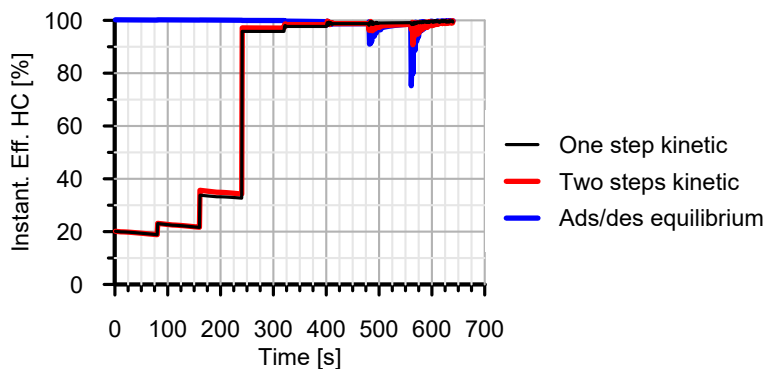


Figura 5.26: Eficiencias instantáneas para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de coverage.

Por otro lado, a temperaturas elevadas puede apreciarse como el modelo de cinética en dos pasos y el de equilibrio de adsorción/desorción presentan picos de disminución de eficiencia. Esto se debe a que tal y como puede apreciarse en las figuras 5.27b y 5.27c se produce la desorción de hidrocarburo por parte de la zeolita hacia el gas. En el modelo de cinética en un paso, pese a tener lugar también el proceso de desorción no se aprecia este efecto en la gráfica de eficiencias lo cual es debido a que en este modelo el proceso de adsorción/desorción y de oxidación como se explico al principio de este apartado ocurren al mismo tiempo, de modo que el hidrocarburo liberado por la zeolita es instantáneamente oxidado.

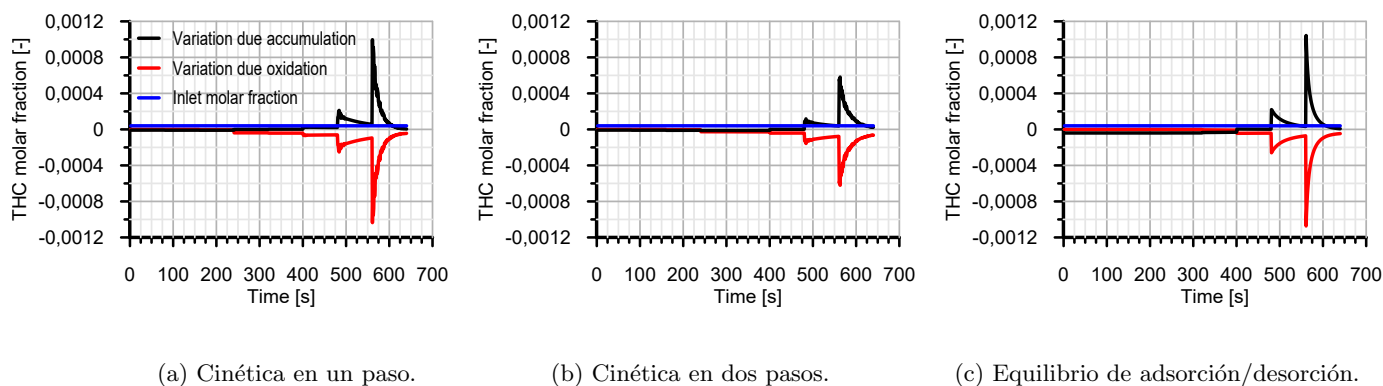


Figura 5.27: Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de coverage.

En la figura 5.27 se puede apreciar como en estas condiciones el modelo de cinética en dos pasos difiere bastante del modelo de equilibrio de adsorción/desorción. Esto indica que el primero de ellos no ha alcanzado el equilibrio.

Por su parte, el comportamiento reflejado en la figura 5.27a del modelo de cinética en un paso se asemeja mucho al del modelo de equilibrio de adsorción/desorción. Sin embargo,

esto no es más que una mera casualidad que indica que las condiciones que se han alcanzado en este primer modelo en las condiciones que se están estudiando son muy parecidas a las condiciones de equilibrio del modelo más simple.

Para concluir, en la figura 5.28 se observa el comportamiento del *coverage* de los distintos modelos, verificando que en todos ellos el escalón comienza para un valor de 0.5 de este parámetro. A baja temperatura puede observarse que conforme la temperatura va aumentando el comportamiento del *coverage* del modelo de cinética en dos pasos tiende al del modelo de equilibrio de adsorción/desorción. Puesto que si la temperatura aumenta la cinética de la reacción se ve favorecida y por tanto se alcanza el equilibrio más rápidamente, el modelo de cinética en dos pasos se aproximará cada vez más al equilibrio. De hecho entre los segundos 400 y 480 no hay variación del *coverage*, es decir, ni adsorción ni desorción, cuyo motivo es que el equilibrio para esa temperatura concreta, 300 K, ya se ha alcanzado. Al aumentar la temperatura a 350 K en el siguiente escalón el equilibrio químico es diferente y por tanto está desplazado, de modo que ahí se separan ambas tendencias. Puesto que el modelo de equilibrio de adsorción/desorción desorbe más su *coverage* se hace inferior que el correspondiente al de cinética en dos pasos.

En esta figura puede apreciarse también como el modelo de cinética en un paso desorbe antes que el resto, como ha ocurrido en los casos analizados anteriormente y como a altas temperaturas su comportamiento es muy similar al modelo de equilibrio de adsorción/desorción, pero como se ha explicado anteriormente esto no es más que una casualidad.

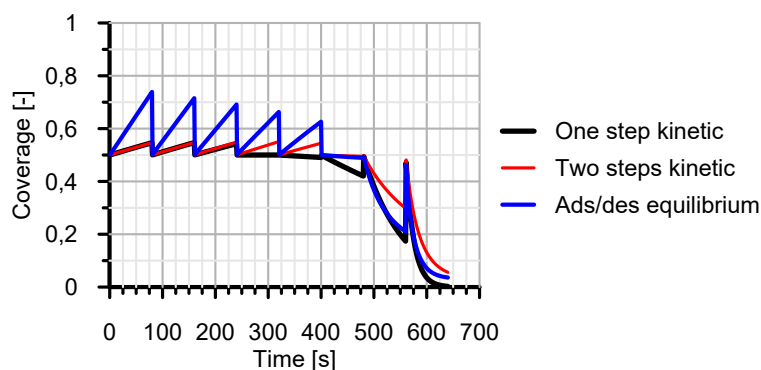


Figura 5.28: Variación del *coverage* para los diferentes modelos partiendo de un valor constante de *coverage*.

5.2.2. Ciclo WLTC

En este apartado se procede al estudio del ciclo de homologación WLTC. Esto es muy interesante desde un punto de vista práctico ya que permite saber como se comportaría el modelo en cuestión en unas condiciones de operación reales, es lo que más se aproxima a la realidad. Además permite conocer si las emisiones se ajustan a la normativa vigente.

Enlazando con el estudio realizado anteriormente mediante escalones de temperatura, se van a tratar ahora en un ciclo las diferencias y similitudes entre los tres modelos de eliminación de hidrocarburos ya explicados. Para ello la eficiencia de eliminación y cantidad acumuladas de hidrocarburo, el *coverage*, la variación de la concentración molar y la temperatura del ciclo se analizan conjuntamente, ya que por separado no proporciona una visión de lo que está ocurriendo realmente.

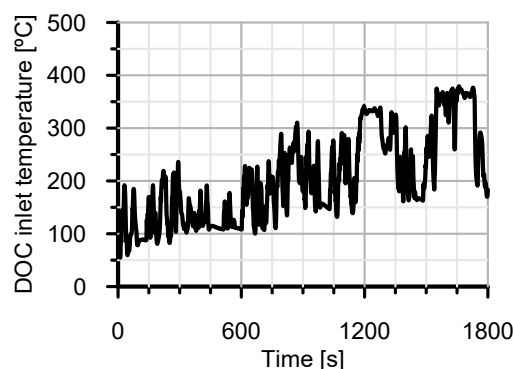


Figura 5.29: Temperatura de entrada al DOC en el ciclo WLTC.

Para comenzar, cabe decir que la evolución de la temperatura del ciclo a la entrada del DOC que puede observarse en la figura 5.29 es la que proviene del motor, el cual está sometido a un perfil de velocidades muy dinámico como se explico en la sección 4.1 de ensayos experimentales. Del mismo modo, se puede apreciar en la figura 5.30 como todos los modelos predicen el mismo valor de hidrocarburo a la entrada del DOC, ya que esto se impone como una condición de salida del motor. Por último, esta cantidad de contaminante a la salida del motor es la que determina la concentración molar de hidrocarburo que entra al DOC y que puede observarse en color azul en la figura 5.32.

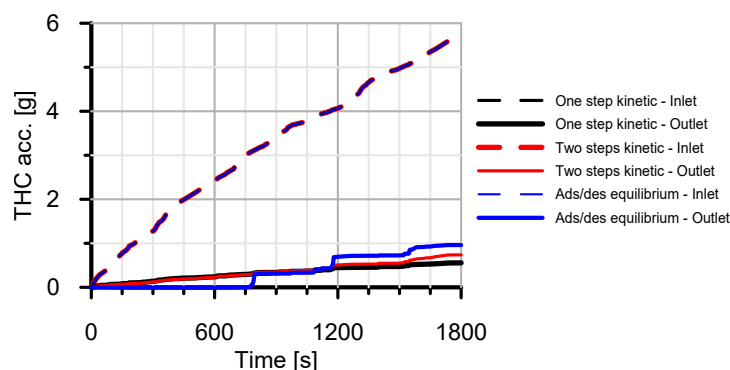


Figura 5.30: Cantidades de hidrocarburo acumuladas para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.

Comparando los modelos de cinética en uno y dos pasos en cuanto a la cantidad de hidrocarburo a la salida que puede verse en la figura 5.30, ambos modelos se ajustan mucho el uno al otro durante todo el ciclo prácticamente excepto para los últimos instantes del mismo, donde el modelo de cinética en dos pasos deja pasar más contaminante. El motivo de esto proviene de que al ser la temperatura en dichos instantes muy alta, como puede apreciarse en la figura 5.29, el modelo de cinética en dos pasos que lleva adsorbiendo más que el de un paso durante todo el ciclo deja de adsorber tanto e incluso desorbe, como puede verse en la figura 5.32. Además desorbe más que el de cinética en un paso, porque ha adsorbido más que este durante todo el ciclo, lo cual puede comprobarse con la figura 5.33 donde se ha representado el *coverage* de los tres modelos. De este modo, al desorber tanta cantidad de hidrocarburo de golpe la oxidación no es capaz de quemarlo todo y es por eso que deja pasar más cantidad de hidrocarburo. Esto también implica una bajada en el rendimiento, como puede verse en la figura 5.31.

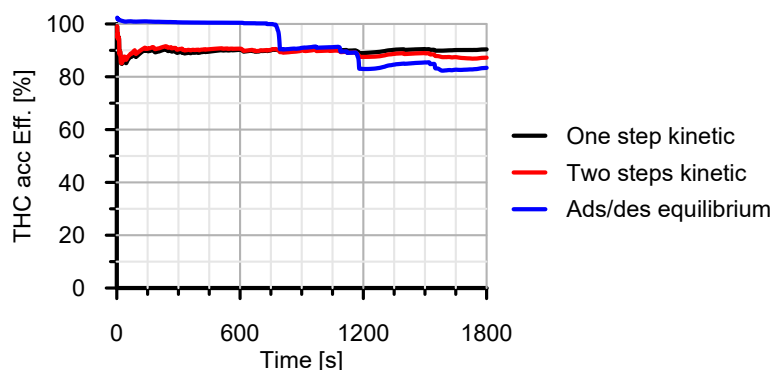


Figura 5.31: Eficiencias acumuladas para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.

Por otro lado, algo que es realmente llamativo es que el modelo de equilibrio de adsorción/desorción elimine todo el hidrocarburo durante los primeros 780 segundos del ciclo, tal y como puede observarse en la figura 5.30. La explicación de esto proviene de que tal y como puede verse en la figura 5.32c durante ese rango de tiempo todo el contaminante que le entra al DOC (línea azul) es adsorbido por la zeolita (línea negra), ya que este modelo asume que esta reacción química llega al equilibrio, además de que la zeolita tiene capacidad suficiente para adsorberlo todo por realizarse el estudio con zeolita limpia. Como es obvio, al retener todo el contaminante la eficiencia es del 100% en esos primeros 780 segundos, como puede comprobarse en la figura 5.31.

Sin embargo, llega un punto a partir de los 780 segundos en el cual este modelo deja pasar hidrocarburo a la salida del DOC y consecuentemente su eficiencia cae. El motivo de esto reside en que como puede apreciarse en la figura 5.33 del *coverage* este ha alcanzado su máximo de modo que la zeolita ya no tiene capacidad para adsorber más contaminante y por tanto se produce la desorción. Además, tal y como muestra la figura 5.32c esos picos de desorción son muy pronunciados debido a que la zeolita está muy cargada, lo cual implica picos de oxidación también muy pronunciados para quemar el hidrocarburo desorbido. Sin embargo, según este modelo no es capaz de quemarlo todo y eso hace que la eficiencia caiga. En los modelos de cinética en uno y dos pasos las desorciones que se

dan no implican una bajada tan marcada en la eficiencia porque desorben menos, ya que durante los instantes anteriores han adsorbido menos.

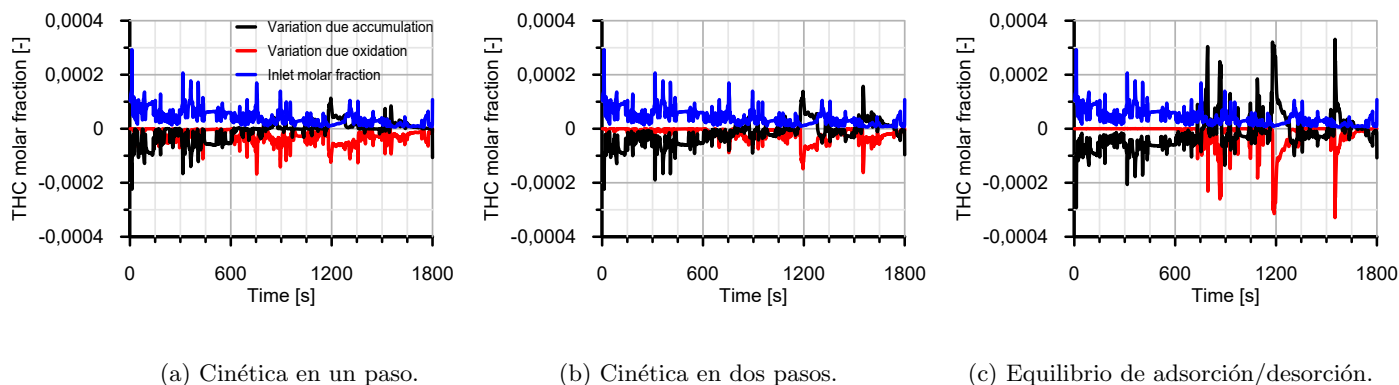


Figura 5.32: Variación de la concentración de hidrocarburo en el DOC para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.

Se puede ver tanto en la figura 5.33 del *coverage* como en la 5.32 como a partir del instante 1200 segundos tienen lugar para los modelos de cinética en dos pasos y equilibrio de adsorción/desorción dos desorciones sucesivas con una adsorción entre ellas. Esto básicamente se debe a que tal y como muestra la figura 5.29 de la temperatura justo en ese instante se da una subida de temperatura que alcanza valores considerablemente altos, lo que implica la primera desorción. A continuación la temperatura sufre un descenso que conlleva una adsorción de hidrocarburo en dichos modelos y tras esto una nueva desorción por otro aumento de la temperatura. Sin embargo, dicha adsorción que tiene lugar al disminuir la temperatura no la reproduce el modelo de cinética en un paso ya que este en ese instante está oxidando más.

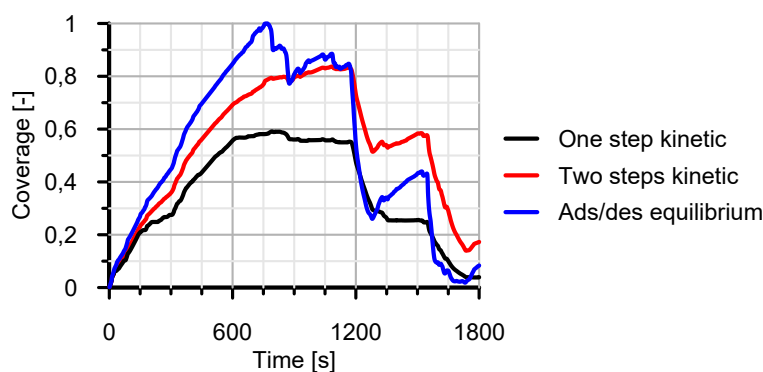


Figura 5.33: Variación del *coverage* para los diferentes modelos en el ciclo WLTC.

Finalmente, en cuanto a la velocidad de adsorción en los primeros instantes del ciclo que se puede observar mediante la pendiente de las curvas en la figura 5.33 cabe decir

que a diferencia de lo que se obtenía en los escalones analizados anteriormente ahora las velocidades correspondientes al modelo de cinética en uno y dos paso no es la misma. Esto se debe a que ahora en esas condiciones si hay oxidación, la cual es mayor en el modelo de cinética en un paso que en el de dos paso, lo que implica que la velocidad de adsorción sea mayor en este último. Por su parte, y como se ha obtenido en todos los análisis previos, la velocidad de adsorción del modelo de equilibrio de adsorción/desorción es la mayor de todas ya que según el modelo la reacción alcanza el equilibrio.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

Índice

6.1. Conclusiones del trabajo	65
6.2. Trabajos futuros	67

6.1. Conclusiones del trabajo

El presente trabajo está englobado dentro de un proyecto llevado a cabo por el Instituto Universitario CMT - Motores Térmicos en el cual se ha desarrollado un modelo computacional de valor medio para catalizadores de oxidación diésel (DOC), sistemas de post-tratamiento empleados en la línea de escape de motores Diesel para reducir las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono. La finalidad concreta de este trabajo consiste en estudiar una forma alternativa de considerar los fenómenos de difusión en la pared porosa del catalizador que permita aumentar la flexibilidad del modelo, así como analizar la diferencia en el comportamiento de los mecanismos de reacción de hidrocarburos predichos por tres modelos diferentes de reactividad, los cuales son crecientes en grado de precisión y coste computacional.

El submodelo de reactividad de un DOC define todos los fenómenos de acumulación y de oxidación y reducción de las especies que tienen lugar en el mismo. La eficiencia de este sistema viene marcada por tres fenómenos diferentes siendo cada uno de ellos limitante en un rango de temperaturas. A baja temperatura es la reactividad química la que limita el rendimiento, a temperaturas medias se debe a la difusión interna, la cual es un proceso puramente físico, y finalmente a altas temperaturas el factor limitante es la transferencia de masa o difusión externa. En este trabajo se ha estudiado como el modelo considera las dos primeras etapas.

En cuanto a la difusividad interna, se ha realizado un estudio de la importancia relativa de los dos mecanismos considerados en el modelo y que controlan la difusión en la pared porosa del monolito: la difusividad de Knudsen y la molecular. En base a ello, se ha concluido que dicha importancia relativa es muy dependiente del peso molecular de la especie que difunde. Conforme aumenta dicho peso molecular de la especie crece la influencia de

la difusividad molecular, mientras que para el caso contrario esta apenas influye, siendo dominante la de Knudsen. Este fenómeno es más marcado conforme la temperatura del DOC aumenta.

Además se ha estudiado el efecto del tamaño de poro sobre la difusividad efectiva, siendo este también más notorio conforme se incrementa la temperatura del DOC. Cuanto mayor es el poro dicha difusividad efectiva se ve aumentada, lo cual se debe a que el tamaño de poro influye directa y proporcionalmente sobre la difusividad de Knudsen. Sin embargo cabe decir que para especies de gran peso molecular este fenómeno no es tan significativo, lo cual se debe a que la difusividad molecular no depende del tamaño de poro y para estas especies pesadas esta difusividad molecular cobra más importancia sobre la efectiva en detrimento de la de Knudsen, como anteriormente se ha concluido.

Por tanto, debido a la importancia de la difusividad molecular en especies pesadas se ha estudiado la posibilidad de sustituir la ecuación CO62 utilizada en el modelo actual para calcularla por otra que hace al modelo mucho más flexible, la ecuación de Fuller. Tras los análisis realizados se puede concluir que dicha sustitución de la ecuación CO62 no afecta a los resultados ofrecidos por el modelo. Esto se debe a que la diferencia máxima entre ellas una vez se obtiene la eficiencia de difusión no es superior al 1 % ofreciendo la ecuación de Fuller un uso más general, pues permite recurrir a tablas para la obtención de los parámetros necesarios de cada compuesto en función de su composición química. Las diferencias encontradas entre ambas ecuaciones son crecientes con la temperatura, como puede observarse de comparar ambas ecuaciones directamente, y son máximas para el caso de difusión en agua. Este estudio se ha realizado para una composición habitual del gas de escape que viene dada por la tabla 5.2, por lo que para mezclas donde la presencia de vapor de agua fuese superior a la aquí estudiada la diferencia entre ambas ecuaciones podría ser superior pudiendo afectar a los resultados dados por el modelo.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un análisis sobre los mecanismos de reacción de los hidrocarburos en el DOC en el que se han comparado tres modelos diferentes. De él se concluye en primer lugar que para bajas temperaturas, donde dominan los procesos de adsorción que están gobernados por la cinética química, pues no tiene lugar la oxidación aún, no se logra alcanzar el equilibrio químico, por lo que el modelo de equilibrio de adsorción/desorción sobrestima la adsorción y por tanto la eficiencia de conversión. Esto hace que este modelo ofrezca resultados bastante alejados de la realidad.

En cuanto a los modelos de cinética en uno y dos pasos, a bajas temperaturas donde aún no tiene lugar la reacción de oxidación ambos modelos predicen resultados muy parecidos. Sin embargo aparecen diferencias cuando existe competitividad entre los procesos de oxidación y acumulación. Para el caso en el que hay adsorción además de oxidación la diferencia se debe a que el modelo de cinética en dos pasos sobrestima el fenómeno de adsorción. Por su parte, para el caso en el que la oxidación se combina con la desorción esta diferencia proviene de que el modelo de cinética en un paso que considera que las dos reacciones están acopladas permite tener en cuenta el efecto que tiene sobre la desorción del hidrocarburo la oxidación del mismo, mientras que el modelo de cinética en dos pasos no lo hace.

6.2. Trabajos futuros

Del estudio desarrollado en el presente trabajo se derivan una serie de trabajos futuros que se pueden llevar a cabo tanto en el ámbito de la difusión interna como de los mecanismos de reacción de hidrocarburos.

En primer lugar, del análisis realizado para la difusión interna, donde se ha concluido que la ecuación de Fuller puede sustituir a la ecuación CO62 en el cálculo de la difusividad molecular, se podría llevar a cabo una implementación en el código con esta modificación. Además, puesto que en dicha ecuación solo son necesarios introducir como parámetros el peso molecular y una constante de difusión volumétrica correspondiente a las especies entre las que se produce la difusión, se podría crear una base de datos muy simple, ya que dichos parámetros se obtienen en función de la composición química.

Por otro lado, se han estudiado tres modelos que definen los mecanismos de reacción de los hidrocarburos, explicando las diferencias que se dan entre ellos. Como se ha concluido, el modelo de cinética en dos pasos sobrestima la adsorción cuando esta se da conjuntamente con la oxidación, implicando esto una diferencia de comportamiento con el predicho por el modelo de cinética en un paso, el cual es el más preciso. Para intentar reducir esta diferencia de comportamientos se podría llevar un estudio en el cual se tratase de ajustar las constantes cinéticas del modelo de cinética en dos pasos, utilizando para ello la ecuación de Arrhenius.

Bibliografía

- [1] RAC - EuroStandards, “<https://www.rac.co.uk/drive/advice/know-how/euro-emissions-standards/>,” Junio 2017.
- [2] DELPHI - Worldwide Emissions Standars, “<http://delphi.com/docs/default-source/worldwide-emissions-standards/delphi-worldwide-emissions-standards-passenger-cars-light-duty-2016-7.pdf>,” Junio 2017.
- [3] J. M. Desantes and F. P. González, *Motores de combustión interna alternativos*. Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [4] P. Piqueras Cabrera, *Contribución al modelado termofluidodinámico de filtros de partículas Diesel de flujo de pared*. PhD thesis, 2010.
- [5] O. García Afonso, *Análisis teórico-experimental de la arquitectura pre-turbo de sistemas de post-tratamiento en MCI*. PhD thesis, Editorial Universitat Politècnica de València, 2013.
- [6] A. Cybulski and J. A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors*. CRC press, 2005.
- [7] M. V. Twigg, “Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions,” *Catalysis Today*, vol. 117, no. 4, pp. 407–418, 2006.
- [8] Dieselnet, “<https://www.dieselnet.com/standards/cycles/wltp.php>,” Junio 2017.
- [9] W. Massman, “A review of the molecular diffusivities of h₂o, co₂, ch₄, co, o₃, so₂, nh₃, n₂o, no, and no₂ in air, o₂ and n₂ near stp,” *Atmospheric Environment*, vol. 32, no. 6, pp. 1111–1127, 1998.
- [10] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’connell, *et al.*, *The properties of gases and liquids*, vol. 5. Mcgraw-hill New York, 2001.
- [11] P. Kočí, F. Štěpánek, M. Kubíček, and M. Marek, “Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 18, pp. 5380–5385, 2007.
- [12] A. Holmgren and B. Andersson, “Mass transfer in monolith catalysts—co oxidation experiments and simulations,” *Chemical engineering science*, vol. 53, no. 13, pp. 2285–2298, 1998.
- [13] D. Kryl, P. Kočí, M. Kubíček, M. Marek, T. Maunula, and M. Härkönen, “Catalytic converters for automobile diesel engines with adsorption of hydrocarbons on zeolites,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, no. 25, pp. 9524–9534, 2005.

- [14] Y. Tanaka, T. Hihara, M. Nagata, N. Azuma, and A. Ueno, “Modeling of diesel oxidation catalyst,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, no. 22, pp. 8205–8212, 2005.
- [15] T. V. Johnson, “Vehicular emissions in review,” *SAE International Journal of Engines*, vol. 5, no. 2012-01-0368, pp. 216–234, 2012.
- [16] T. V. Johnson, “Review of vehicular emissions trends,” *SAE International Journal of Engines*, vol. 8, no. 2015-01-0993, pp. 1152–1167, 2015.

Parte II

PLIEGO DE CONDICIONES

Capítulo 1

Pliego de condiciones

Índice

1.1. Disposiciones generales	73
1.2. Protección en los centros de trabajo	74

La ordenanza general de seguridad e higiene en el trabajo se encuentra recogida en el BOE num. 64 del 16 de marzo de 1971. En este apartado se recogen los diversos artículos de dicha ordenanza que deben tenerse en cuenta para la realización del presente trabajo.

1.1. Disposiciones generales

Artículo 1. **Ámbito de aplicación.**

La protección obligatoria mínima para todas las personas que estén comprendidas en el ámbito del Sistema de la Seguridad Social se ajusta a las disposiciones de esta Ordenanza, con el objetivo de evitar accidentes y/o enfermedades profesionales, así como de conseguir condiciones higiénicas y de bienestar en todos los centros y puestos de trabajo donde cada una de estas personas desarrolle su labor.

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

Constituye una obligación para todos los trabajadores la cooperación en aras de prevenir los riesgos laborales en la Empresa y de mantener la máxima higiene en la misma, a cuyos fines deberán cumplir fielmente los preceptos de esta Ordenanza así como sus instrucciones complementarias, además de todas las órdenes e instrucciones que a tales efectos les sean dados por sus superiores.

Todos y cada uno de los trabajadores se encuentran en la obligación de:

- Recibir formación acerca de Seguridad e Higiene, salvamento y socorrismo en centros que sean prestados por la propia Empresa o bien en las Instituciones del Plan Nacional.

- Utilizar de un modo correcto todos y cada uno de los medios de protección personal, así como de cuidar de su perfecto estado y de su conservación.
- Avisar a sus superiores sobre cualquier tipo de averías que podrían acabar ocasionando peligros en cualquiera puesto de trabajo o centro.
- Mantener una higiene personal adecuada para evitar enfermedades que puedan ser contagiosas.
- Causar una molestia o distracción para sus compañeros de trabajo.
- Recibir reconocimientos médicos, vacunaciones e inmunizaciones que hayan sido pedidas por las Autoridades Sanitarias o por el Servicio Médico de la propia empresa.
- No ingerir ni introducir en los centros de trabajo de la Empresa bebidas o cualquier otro tipo de sustancias que no estén permitidas, así como presentarse o ejercer la labor en dichos centros en estado de embriaguez o bajo cualquier otro efecto de intoxicación.
- Prestar ayuda en el salvamento y extinción de siniestros en accidentes de trabajo bajo condiciones que fueran racionalmente exigibles.

Cualquier trabajador tras haber solicitado a su superior ciertos medios de protección personal de carácter preceptivo para progresar con el desarrollo de su labor, queda bajo el derecho de parar la realización de esta en tanto que sea dotado de tales medios. Deberá notificar este hecho al Comité de Seguridad e Higiene y a la Inspección Provincial de Trabajo.

1.2. Protección en los centros de trabajo

Artículo 13. Seguridad estructural.

Cualquier tipología de edificio, ya sea provisional o de carácter permanente, deberán ser construidos de una manera firme y segura con el objetivo de evitar cualquier posibilidad de desplome u otra catástrofe a causa de agentes atmosféricos. Por tanto, todos los componentes de los edificios, como pueden ser cimientos o pisos, deberán de ofrecer una resistencia suficiente para poder aguantar sin problemas las cargas para las que han sido diseñados. Además, para mantener este nivel de seguridad deberá ser necesario indicar en cada uno de los edificios mediante rótulos las máximas cargas que estos puedan resistir, quedando obviamente prohibido cualquier tipo de sobrecarga.

Artículo 14. Superficie y cubicación.

Las condiciones mínimas que deberá de presentar cualquier espacio de trabajo son:

- Una altura de 3 metros desde el piso al techo.
- Por cada trabajador una superficie de 2 metros cuadrados.

- Por cada trabajador un volumen de 10 metros cúbicos.

Excepcionalmente, en locales comerciales, de servicios u oficinas la altura del piso al suelo expresada en el primer punto de este artículo podrá ser disminuida a 2,5 metros, siempre y cuando la cubicación por trabajador expresada en el último punto se mantenga y el aire sea renovado adecuada y suficientemente.

También cabe decir que para la determinación del volumen y superficie por trabajador no se deberá de tener en cuenta espacios muertos que están ocupados por materiales y máquinas o cualquier otro tipo de instalación.

Artículo 15. Suelos, techos y paredes.

El pavimento de cualquier local de la Empresa deberá ser de un material consistente que evite resbalamientos, y de una limpieza sencilla. Deberá ser un conjunto homogéneo, liso y llano. Cualquier desnivel se corregirá mediante rampas con una pendiente del 10 % como máximo.

Los trabajadores deberán estar protegidos de las inclemencias del tiempo y demás fenómenos meteorológicos mediante paredes y techos que presenten unas cualidades adecuadas para ello.

Artículo 25. Iluminación. Disposiciones generales.

La iluminación natural se empleará siempre que sea posible por sus evidentes beneficios. Cualquier local de tránsito o trabajo deberá de contar con una iluminación ya adecuada para las labores que se realizan, ya sea natural, artificial o mixta.

En lugares y máquinas que constituyan un peligro para el trabajador, escaleras y salidas de emergencia se aumentará la intensidad de la iluminación.

Artículo 29. Iluminación de emergencia.

Será necesario contar con medios para iluminación de emergencia que se adecuen a la cantidad de trabajadores y tamaño de los locales de trabajo. Estos deben poder mantener una intensidad lumínica de 5 lux mínimamente durante una hora, dotada por un generador de energía diferente al del sistema normal de iluminación.

Artículo 30. Ventilación, temperatura y humedad.

Mediante medios ya sean artificiales o naturales, en cada uno de los espacios de trabajo, será necesario preservar unas adecuadas condiciones atmosféricas que eviten un exceso de calor o frío, de sequía o humedad, de olores desagradables y de aire viciado.

Bajo ningún concepto la proporción de anhídrido carbónico del ambiente podrá ser mayor de 50/10000 y la del monóxido de carbono de 1/10000.

Si el local de trabajo es cerrado deberá de realizarse un suministro por hora y trabajador de aire limpio y fresco no menor de 30 metros cúbicos, a excepción de que varias veces por hora se lleve a cabo una renovación de aire total. En trabajos sedentarios esta renovación total de aire por hora no deberá ser inferior a 6 veces, mientras que en aquellos que requieran de un esfuerzo físico considerable deberá ser mínimamente de 10 veces.

Ningún trabajador deberá sufrir corrientes molestas de aire. Para ello, a una temperatura normal la velocidad del aire no deberá ser superior a 15 metros por minuto, ni a 45 metros por minuto cuando la temperatura sea considerablemente alta.

Los cambios brusco de temperatura en aquellos lugares de trabajo que estén expuestos a temperaturas bajas y altas deberán ser evitados de un modo adecuado y eficaz. Para aquellos casos en los que estos cambios de temperatura sean muy extremos será precisa la existencia de locales intermedios de paso para una adaptación gradual de los trabajadores.

Unos límites aceptables de temperatura para trabajos sedentarios van de 17 a 22 grados centígrados, mientras que para trabajos ordinarios irán de 15 a 18 grados centígrados.

En cuanto a la humedad relativa se refiere, esta podrá variar entre un 40 % y un 60 %. Como excepción, en aquellos lugares donde haya peligro por posibilidad de generarse electricidad estática quedará limitada al 50 %.

Irradiaciones directas y de excesivo calor deberán generar una alerta en los trabajadores, para los cuales será preciso una adecuada protección. Adicionalmente, aquellos trabajos que requieran lugares cerrados y de temperaturas extremas se deberá de controlar el tiempo de residencia en su interior, coordinando turnos de trabajo adecuados.

Artículo 31. Ruidos, vibraciones y trepidaciones.

Allá donde se generen ruidos y vibraciones se hará todo lo posible por su propagación y reducción, y en el caso más favorable su eliminación. En caso de maquinaria que genere altos niveles de vibraciones y ruidos, está deberá ser aislada y en dicho recinto solo deberá permanecer el personal adecuado para su mantenimiento y operación durante turnos adecuados de tiempo.

Artículo 51. Protección contra contactos en las instalaciones y equipos eléctricos.

Es necesario adoptar las siguientes medidas de seguridad para la protección de los trabajadores contra descargas de tensiones de equipos eléctricos e instalaciones:

- Aquellos sistemas o equipos eléctricos susceptibles de generar un descarga de tensión sobre un trabajador deberán de ser alejados de las zonas por las que transiten

habitualmente los operarios o en su lugar de trabajo.

- Todas las partes activas que puedan generar este peligro se aislarán frente a descargas con un recubrimiento adecuado que le permita mantener sus cualidades indefinidamente.
- Cualquier contacto fortuito con las partes activas deberá ser impedido mediante obstáculos de protección, los cuales deben aguantar esfuerzos mecánicos normales y estar fijados de un modo seguro.

Artículo 57. Electricidad estática.

Son necesarias las siguientes medidas de seguridad para evitar peligros debidos a la electricidad estática, especialmente en ambientes inflamables:

- Una humedad relativa del aire de un 50 %.
- Empleo de conductores a tierra para acabar con las cargas estáticas que se puedan almacenar en cuerpos metálicos conductores.

Artículo 82. Medios de prevención y extinción de incendios.

Será preciso adoptar las medidas de seguridad que se relatan a continuación en aquellos lugares de trabajo que presenten un alto riesgo de incendios, ya sea con explosión o sin la misma:

- En caso de no disponer de agua a presión o que dicha presión no sea la suficiente, se deberán de instalar depósitos que contengan una cantidad suficiente de agua para extinguir un incendio.
- En aquellos lugares que presenten conducciones a presión de agua se tendrá que instalar tomas de agua suficientes y distanciadas convenientemente unas de otras, así como las mangueras correspondientes. Además, deberán de encontrarse cerca de los lugares de trabajo y de paso.
- La utilización de agua, soda ácida o extintores de espuma química quedará prohibida en aquellos incendios que afecten a sistemas eléctricos.
- Será necesario contar con extintores móviles de espuma química o física, de mezcla de ambas o polvos secos, de agua o de anhídrido carbónico, todo ello según interese en cada tipo de incendio. Estos estarán localizados en lugares de fácil acceso, visibles y cercanos a aquellos que presenten un alto riesgo de incendio. Será obligatorio llevar a cabo una revisión exhaustiva y periódica de todos y cada uno de los extintores bajo las normas de las casas constructoras tras haber sido utilizados.
- En lugares cercanos a los de trabajo habrán almacenados materiales inertes como pueden ser polvo de piedra o arena fina y seca que se emplearán para combatir incendios que se hayan generado sobre virutas o polvos de aluminio y magnesio. Bajo ningún concepto se empleará agua en este tipo de incendios.

- En aquellos lugares de trabajo que sean susceptibles de producirse incendios, estará totalmente prohibido fumar, usar cerillas o mecheros o cualquier otro útil de ignición. Además, esto quedará fuertemente indicado mediante carteles en la entrada y en las paredes de dichos lugares. Otro tipo de herramientas o útiles que puedan generar incendios y no estén autorizados por la propia Empresa quedarán igualmente prohibidos.
- Los trabajadores de la Empresa deberán ser provistos por material protector contra incendios, como son: calzado especial contra incendios, mandiles, guantes, trajes ignífugos o manoplas.

Parte III

PRESUPUESTO

Capítulo 1

Presupuestos

Índice

1.1. Ensayos experimentales	70
1.2. Procesado de datos y análisis realizados	70
1.2.1. Personal analista	70
1.2.2. Equipos informáticos y software	71
1.3. Presupuesto total	71

En este apartado se procede al cálculo del coste del desarrollo del proyecto completo. Recoge costes de personal fundamentalmente, aunque también se tienen en cuenta los debidos a los ensayos experimentales y equipos informáticos que son necesarios para la realización del trabajo.

En cuanto al personal, se cuenta con un ingeniero graduado, un ingeniero máster y un profesor titular, además de un técnico de laboratorio para las tareas experimentales. El precio de mano de obra de cada componente son proporcionados por la administración del departamento.

Para el caso de los costes de instalaciones es preciso tener en cuenta los gastos que implican el mantenimiento de dichas instalaciones, el consumo de electricidad, de aire, etc. Para ello se engloban estos gastos dentro de un concepto llamado *equipo auxiliar* que se le atribuye un valor del 5% de la suma de todos los costes de material, instalaciones y mano de obra.

Cabe decir también que el sistema de post-tratamiento utilizado, un DOC en este caso, fue cedido al departamento de mono que su coste de adquisición no está contemplado dentro del presupuesto del proyecto. El debido a mantenimiento y demás se encuentra dentro del ya mencionado concepto de *equipo auxiliar*.

El presupuesto se estructura en dos bloques principalmente. El primero de ellos corresponde a ensayos experimentales mientras que el segundo se centra en el procesado de datos, subdividiéndose este último a su vez en equipos informáticos y personal.

1.1. Ensayos experimentales

Los ensayos experimentales pertinentes a este trabajo requieren de la utilización de un banco motor. El coste de funcionamiento del mismo viene dado por otros estudios que se han realizado en el departamento CMT, en los cuales se realizaron los cálculos oportunos. Además, la presencia de un técnico de laboratorio en este caso es indispensable.

	Cantidad	Precio/ud.	Precio
	[h]	[€/h]	[€]
Técnico de laboratorio	24	25.08	601.92
Ingeniero graduado	10	25.08	250.80
Ingeniero máster	5	35.20	176.00
Instalación banco de motor	20	0.67	13.40
Equipo auxiliar			52.11
		Total	1094.23 €

Tabla 1.1: Presupuesto de las tareas experimentales del proyecto.

1.2. Procesado de datos y análisis realizados

En esta sección del presupuesto se ha de considerar las horas de mano de obra dedicadas por cada miembro del equipo que conforman el proyecto al tratamiento de los datos obtenidos de los ensayos experimentales y a los análisis realizados en base a dichos ensayos. También se tienen en cuenta los costes de hardware y software empleados.

1.2.1. Personal analista

	Cantidad	Precio/ud.	Precio
	[h]	[€/h]	[€]
Ingeniero graduado	315	25.08	7900.20
Ingeniero máster	110	35.20	3872.00
Profesor titular	25	38.06	951.50
		Total	12723.70 €

Tabla 1.2: Presupuesto del personal implicado en el procesado de datos y análisis realizados del proyecto.

1.2.2. Equipos informáticos y software

	Cantidad	Precio/ud.	Precio
	[h]	[€/h]	[€]
Ordenador portatil	285	0.70	199.50
Ordenador del departamento	40	0.90	36.00
Microsoft Office 2016	30	0.40	12
		Total	247.50 €

Tabla 1.3: Presupuesto de los equipos informáticos y software empleados en el proyecto.

1.3. Presupuesto total

Considerando el desglose del presupuesto realizado, sumando todos los subtotales y aplicando el impuesto al valor añadido (IVA) reglamentario del 21 %, se obtiene un presupuesto total del proyecto de diecisiete mil diecinueve euros con diecisiete céntimos. euros.

Ensayos experimentales	1094.23 €
Personal analista	12723.70 €
Equipos informáticos y software	247.50 €
Subtotal	14065.43 €
I.V.A. 21 %	2953.74 €
Total	17019.17 €

Tabla 1.4: Presupuesto total del proyecto.