



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño**

---

**MODELADO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DEL HOLLÍN  
USANDO TGA.**

TRABAJO FINAL DEL GRADO DE INGENIERÍA AEROESPACIAL

Realizado por:

Elisa Tortajada Pastor

Tutor:

Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera

Segundo tutor:

Dr. D. Enrique José Sanchis Pacheco

Valencia, Septiembre 2020



## RESUMEN

Actualmente los motores de combustión interna, principalmente los de inyección directa de gasolina (GDI) y diésel presentan como inconveniente las emisiones de partículas de hollín, las cuales consisten en partículas carbonosas no quemadas producidas por la combustión incompleta del combustible. Su disminución se consigue esencialmente mediante el uso de filtros de partículas diésel (DPF) o gasolina (GPF) en los que las partículas quedan atrapadas y donde, posteriormente, se eliminan mediante un proceso de regeneración.

Las propiedades del hollín determinan en gran medida el funcionamiento de los filtros. Por tanto, debido a la importancia de comprender la reactividad del hollín y optimizar el proceso de regeneración es necesario establecer de forma precisa los parámetros cinéticos del hollín.

Un objetivo de este trabajo ha sido adaptar un modelo cinético, que se obtuvo ajustando datos procedentes de un análisis termogravimétrico (TGA) a temperatura constante, para comprobar si también era capaz de predecir la velocidad de reacción del hollín GDI cuando la temperatura aumenta de forma lineal durante el experimento.

Por otra parte, el presente estudio se va a centrar en la determinación de los parámetros cinéticos para el caso de hollín Printex U. Para ello, se aplicará una metodología teórica-experimental que consiste en la realización de un modelo cinético en el que se estudia, por una parte, la dependencia de la velocidad de reacción con la masa del hollín y, por otra, un término cinético dependiente de la fracción molar del reactivo gaseoso ( $O_2$ ) y la temperatura.

Los datos empleados para el estudio proceden de un análisis termogravimétrico (TGA). El TGA consiste en determinar la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a una temperatura y una atmósfera controlada durante la reacción. En este caso, dicho análisis se basa en experimentos no isotérmicos definidos por rampas de calentamiento de  $20\text{ °C min}^{-1}$ .

Este estudio permite sacar información sobre la oxidación del hollín de un motor GDI, cuando la temperatura aumenta de forma lineal, a partir de un modelo obtenido con ensayos isotermos y por otra parte, el desarrollo de un modelo cinético, para predecir la reactividad del hollín con diferentes fracciones molares de oxígeno, a partir de ensayos TG realizados con rampas de calentamiento para el hollín Printex U.

Palabras clave: hollín, oxidación, TGA, diésel, GDI

## RESUM

Actualment els motors de combustió interna, principalment els d'injecció directa de gasolina (GDI) i diésel presenten com a inconvenient les emissions de partícules de sutja, les quals consisteixen en partícules carbonoses no cremades produïdes per la combustió incompleta del combustible. La seua disminució s'aconsegueix essencialment per mitjà de l'ús de filtres de partícules diésel (DPF) o gasolina (GPF) en els que les partícules queden atrapades i on, posteriorment, s'eliminen per mitjà d'un procés de regeneració.

Les propietats de la sutja determinen en gran manera el funcionament dels filtres. Per tant, a causa de la importància de comprendre la reactivitat de la sutja i optimitzar el procés de regeneració és necessari establir de forma precisa els paràmetres cinètics de la sutja.

Un objectiu d'este treball ha sigut adaptar un model cinètic, que es va obtindre ajustant dades procedents d'una anàlisi termogravimètric (TGA) a temperatura constant per a comprovar si també era capaç de predir la velocitat de reacció de la sutja GDI quan la temperatura augmenta de forma lineal durant l'experiment.

D'altra banda, el present estudi es va centrar en la determinació dels paràmetres cinètics per al cas de sutja Printex U. Per a això, s'aplicarà una metodologia teòrica-experimental que consisteix en la realització d'un model cinètic en què s'estudia, d'una banda, la dependència de la velocitat de reacció amb la massa de la sutja i, d'altra, un terme cinètic dependent de la fracció molar del reactiu gasós ( $O_2$ ) i la temperatura.

Les dades empleades per a l'estudi procedeixen d'una anàlisi termogravimètric (TGA). El TGA consistix a determinar la variació de la massa d'una mostra quan és

sotmesa a una temperatura i una atmosfera controlada durant la reacció. En aquest cas, l'anàlisi es basa en experiments no isotèrmics definits per rampes de calfament de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Este estudi permet traure informació sobre l'oxidació de la sotja d'un motor GDI, quan la temperatura augmenta de forma lineal, a partir d'un model obtingut amb assajos isotèrmics i d'altra banda, el desenvolupament d'un model cinètic, per a predir la reactivitat de la sotja amb diferents fraccions molars d'oxigen, a partir de assajos TG realitzats amb rampes de calfament per a la sotja Printex U.

Paraules clau: sotja, oxidació, TGA, dièsel, GDI.

## ABSTRACT

Currently, internal combustion engines, mainly those with direct gasoline injection (GDI) and diesel, have the disadvantage of soot particle emissions, which consist of unburned carbon particles produced by the incomplete combustion of the fuel. Their reduction is essentially achieved through the use of diesel (DPF) or gasoline (GPF) particle filters in which the particles are trapped and where, subsequently, they are eliminated through a regeneration process.

The properties of the soot largely determine the operation of the filters. Therefore, due to the importance of understanding the reactivity of soot and optimizing the regeneration process it is necessary to establish precisely the kinetic parameters of soot.

One aim of this work has been to adapt a kinetic model, which was obtained by fitting data from a thermogravimetric analysis (TGA) at constant temperature, to see if it was also able to predict the reaction rate of GDI soot when the temperature increases linearly during the experiment.

On the other hand, the present study is going to focus on the determination of the kinetic parameters for the case of Printex U soot. For this purpose, a theoretical-experimental methodology will be applied which consists in the realization of a kinetic model in which, on the one hand, the dependence of the reaction speed with the soot mass

is studied and, on the other hand, a kinetic term dependent on the molar fraction of the gaseous reagent ( $O_2$ ) and the temperature.

The data used for the study come from a thermogravimetric analysis (TGA). The TGA consists of determining the variation in mass of a sample when it is subjected to a controlled temperature and atmosphere during the reaction. In this case, this analysis is based on non-isothermal experiments defined by heating ramps of  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

This study provides information on the soot oxidation of a GDI engine, when the temperature increases in a linear way, from a model obtained with isothermal tests and on the other hand, the development of a kinetic model, to predict the reactivity of soot with different oxygen molar fractions, from TG tests carried out with heating ramps for Printex U soot.

Keywords: soot, oxidation, TGA, diesel, GDI

## INDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	12
<b>1.1 Antecedentes</b> .....	12
<b>1.2 Motivación del estudio</b> .....	12
<b>1.3 Objetivos</b> .....	14
<b>1.4 Metodología</b> .....	15
<b>CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1 Emisiones de los MCIA y normativa</b> .....	18
<b>2.2 Técnicas para la reducción de emisiones</b> .....	31
<b>2.2.1 Soluciones activas</b> .....	31
<b>2.2.2 Soluciones pasivas</b> .....	35
<b>2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)</b> .....	42
<b>2.3.1 Características de los análisis termogravimétricos</b> .....	42
<b>2.3.2 Tipos de ensayos</b> .....	43
<b>2.3.3 Análisis de los resultados</b> .....	46
<b>CAPÍTULO 3. MODELADO DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO</b> .....	54
<b>3.1 Introducción y metodología empleada</b> .....	54
<b>3.2 Resultados</b> .....	58
<b>CAPÍTULO 4. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL HOLLÍN A PARTIR DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO. METODOLOGÍA I</b> .....	61
<b>4.1 Datos de un análisis termogravimétrico</b> .....	61
<b>4.2 Metodología</b> .....	62
<b>4.3 Resultados</b> .....	65
<b>CAPÍTULO 5. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL HOLLÍN A PARTIR DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO. METODOLOGÍA II</b> .....	68
<b>5.1 Metodología</b> .....	68
<b>5.2 Resultados</b> .....	73
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b> .....	77
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	79

<b>APÉNDICE A. PLIEGO DE CONDICIONES .....</b>	<b>82</b>
<b>A.1 Introducción .....</b>	<b>82</b>
<b>A.2 Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo (44) .....</b>	<b>82</b>
<b>A.3 Real Decreto 488/1997 del 14 de abril (45).....</b>	<b>87</b>
<b>A.2.1 Equipo.....</b>	<b>87</b>
<b>A.2.2 Entorno.....</b>	<b>87</b>
<b>A.2.3 Interconexión ordenador/persona .....</b>	<b>87</b>
 <b>APÉNDICE B. PRESUPUESTO .....</b>	 <b>88</b>
<b>B.1 Introducción .....</b>	<b>88</b>
<b>B.2 Mano de obra .....</b>	<b>88</b>
<b>B.3 Hardware .....</b>	<b>88</b>
<b>B.4 Software .....</b>	<b>89</b>
<b>B.5 Presupuesto total .....</b>	<b>90</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Metodología del trabajo de fin de grado. ....	17
Figura 2. Emisiones de MEP en porcentaje en volumen respecto al dosado (11). ....	20
Figura 3. Ciclo urbano (UDC) y extraurbano (EUDC) del Ciclo de Conducción Europeo (NEDC) (12).....	21
Figura 4. Formación de hidrocarburos sin quemar por pequeños volúmenes y apagado de llama (16) [Imagen adaptada]. ....	24
Figura 5. Emisiones de CO en MEP en función de la relación aire-combustible y la composición H/C del combustible (11). ....	25
Figura 6. Composición típica de las partículas (11). ....	28
Figura 7. Composición y estructura de las partículas de los motores de combustión interna (13). ....	29
Figura 8. Distribución de la masa y número de partículas (15). ....	30
Figura 9. Concentración de HC en ppm según el ratio superficie-volumen de la cámara de combustión en $\text{mm}^{-1}$ (11).....	31
Figura 10. Concentración de las emisiones de $\text{NO}_x$ en ppm en función del porcentaje de EGR y de la relación aire-combustible (18). ....	33
Figura 11. Relación entre la concentración de NO y la presión de inyección del combustible y el avance de su inyección (15). ....	33
Figura 12. Diseño toroidal de la cámara de combustión (21).....	34
Figura 13. Mejora de la mezcla aire-combustible con el diseño de la cámara y la estrategia de inyección (11).....	34
Figura 14. Clasificación de los sistemas de post-tratamiento [Elaboración propia].....	35
Figura 15. Eficiencia del catalizador de tres vías para la reducción de $\text{NO}_x$ , CO y HC en función del dosado (22). ....	36
Figura 16. Sistema de post-tratamiento de reducción catalítica selectiva (SCR) junto con dos catalizadores de oxidación y la hidrólisis de urea (15) [Imagen adaptada].....	38
Figura 17. Canales de los filtros de partículas (25) ....	39
Figura 18. Proceso de llenado de partículas dentro del DPF (9). ....	39

Figura 19. Sistema de post-tratamiento, trampa de regeneración continua (CTR) (27) [Imagen adaptada].	41
Figura 20. Equipo para el análisis termogravimétrico (6).	44
Figura 21. Análisis termogravimétrico con tratamiento de desvolatilización con una atmósfera de nitrógeno (34) [Imagen adaptada].	45
Figura 22. Termogramas típicos de a) un proceso isoterma de un TGA y b) un proceso con rampa de calentamiento de un TGA [Elaboración propia].	47
Figura 23. Velocidad de la pérdida de masa normalizada respecto de la pérdida de masa normalizada con el modelo de Langmuir y el de Dubinin-Radushkevich respecto a los datos experimentales, para un ensayo isoterma a 670 °C y $X_{O_2} = 16,6\%$ .	56
Figura 24. Tasa de reacción respecto de la temperatura, a) con el modelo de Langmuir, b) con el modelo de Dubinin- Radushkevich respecto a los datos experimentales.	59
Figura 25. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, a) con el modelo de Langmuir, b) con el modelo de Dubinin- Radushkevich respecto a los datos experimentales.	60
Figura 26. Datos experimentales de alfa respecto de la temperatura para 7 ensayos con distintas fracciones molares de oxígeno.	62
Figura 27. Ajuste lineal realizado con el método de Kissinger adaptado para obtener A y Ea a partir del punto de máxima reactividad de cada ensayo.	65
Figura 28. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y para a) $r=1$ , b) $r=0.5$ , c) $r=1.5$ y d) $r= 1.75$ con los parámetros cinéticos obtenidos con Kissinger, para una $X_{O_2}$ baja, media y alta.	67
Figura 29. Metodología para el desarrollo de un modelo cinético a partir de datos de un TGA de ensayos con rampas de calentamiento.	68
Figura 30. Ajuste lineal de la expresión de la velocidad para obtener Ea y A, para $r= 1$ y una $X_{O_2} = 5\%$ y para $r=0$ y una $X_{O_2} = 40\%$ .	70
Figura 31. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y con el modelo de Langmuir para una $X_{O_2}$ baja, media y alta con los parámetros cinéticos de la Tabla 11.	71
Figura 32. Valores de la isoterma de Langmuir respecto de la temperatura para una $X_{O_2}$ baja, media y alta, indicando los intervalos de temperatura en los que tienen lugar las reacciones con un 5% y un 40% de $O_2$ .	72
Figura 33. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y con el modelo de Langmuir, a partir de los parámetros cinéticos de la Tabla 11, para siete $X_{O_2}$ distintas: a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 30%, f) 35% y g) 40%.	74

Figura 34. Temperaturas características de oxidación obtenidas con el modelo respecto a las experimentales para rampas de calentamiento del hollín Printex U..... 76

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Normativa en Europa de las emisiones de los motores diésel y gasolina (15).	22
Tabla 2. Ecuaciones para modelar la dependencia de la reacción con la masa en las reacciones en estado sólido (4).....	50
Tabla 3. Parámetros cinéticos de distintos estudios en los que se analiza la reactividad del hollín [Elaboración propia]. .....	51
Tabla 4. Datos del ensayo termogravimétrico. ....	57
Tabla 5. Parámetros cinéticos con la isoterma de Langmuir y Dubinin-Radushkevich. .	57
Tabla 6. Temperaturas de oxidación características para rampas de calentamiento del hollín GDI.....	59
Tabla 7. Características de las muestras de hollín Printex U.....	61
Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos con el método adaptado de Kissinger para 4 órdenes de reacción distintos. ....	66
Tabla 9. Energía de activación y factor pre-exponencial del ajuste lineal, con $r=1$ y una baja $X_{O_2}$ y con $r=0$ y una elevada $X_{O_2}$ , según la condición aplicada en el paso 1.....	70
Tabla 10. Parámetros cinéticos globales aplicando las ecuaciones 27, 28, 29 y 30 obtenidas mediante la condición inicial del paso 1. ....	71
Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos en el paso 3 para modificar el error por las condiciones tomadas anteriormente. ....	73
Tabla 12. Coste del personal que ha participado en el proyecto. ....	88
Tabla 13. Coste del equipo informático empleado en el proyecto. ....	89
Tabla 14. Licencias de los programas empleados .....	89
Tabla 15. Coste de amortización del software. ....	89
Tabla 16. Presupuesto total del proyecto. ....	90

## TABLA DE SÍMBOLOS

### Latinos

A	Factor pre-exponencial de la reacción de adsorción
E <sub>a</sub>	Energía de activación
F <sub>r</sub>	Dosado relativo
ΔH <sub>s</sub>	Entalpía de adsorción
K <sub>ox</sub>	Constante de oxidación
K <sub>s</sub>	Constante de adsorción del hollín
n	Orden de la reacción respecto a la masa
P <sub>fs</sub>	Factor pre-exponencial del proceso de adsorción del hollín.
R	Constante del gas
r	Orden de reacción respecto del reactivo gaseoso.
t	Coordenada temporal
T	Temperatura
X <sub>O2</sub>	Fracción molar de oxígeno

### Griegos

α	Fracción de conversión de la masa de hollín
β	Rampa de temperatura
ε	Potencial de Polany

### Subíndices

ads	Referido a la adsorción
des	Referido a la desorción
ox	Relativo a las propiedades de las reacciones de oxidación
s	Relativo al hollín

### Siglas

CRT	Continuos Regeneration Trap
DI	Direct Injection
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DPF	Diesel Particulate Filter (Filtro de partículas diésel)
ECU	Electronic Control Unit
EGR	Exhaust Gas Recirculation
FOT	Final Oxidation Temperature
GDI	Gasoline Direct Injection
GPF	Gasoline Particulate Filter (Filtro de partículas gasolina)
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
IDI	Indirect injection
MCIA	Motor de Combustión Interna Alternativo
MEC	Motor de Encendido por Compresión
MEP	Motor de Encendido Provocado
MLRT <sub>max</sub>	Maximum Mass Loss Rate Temperature

NEDC	New European Driving Cycle
LNT	Lean NO <sub>x</sub> Traps
PM	Particulate Matter
SCR	Selective Catalytic Reduction
SOF	Fracción Orgánica Soluble
SOT	Starting Oxidation Temperature
TGA	Thermogravimetric Analysis
TOT	Triggering Oxidation Temperature
VOF	Fracción Orgánica Volátil

### **Especies químicas**

C	Carbono
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
HC	Hidrocarburos
H <sub>2</sub> O	Agua
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NO	Monóxido de nitrógeno
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrógeno
O <sub>2</sub>	Oxígeno
Pd	Paladio
Pt	Platino
Rh	Rodio
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
W	Wolframio

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

Durante la realización del trabajo de fin de grado, me integré en un grupo de trabajo el cual estaba desarrollando un modelo cinético para caracterizar la reactividad del hollín GDI a partir de un análisis termogravimétrico (TGA) a temperatura constante. En primer lugar, comprendí los objetivos y metas que querían conseguir, así como la metodología empleada. Para ello, fue necesario la realización de una revisión bibliográfica para entender las distintas formas de modelar la velocidad de las reacciones químicas, cómo se realiza el ajuste de los modelos cinéticos a partir de datos experimentales, tanto mediante la linealización de ecuaciones como con regresiones no lineales y también la importancia determinar las características de la oxidación del hollín para el diseño de los filtros de partículas.

Por otra parte, ayude en la realización del modelo calculando errores y validando la expresión de la velocidad de reacción obtenida mediante ensayos TGA adicionales, con distintas rampas de calentamiento. Es esta validación mediante ensayos no isotermos la que se muestra en el Capítulo 3 del presente estudio.

De esta forma, la motivación del modelo cinético planteado en el presente estudio para obtener los parámetros cinéticos que determinan la oxidación del hollín nace de los buenos resultados obtenidos en el desarrollo de un modelo cinético con ensayos isotermos y de la intención de continuar con el estudio de la reactividad del hollín, con el fin de obtener otro modelo cinético, pero partiendo de datos experimentales procedentes de ensayos TG no isotermos.

## 1.2 Motivación del estudio

Durante los últimos años, el empleo de los motores de combustión interna en el transporte, debido al incremento de emisiones, ha producido una preocupación por el calentamiento global y por su impacto negativo hacia el medio ambiente y la salud humana (1). De este modo, el diseño de sus sistemas de combustión está gobernado por el control de las emisiones contaminantes, siendo las más importantes los hidrocarburos sin quemar, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), las partículas, el monóxido de carbono (CO)

y los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), además del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que contribuye al efecto invernadero (2).

En concreto, los motores diésel generan principalmente óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y partículas (PM), las cuales son un riesgo para la salud humana, ya que pueden causar enfermedades cardiovasculares, respiratorias y alteraciones en las células de la piel (3). La formación de partículas es más probable cuando la combustión se inicia en una mezcla no homogénea de combustible y aire, por lo que actualmente, el empleo de la inyección directa en los motores de gasolina ha producido el aumento de dichas emisiones en estos motores (4).

En este contexto, se han implantado diversas soluciones activas que afectan al diseño del motor, como la recirculación de los gases de escape (EGR) que reducen los  $\text{NO}_x$ , la mejora del sistema de inyección y el diseño de la cámara de combustión. Sin embargo, con el fin de obtener motores más eficientes, cada vez se imponen normativas más restrictivas, por lo que es necesario adoptar otras estrategias, como los sistemas de post-tratamiento de los gases de escape. En el caso de las PM, compuestas esencialmente por hollín e hidrocarburos adsorbidos en su superficie, se hace imprescindible el uso de los filtros de partículas diésel y gasolina (DPF y GPF respectivamente), que son capaces de recoger el hollín para después oxidarlo (1).

El proceso mediante el cual se oxida el hollín recibe el nombre de regeneración. Existen diversos factores que afectan a la reactividad del hollín en los filtros de partículas, tales como la composición y propiedades de este, la temperatura de los gases de escape o las características de los filtros. Existen dos tipos de regeneración, la activa y la pasiva. En cuanto a la regeneración activa, se basa en aportar energía adicional para conseguir la temperatura de oxidación del hollín mediante estrategias de inyección de combustible o con sistemas eléctricos de calentamiento. Mientras que la regeneración pasiva consiste en la disminución de la temperatura de oxidación, garantizando la regeneración para las bajas temperaturas de los gases de escape. Para ello, deben de emplearse catalizadores en los filtros, aditivos en el combustible o sistemas CRT (DOC + DPF) que, mediante el aporte de  $\text{NO}_2$ , aumentan la reactividad del hollín (2).

El principal interés para la optimización del proceso de regeneración radica en conseguir disminuir el consumo de combustible empleado en ella, al reducir la regeneración activa, en aumentar la durabilidad de los filtros, afectada por el calor liberado durante la oxidación del hollín (fuga térmica) y en la mejora del rendimiento del motor, al reducir la contrapresión del escape. En este contexto, la determinación de los parámetros cinéticos que condicionan la reactividad del hollín es primordial para el modelado de los filtros y conseguir, de este modo, una regeneración más eficiente (1).

La caracterización del hollín se lleva a cabo mediante distintas técnicas de análisis, que se clasifican, según las propiedades del hollín que son capaces de determinar, en estructurales, químicas y térmicas. La composición química de la superficie del hollín es analizada mediante técnicas como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X o la resonancia magnética nuclear. Por otra parte, las técnicas estructurales, como la espectroscopia de Raman, permiten detectar los defectos de la nanoestructura grafitica o examinar la microestructura porosa mediante fisisorción o quimiosorción. Por último, las técnicas térmicas, como la termogravimetría y la calorimetría diferencial, permiten analizar la respuesta térmica del hollín en un ambiente de temperatura y atmosfera controlado (1) (4). Entre todas estas técnicas, su elección para el estudio de las propiedades del hollín dependerá, entre otros factores, del coste, del tiempo de ensayo y de la incertidumbre de los resultados.

Una de las técnicas más habituales para estudiar la reactividad del hollín y en la que se centra el presente trabajo es el análisis termogravimétrico (TGA), debido a su sencillez y accesibilidad en la mayoría de laboratorios. Mediante los resultados obtenidos a partir de dichos ensayos puede analizarse la reactividad del hollín en función de un rango de temperaturas, si la oxidación se produce mediante una rampa de calentamiento o en función del tiempo, si la oxidación se produce a una temperatura constante (5).

### 1.3 Objetivos

Teniendo como motivación del estudio el conocimiento de propiedades del hollín tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial que condicionan su reactividad y por lo tanto, pueden ayudar al diseño de filtros para conseguir procesos de regeneración más eficientes, este trabajo tiene como objetivo principal el desarrollo de un

modelo cinético a partir del cual se pueda obtener dichos parámetros cinéticos y predecir la velocidad de reacción para distintas rampas de calentamiento y un amplio rango de fracciones molares del oxígeno. Para ello, será necesario analizar de que factores depende la velocidad de reacción. En concreto, como afecta la fracción de conversión del hollín, las rampas de temperatura y el reactivo gaseoso ( $O_2$ ).

Por otra parte, antes de la realización de un nuevo modelo cinético, se aplicará el modelo obtenido por Piqueras et al (6) para verificar su capacidad para el estudio de la reactividad del hollín cuando varían las condiciones del ensayo TGA, a un análisis con rampas de calentamiento.

#### 1.4 Metodología

En este apartado se va a proceder a explicar el plan de trabajo seguido durante la realización del trabajo de fin de grado, resumido en la *Figura 1*.

En primer lugar, una vez decido el tema de estudio, se describen los antecedentes y la motivación a partir de los cuales se desarrolla el siguiente trabajo y se marcaron los objetivos a conseguir.

En segundo lugar, en el Capítulo 2 se ha realizado un estudio bibliográfico acerca de las emisiones causadas por los motores de combustión interna alternativos, las soluciones empleadas para reducirlas y los ensayos realizados mediante la técnica TGA. Primeramente se explican la formación y los efectos en el medio ambiente y en los seres humanos de las principales emisiones contaminantes y las causantes del efecto invernadero, incidiendo en las características de las partículas. Posteriormente, se resumen las soluciones que se han tomado, en cuanto al diseño de los motores y los sistemas de post-tratamiento, para paliar con el problema de la contaminación, desarrollando principalmente las propiedades de los filtros de partículas. Por último, en cuanto a la termogravimetría, se han expuesto las características generales de los análisis realizados mediante esta técnica, así como las ventajas y desventajas que presentan respecto al resto de técnicas existentes para la caracterización del hollín. Por otra parte, se muestra cuáles son los resultados que se obtienen y cuáles son los estudios que se pueden realizar a partir de dichos resultados. De este modo, se analizan distintos trabajos

para describir detalladamente las conclusiones alcanzadas sobre la reactividad del hollín y su cinética de oxidación.

En el Capítulo 3 se emplea el modelo de P. Piqueras et al (6) para intentar reproducir la velocidad de reacción del hollín de un motor GDI para el caso de que el ensayo TG se realice con rampas de calentamiento.

El Capítulo 4 y el Capítulo 5 se centran en el desarrollo de un modelo cinético para predecir la velocidad de reacción del hollín Printex U. En primer lugar, se explica la procedencia de los datos empleados para el ajuste, describiendo las características del hollín analizado, del equipo TGA empleado y de los pasos realizados en el ensayo. Seguidamente se define la metodología que se ha seguido para el ajuste del modelo cinético en cada uno de los capítulos. Por último, se exponen los resultados gráficamente y mediante tablas, en las que se compara los datos obtenidos con el modelo y los experimentales.

Finalmente, en el Capítulo 6 se analizan los resultados obtenidos y se comparan con los valores de otros modelos en la literatura.

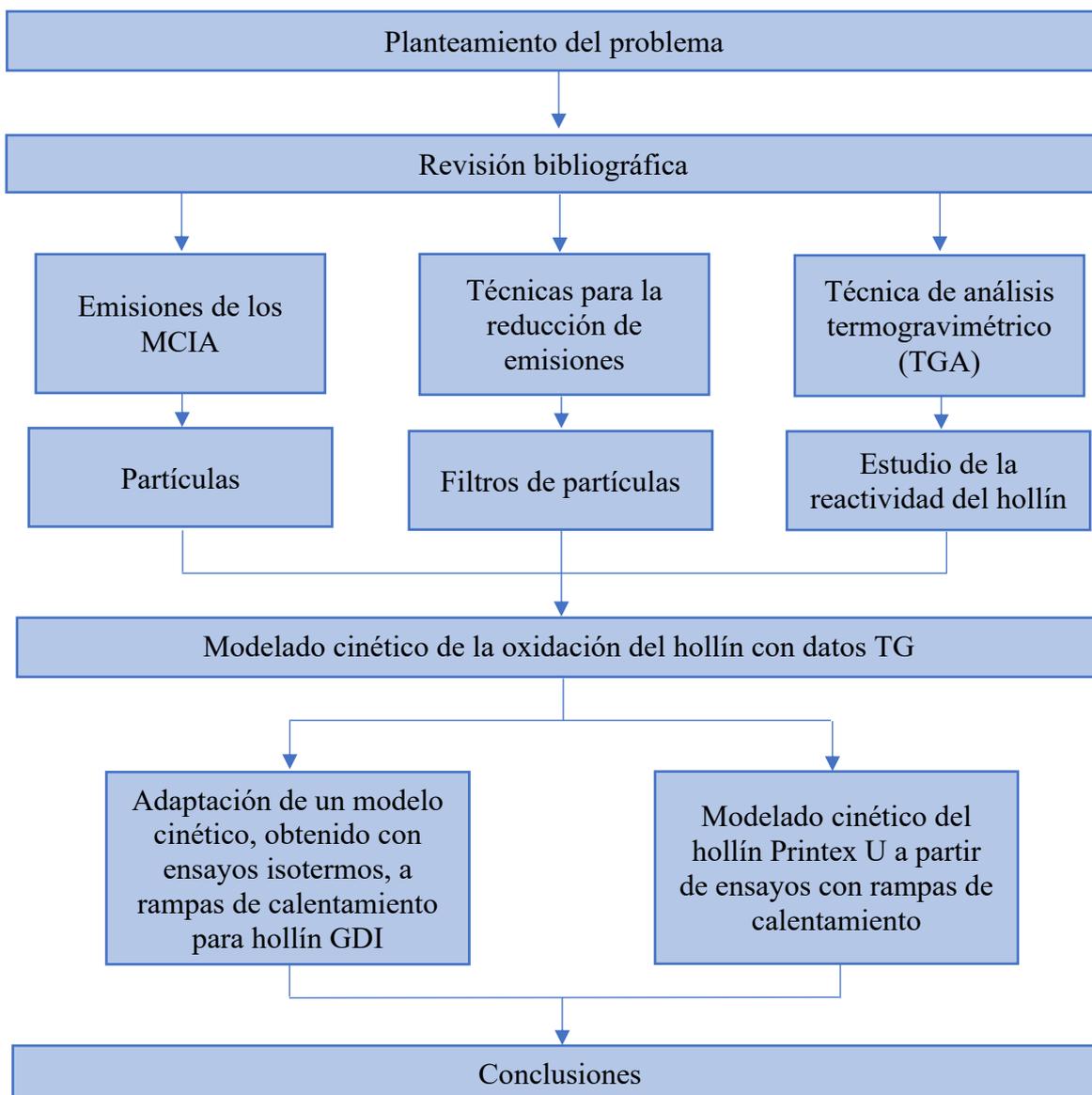


Figura 1. Metodología del trabajo de fin de grado.

## CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Emisiones de los MCI y normativa

Actualmente, el desarrollo del sector automovilístico está muy condicionado por la normativa que imponen límites cada vez más estrictos para las distintas emisiones producidas por los motores de combustión interna. La sociedad ha comenzado a concienciarse acerca de la importancia de reducir el calentamiento global y las emisiones contaminantes, perjudiciales tanto para el medio ambiente como para los seres humanos, lo que ha propiciado dichas regulaciones con el fin de conseguir reducir el impacto de los motores y mejorar la calidad del aire (1). En este contexto, los motores de combustión interna entran en competencia con la electrificación y la hibridación, que constituyen las futuras tendencias en el transporte, junto con el empleo de combustibles alternativos en vez del diésel y la gasolina. De este modo, se produce una continua investigación y desarrollo para conseguir mejorar las tecnologías de combustión y cumplir con la normativa vigente.

Como resultado de la combustión, puede producirse monóxido de carbono (CO), hidrocarburos sin quemar, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas (PM) y humos y otros contaminantes como los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), si el combustible está compuesto por azufre. Además, los gases de escape incluyen también los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano y otros que afectan de manera indirecta, como los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, precursores del ozono (7). El sector del transporte es el responsable del 20% de los gases del efecto invernadero, siendo en este sentido los motores de gasolina los que mayoritariamente producen CO<sub>2</sub> en comparación con los diésel o las aeronaves (7).

En cuanto a las distintas emisiones, se puede distinguir las que se producen principalmente en un motor de encendido por compresión (MEC) y un motor de encendido provocado (MEP). Las diferencias entre el proceso de mezcla y el dosado de ambos motores determina en gran parte la dificultad existente para la reducción de las emisiones. Una mezcla homogénea producida antes del proceso de combustión, con dosado próximo al estequiométrico, propia de los MEP, complica la reducción simultánea de los NO<sub>x</sub> junto con las de CO y HC, aunque se ha logrado gracias al empleo del catalizador de tres vías. Mientras que por el contrario, en los motores diésel el principal

problema radica en la disminución conjunta de las partículas y los  $\text{NO}_x$ , debido a las altas relaciones de compresión y a que la combustión se produce por difusión, el combustible se inyecta directamente en la cámara de combustión y la velocidad de reacción es más rápida que la de mezcla, por lo tanto, la mezcla no es homogénea y existen dosados locales ricos y pobres (2). Cabe destacar que son las emisiones de  $\text{NO}_x$  y de partículas las que más preocupan a la hora de conseguir mejorar la calidad del aire (8).

En los últimos años ha aumentado considerablemente la producción de los motores de gasolina de inyección directa (GDI), que permite que los motores tengan mayor potencia específica y sean más eficientes en cuanto al consumo de combustible y por tanto, reducen las emisiones de  $\text{CO}_2$ . No obstante, da lugar a un aumento de las emisiones en cuanto a las partículas respecta, debido principalmente a las etapas de arranque en frío y al funcionamiento transitorio del motor (9).

Por otra parte, las emisiones dependen en gran medida de las condiciones de funcionamiento, el combustible empleado y sus aditivos, el aceite lubricante, parámetros de diseño del motor y los sistemas utilizados para el control de las emisiones (10). Cabe destacar que una de las variables de diseño que más influye en las emisiones es la relación combustible-aire (dosado) y como se verá más adelante, también condiciona las soluciones para su reducción. En la *Figura 2*, puede observarse las emisiones de HC, CO y  $\text{NO}_x$  en función del dosado, para un motor de encendido provocado (11). En ella puede observarse como las máximas emisiones de  $\text{NO}_x$  tienen lugar si el dosado es ligeramente pobre, mientras que un dosado rico disminuirá en gran parte dichas emisiones, aunque aumentará de forma exponencial las de CO. Por otra parte, puede verse como para un dosado estequiométrico coexisten las tres emisiones.

La disminución de las emisiones en los últimos años se ha logrado mediante técnicas centradas en el diseño del motor, denominadas soluciones activas, tales como el ajuste de la inyección (tiempo y presión), los procesos de mezcla o la recirculación de los gases de escape, como se verá posteriormente, pero también con las innovaciones en cuanto a los sistemas de post-tratamiento, que reciben el nombre de soluciones pasivas, como los filtros de partículas (1). Estos sistemas son cruciales para poder cumplir con el número y la masa de partículas, ya que son capaces de atraparlas y oxidarlas (4).

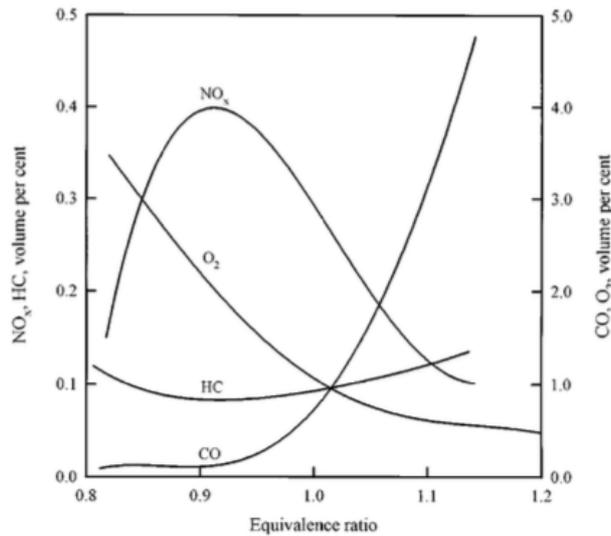


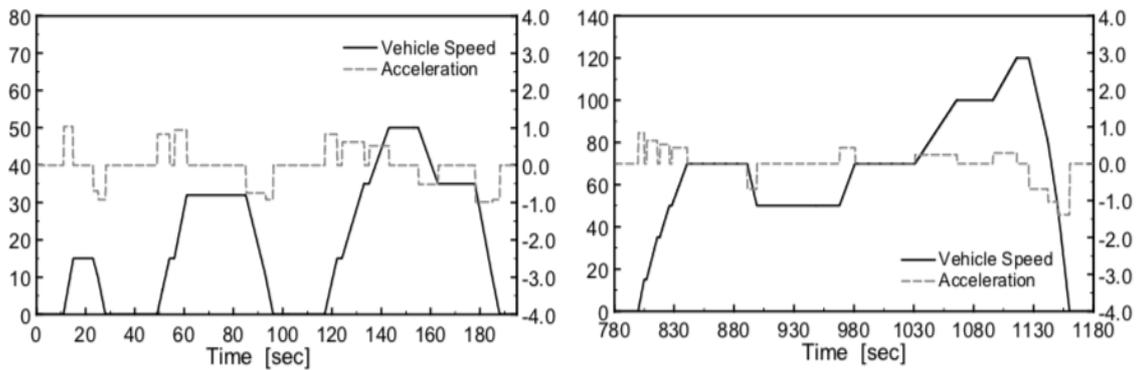
Figura 2. Emisiones de MEP en porcentaje en volumen respecto al dosado (11).

La implantación de soluciones tanto activas como pasivas no es trivial, ya que las condiciones que dan lugar a la formación de contaminantes es distinta para cada una de estas emisiones y en muchos casos son contrarias. Por ejemplo, mientras que los  $NO_x$  podrían reducirse disminuyendo la temperatura de combustión y evitando mezclas pobres, esas condiciones propiciarían la formación de  $CO$ , al no poder alcanzarse las condiciones para su oxidación. Por tanto, es importante la combinación de ambos tipos de soluciones para conseguir reducir de manera simultánea las emisiones de un motor (2).

La motivación que ha originado estas mejoras en las emisiones contaminantes ha sido el constante cambio en la legislación. En la *Tabla 1* puede observarse la reducción de las limitaciones de emisiones para vehículos ligeros en Europa, que se miden en g/km, desde el año 1992 hasta la actualidad, en la que se encuentra vigente la normativa Euro 6d. En concreto, para los vehículos diésel ligeros la masa de partículas ha disminuido en más de un 95% desde el año 1992, limitándose también a partir de 2011 el número de partículas. Mientras que en los motores de gasolina no se limitó la masa de partículas hasta el año 2009 y hasta el 2014, con la normativa Euro 6, no se impuso la restricción al número de partículas de  $6 \cdot 10^{11}$  #/km, al igual que en los vehículos diésel. Los filtros de partículas son muy eficaces a la hora de disminuir la cantidad de masa de partículas y su uso está ampliamente extendido entre los fabricantes, a partir del gran cambio introducido a partir de la normativa Euro 5. Sin embargo, es necesario un buen diseño para cumplir también con la normativa en cuanto al número de partículas respecta (4). Por otra parte,

en cuanto a las limitaciones de los HC y los NO<sub>x</sub>, a partir del año 2000 hubo un cambio en la legislación mediante el cual se comenzó a limitar las emisiones de NO<sub>x</sub> con independencia de los HC para los motores diésel y en los MEP se restringió las emisiones de ambos por separado.

Para verificar que los nuevos vehículos cumplen estos límites, deben de someterse a los motores a unas condiciones de medida lo más reales posible. Actualmente el ciclo de funcionamiento del motor para la medición de emisiones se corresponde con el Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (NEDC). La prueba se realiza en un banco de rodillos y consta de dos partes (*Figura 3*), la primera se corresponde con el ciclo de conducción urbana (UDC), que simula la conducción por ciudad con una baja velocidad, bajo grado de carga y baja temperatura de los gases de escape. Mientras que la segunda parte es el ciclo de conducción extraurbano (EUDC), en el que se considera la conducción más agresiva y de mayor velocidad (12).



*Figura 3. Ciclo urbano (UDC) y extraurbano (EUDC) del Ciclo de Conducción Europeo (NEDC) (12).*

Sin embargo, habitualmente las normas establecidas en cuanto a la calidad del aire no se cumplen en las zonas metropolitanas donde el número de vehículo se intensifica. Además, a pesar de la aplicación de un nuevo ciclo de homologación siguen existiendo diferencias en las emisiones de los gases de escape y el consumo de combustible respecto a la conducción real, por lo que es de esperar que la normativa siga cambiando en los próximos años (13) (14).

Normativa	Fecha de aprobación	Fecha de registro	CO	THC	HC	NO <sub>x</sub>	HC+NO <sub>x</sub>	PM	PN(#/km)
<b>DIÉSEL</b>									
<b>Euro 1</b>	Julio 1992	Enero 1993	2.72	-	-	-	0.97	0.14	-
<b>Euro 2</b>	Enero 1996	Enero 1997	1.0	-	-	-	0.70	0.08	-
<b>Euro 3</b>	Enero 2000	Enero 2001	0.66	-	-	0.50	0.56	0.05	-
<b>Euro 4</b>	Enero 2005	Enero 2006	0.50	-	-	0.25	0.30	0.025	-
<b>Euro 5a</b>	Sept. 2009	Enero 2011	0.50	-	-	0.18	0.23	0.005	-
<b>Euro 5b</b>	Sept. 2011	Enero 2013	0.50	-	-	0.08	0.23	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6b</b>	Sept. 2014	Sept. 2015	0.50	-	-	0.08	0.17	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6c</b>	-	Sept. 2018	0.50	-	-	0.08	0.17	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6d-Temp</b>	Sept. 2017	Sept. 2019	0.50	-	-	0.08	0.17	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6d</b>	Enero 2020	Enero 2021	0.50	-	-	0.08	0.17	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>GASOLINA</b>									
<b>Euro 1</b>	Julio 1992	Enero 1993	2.72	-	-	-	0.97	-	-
<b>Euro 2</b>	Enero 1996	Enero 1997	2.2	-	-	-	0.50	-	-
<b>Euro 3</b>	Enero 2000	Enero 2001	2.3	0.20	-	0.15	-	-	-
<b>Euro 4</b>	Enero 2005	Enero 2006	1.0	0.10	-	0.08	-	-	-
<b>Euro 5a</b>	Sept. 2009	Enero 2011	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.005	-
<b>Euro 5b</b>	Sept. 2011	Enero 2013	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.0045	-
<b>Euro 6b</b>	Sept. 2014	Sept. 2015	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6c</b>	-	Sept. 2018	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6d-Temp</b>	Sept. 2017	Sept. 2019	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.0045	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6d</b>	Enero 2020	Enero 2021	1.0	0.10	0.068	0.06	-	0.0045	6·10 <sup>11</sup>

Tabla 1. Normativa en Europa de las emisiones de los motores diésel y gasolina (15).

Cabe destacar, que tanto la normativa como el ciclo de conducción para controlar las emisiones son distintas en los vehículos pesados. En comparación con los vehículos ligeros, sus limitaciones en cuanto a emisiones son menos restrictivas y se miden en g/kWh y existen distintos tipos de ciclo de homologación, los cuales se realizan en un banco motor sin el vehículo.

A continuación se realiza una revisión bibliográfica sobre la naturaleza de las distintas emisiones de escape, el efecto que tienen sobre el medio ambiente y la salud humana y las distintas soluciones empleadas para reducirlos, diferenciando entre las

activas y las pasivas. En concreto, el presente trabajo se centra en las características de las emisiones de partículas y su posible eliminación mediante los filtros, tanto en los motores diésel (DPF) como en los de gasolina de inyección directa (GDI).

### Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

La formación de NO<sub>x</sub> está muy relacionada con las altas temperaturas y el dosado. En presencia de un exceso de aire, las altas temperaturas permiten la disociación del O<sub>2</sub> y también de N<sub>2</sub>, cuyos productos dan lugar a la formación de NO mediante una serie de reacciones en cadena (*Ecuaciones 1, 2 y 3*). Este mecanismo es conocido como el mecanismo extendido de Zeldovich y se trata de un mecanismo térmico. Anteriormente se ha observado esta dependencia con el dosado en la *Figura 2* para los MEP, donde la máxima concentración de NO<sub>x</sub> se producía para un dosado ligeramente pobre. Además, este es el principal mecanismo de formación de NO en los motores diésel. Sin embargo, también existen otros mecanismo de formación de NO<sub>x</sub>, como el mecanismo súbito que tiene lugar en mezclas ricas donde la concentración de HC es elevada y reacciona con el N<sub>2</sub> provocando la formación de NO. Por último, si el combustible esta compuesto de nitrógeno, también puede producirse la reacción entre este y el oxígeno.

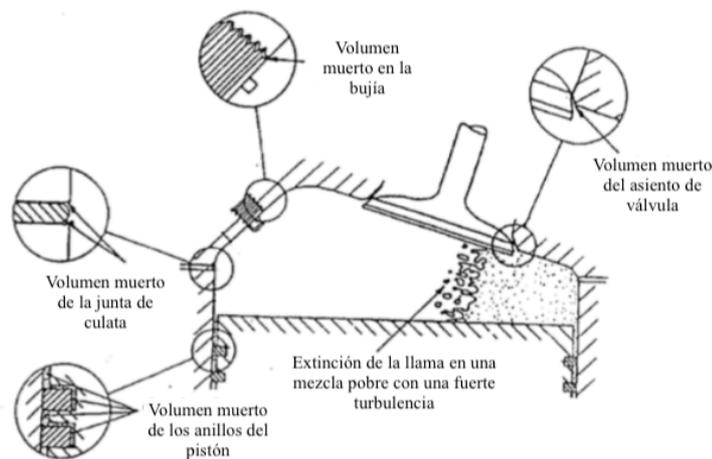


En general, las emisiones de NO<sub>x</sub> son mayoritariamente óxido nítrico (NO) y también cierta cantidad de NO<sub>2</sub> procedente de la oxidación de NO en las zonas de baja temperaturas y con presencia de O<sub>2</sub>.

En cuanto a su efecto en el medio ambiente, el NO<sub>2</sub> es un gas que favorece de forma indirecta el efecto invernadero, mientras que el NO es el causante de la disminución del ozono en la estratosfera, provocando el aumento de la radiación ultravioleta. Además, ambos contribuyen a la formación de la lluvia ácida y al smog fotoquímico. Por otra parte, también tienen efectos negativos en la salud. El NO<sub>2</sub> causa tos y problemas respiratorios, así como la irritación de los pulmones (2).

## Hidrocarburos sin quemar

Existen varios mecanismos de formación de los hidrocarburos sin quemar, debidos a irregularidades en el proceso de combustión. Las fuentes principales son la combustión incompleta de los hidrocarburos, pequeños volúmenes donde el combustible queda atrapado y el apagado de llama (*Figura 4*). Este último tiene lugar debido a que cerca de las paredes de la cámara de combustión la temperatura no es suficientemente alta por el calor que cede la mezcla de aire y combustible alrededor de las superficies, y la llama no puede seguir propagándose.



*Figura 4. Formación de hidrocarburos sin quemar por pequeños volúmenes y apagado de llama (16) [Imagen adaptada].*

La principal diferencia entre un MEC y un MEP, es que en el caso de los motores diésel, las zonas excesivamente pobres de mezcla heterogénea provocan bajas temperaturas locales provocando la congelación de las reacciones (*Figura 4*). A pesar de esta diferencia, por lo general las emisiones de HC en los motores de gasolina son mayores que en los diésel (11).

Por último, cabe destacar que las emisiones de HC son muy heterogéneas y estas compuestas por distintos hidrocarburos no quemados: aromáticos, olefinas, acetileno y parafinas. Aunque actualmente la normativa solo restringe el número total de hidrocarburos no quemados, se espera que en los próximos años se limite cada uno de sus componentes debido a sus distintos efectos nocivos (2).

## Monóxido de carbono (CO)

Las emisiones de CO son el resultado de una combustión incompleta. Debido a la falta de oxígeno en las mezclas ricas, los productos intermedios de la combustión de los hidrocarburos no se oxidan completamente a CO<sub>2</sub>. De este modo, el CO está muy influenciado por la relación entre el aire y el combustible, siendo esta relación en los motores diésel mayor que en los MEP. Sin embargo, en estos motores, como se ha dicho anteriormente, al inyectarse el combustible directamente en la cámara de combustión existen zonas de dosados ricos que producen altas concentraciones de CO, aunque las altas temperaturas permiten su post-oxidación y solo se presentan altas concentraciones en el escape si se produce un descenso de las temperaturas, con la consiguiente congelación de las reacciones (11). Este mecanismo de formación suele producirse a altas cargas cuando la relación aire-combustible es baja. Por otra parte, en los MEC existe otra fuente de emisiones de CO característica de las regiones excesivamente pobres cuando el motor funciona a baja carga. En estas zonas, tampoco se produce la oxidación completa de los hidrocarburos debido a que no se produce la propagación de la llama por ellas (2).

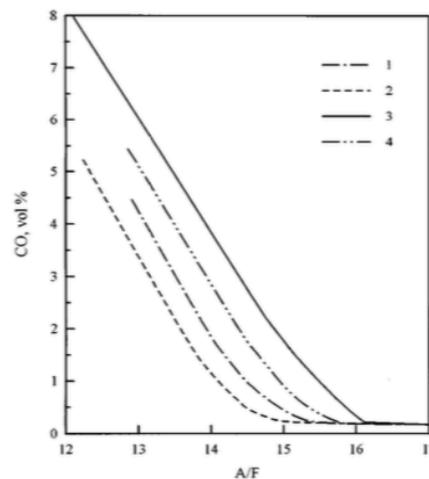


Figura 5. Emisiones de CO en MEP en función de la relación aire-combustible y la composición H/C del combustible (11).

En la *Figura 5*, se muestra la influencia de la relación aire/combustible, así como la relación entre el hidrógeno y carbono en la composición del combustible en las emisiones de CO de un MEP. Puede observarse como, para una composición determinada del combustible, a partir de un exceso de aire, las emisiones de CO no dependen del dosado mientras que en el caso de mezclas ricas, la disminución de la relación aire/combustible

conlleva un aumento constante de las emisiones de CO. Por otro lado, la composición del combustible afecta a las concentraciones de CO de manera que, cuanto menor sea la relación H/C, menor será la emisión de CO. De este modo, aunque la mezcla en los MEP suele ser estequiométrica, a plena carga la mezcla pasa a ser casi rica, por lo que se producen emisiones de CO significativas (11).

Tanto en los motores de gasolina como en los diésel, la formación del CO depende del balance existente entre su formación y su oxidación durante la combustión. En el caso de los motores de gasolina, los cuales se caracterizan por tener tiempos de residencia cortos, la rápida bajada de las temperaturas puede congelar la reacción de oxidación del CO que se había formado por la disociación de las moléculas de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Este es el principal mecanismo de formación del CO en los MEP y la causa de que sus emisiones sean mayores que en los motores diésel.

En cuanto a su efecto en el medio ambiente, el CO es precursor del efecto invernadero, ya que en el ambiente se oxida a CO<sub>2</sub>. Por otra parte, es muy perjudicial para los seres humanos debido a su facilidad para combinarse con la hemoglobina de la sangre, dificultando el transporte de oxígeno.

### **Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es una gas causante del efecto invernadero que se produce en los procesos de combustión completa de combustibles compuestos por hidrocarburos. De esta forma, su emisión es proporcional al consumo del combustible en los motores, por lo que cuanto más eficaces sean, menores serán las concentraciones de CO<sub>2</sub> por g/km de combustible empleado (7). Por tanto, otra alternativa para la reducción de estas emisiones es modificar los combustibles de los vehículos, ya que las emisiones de CO<sub>2</sub> dependen de la composición del combustible, en concreto, de su relación H/C y O<sub>2</sub>/C (2).

Además, hay que tener en cuenta que muchas de las soluciones empleadas para la reducción de la emisión contaminantes empeora la eficiencia del motor, con el consiguiente aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

## **Óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>)**

Las emisiones de óxidos de azufre originada en los procesos de combustión de los motores procede únicamente del azufre contenido en el combustible. Por ello, se limita la cantidad de azufre de los combustibles, siendo a partir del año 2009 de 10 ppm el máximo contenido en azufre. No obstante, aunque se consigue reducir los SO<sub>x</sub> de los gases de escape, su disminución presenta una serie de desventajas. En primer lugar, el azufre del combustible era responsable de cierta lubricación en el combustible, por lo que aumenta el deterioro de algunos componentes. Por otra parte, para lograr reducir la cantidad de azufre en los combustibles, es necesario un proceso de hidrosulfuración que causa emisiones de CO<sub>2</sub> (2).

Los óxidos de azufre mayoritarios en los gases de escape son el SO<sub>2</sub> y en menor tamaño el SO. Los SO<sub>x</sub> son perjudiciales para el medio ambiente, ya que participan en la formación de la lluvia ácida y en la formación de partículas a través de sulfatos (11).

## **Partículas (PM)**

La composición de las partículas consiste en carbono sólido aglomerado y cenizas, que constituyen la parte no volátil y, por otra parte, los sulfatos, nitratos y una fracción orgánica volátil (VOF) procedentes del combustible y el aceite atomizado en el escape del motor. [4] Por tanto, su composición depende en gran medida del combustible empleado y los lubricantes, así como del grado de carga del motor, el diseño de la inyección y la cámara de combustión y los sistemas de post-tratamiento (13). Aunque, por lo general, suele estar formada por los compuestos que se muestran en la *Figura 6*.

Cabe destacar que la separación de los componentes de las partículas por métodos térmicos en una parte volátil y otra no volátil no es la única, si no que por lo general también se emplean métodos de extracción química para separar las partículas en una parte insoluble, formada principalmente por el hollín y una fracción orgánica soluble (SOF) constituida por los hidrocarburos y componentes orgánicos que provienen del combustible y el aceite (2).

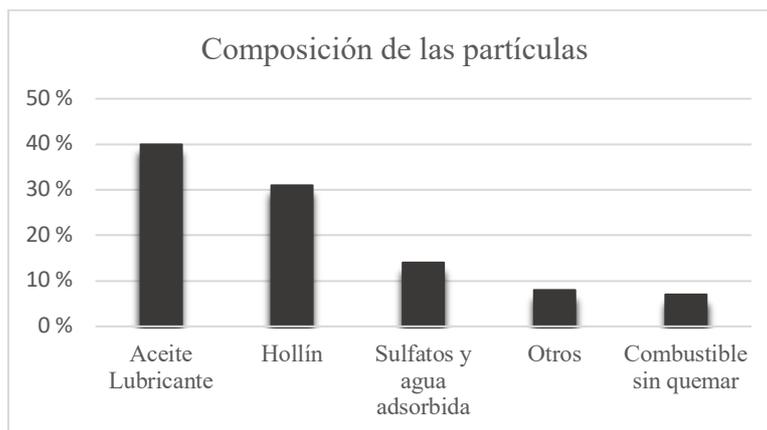
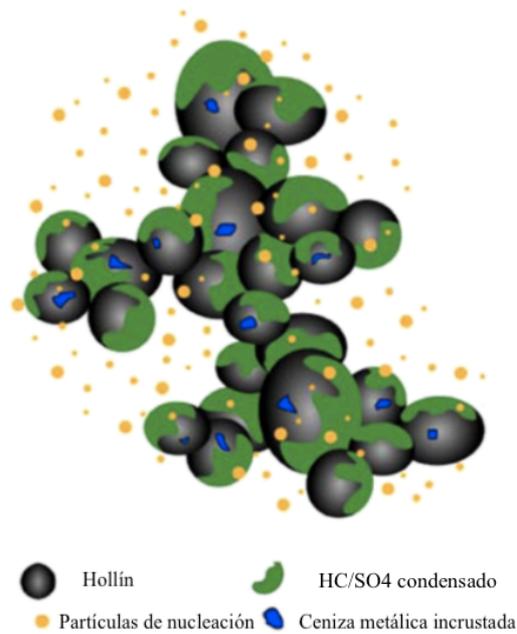


Figura 6. Composición típica de las partículas (11).

Su formación durante el proceso de combustión se debe a las zonas locales con dosados ricos que se producen especialmente en mezclas de aire-combustible no homogéneas, propias de la combustión de los motores diésel y los GDI. En estas regiones, las altas temperaturas propician reacciones pirolíticas (deshidrogenación de las moléculas de combustible) precursoras de las partículas primarias, a partir de las cuales comienza el proceso de crecimiento y maduración. Por tanto, en primer lugar se forman las partículas primarias de hollín mediante la superposición del carbono en capas que da lugar a partículas esféricas, etapa que recibe el nombre de nucleación. Posteriormente se produce el crecimiento de las partículas, el cual cesa por la oxidación superficial o interna que sufren las partículas y, de sus colisiones, se forman aglomerados de mayor tamaño. Durante el escape, al reducirse la temperatura, los aglomerados adsorben metales y compuestos tóxicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y aldehidos. Además, también puede producirse su crecimiento mediante la condensación superficial de los hidrocarburos en fase líquida (*Figura 7*) (13) (9) (2).



*Figura 7. Composición y estructura de las partículas de los motores de combustión interna (13).*

El número total de partículas emitidas depende del balance entre su formación y oxidación, ya que gran parte de las partículas formadas son oxidadas posteriormente a HAP, si la cinética de la reacción lo permite, la cual depende de la presencia de oxígeno, de los precursores que se hallan formado de hollín y de la estabilidad de la estructura de este (4) (2). Además, cuando el motor se encuentra en las fases de calentamiento y arranque en frío es cuando se producen mayor cantidad de partículas, por lo que es en dicho instante cuando se requiere una mayor optimización en la reducción de partículas. Las soluciones empleadas para ello, se explicaran en el siguiente apartado.

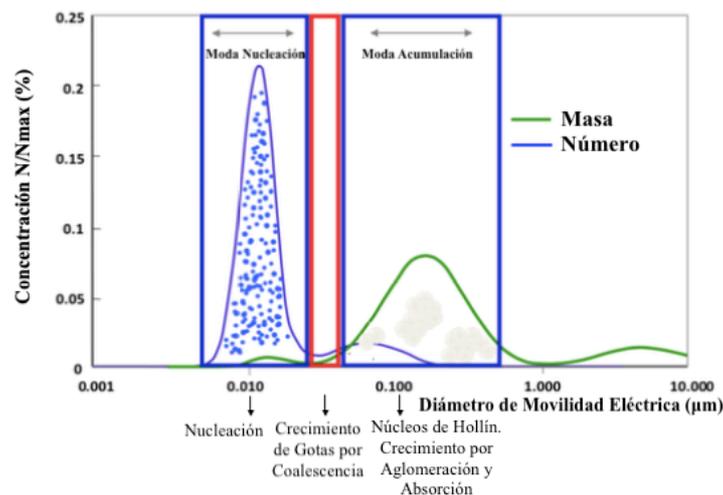
Actualmente existe un gran interés por la reducción de emisiones de partículas de los MCI, que constituyen su principal fuente, debido a los efectos negativos que tienen en los humanos. Estos efectos se deben mayoritariamente a las partículas de pequeño tamaño (diámetro menor a 100 nm), ya que se absorben con mayor facilidad, pueden penetrar más profundo en el sistema respiratorio y permanecen más tiempo en la atmósfera (9) (2). La inhalación de partículas provoca a corto plazo inflamaciones y daño celular, pudiendo dar lugar a enfermedades respiratorias, cardiovasculares, cáncer o alergias (4). En cuanto a su efecto en el medio ambiente, son responsables de aumentar la suciedad y por tanto, empeorar la calidad del aire (2).

Debido al efecto nocivo de las partículas más pequeñas es importante investigar cual es la distribución del tamaño de las partículas de las emisiones de los vehículos. Las

partículas se caracterizan por su tamaño, su número y su composición. Estas características dependen de factores que determinan la adsorción y la condensación, tales como la tasa de dilución, la temperatura de los gases de escape, la superficie de las partículas primarias y la humedad. De esta forma, se pueden clasificar en dos categorías (9).

- Partículas del modo de nucleación: compuestas mayoritariamente por sulfatos e hidrocarburos (VOF) y caracterizadas por tener un tamaño inferior a 30 nm.
- Partículas del modo de acumulación: Su tamaño es mayor a 30 nm y están formadas principalmente por hollín.

En la *Figura 8* se muestra la distribución típica del tamaño de las partículas de los gases de escape de un MEC. Mientras que el modo de nucleación se corresponde con el mayor número de partículas (entre el 50-90% de partículas), es en el modo de acumulación donde se encuentra la mayor parte de la masa de las partículas (entre el 80-95% de la masa). En la gráfica puede distinguirse una tercera categoría de partículas, aquellas con un diámetro mayor a 1000 nm, que aunque representa entre un 5-10% de la masa total de partículas, su número de emisiones es muy escaso (9).



*Figura 8. Distribución de la masa y número de partículas (15).*

Hay que tener en cuenta que actualmente se encuentran limitadas tanto el número de partículas, como la masa total, mientras que antes el cumplimiento de la normativa (Euro 5b) era más fácil ya que, al solo restringir la masa total de partículas, bastaba con reducir las partículas de mayor tamaño.

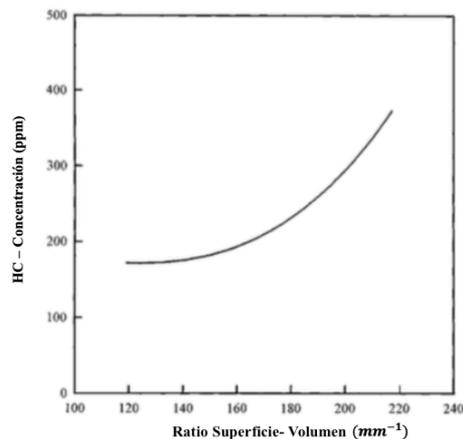
## 2.2 Técnicas para la reducción de emisiones

### 2.2.1 Soluciones activas

#### **Motor de Encendido Provocado (MEP)**

##### - **Diseño de la cámara de combustión**

El diseño de la cámara de combustión puede afectar a la formación de las emisiones. Mediante una cámara de combustión compacta, es decir, caracterizadas por una relación superficie-volumen pequeña, se reduce el espacio entre el pistón y la superficie de la cámara, y por tanto, se disminuyen las emisiones de HC debido a que al reducirse la superficie fría del cilindro, habrá una menor probabilidad de que se produzca el apagado de llama. La relación entre la concentración de HC y la relación superficie-volumen se muestra en la *Figura 9*. Sin embargo, este diseño produce un incremento en las emisiones de NO<sub>x</sub> por las mayores temperaturas del gas alcanzadas (11).



*Figura 9. Concentración de HC en ppm según el ratio superficie-volumen de la cámara de combustión en mm<sup>-1</sup> (11).*

Por otra parte, también se puede reducir los hidrocarburos sin quemar evitando un diseño de la cámara con intersticios y zonas estrechas donde la propagación de la llama no es posible (2).

##### - **Control de la mezcla y el sistema de inyección**

El desarrollo de un sistema de control del dosado favorece la reducción de los gases de escape al asegurar, mediante sensores, que el dosado relativo sea cercano a la unidad. De esta manera, se garantiza el funcionamiento adecuado del catalizador de tres vías y puede reducirse de manera simultánea las emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y HC (11). Por ello, el

control de las emisiones en MEP se ha centrado principalmente en el desarrollo de este catalizador más que en la implantación de soluciones activas (2).

Otra posibilidad en cuanto al sistema de inyección comentada anteriormente, es la aplicación de la inyección directa en los MEP que permite tener una mayor relación de compresión y reducir el consumo de combustible, debido a las menores pérdidas de bombeo y, las emisiones de CO y HC al conseguir una mezcla pobre, igual que en los motores diésel. No obstante, aumenta la emisión de partículas (7) (17). Se puede minimizar su formación mediante la mejora de la preparación de la mezcla con el movimiento del flujo de admisión o de la estrategia de inyección con múltiples inyecciones de combustible, además de optimizar el diseño de la cámara de combustión (11). La combinación de altas presiones de inyección junto con esta técnica de inyección permite reducir de manera significativa las partículas debido a la atomización del combustible.

#### - **Recirculación de los gases de escape (EGR)**

El objetivo de recircular los gases de escape a la cámara de combustión es conseguir disminuir la temperatura de combustión al introducirse en la cámara de combustión compuestos inertes que no participan en este proceso. Aunque esta técnica es capaz de reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>, puede incrementar la emisión de partículas y HC, principalmente cuando el motor funciona a plena carga (7). En la *Figura 10* puede verse como cuanto mayor sea el porcentaje de gases recirculados y más alejado se encuentre el valor de la relación aire-combustible de la relación estequiométrica, menor son las emisiones de NO. Esto se debe a que, evitando las mezclas ricas, no tiene lugar el mecanismo súbito y, además, debido a la disminución de temperaturas tampoco se produce el mecanismo de Zeldovich.

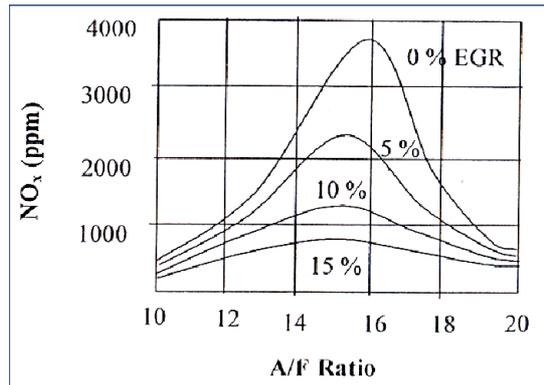


Figura 10. Concentración de las emisiones de  $\text{NO}_x$  en ppm en función del porcentaje de EGR y de la relación aire-combustible (18).

## Motor de Encendido por Compresión (MEC)

### - Control de la mezcla e inyección del combustible

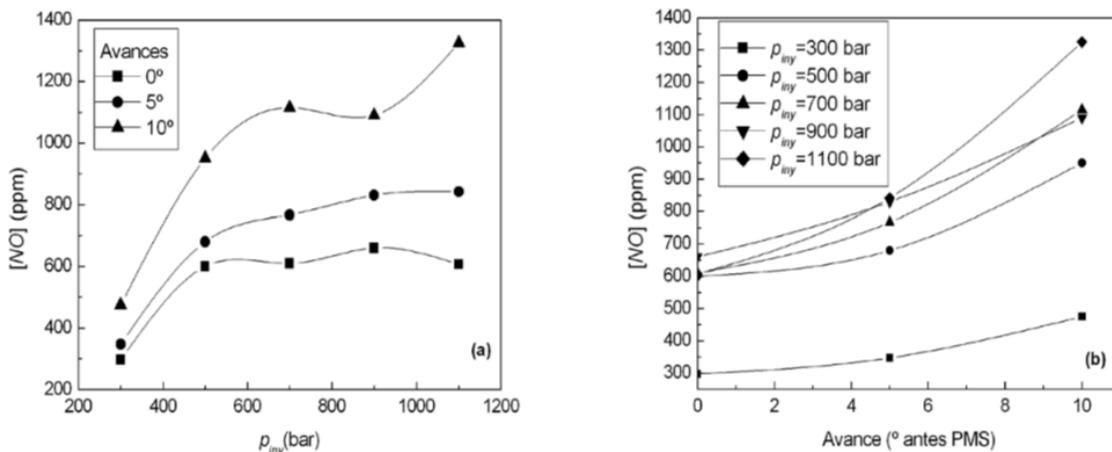


Figura 11. Relación entre la concentración de NO y la presión de inyección del combustible y el avance de su inyección (15).

Analizando la *Figura 11* puede concluirse que el avance de la inyección del combustible aumenta las emisiones de NO independientemente de la presión de inyección, por el incremento de la presión en el cilindro y por cambios en las condiciones de inyección del chorro, entre otros (2). Por otra parte, al aumentar la presión de inyección se logra reducir las partículas al atomizar más el combustible inyectado y mejorar la mezcla, reduciendo las zonas ricas precursoras del hollín. Asimismo se ahorra combustible, pero se aumentan las concentraciones de NO como consecuencia del aumento de la temperatura (13).

## - Proceso de combustión y relación de compresión

Dependiendo del diseño del motor podemos distinguir entre motores con precámara, caracterizados por una inyección indirecta (IDI), y los motores de inyección directa (ID). La principal diferencia entre ambos es que los IDI permiten reducir las emisiones de NO, HC y CO al conseguir una mezcla más homogénea de aire y combustible. Además, los motores con precámara permiten aumentar ligeramente la relación de compresión y por tanto, reducir el número de partículas. Sin embargo, cuanto mayor sea la relación de compresión aumenta la fricción y por consiguiente, el consumo de combustible y los NO<sub>x</sub> (11).

Por otra parte, el diseño de la cámara de combustión modificando la geometría del pistón es uno de los métodos empleados para aumentar el rendimiento del motor, al mejorar el proceso de mezcla y principalmente para reducir las emisiones de partículas, aunque también de CO, NO<sub>x</sub> y HC. Destaca el diseño de una cámara de combustión toroidal, como la que puede verse en la *Figura 12*. Varios estudios como el de D. Balasubramanian et al (19) y P. Rao Ganji et al (20) investigan los parámetros de este diseño tales como la profundidad de la cubeta o su diámetro para conseguir disminuir al mismo tiempo las emisiones de NO<sub>x</sub> y de hollín, sin afectar al rendimiento del motor y conseguir optimizar el proceso de combustión. En la *Figura 13* puede verse como la forma de la cámara y la estrategia de inyección permiten la mezcla del aire con la zona local de dosado rico (mezcla más homogénea), evitando de esta forma la formación de partículas. Además, mediante inyecciones múltiples de combustible se consigue una mayor formación de gotas de combustible, su vaporización y mejorar la mezcla con el aire.

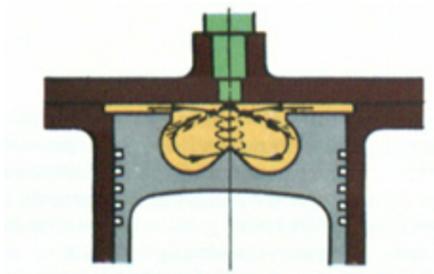


Figura 12. Diseño toroidal de la cámara de combustión (21).

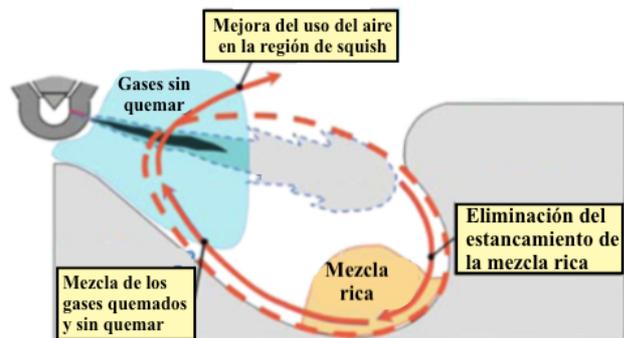


Figura 13. Mejora de la mezcla aire-combustible con el diseño de la cámara y la estrategia de inyección (11).

## - **Recirculación de los gases de escape (EGR)**

Del mismo modo que en los MEP, el EGR se emplea en los motores diésel para la reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ , pudiéndose recircular en este caso hasta un 60% de los gases de escape (11). En ambos casos, esta técnica presenta como inconvenientes el ensuciamiento que provoca el paso de los gases de escape por el sistema de admisión y que solamente puede emplearse en grados de carga medios o bajos para evitar el aumento de las emisiones de PM y HC (2).

### 2.2.2 Soluciones pasivas

Mediante el esquema de la *Figura 14* puede entenderse fácilmente la clasificación según el principio de funcionamiento de los sistemas de post-tratamiento.



*Figura 14. Clasificación de los sistemas de post-tratamiento [Elaboración propia].*

### **Reactores térmicos**

El objetivo de los reactores térmicos es la oxidación de HC y CO durante el escape a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Para ello es necesario una elevada temperatura, por lo que el coste es elevado y además, en el caso de que la mezcla no contenga oxígeno (mezclas ricas), es necesario un aporte de aire. Por estas desventajas esta técnica no se emplea en el sector automovilístico (2).

### **Reactores catalíticos**

A diferencia de los reactores anteriores, las temperaturas necesarias para que se produzcan las reacciones de oxidación y reducción son menores (300-600°C), gracias a

la presencia de una sustancia catalizadora. De este modo, no es necesario aumentar la temperatura de los gases de escape. Los componentes que se emplean como catalizador suelen ser el platino (Pt), Paladio (Pd) o Rodio (Rh) y se depositan en un monolito cerámico o metálico, el cual debe de ser capaz de soportar elevadas temperaturas y vibraciones mecánicas. Por último, también se realiza un recubrimiento del monolito para facilitar el paso de los gases de escape por este. Los catalizadores se clasifican en tres grupos, dependiendo del dosado empleado en la combustión, que determinará principalmente la composición de los gases de escape (2).

- **De reducción**

Los catalizadores de reducción tienen como objetivo acelerar las reacciones de reducción de los  $\text{NO}_x$ , siendo necesario que la mezcla sea rica para que no contenga oxígeno.

- **De tres vías**

El uso de este catalizador está ampliamente extendido en los motores de gasolina, ya que permite la reducción simultánea de CO, HC y  $\text{NO}_x$  mediante la oxidación de los dos primeros y la reducción de los  $\text{NO}_x$ . Se emplean exclusivamente en MEP porque es necesario un dosado estequiométrico ( $F_r \approx 1$ ) para su correcto funcionamiento (Figura 15).

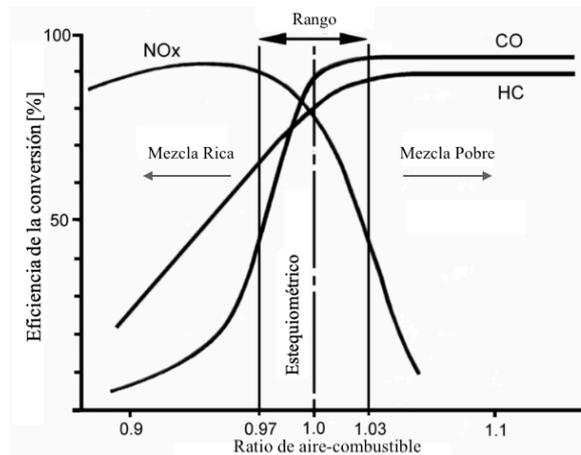


Figura 15. Eficiencia del catalizador de tres vías para la reducción de  $\text{NO}_x$ , CO y HC en función del dosado (22).

### - **De oxidación**

Los catalizadores de oxidación son capaces de oxidar las emisiones de HC y CO y los componentes volátiles de las partículas. Estos catalizadores reciben el nombre de DOC (Diesel Oxidation Catalyst), ya que actualmente se utilizan esencialmente en los motores diésel, aunque también pueden emplearse en los MEP. Para que funcionen de forma correcta es imprescindible que los gases de escape contengan oxígeno, por lo que pueden aplicarse directamente en las mezclas pobres y si no, deberá de realizarse una inyección de aire en el escape (13) (2).

### **Reactores químicos**

Los reactores químicos permiten reducir las emisiones gracias a la mezcla de sustancias con los gases de escape que da lugar a determinadas reacciones químicas. Dentro de este tipo de sistemas de post-tratamiento destaca la reducción catalítica selectiva (SCR), capaz de reducir los NO<sub>x</sub> de los gases de escape procedentes de mezclas pobres.

A continuación se explicará brevemente el sistema SCR, mostrado en la *Figura 16*. Estos sistemas se caracterizan por el uso de amoníaco como agente reductor (7). Sin embargo, debido a su peligrosidad actualmente se emplea urea, que por hidrólisis genera amoníaco, en vez de emplearlo directamente. El Adblue hace referencia a la solución acuosa de urea empleada habitualmente. Además, generalmente se coloca antes y después del sistema un catalizador de oxidación. El primero de ellos se emplea para aumentar la eficiencia en la reducción al oxidar los NO a NO<sub>2</sub>, aparte de reducir las emisiones de CO y HC como se ha explicado anteriormente. El segundo se utiliza para asegurar que no se producen emisiones de amoníaco, por si la mezcla entre los NO<sub>x</sub> y este no es estequiométrica durante los funcionamientos transitorios (2). Estos sistemas son bastante complejos y presentan un alto coste de instalación debido al sistema adicional de dosificación de urea, aunque son los más efectivos en la reducción de NO<sub>x</sub>. Por otra parte, otra desventaja es que solamente funcionan en un intervalo de temperaturas estrecho (23).

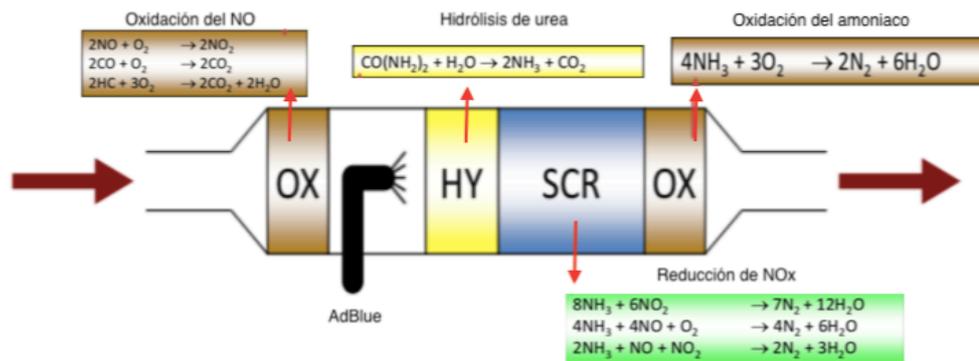


Figura 16. Sistema de post-tratamiento de reducción catalítica selectiva (SCR) junto con dos catalizadores de oxidación y la hidrólisis de urea (15) [Imagen adaptada].

## Filtros

Los filtros tienen como objetivo almacenar determinados gases de escape o partículas durante un tiempo, por vía química o física, para posteriormente eliminarlos mediante su oxidación. El proceso mediante el cual se oxidan recibe el nombre de regeneración.

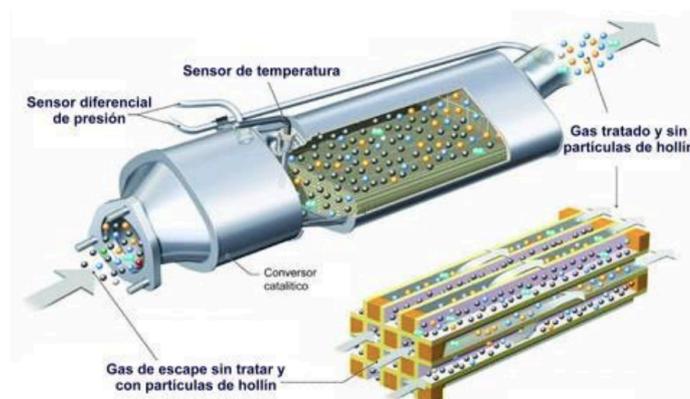
### - Químicos

El funcionamiento de los filtros químicos se basa en el almacenaje de determinados gases de escape en forma de compuestos químicos, que solo pueden reducirse en ciertas condiciones de funcionamiento. Estos sistemas reciben el nombre de Lean NO<sub>x</sub> Traps (LNT) cuando se utilizan para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y presentan otra opción distinta a los SCR para su reducción en mezclas pobres, ya que los acumulan hasta que el motor funcione con dosado rico (en el caso de los MEP) o hasta que se inyecte combustible para su regeneración (en el caso de los MEC) (2). Las principales ventajas de estos sistemas es que tienen menores costes de instalación y funcionan en un amplio rango de temperatura. Sin embargo, presentan una capacidad de almacenamiento limitada y su eficacia, muy ligada a la presencia de azufre en el combustible, disminuye con el tiempo (7) (23).

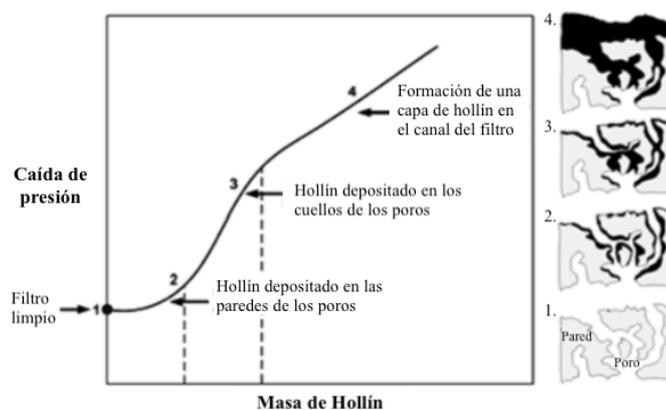
### - Físicos

La filtración física consiste en, mediante filtros de partículas, retener las partículas sólidas y líquidas características de los gases de escape, hasta su posterior oxidación. Los filtros DPF y GPF son necesarios para cumplir la normativa actual en cuanto a la masa y número de partículas respecta, siendo su desarrollo de gran interés para los fabricantes de vehículos (24). La optimización de estos filtros permite que sean muy eficaces (alrededor

del 90%) a la hora de reducir el número de partículas en el escape de un motor (9). El tipo de filtro más común es el filtro de pared, que se basa en un monolito de cerámica de cordierita o carburo de silicio. Los canales del filtro son microscópicos, paralelos y se encuentran alternativamente cerrados para imponer el paso de los gases de escape por las paredes porosas, de modo que se depositen las partículas en las paredes (*Figura 17*). El filtro se coloca en un depósito de acero, material muy resistente a la temperatura y con una apropiada conductividad térmica que evita la rotura por choque térmico. En la *Figura 18* se muestra el proceso de llenado en un DPF. Se observa que a medida que aumenta el hollín depositado en el filtro se produce un aumento muy significativo de la caída de presión, que provoca un incremento en el consumo de combustible, influye en la renovación de gases y disminuye el par motor disponible (9) (24). Por esta razón, aunque el hollín acumulado aumenta la eficiencia de la filtración al retener mayor cantidad de partículas, es necesario su regeneración cada 300-800 km para reestablecer el rendimiento del motor. El aumento de la contrapresión está controlado mediante la ECU del motor que tomará distintas medidas para eliminar el hollín (13).



*Figura 17. Canales de los filtros de partículas (25).*



*Figura 18. Proceso de llenado de partículas dentro del DPF (9).*

A parte del proceso de regeneración, cada cierto tiempo es necesario realizar una limpieza de los filtros debido a los compuestos metálicos inorgánicos del hollín que no se oxidan, como óxidos, hidróxidos y sulfatos, procedentes de los aditivos del petróleo. Mientras que el azufre y el fósforo son los causantes del envenenamiento químico de las superficies del filtro, las cenizas lo bloquean (13).

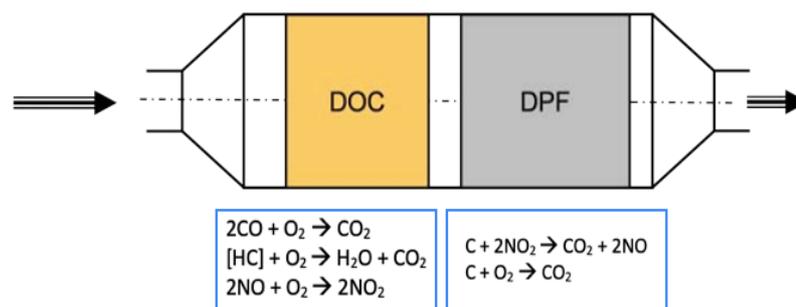
Los filtros, además de poder almacenar un gran número de partículas sin afectar al rendimiento del motor y no precisar de un elevado mantenimiento, deben de soportar las temperaturas propias del sistema, permitir los distintos tipos de regeneración (aditivos en el combustible, catalizadores...), poseer alta resistencia mecánica y no afectar al funcionamiento del vehículo con ruidos o vibraciones (2).

En cuanto al sistema de regeneración, a la hora de diseñarlo hay que tener en cuenta que debe de existir un equilibrio entre el hollín que se acumula en los filtros y el que se va oxidando (2). La temperatura necesaria para que se inicie la oxidación del hollín es muy importante y depende del tipo de regeneración, siendo la temperatura de escape en los motores diésel de unos 200-600°C y en lo GDI ligeramente mayor, de unos 300-400°C en ralentí, pero de 900°C en altos grados de carga. En ambos casos, dichos valores no son suficientes para que el hollín se oxide de forma espontánea con el oxígeno presente en los gases de escape. Por lo tanto, es necesario la aplicación de distintas técnicas de regeneración:

**Regeneración activa:** Se basa en una oxidación discontinua con O<sub>2</sub>, siendo necesario que la temperatura de los gases de escape sea superior a los 500°C. [6c] Para alcanzar dicha temperatura se debe de aportar energía mediante inyecciones de combustible o con un sistema eléctrico de calentamiento. La primera consiste en realizar post-inyecciones al final de la carrera de expansión o inyecciones en el escape, para generar, mediante la oxidación en el DOC, energía exotérmica. La segunda técnica, menos empleada, se basa en un calentamiento eléctrico antes del filtro de partículas o dentro del mismo (13) (2).

**Regeneración pasiva:** se trata de una regeneración continua, ya que mediante distintas técnicas se consigue disminuir la temperatura de inicio de la oxidación del hollín a la temperatura típica de los gases de escape, entre 300-500°C. [6c] Principalmente se emplean estas tres técnicas o una combinación de ellas:

- Filtro recubierto catalíticamente. Catalizadores con metales nobles, como el platino, en el filtro de partículas.
- Dopaje en el combustible. Aditivos en el combustible de óxidos metálicos, como el cerio, que actúan como catalizadores y permiten la oxidación del hollín con O<sub>2</sub> a temperaturas inferiores. Sin embargo, este método puede producir emisiones adicionales peligrosas y afectar a la durabilidad del filtro por acumulación de cenizas procedentes de los aditivos.
- Mediante la implementación de una trampa de regeneración continua (CTR). Se basa en el conjunto de DOC + DPF. El catalizador de oxidación se emplea, por lo general, en los motores diésel para reducir las emisiones de CO, HC y el VOF de las partículas, como se ha explicado anteriormente. Por tanto, los gases de escape que atravesarán el filtro de partículas están caracterizados por la oxidación en el DOC. Como resultado de este proceso, se obtiene NO<sub>2</sub> que facilita la oxidación del hollín a las temperaturas de los gases de escape (entre 300-400°C) debido a que es mucho más reactivo que el O<sub>2</sub> (9) (26) (2). Sin embargo, el sistema CTR puede ser difícil de controlar, ya que para su funcionamiento es necesario que el motor produzca emisiones de NO y en consecuencia el EGR no puede ser muy elevado. Las reacciones que tienen lugar en este sistema pueden observarse en la *Figura 19*.



*Figura 19. Sistema de post-tratamiento, trampa de regeneración continua (CTR) (27) [Imagen adaptada].*

**Regeneración activo/pasiva:** Se caracteriza por combinar las técnicas de regeneración activa y pasiva para conseguir minimizar el consumo de combustible, al disminuir los aportes de energía necesarios para la regeneración activa y aumentar la durabilidad del

filtro, debido a que el empleo de las técnicas pasivas y activas por separado producen una carga excesiva en el filtro y someten al material a un elevado estrés térmico, respectivamente. Esta es la técnica más empleada actualmente debido a sus beneficios.

Por último, cabe destacar que la mayor temperatura de los gases de escape de los motores GDI, en comparación con los diésel, favorece la regeneración pasiva del hollín y por tanto, reduce el hollín almacenado y permite lograr una velocidad de reacción más rápida. De este modo, al reducirse los procesos de regeneración activa minimizan el consumo de combustible y al acumularse menos hollín en los filtros, la caída de presión no es tan elevada, evitando la disminución del rendimiento del motor (13). En ambos casos, es importante el estudio de las características del hollín, entre ellas de los parámetros cinéticos que condicionan su reactividad, para poder diseñar los filtros con la mayor eficiencia y durabilidad posible, además de conseguir una regeneración optimizada que permita minimizar la caída de presión a través del filtro para mantener el rendimiento del motor.

## 2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

### 2.3.1 Características de los análisis termogravimétricos

Las técnicas de análisis térmicos examinan cómo evoluciona en el tiempo o en función de la temperatura, una propiedad de la muestra, en una atmósfera determinada y controlando la temperatura. En el caso del análisis termogravimétrico (TGA), la propiedad a analizar es la masa de la muestra (3). Habitualmente dicha masa se reduce durante el experimento, aunque en algunos casos puede producirse una ganancia de peso (28).

Se trata de la técnica más utilizada para el estudio de la reactividad del hollín, ya que es una técnica sencilla que proporciona buenos resultados en muestras de pequeño tamaño y permite realizar análisis rápidos. Además, otra de las ventajas que ofrece esta técnica es que permite una medición directa de la reactividad del hollín, los resultados son fáciles de interpretar y los ensayos son capaces de imitar en gran parte las condiciones de las aplicaciones prácticas, debido al amplio rango de temperaturas en las que se pueden realizar las medidas y a la posibilidad de decidir la composición de la atmósfera (4). Sin

embargo, esta técnica también presenta algunos inconvenientes. En primer lugar, al encontrarse la muestra aislada del entorno existen limitaciones en cuanto a la transferencia de calor y masa, entre esta y el ambiente, si los procesos químicos o físicos son rápidos (29). Por otra parte, el gas no fluye a través de la muestra, si no alrededor de ella, al estar encerrada en el crisol. Por último, los parámetros operacionales, instrumentales y las características de la muestra determinarán la precisión y la fiabilidad de los resultados (10). Además, el gradiente de temperaturas existente entre la muestra y el ambiente puede dar lugar al desfase térmico, al producirse las medidas en condiciones fuera del equilibrio.

### 2.3.2 Tipos de ensayos

Un ensayo termogravimétrico consiste en introducir la muestra de hollín en un horno, en la que es sometida a una temperatura constante, si se trata de un ensayo isoterma, o a una temperatura creciente, si se trata de un ensayo con rampas de calentamiento. Cada uno de ellos presenta unas ventajas a la hora de analizar los resultados obtenidos. En cuanto a los ensayos a temperatura constante, permiten que el desarrollo del modelo cinético se realice más fácilmente, al controlar de forma precisa la temperatura del gas. Sin embargo, para ello se requieren múltiples experimentos y además, no es posible realizar ensayos estrictamente isotermos, ya que estos ensayos consisten en un tiempo de calentamiento finito hasta alcanzar la temperatura deseada. Mientras que las pruebas no isotermas permiten analizar la reacción en todo el rango de temperaturas en la que se produce, ofreciendo información sobre sus temperaturas características (1) (30).

Un aparato termogravimétrico, como se observa en la *Figura 20*, consiste en un crisol donde se depositan las muestras, el cual se apoya en una balanza de precisión. El crisol reside en un horno donde la masa de la muestra se calienta o enfría durante el experimento (31). La pérdida de masa será registrada mediante el empleo de la balanza termogravimétrica (1). A continuación, se va a proceder a explicar cada una de sus partes.

En primer lugar, es necesario una microbalanza electrónica, cuya sensibilidad determinará como de pequeñas pueden ser las muestras.

Por otra parte, el diseño y el control del horno es de gran importancia. Debe de ser capaz de proporcionar un calentamiento lineal o una temperatura fija, aunque se produzca

algún cambio en las condiciones externas. Está compuesto por una resistencia eléctrica de Platino (Pt), Rodio (Rh) o Wolframio (W). El empleo de un material u otro condicionará la temperatura máxima que se puede alcanzar, siendo normalmente de unos 1100 a 1500 °C. El control de su temperatura se realiza mediante sensores de temperatura, habitualmente con un termopar colocado cerca del horno. Es importante que el calor del horno no afecte al mecanismo de la balanza y que sea capaz de calentar y enfriar en un amplio rango de velocidades (32).

También es necesario un controlador de la atmósfera para conseguir la composición atmosférica y el caudal de gas deseados. La composición de la atmosfera influirá en gran medida en la reactividad del hollín. En la mayoría de ensayos TGA se utiliza un gas inerte, como el nitrógeno o el argón, de forma que la muestra únicamente reacciona a la temperatura durante la descomposición. En algunos casos, se emplea un gas reactivo como el oxígeno o el aire, o una atmósfera reductora como el gas de formación (8-10% de hidrógeno en el nitrógeno) (33) .

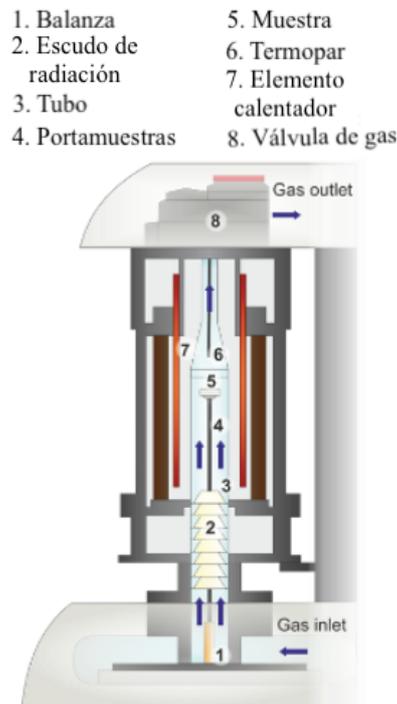
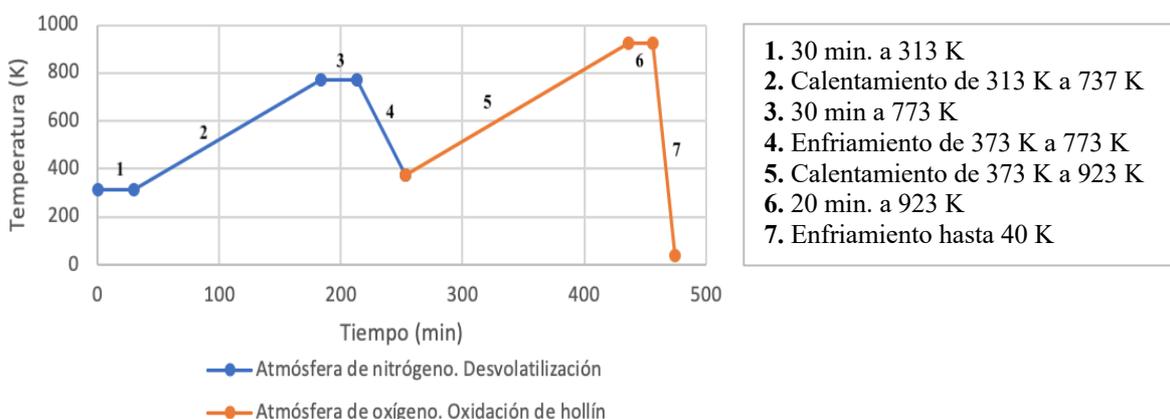


Figura 20. Equipo para el análisis termogravimétrico (6).

En el caso del análisis del hollín, las partículas de escape contienen compuestos orgánicos volátiles procedentes de una pequeña parte del combustible y aceite lubricante atomizado que no se oxida (24). Esta fracción orgánica volátil (VOF) puede influir en la

reactividad del hollín y varios estudios, como el de G.A. Stratakis et al (24), se centran en la influencia del VOF del hollín en la oxidación del mismo (26). Para eliminar los compuestos volátiles es habitual realizar un proceso de desvolatilización, que consiste en calentar la muestra en una atmósfera compuesta por un gas inerte, que suele ser el nitrógeno, y mantener un temperatura determinada que asegure la eliminación completa del VOF. Dicha temperatura se define mediante pruebas experimentales. En la *Figura 21* se muestra un diseño típico de un análisis termogravimétrico en el que los pasos 1 a 3 representan el tratamiento de desvolatilización y posteriormente se cambia durante el experimento a una atmósfera de oxígeno.

Por último, es imprescindible un sistema de registro que sea capaz de registrar la temperatura y el peso de manera continua y de hacer un registro periódico del tiempo.



*Figura 21. Análisis termogravimétrico con tratamiento de desvolatilización con una atmósfera de nitrógeno (34) [Imagen adaptada]*

Como se ha dicho anteriormente, uno de los inconvenientes de esta técnica es que los resultados dependen de las características del hollín, del procedimiento de análisis y del aparato empleado para la TGA. Por tanto, es indispensable especificar las condiciones experimentales, tales como:

- Composición de la atmósfera y velocidad del gas.
- El programa de temperatura empleado, es decir, si es un ensayo a temperatura constante o con una velocidad de calentamiento. Cuanto menor sea la tasa de calentamiento, mayor es la fiabilidad de las temperaturas características obtenidas, aunque si es muy pequeña el ensayo puede ser demasiado largo.

- El equipo TGA empleado para el análisis, en especial las características de la balanza y el horno y su calibración (34).
- La masa de la muestra. Condicionará la desviación de la temperatura y de este modo, influirá en la curva termogravimétrica. Cuanto mayor sea dicha masa, mayor será la desviación de la temperatura respecto a una elevación lineal. Por otra parte, dependiendo de la conductividad térmica de la muestra, su temperatura podrá ser heterogénea. Estas desviaciones serán más pequeñas cuanto menor sea el tamaño de la muestra, aunque existe un tamaño mínimo debido a la sensibilidad de la balanza (32).
- El tipo y material de crisol. En cuanto a su diseño, el más habitual es una bandeja abierta, para evitar una región de estancamiento entre el crisol y la muestra y además, su material puede afectar a la descomposición de la muestra. Suelen fabricarse con platino y ser estrechos, porque aunque son más caros, son capaces de estar a la misma temperatura que el horno sin ningún retraso térmico. Otros materiales alternativos son la alúmina fundida, el sílice o la cerámica (35).

Es habitual antes de un análisis termogravimétrico, realizar distintos estudios para conseguir que no influyan o reducir en gran medida el efecto de estos parámetros en los resultados, como en el estudio realizado por J. Rodríguez-Fernández et al (1) donde realizan ensayos TGA con distintas masas iniciales, cambiando el diseño del crisol, variando el flujo del gas y probando diferentes rampas de calentamiento.

### 2.3.3 Análisis de los resultados

Con los resultados obtenidos mediante el TGA se representa la masa de hollín en gráficas denominadas termogramas, en función de la temperatura o el tiempo. La evolución de la masa en el eje Y puede representarse mediante una escala de peso real, un porcentaje del peso total o un porcentaje de la pérdida de peso total. La forma más habitual en el estudio de la cinética es la fracción de conversión de la masa ( $\alpha$ ), es decir, la pérdida de masa normalizada, que se calcula según la *Ecuación 4*. El término  $\alpha$  puede tomar valores en el intervalo de 0 a 1, siendo igual a la unidad cuando se ha quemado todo el hollín (4) (5). En la *Figura 22* puede observarse los termogramas típicos, diferenciando entre un ensayo isoterma (*Figura 22. a*) y uno realizado mediante rampas

de calentamiento (*Figura 22. b*). También se suele representar la velocidad de pérdida de la masa normalizada, en vez de la fracción de conversión, frente a la temperatura. Dicha curva recibe el nombre de curva termogravimétrica diferencial (*Figura 22. b*).

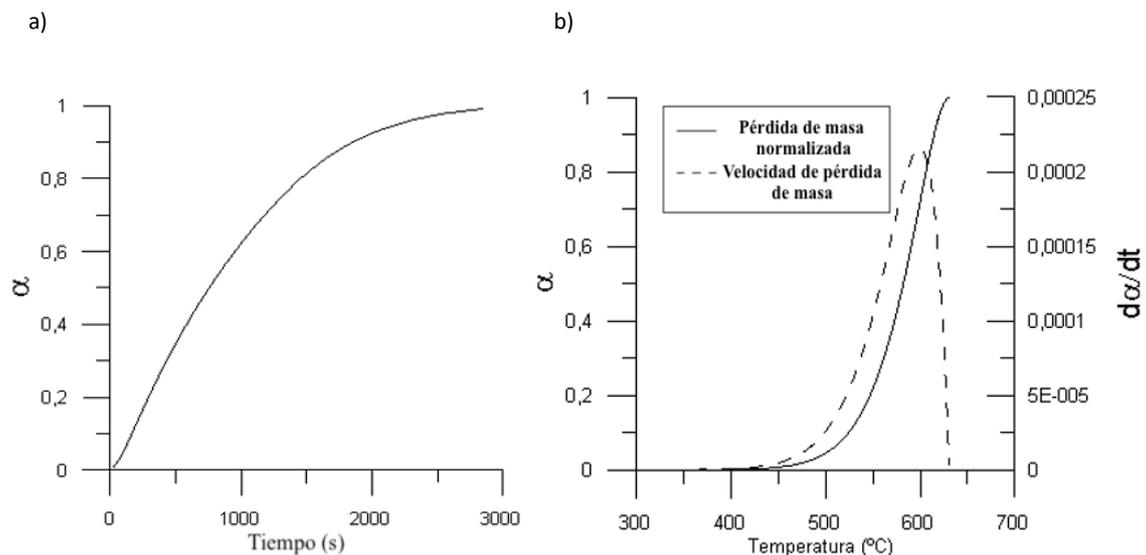
$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$m_o$  = masa en el instante inicial

$m_f$  = masa en el instante final

$m$  = masa en cada instante del proceso de oxidación.



*Figura 22. Termogramas típicos de a) un proceso isoterma de un TGA y b) un proceso con rampa de calentamiento de un TGA [Elaboración propia].*

A continuación, se van a explicar los dos estudios que se realizan a partir de los datos del TGA. En primer lugar, se puede analizar la influencia de diferentes parámetros en la reactividad del hollín y obtener las temperaturas de oxidación características para los ensayos no isotermos, como se ha dicho anteriormente. De esta manera, mediante distintos ensayos se puede examinar cómo afectan a la oxidación factores como parámetros del motor, tales como el tiempo y la presión de inyección, el EGR, el combustible y la atmósfera de oxidación o la carga del motor (4).

En cuanto a las temperaturas características de la oxidación del hollín, estas suelen ser:

- La temperatura de inicio de la oxidación (SOT)
- La temperatura de oxidación final (FOT)
- La temperatura de activación de la oxidación (TOT)
- La temperatura de la tasa de pérdida de masa máxima (MLRTmax)

Aunque otros estudios utilizan otras temperaturas para caracterizar la reactividad del hollín, como el de Hom N. Sharma et al (30), que emplean las temperaturas a las cuales se ha oxidado el 10, 50 y 90% de la masa de hollín (4).

Por otra parte, se puede caracterizar la reactividad del hollín obteniendo los parámetros cinéticos asociados a su oxidación, para unas condiciones determinadas, a partir de un modelo cinético. Estos parámetros son la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ). La energía de activación se define como la energía necesaria para que comience la oxidación del hollín. De esta forma, cuanto menor sea, mayor será la reactividad del hollín, aunque hay que tener en cuenta que el valor del factor pre-exponencial también condiciona la velocidad de reacción. Por tanto, es importante considerar ambos parámetros a la hora de analizar la reactividad del hollín.

En la oxidación del hollín interaccionan los procesos de adsorción y desorción, que determinan los productos primarios, el orden de reacción y la energía de activación (26). Por tanto, a la hora de modelar la oxidación del hollín, hay que tener en cuenta que no depende solamente de la cinética de la reacción (reacciones químicas), sino también de la transferencia de calor y masa. Si estos efectos dominan la reacción, se dice que la oxidación está controlada por difusión, lo que dificultaría la realización del modelo cinético (4) (24). Para asegurar que los resultados de la TGA no se vean afectados por los límites de difusión, se suelen realizar múltiples experimentos para encontrar las condiciones más favorables para estimar los parámetros cinéticos (36). De este modo, es habitual que los ensayos no isotermos se lleven a cabo mediante pequeñas rampas de calentamiento, que la masa a oxidar no sea muy elevada y asegurarse de que la forma y la altura del crisol no dificulte la difusión del oxígeno.

La ecuación de la velocidad de reacción empleada habitualmente se muestra en la *Ecuación 5* y se expresa en función del reactivo gaseoso, cuya dependencia se manifiesta mediante un exponente ( $r$ ) de la presión parcial del gas  $P_{ox}$  o su fracción molar  $X_{ox}$ , en función de la masa de la muestra en cada instante, siendo  $f(\alpha)$  una función matemática que describe el mecanismo de reacción, y de la constante de la velocidad de reacción ( $K_{ox}$ ).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) X_{O_2}^r K_{ox} \quad (\text{Ec. 5})$$

La forma más habitual de modelar la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura es ajustando los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius (*Ecuación 6*).

$$K_{ox} = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Sin embargo, mediante Arrhenius solamente puede ajustarse la constante de la velocidad de reacción, siendo también necesario determinar  $f(\alpha)$ , que define la dependencia de la reacción respecto a la masa de hollín. Existen numerosas ecuaciones en la literatura empleadas para modelar dicho término en las reacciones en estado sólido, dependiendo del mecanismo que controle la reacción de oxidación del hollín (*Tabla 2*).

Estos modelos pueden clasificarse en modelos de nucleación si la reacción empieza en el interior de la muestra, contracción geométrica si la reacción se produce de manera simultánea en toda la superficie, de difusión si la reacción esta dominada por la difusión del reactivo gaseoso en la muestra o según un orden de reacción si la velocidad de reacción depende de la fracción molar del reactivo elevado a un cierto exponente (5) (37).

A continuación, en la *Tabla 3* se muestra los parámetros cinéticos obtenidos en distintos estudios al analizar la reactividad del hollín, indicando en cada caso el modelo empleado para el ajuste, el combustible analizado y el procedimiento termogravimétrico seguido.

Mecanismos de reacción	Modelo	$f(\alpha)$
<b>Modelos de nucleación</b>	Power law	$2\alpha^{1/2}$
		$3\alpha^{2/3}$
		$4\alpha^{3/4}$
	Avrami-Erofeyev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
		$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
		$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
<b>Modelos de contracción geométrica</b>	Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$
	Contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$
	Contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$
<b>Modelos de difusión</b>	1-D diffusion	$1/(2\alpha)$
	2-D diffusion	$-[\ln(1-\alpha)]$
	3-D difusión (Jander)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$
	Ginstling-Brounshtein	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$
<b>Modelos de orden de reacción</b>	Zero-order (n=0)	$(1-\alpha)^n$
	First-order (n=1)	
	Second-order (n=2)	
	Third-order (n=3)	

Tabla 2. Ecuaciones para modelar la dependencia de la reacción con la masa en las reacciones en estado sólido (4).

Los valores del orden de reacción respecto a la fracción molar del oxígeno ( $r$ ) y el término  $f(\alpha)$  varían según el ajuste de los resultados experimentales, aunque en la mayoría de los casos el orden de reacción respecto al oxígeno es la unidad y  $f(\alpha)$  se ajusta mediante un modelo de primer orden (1) (30) (34) (36) (24) (38).

En los distintos estudios mostrados en la *Tabla 3*, puede destacarse una serie de diferencias en los parámetros cinéticos obtenidos dependiendo de que combustible procede el hollín, del empleo de catalizadores y de la atmósfera oxidante empleada en el TGA.

En general, la energía de activación del hollín diésel se encuentra en un rango de entre 110 y 200 kJ·mol cuando la atmósfera oxidante es aire o la fracción molar de oxígeno es similar a la del aire (1) (30) (38) (36) (24). En el estudio de X. Wang et al (39) puede observarse como, cuando aumenta dicha fracción molar, la oxidación se produce a temperaturas más bajas, hasta que en cierto punto su incremento ya no afecta a la reactividad.

Parámetros cinéticos		Combustible	Modelo	Ensayo TGA	Ref.
Energía de activación (Ea) [kJ/mol]	Factor de frecuencia (A)				
111.01	0.7558 [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel	Órdenes de reacción (n=r=1) Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> -Calentamiento hasta 400°C -Isoterma durante 60 min -Equilibrado a 30°C <b>Atmósfera oxidante (Aire)</b> -Rampas de calentamiento de 3°C/min hasta 700°C -Isoterma durante 60 min	(1)
86.09	0.089 [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Biodiesel			
154-172 (O <sub>2</sub> 10%)	1·10 <sup>2</sup> -9.4·10 <sup>2</sup> [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel	Orden de reacción igual a la unidad. Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> <b>Atmósfera oxidante (O<sub>2</sub> 10% y Aire)</b> -Calentamiento hasta 800°C con una tasa de 5-20°C/min -Isoterma durante 15 min -Enfriamiento hasta la temperatura ambiente	(30)
152-169 (Aire)	1·10 <sup>2</sup> -8.5·10 <sup>2</sup> [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel			
112-142 (O <sub>2</sub> 10%)	3.3·10 <sup>-1</sup> 2.6·10 <sup>1</sup> [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel	Orden de reacción igual a la unidad. Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> -Calentamiento hasta T <sub>isoterma</sub> con una tasa de 20°C/min <b>Atmósfera oxidante O<sub>2</sub> 10% y Aire)</b> -T <sub>isoterma</sub> durante 120 min -Enfriamiento hasta la temperatura ambiente -T <sub>isoterma</sub> = 560, 580, 600, 620 y 640 °C	(30)
133-155 (Aire)	6.2·10 <sup>0</sup> -1.8·10 <sup>2</sup> [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel			
153	-	Gasolina	Orden de reacción igual a la unidad. Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> - 313 K durante 30 min -Calentamiento hasta 773 K con una tasa de 3 K/min -773 K durante 30 min -Enfriamiento hasta 373 K <b>Atmósfera oxidante (O<sub>2</sub> aire)</b> - Calentamiento hasta 923 K con una rampa de 3 K/min -923 K durante 120 min - Enfriamiento hasta 300 K	(34)
83	-	Etanol			

Tabla 3. Parámetros cinéticos de distintos estudios en los que se analiza la reactividad del hollín [Elaboración propia].

Parámetros cinéticos		Combustible	Modelo	Ensayo TGA	Ref.
Energía de activación (Ea) [kJ/mol]	Factor de frecuencia (A)				
166	$4.7 \cdot 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Gasolina	Isoterma de Langmuir, n variable	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> - 10 min a 40 °C - Rampa de 3°C/min hasta 450°C - Enfriamiento hasta 150°C <b>Atmósfera oxidante (O<sub>2</sub>+ N<sub>2</sub>)</b> -Distintas fracciones de O <sub>2</sub> : 0.25, 1.3, 16.6 % -Calentamiento hasta T <sub>isoterma</sub> de 635, 670, 750 °C	(6)
160	$2.59 \cdot 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]		Isoterma de Dubinin-Radushkevich n variable		
160		Diésel	Órdenes de reacción (n=r=1) Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera oxidante (N<sub>2</sub> y 5% de O<sub>2</sub>)</b> -Tasa de calentamiento de 1.5, 3 y 5 °C /min desde 200°C.	(38)
141	$8.56 \cdot 10^2$ [Pa <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	Diésel	Órdenes de reacción (n=r=1) Reacción de tipo Arrhenius	<b>Atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)</b> -Calentamiento con una rampa de 10°C/min hasta temperatura deseada. <b>Atmósfera oxidante (aire)</b> -T <sub>isoterma</sub> oscilaba entre 575-775 °C	(36)
54-90	$9.9 \cdot 10^3$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diésel	r=1 respecto al NO <sub>2</sub> y modelos: “Models of burning spherules”	<b>Atmósfera inerte (Ar)</b> -Calentamiento hasta 550°C con una rampa de 20 K/min - Isoterma durante 1 hora a 550°C -Enfriamiento a 10 K/min hasta T <sub>isoterma</sub> <b>Atmósfera oxidante (NO<sub>2</sub>, 20-880 ppm)</b> - Procesos isotermos a 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C	(40)
52-88	$1.5 \cdot 10^4$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Biodiésel de colza			
185-195	$2.25 \cdot 10^8$ [s <sup>-1</sup> ]	Diésel	Órden de reacción (n=1) Reacción de tipo Arrhenius	<b>Análisis TGA no isotérmo</b>	(24)
75-135	$0.08 \cdot 10^4$ - $1.92 \cdot 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Diésel con 25 ppm de cerio			
75-135	$0.08 \cdot 10^4$ - $0.77 \cdot 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Diésel con 50 ppm de cerio			

Tabla 3. Parámetros cinéticos de distintos estudios en los que se analiza la reactividad del hollín [Elaboración propia].

En el caso de que el gas reactivo sea  $\text{NO}_2$  se consiguen energías de activación mucho más bajas, como en el estudio de C.J. Tighe et al (40), de esta forma se demuestra la mayor reactividad del  $\text{NO}_2$  respecto al  $\text{O}_2$  que permite que tenga lugar la regeneración pasiva en los filtros de partículas, tras la oxidación del NO en el DOC. En cuanto al hollín de la gasolina, su energía de activación es de un orden de magnitud similar a la del hollín diésel, aunque el primero suele ser más reactivo y oxidarse a menores temperaturas.

Por otra parte, como se ha visto anteriormente, otra forma de conseguir disminuir la temperatura a la que se produce la regeneración del filtro es mediante la actividad catalítica de un aditivo que se agrega al combustible. En el estudio de G.A. Stratakis et al (24) analizan como afecta la concentración del aditivo de cerio al comportamiento de la oxidación del hollín. Se observa como al duplicar su concentración, los parámetros cinéticos se mantienen constantes, por lo que el aumento del aditivo no conlleva siempre una mejora en la reactividad del hollín.

En cuanto a los análisis con biocombustibles, mediante el uso del biodiesel se consiguen velocidades de reacción más altas y por tanto, la oxidación del hollín será más rápida que en el caso del diésel. Además, en el estudio de J. Rodríguez-Fernández et al (1) demostraron que la reacción de oxidación se desplaza a temperaturas más bajas siendo una ventaja significativa en cuanto a la regeneración completa del filtro. En el caso del biodiésel de colza analizado en (40) también se obtiene una velocidad de reacción mayor que con el diésel, ya que la energía de activación es ligeramente inferior y el factor pre-exponencial es un orden de magnitud superior. Por último, el empleo de etanol como alternativa a la gasolina también presenta una energía de activación inferior a esta, aunque como no se conoce el factor pre-exponencial para dicho combustible, su reactividad es difícil de interpretar.

Cabe destacar que la comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos por los distintos estudios no siempre es posible, debido a que dependiendo del modelo cinético empleado cambian las unidades del factor pre-exponencial.

## CAPÍTULO 3. MODELADO DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO

### 3.1 Introducción y metodología empleada

En este capítulo se va a proceder a la aplicación del modelo obtenido por P. Piqueras et al. (6) para comprobar si es capaz de predecir la velocidad de reacción de la oxidación del hollín procedente de un motor GDI cuando el ensayo TGA se realiza mediante rampas de calentamiento.

En primer lugar se va a explicar cómo se desarrolló dicho modelo, para posteriormente explicar su adaptación a las rampas de calentamiento. El ajuste se realizó a partir de los datos de distintos ensayos TG isotermos, en el que se estudiaba, tanto el efecto de la temperatura, como de la fracción molar de oxígeno. Para obtener el modelo, en primer lugar, propusieron una expresión de la velocidad de reacción (*Ecuación 7*) en la que se observa su dependencia, por una parte, de la masa de hollín ( $1-\alpha$ ) y por otra, de un término cinético ( $K$ ) que depende de la fracción molar de oxígeno y de la temperatura. El término  $\alpha$ , como se ha explicado anteriormente, es la fracción de conversión de la masa de hollín.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (1 - \alpha)^n K(T, X_{O_2}) \quad (\text{Ec.7})$$

Para determinar la influencia de la masa de hollín en la velocidad de reacción se emplean varios modelos de reacción de estado sólido. Al tratarse de ensayos isotermos, el término cinético es constante para cada uno de ellos, pues no cambia ni la fracción molar de oxígeno ni la temperatura. De este modo, con los datos experimentales de la velocidad de reacción y la masa del hollín en cada instante, para tres temperaturas distintas y con tres fracciones molares de oxígeno diferentes, se pudo analizar el valor del orden de reacción respecto de la masa de hollín y del término cinético mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Se concluyó que a partir del modelo de contracción cilíndrica se obtenía una buena representación de la oxidación del hollín para los casos de mayores fracciones molares de  $O_2$ . Sin embargo, para la menor fracción molar de  $O_2$ , debido a que las condiciones en la oxidación son cercanas a la combustión estequiométrica, el orden de reacción respecto a la masa de hollín es menor de 0.5. De esta manera se determinó una ecuación (*Ecuación 8*) para predecir el orden de reacción del hollín en función de  $\alpha$

y de la fracción molar de O<sub>2</sub>. Dicha ecuación converge a un valor cercano a 0.5 para el caso en el que la fracción molar de oxígeno es mayor al 1%.

$$n = \left( \frac{5.28}{1+e^{776/X_{O_2}}} (2.594\alpha^3 - 3.329\alpha^2 + 0.586\alpha - 0.047) + 0.527 \right) \left( 1 - \frac{0.8501}{1+e^{(X_{O_2}T-2.3)(0.227/X_{O_2})}} \right) \quad (\text{Ec.8})$$

Una vez ajustaron una función que permite obtener el orden de reacción para las distintas fracciones molares de O<sub>2</sub> y las diferentes temperaturas, el segundo paso fue ajustar el término K(T, O<sub>2</sub>), es decir, la influencia del reactivo gaseoso y la temperatura. En primer lugar, se intentó realizar el ajuste con la expresión habitual de la velocidad de reacción, mostrada en el Capítulo 2. Recordando dicha ecuación, en ella la dependencia con la fracción molar de oxígeno se expresaba en función de un exponente r y se empleaba la ecuación de Arrhenius para la influencia de la temperatura. Aplicando logaritmos puede linealizarse la ecuación y obtenerse los parámetros cinéticos.

$$K(T, X_{O_2}) = X_{O_2}^r A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec.9})$$

Fijando el valor de r a la unidad, se comprobó que, aunque la dependencia del término cinético con la temperatura era lineal, dicha recta era distinta para cada fracción molar de oxígeno. De esta forma, se concluyó que la energía de activación y el factor pre-exponencial varían según lo hace dicha fracción molar, al aplicar la ecuación de Arrhenius. Esta dependencia les permitió descartar la hipótesis de un orden de reacción constante y debido a la adsorción de O<sub>2</sub> se debía de aplicar en el modelo isotermas de adsorción, para que el orden de reacción variase con la temperatura y la fracción molar de oxígeno. Por tanto, el modelo que obtuvieron es una combinación de las isotermas de adsorción junto con la función del orden de reacción respecto del hollín.

Las isotermas empleadas para ello fueron la de Langmuir, que es un modelo de adsorción para química gaseosa en una superficie homogénea y la de Dubinin-Radushkevich, que es un modelo empírico de adsorción que se emplea para expresar el mecanismo de adsorción con la distribución de energía Gaussiana en una superficie heterogénea. Este último modelo es una ecuación que describe una adsorción multicapa con un mecanismo de llenado de poros (41) (42). A continuación se muestra la velocidad de pérdida de masa normalizada para cada una de las isotermas de adsorción, siendo la

*Ecuación 10* en la que el término cinético,  $K(T, X_{O_2})$ , se expresa mediante la isoterma de Langmuir y en la *Ecuación 12* mediante la isoterma de Dubinin-Radushkevich. En la *Figura 23* puede observarse el buen funcionamiento del modelo con ambas isotermas, para el caso de una fracción molar del 16.6% y una temperatura de 670 °C.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n K_{ox} \frac{K_s X_{O_2}}{K_s X_{O_2} + 1} \quad (\text{Ec. 10})$$

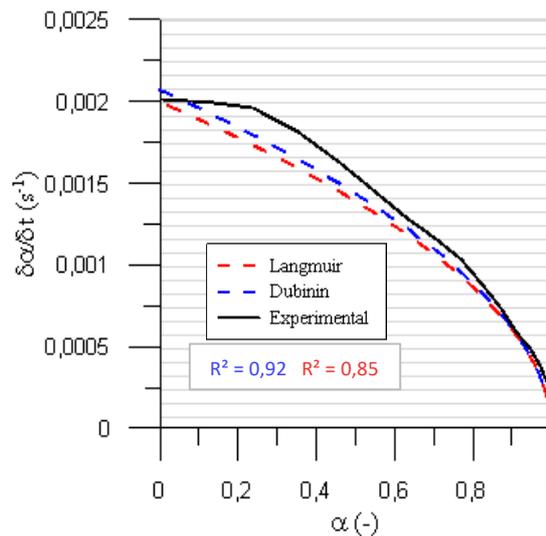
Siendo  $K_{ox}$  la constante de oxidación que se calcula mediante la ecuación de Arrhenius y  $K_s$  la constante de equilibrio de adsorción que puede calcularse mediante la *Ecuación 11*, donde  $\Delta H_s$  es la entalpía de adsorción y  $P_{fs}$  es el factor pre-exponencial del proceso de adsorción.

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{ads} = P_{fads} e^{-\frac{Ea_{ads}}{RT}} \\ k_{des} = P_{fdes} e^{-\frac{Ea_{des}}{RT}} \end{array} \right\} K_s = \frac{P_{fads}}{P_{fdes}} e^{-\frac{Ea_{ads} - Ea_{des}}{RT}} = P_{fs} e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n k_{ox} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (\text{Ec. 12})$$

Siendo  $\beta$  una constante y  $\varepsilon$  el potencial de Polanyi que se calcula mediante la *Ecuación 13*.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{X_{O_2}} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$



*Figura 23. Velocidad de la pérdida de masa normalizada respecto de la pérdida de masa normalizada con el modelo de Langmuir y el de Dubinin-Radushkevich respecto a los datos experimentales, para un ensayo isoterma a 670 °C y  $X_{O_2} = 16,6\%$ .*

Pasando a describir los ensayos no isotermos, el único parámetro variable a lo largo de los ensayos fueron las rampas de calentamiento, manteniendo constante tanto la masa inicial de hollín como la fracción molar de oxígeno. Además, en cada una de las pruebas la tasa de calentamiento también se mantuvo constante.

DATOS		Rampas de calentamiento	
$X_{O_2}$	16,6 %		1 °C/min
Masa inicial	2 mg		3 °C/min
			5 °C/min

Tabla 4. Datos del ensayo termogravimétrico.

Aunque comprobaron, para los ensayos isotermos, que los resultados obtenidos eran mejores cuando se empleaba la isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich, se aplicará también la isoterma de Langmuir, ya que ambas presentan un alto coeficiente de  $R^2$  para el caso de una alta fracción molar de oxígeno. Por otra parte, cabe destacar que como la fracción molar de oxígeno es alta, el orden de reacción respecto de la masa de hollín es independiente de la fracción molar de oxígeno y de la masa de hollín en cada instante, ya que la función de la Ecuación 8 tiende a 0.52.

De este modo, mediante los parámetros cinéticos hallados para cada uno de los modelos se puede calcular la velocidad de reacción. Dichos parámetros se determinaron al aplicar el método de Levenberg-Marquardt mediante el término cinético hallado con el ajuste de los datos experimentales procedentes de los ensayos isotermos del TGA y se muestran en la Tabla 5 para las expresiones de Langmuir y Dubinin-Radushkevich.

Langmuir			Dubinin-Radushkevich		
$K_{ox}$	$E_{a_{ox}}$ [J/mol]	1,66E+05	$K_{ox}$	$E_{a_{ox}}$ [J/mol]	1,60E+05
	$A_{ox}$ [s <sup>-1</sup> ]	4,70E+06		$A_{ox}$ [s <sup>-1</sup> ]	2,59E+06
$K_s$	$\Delta H_s$ [J/mol]	-6,43E+04	$\beta$		2,09E-09
	$P_{fs}$ [-]	2,67E-03			

Tabla 5. Parámetros cinéticos con la isoterma de Langmuir y Dubinin-Radushkevich.

Como puede observarse en las tablas, a partir de ambas isotermas se obtiene una energía de activación muy similar, alrededor de 160 kJ/mol.

El único dato que falta para el cálculo de la velocidad de reacción es la temperatura en cada instante. A partir de cada una de las rampas de calentamiento y de una temperatura

inicial de 300°C se calculó la temperatura para intervalos de tiempo de 5 segundos. De esta forma, solamente queda aplicar el modelo cinético, ya que se conocen, tanto las constantes cinéticas como la fracción molar de oxígeno y la temperatura en cada instante. La velocidad de reacción inicial puede obtenerse porque la masa normalizada en ese instante es igual a la unidad. Con ella, se puede calcular la reducción de la masa y por consiguiente la masa restante de hollín. De este modo, se realiza un cálculo iterativo, ya que la velocidad de reacción del hollín depende de su masa en cada instante.

### 3.2 Resultados

Una vez calculado teóricamente la velocidad de reacción y la evolución de la masa de hollín puede compararse con los datos obtenidos experimentalmente. Para ello, se ha representado la tasa de reacción respecto de la temperatura en la *Figura 24 a)* con la isoterma de Langmuir y en la *Figura 24 b)* con la isoterma de Dubinin- Radushkevich. Puede observarse como la velocidad predicha por ambos modelos es muy similar, siendo los coeficientes de ajuste (la  $R^2$ ) casi iguales. En cuanto a las diferencias con los datos experimentales, en el caso de una rampa de calentamiento de 1°C/min se sobreestima la velocidad de reacción máxima, mientras que en los otros dos casos dicha predicción es mejor, ya que sus valores son cercanos a los experimentales.

Por otra parte, también se han analizado las temperaturas características del proceso de oxidación, en concreto la temperatura de inicio de la oxidación (SOT), que corresponde con la temperatura a la que la fracción de conversión del hollín es igual al 5% y la temperatura en la que la tasa de pérdida de masa es máxima ( $MLRT_{m\acute{a}x}$ ). En la *Tabla 6* se comparan dichas temperaturas obtenidas experimentalmente y con ambos modelos. Por otro lado, si se representa la fracción de conversión del hollín respecto de la temperatura (*Figura 25*), puede apreciarse mejor las diferencias entre la SOT predicha por el modelo y la experimental.

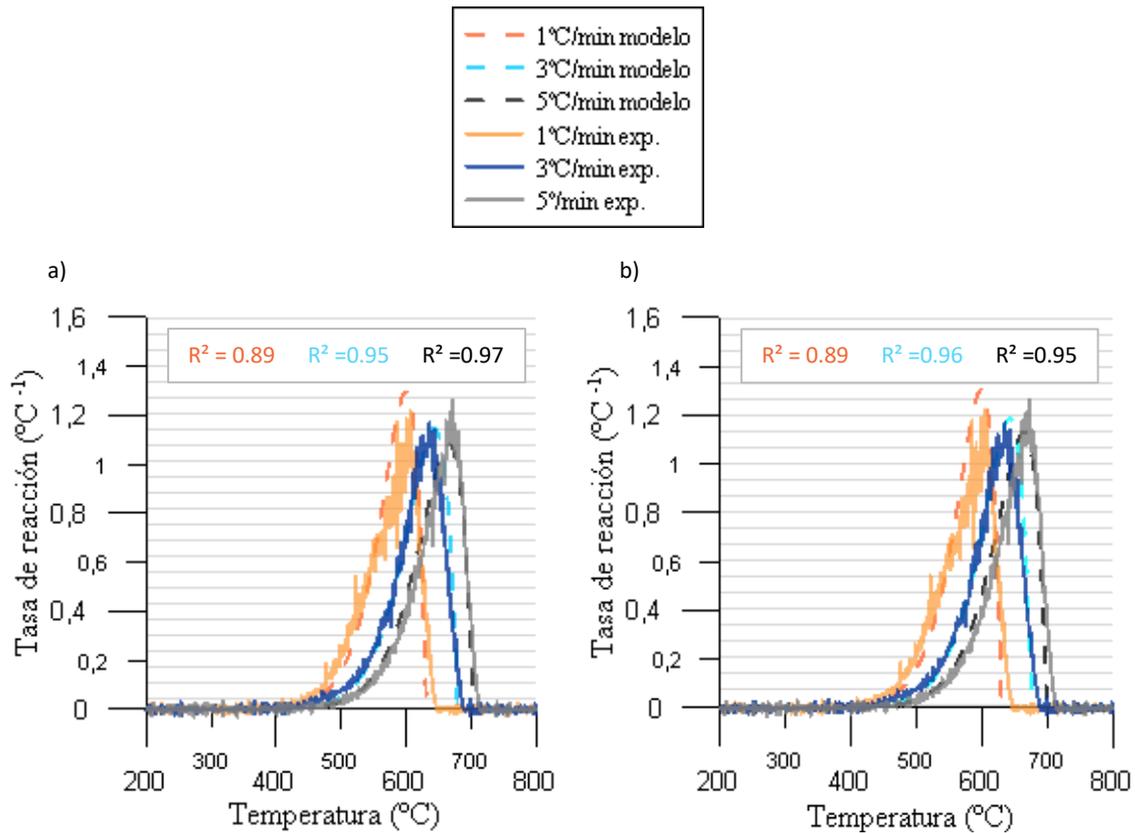


Figura 24. Tasa de reacción respecto de la temperatura, a) con el modelo de Langmuir, b) con el modelo de Dubinin- Radushkevich respecto a los datos experimentales.

Los dos modelos empleados pueden predecir de forma adecuada la SOT y la MLRT máxima. La SOT obtenida por los modelos siempre es mayor que la experimental, por lo que el inicio de la oxidación siempre se prevé con un cierto retraso. Mientras que ambos modelos son más eficaces a la hora de calcular la  $MLRT_{m\acute{a}x}$ , cuyos valores son ligeramente superiores para el caso de la rampa de 3°C/min y ligeramente inferiores para las otras dos rampas de calentamiento. Debido a las diferencias dichas en el cálculo de las temperaturas características, puede observarse como la pendiente de la velocidad de reacción calculada es levemente superior, sobretodo para las rampas de 1°C/min y 5°C/min en las que se subestima la  $MLRT_{m\acute{a}x}$ .

	SOT (°C)			MLRT <sub>máx</sub> (°C)		
	Exp.	Langmuir	Dubinin	Exp.	Langmuir	Dubinin
<b>1 °C/min</b>	489.71	502.83	501.91	606.71	599.33	599.33
<b>3 °C/min</b>	516.59	536.75	536	636.59	643	642.5
<b>5 °C/min</b>	541.53	553.3	552.91	672.53	665	663.75

Tabla 6. Temperaturas de oxidación características para rampas de calentamiento del hollín GDI.

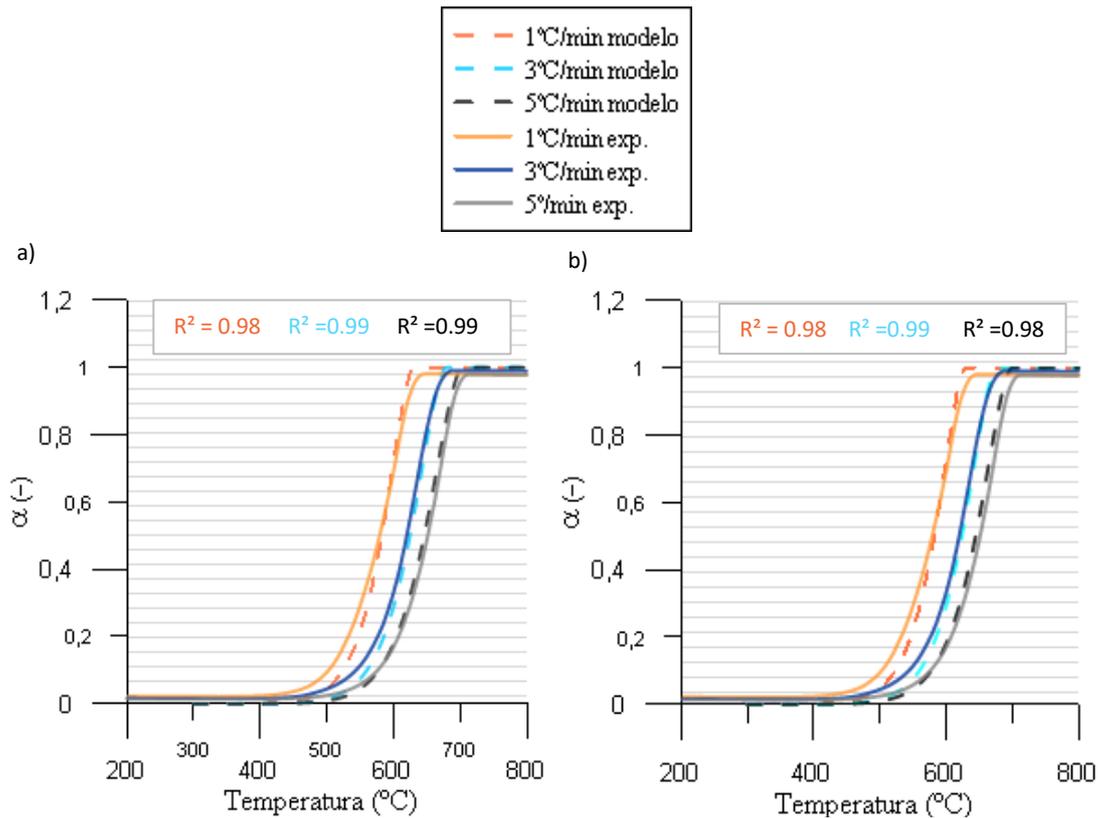


Figura 25. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, a) con el modelo de Langmuir, b) con el modelo de Dubinin- Radushkevich respecto a los datos experimentales.

Así pues, puede concluirse que ambos modelos, como pasaba en el caso isoterma, se comportan de forma muy parecida cuando las fracciones molares de oxígeno son elevadas y el punto de operación está alejado de las condiciones estequiométricas. Además, los resultados obtenidos a partir de los dos modelos son buenos, tanto a la hora de predecir la velocidad de reacción como para determinar los parámetros característicos de la oxidación del hollín, siendo el caso de una rampa de calentamiento de 1°C/min el que peor se ajusta (menor coeficiente  $R^2$ ). Por tanto, se ha demostrado que, con los parámetros cinéticos obtenidos con ensayos isotermos, es posible reproducir bien los ensayos con rampas de calentamiento.

## CAPÍTULO 4. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL HOLLÍN A PARTIR DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO. METODOLOGÍA I

### 4.1 Datos de un análisis termogravimétrico

Los datos que se van a utilizar para obtener los parámetros cinéticos a partir de rampas de calentamiento proceden de un análisis termogravimétrico realizado por X. Wang et al (39).

Las muestras de hollín empleadas (Printex U, Evonik Degussa, Alemania) se caracterizan por una composición sin cenizas y una fracción orgánica volátil pequeña. El Printex U es un hollín fabricado sintéticamente cuya composición, tamaño y estructura interna difieren un poco del hollín diésel. En cuanto al tamaño de las partículas, presentan una elevada superficie y un diámetro nanométrico. Estas propiedades se detallan en la *Tabla 7*.

Contenido Volátil	Cenizas	Densidad esférica	Superficie BET	Diámetro medio partículas
6%	0.04%	400 g/L	460 m <sup>2</sup> /g	13 nm

C wt%	H wt%	O wt%	N wt%	S wt%
91.2	0.65	7.79	0.21	0.15

Tabla 7. Características de las muestras de hollín Printex U.

En cuanto a las características del ensayo TG los análisis se realizaron en un equipo TG modelo STA409PC de Netzsch, con una precisión en la medición de la temperatura y la masa de  $\pm 0.1$  °C y  $\pm 0.2$   $\mu$ g respectivamente. Las muestras de hollín de unos 5 mg se depositaron en un crisol de alúmina y se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 900°C mediante una rampa de calentamiento de 20 °C/min y un caudal de 200 ml/min. La atmósfera estaba compuesta por O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> y se realizaron 7 ensayos distintos en los que se fue variando la fracción molar de oxígeno de 5% al 40% ( $X_{O_2} = 5, 10, 15, 20, 30, 35$  y 40%). Como las muestras de hollín ya presentaban un bajo contenido de VOF no fue necesario purgar la muestra en una atmósfera inerte antes del procedimiento TGA. De esta forma, los experimentos con distintas fracciones molares de oxígeno permitieron

analizar la influencia del reactivo gaseoso, así como el modelado de la cinética de combustión del hollín.

Los resultados experimentales empleados para el ajuste del modelo cinético se muestran en la *Figura 26*. La evolución de alfa respecto de la temperatura se ha obtenido a partir de la representación de la pérdida de masa en porcentaje para las distintas fracciones molares de oxígeno. Para conseguir los datos experimentales se empleó una interfaz del programa Matlab capaz de interpolar a partir de varios puntos de la gráfica. Posteriormente, los datos fueron analizados mediante Excel. Cabe destacar que para el ajuste realizado en el presente trabajo, es necesario que se realicen ensayos con una baja y alta fracción molar.

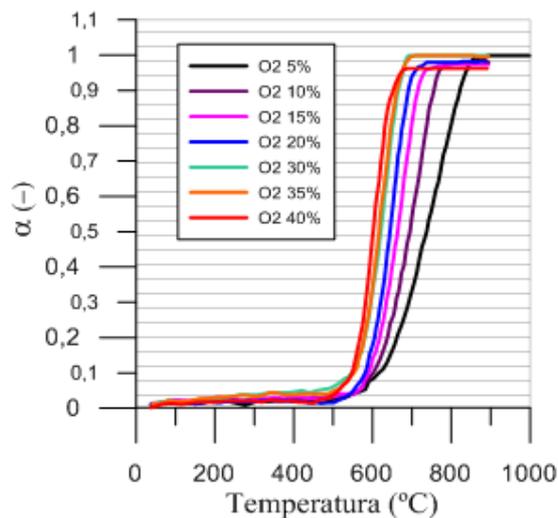


Figura 26. Datos experimentales de alfa respecto de la temperatura para 7 ensayos con distintas fracciones molares de oxígeno.

## 4.2 Metodología

El modelo parte de la *Ecuación 14*, en la que se expresa la velocidad de reacción a partir de una función que determina la dependencia respecto de la masa de hollín y del término cinético.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) K(T, X_{O_2}) \quad (\text{Ec. 14})$$

En primer lugar, la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la masa de hollín puede expresarse mediante distintos modelos según el mecanismo que controle la

reacción, como se vio en el Capítulo 2 en la *Tabla 2*. En este caso, se desconocía el valor tanto de  $f(\alpha)$  como de  $K(T, X_{O_2})$ , ya que al tratarse de ensayos no isotermos, tanto la masa de hollín como la temperatura dependen del tiempo y el término cinético deja de ser constante para cada ensayo. Por tanto, ya no puede realizarse el ajuste de la misma forma que en (6), donde pudieron analizar el valor del orden de reacción respecto de la masa de hollín y la constante cinética a partir de los datos experimentales de la velocidad de reacción y la masa de hollín en cada instante. De este modo, y debido al buen funcionamiento del modelo obtenido para la reactividad del hollín GDI se decidió aplicar el modelo de contracción cilíndrica para expresar la dependencia de la velocidad respecto de  $\alpha$ , que funcionaba de forma adecuada para altas fracciones molares de oxígeno. Por tanto, la geometría de las partículas de la muestra dominan la oxidación del hollín, la cual tiene lugar en toda su superficie de forma instantánea. En la *Ecuación 15* se muestra la velocidad de reacción con el modelo de contracción cilíndrica.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 2(1 - \alpha)^{1/2} K(T, X_{O_2}) \quad (\text{Ec. 15})$$

A continuación debe de analizarse la expresión del término cinético en función de la temperatura y la fracción molar de oxígeno. Para ello, fue necesario una revisión bibliográfica para conocer cómo se realizaban los ajustes de los datos obtenidos mediante rampas de calentamiento en TGA. El resultado fue que existe un método, conocido como el método de Kissinger, muy utilizado para obtener los parámetros cinéticos en ensayos con una velocidad de calentamiento lineal. Consiste en el análisis de la máxima velocidad de reacción a partir de igualar la derivada de la velocidad a cero, para una serie de ensayos con distintas rampas de calentamiento (43). Sin embargo, este método no tiene en cuenta la dependencia de la velocidad de reacción con la fracción molar del reactivo gaseoso, si no que solo considera la influencia de la masa de hollín y la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius, como puede verse en la *Ecuación 16*.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec. 16})$$

De esta forma, se decidió aplicar la metodología seguida en el método de Kissinger pero partiendo de una ecuación distinta que sí que tuviera en cuenta la dependencia con la fracción molar de O<sub>2</sub>, mediante un orden de reacción constante (*Ecuación 17*). Además,

los datos experimentales, mostrados en el apartado anterior, provienen de ensayos con la misma rampa de calentamiento, por lo que el método también tuvo que ser adaptado para ensayos en los que variaba la fracción molar de O<sub>2</sub>, en vez de la tasa de calentamiento.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) X_{O_2}^r A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec. 17})$$

Por otra parte, la dependencia de la velocidad con la masa de hollín se expresa mediante el modelo de contracción cilíndrica, por lo que la metodología del método de Kissinger adaptado parte de la *Ecuación 18*. La derivada de dicha ecuación se realizó mediante la regla de la cadena, ya que la derivada de la temperatura respecto del tiempo es la tasa de calentamiento ( $\beta$ ).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 2(1 - \alpha)^{1/2} X_{O_2}^r A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = \frac{\partial \alpha / \partial t}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \left( \frac{E\beta_m}{RT_m^2} + Af'(\alpha_m) e^{-\frac{Ea}{RT}} X_{O_2}^r \right) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_m = 0 \quad (\text{Ec. 19})$$

Como se sabe que la velocidad de reacción máxima es distinta de cero, de la ecuación anterior puede obtenerse la siguiente igualdad:

$$\frac{E\beta_m}{RT_m^2} = - Af'(\alpha_m) e^{-\frac{Ea}{RT_m}} X_{O_2}^r \quad (\text{Ec. 20})$$

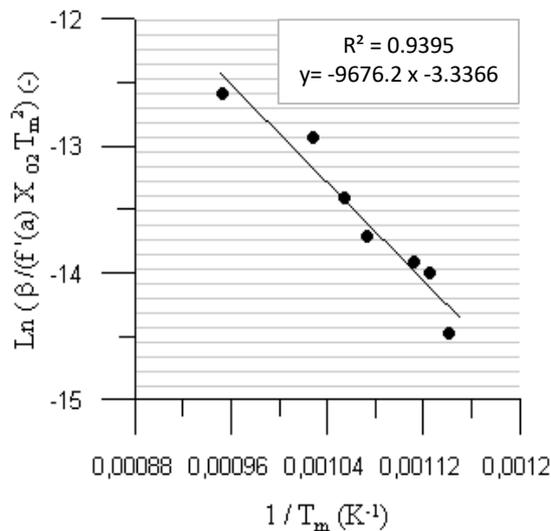
Por último, aplicando logaritmos se consigue linealizar la ecuación, que nos permite obtener la energía de activación (Ea) y el factor pre-exponencial (A) a partir de la fracción de conversión y las temperaturas a la máxima velocidad de reacción para cada ensayo, a distintas fracciones molares de oxígeno y con la misma rampa de calentamiento.

$$\ln \frac{-\beta_m}{T_m^2 X_{O_2}^r f'(\alpha_m)} = \ln \left( \frac{AR}{Ea} \right) - \frac{Ea}{RT_m} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$f'(\alpha_m) = \frac{-1}{(1-\alpha_m)^{0.5}} \quad (\text{Ec. 22})$$

Siendo  $f'(\alpha_m)$  la derivada del modelo de contracción cilíndrica en el punto de máxima velocidad de reacción.

En la *Figura 27* se observa el ajuste lineal realizado para el caso de un orden de reacción igual a la unidad respecto de la fracción molar de oxígeno. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente puede despejarse el valor de la  $E_a$  y la  $A$ . Este ajuste se realizó para distintos órdenes de reacción y con la  $E_a$  y la  $A$  obtenida, puede predecirse la velocidad de reacción a partir de la *Ecuación 18*. Con la velocidad puede calcularse los valores de alfa respecto de la temperatura y compararlos con los datos experimentales, lo cual se muestra en el siguiente apartado.



*Figura 27. Ajuste lineal realizado con el método de Kissinger adaptado para obtener A y  $E_a$  a partir del punto de máxima reactividad de cada ensayo.*

### 4.3 Resultados

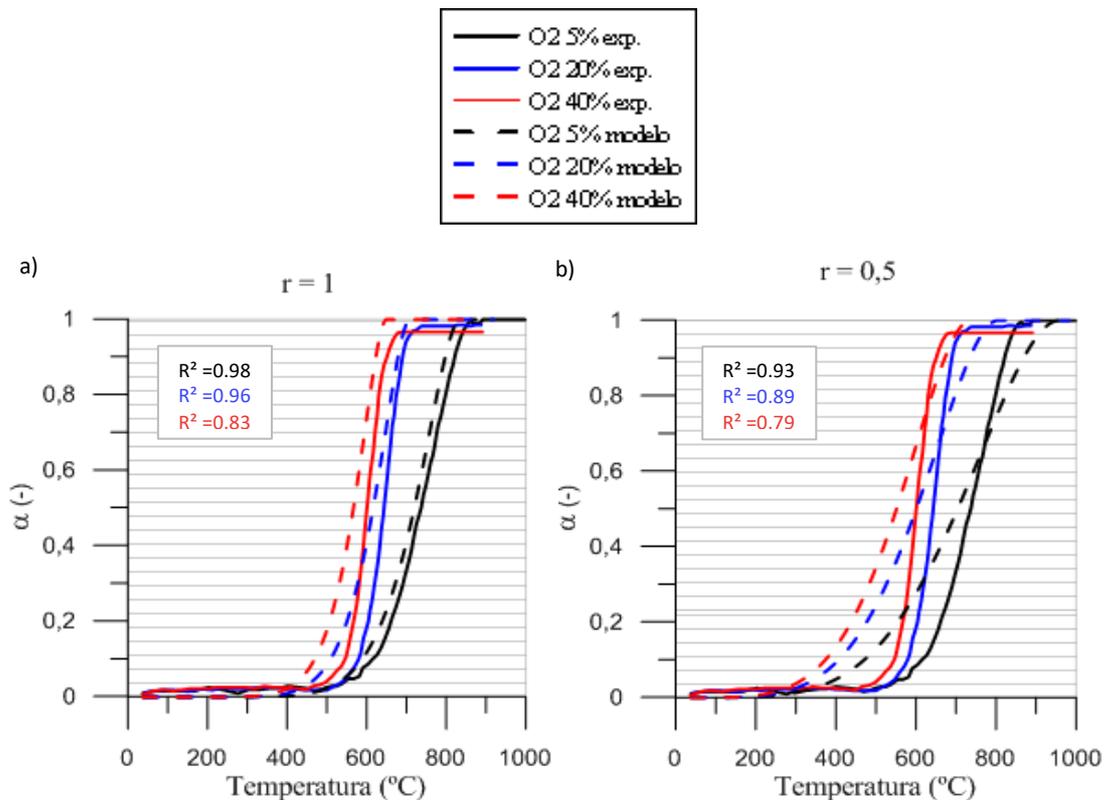
En la *Figura 28* se comparan los datos experimentales con los predichos por el modelo, con cuatro órdenes de reacción distintos ( $r = 1, 0.5, 1.5$  y  $1.75$ ) y para una  $X_{O_2}$  baja, media y alta. El peor ajuste se obtiene para un orden de reacción de 0.5, en el que no se predice de forma correcta la velocidad de reacción para ninguna de las tres fracciones molares de oxígeno. Al aumentar el orden de reacción hasta la unidad se logra mejorar el ajuste, sobre todo para las bajas fracciones molares. Al seguir incrementándolo se observa como mejora el ajuste para las  $X_{O_2}$  altas, pero se empeoran el ajuste para las bajas. De esta forma, para  $r = 1.75$  se consigue mejorar en gran parte la predicción de la velocidad para una  $X_{O_2}$  del 40% pero no se predice de forma correcta para la  $X_{O_2}$  del 5%.

Por tanto, ninguno de los ajustes realizados permite predecir la velocidad de reacción para todas las fracciones molares de oxígeno.

Por otra parte, en la *Tabla 8* se muestran la  $E_a$  y la  $A$  obtenida para cada orden de reacción. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos se incrementan a medida que aumenta el orden de reacción, por lo que en base a estos resultados cabía esperar que un orden de reacción igual a la unidad permitiera predecir la velocidad de reacción para bajas fracciones molares de oxígeno (baja  $E_a$ ) y un orden de reacción de 1.75 para altas fracciones molares (alta  $E_a$ ), ya que con el incremento de la energía de activación se consigue decelerar la velocidad de reacción, sobretodo para altas  $X_{O_2}$ .

	$r = 0.5$	$r = 1$	$r = 1.5$	$r = 1.75$
$E_a$ (J/mol)	3.28E+04	8.04E+04	1.28E+05	1.52E+05
$A$ (1/s)	1.44E-01	3.84E+02	6.63E+05	2.59E+07

Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos con el método adaptado de Kissinger para 4 órdenes de reacción distintos.



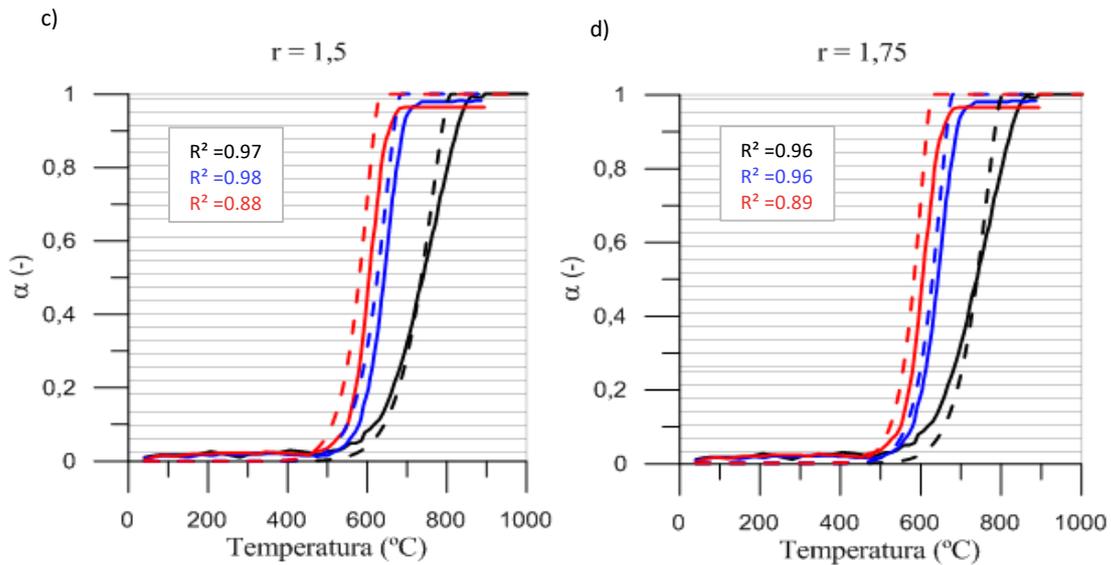


Figura 28. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y para a)  $r=1$ , b)  $r=0.5$ , c)  $r=1.5$  y d)  $r=1.75$  con los parámetros cinéticos obtenidos con Kissinger, para una  $X_{O_2}$  baja, media y alta.

Estos resultados permiten concluir que el orden de reacción respecto de la fracción molar de oxígeno no es constante, si no que cambia a medida que varía dicha fracción molar, ya que la energía de activación y el factor pre-exponencial dependen de ella. Además, el orden de reacción también es distinto para cada ensayo, debido a la variación de la temperatura. Por tanto, se debe de realizar el ajuste del modelo teniendo en cuenta la adsorción del oxígeno mediante isothermas de adsorción. En este caso, debido a que las fracciones molares de oxígeno son superiores al 1%, puede emplearse la isoterma de Langmuir. El hecho de emplear esta isoterma se basa en la mayor sencillez para realizar el ajuste respecto a la isoterma de Dubinin-Radushkevich, ya que los resultados son muy semejantes con ambas si la fracción molar de oxígeno no es muy pequeña. Por tanto, en el siguiente capítulo se desarrolla la metodología que permitirá el ajuste del modelo cinético a partir de la isoterma de Langmuir y del modelo de contracción cilíndrica (Ecuación 23).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 2(1 - \alpha)^{1/2} k_{ox} \frac{K_S X_{O_2}}{K_S X_{O_2} + 1} \quad (\text{Ec.23})$$

# CAPÍTULO 5. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL HOLLÍN A PARTIR DE RAMPAS DE CALENTAMIENTO. METODOLOGÍA II

## 5.1 Metodología

Llegados a este punto, se debía de ajustar la *Ecuación 24* con los datos experimentales de la velocidad de reacción, la temperatura y la evolución de la masa de hollín respecto al tiempo para obtener los parámetros cinéticos. La imposibilidad de linealizar dicha ecuación debido a la no linealidad de la isoterma de Langmuir no permite aplicar el método de Kissinger adaptado, que hemos empleado anteriormente. Por tanto, se decidió aplicar otra metodología distinta, que se resume en la *Figura 29*.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 2(1 - \alpha)^{1/2} A e^{-\frac{Ea}{RT}} \frac{P_{fs} e^{-\frac{\Delta H_s}{RT_m} X_{O_2}}}{P_{fs} e^{-\frac{\Delta H_s}{RT_m} X_{O_2} + 1}} \quad (\text{Ec.24})$$

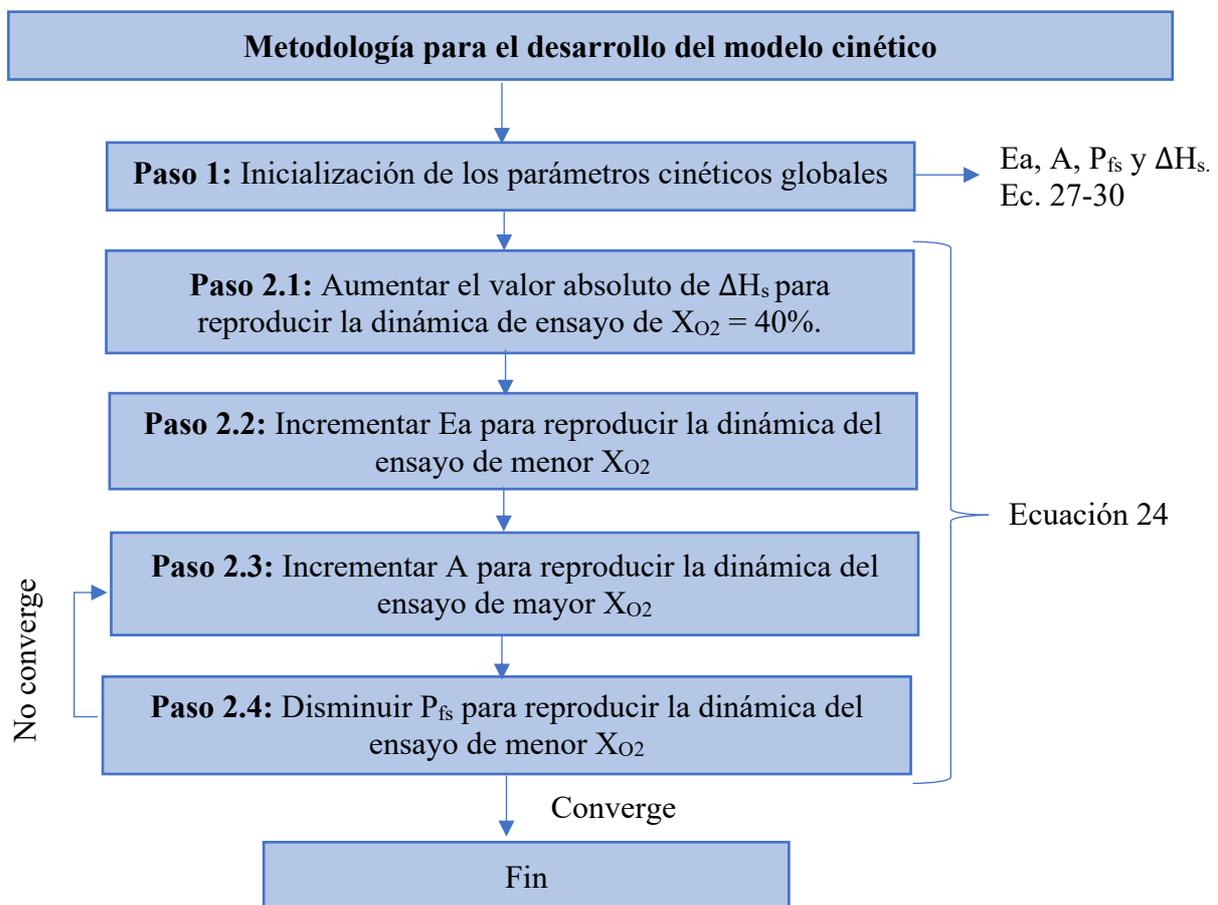


Figura 29. Metodología para el desarrollo de un modelo cinético a partir de datos de un TGA de ensayos con rampas de calentamiento.

En primer lugar, se inicializó el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de la *Ecuación 24* con la isoterma de Langmuir y el modelo de contracción cilíndrica. Para ello, fue necesario asumir que los ensayos a bajas fracciones molares de oxígeno convergen a un sistema equivalente a orden 1, mientras que los de elevada fracción molar convergen a un sistema de orden 0. Esta condición se aproxima a la realidad, si a bajas fracciones molares de oxígeno el numerador de la isoterma de Langmuir es muy inferior a uno y por consiguiente, la expresión de la velocidad tiende a la *Ecuación 25*; y si a altas fracciones molares el numerador es mucho mayor a uno, por lo que el cociente de la isoterma se anula y la expresión de la velocidad tiende a la *Ecuación 26*.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) P_{fs} A e^{-\frac{Ea+\Delta H_S}{RT}} X_{O_2} \quad (\text{Ec.25})$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec.26})$$

De las ecuaciones anteriores puede despejarse las expresiones para el cálculo inicial de los parámetros cinéticos globales. Así el factor pre-exponencial y la energía de activación globales se corresponden con los de orden 0, mientras que para orden 1 el factor pre-exponencial es equivalente al de adsorción por el factor pre-exponencial de orden 0 (*Ecuación 27*) y la energía de activación es equivalente a la entalpía de adsorción más la energía de activación de orden 0 (*Ecuación 28*).

$$A_{X_{O_2-r=1}} = P_{fs} A_{X_{O_2-r=0}} \quad (\text{Ec.27}) \quad E_{a_{X_{O_2-r=1}}} = \Delta H_S + E_{a_{X_{O_2-r=0}}} \quad (\text{Ec.28})$$

$$A = A_{X_{O_2-r=0}} \quad (\text{Ec. 29}) \quad E_a = E_{a_{X_{O_2-r=0}}} \quad (\text{Ec.30})$$

Para el cálculo de dichos parámetros se linealizó la *Ecuación 18* en la que se expresa la velocidad de oxidación del hollín para un orden de reacción constante, mediante la aplicación de logaritmos (*Ecuación 31*). En la *Figura 30* se muestra el ajuste lineal a partir de los datos de la velocidad, la temperatura y la masa de hollín experimentales en la zona de reactividad, para un orden de reacción igual a la unidad y una fracción molar del 5% y por otra parte, para un orden de reacción nulo y una fracción molar del 40%.

$$\ln \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \ln 2(1 - \alpha)^{0,5} = -\frac{E_{a_{X_{O_2}}}}{RT} + r \ln(X_{O_2}) + \ln(A_{X_{O_2}}) \quad (\text{Ec.31})$$

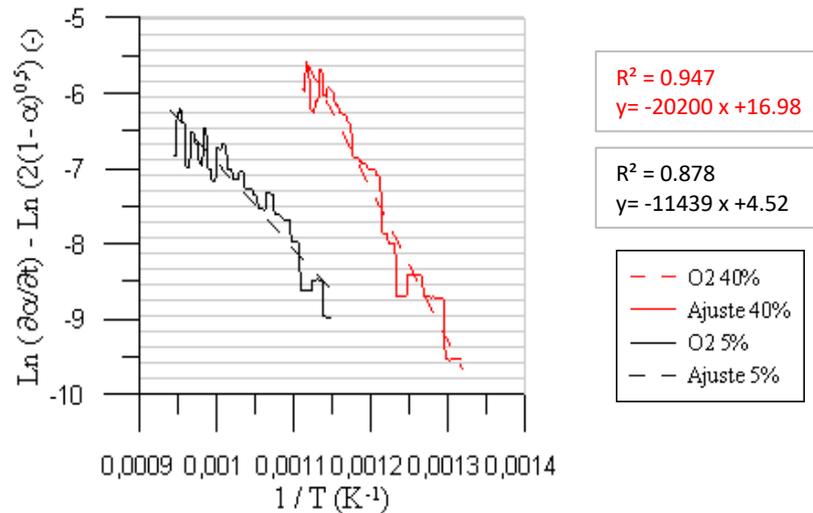


Figura 30. Ajuste lineal de la expresión de la velocidad para obtener  $E_a$  y  $A$ , para  $r=1$  y una  $X_{O_2} = 5\%$  y para  $r=0$  y una  $X_{O_2} = 40\%$ .

De esta forma, se obtuvo para las respectivas fracciones molares de oxígeno un valor de la energía de activación y el factor pre-exponencial mostrados en la *Tabla 9*, para cada orden de reacción. Para diferenciarlos de los parámetros cinéticos globales, se les denominará  $A_{X_{O_2}}$  y  $Ea_{X_{O_2}}$  respectivamente. De esta forma ya se pueden despejar de las ecuaciones anteriores las propiedades del proceso de adsorción, de acuerdo a la isoterma de Langmuir.

	5% $X_{O_2}$ ( $r=1$ )	40% $X_{O_2}$ ( $r=0$ )
$A_{X_{O_2}}$ [ $s^{-1}$ ]	1.84E+03	2.37E+07
$Ea_{X_{O_2}}$ [J/mol]	9.51E+04	1.68E+05

Tabla 9. Energía de activación y factor pre-exponencial del ajuste lineal, con  $r=1$  y una baja  $X_{O_2}$  y con  $r=0$  y una elevada  $X_{O_2}$ , según la condición aplicada en el paso 1.

Los parámetros cinéticos globales, obtenidos tras el paso 1 se muestran en la *Tabla 10* y en la *Figura 31* se muestra el ajuste obtenido, destacando que empeora a medida que aumenta la fracción molar de oxígeno, lo que significa que a una fracción molar del 40% el sistema todavía no se comporta como un orden nulo, si no que tenemos un orden parcial entre 0 y 1, y por tanto, se han subestimado los parámetros cinéticos.

<b>A [s<sup>-1</sup>]</b>	2.37E+07
<b>Ea [J/mol]</b>	1.68E+05
<b>Pfs [-]</b>	7.76E-05
<b>Hs [J/mol]</b>	-7.28E+04

Tabla 10. Parámetros cinéticos globales aplicando las ecuaciones 27, 28, 29 y 30 obtenidas mediante la condición inicial del paso 1.

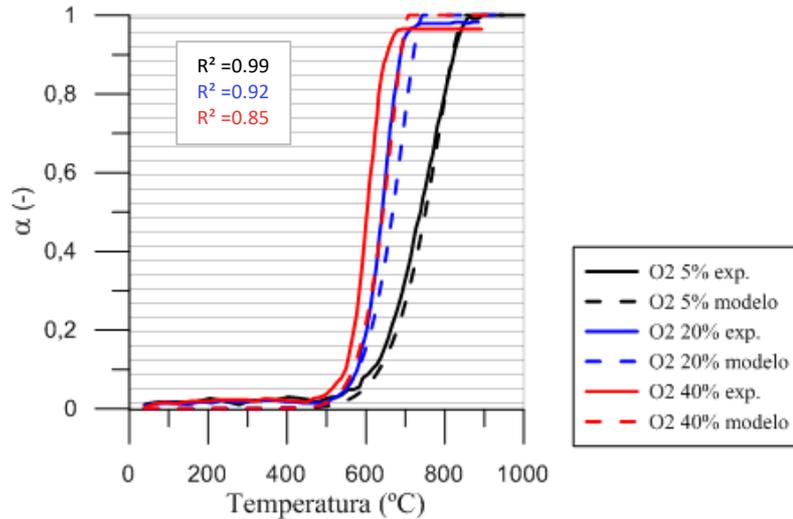


Figura 31. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y con el modelo de Langmuir para una  $X_{O_2}$  baja, media y alta con los parámetros cinéticos de la Tabla 11.

Por otro lado, representado en la *Figura 32* la isoterma de Langmuir respecto de la temperatura para una fracción molar de oxígeno baja, media y alta puede verse con claridad como la hipótesis tomada anteriormente se cumple para el caso de bajas fracciones molares pero no para el de una fracción molar de oxígeno elevada. Cuando la  $X_{O_2}$  es baja, las temperaturas en las que reacciona el hollín son superiores y en dicha región (zona negra) puede observarse como el valor de la isoterma de Langmuir tiende a cero, por lo que es correcto asumir un orden de reacción igual a la unidad. Mientras que para un  $X_{O_2}$  de 40%, las temperaturas de oxidación del hollín son menores, siendo el valor de la isoterma de Langmuir en esa zona (región roja) de entre 0.4-0.05, por lo que asumir que el sistema esta saturado no es correcto, pues el valor de la isoterma no tiende a 1 en todo el rango de temperaturas.

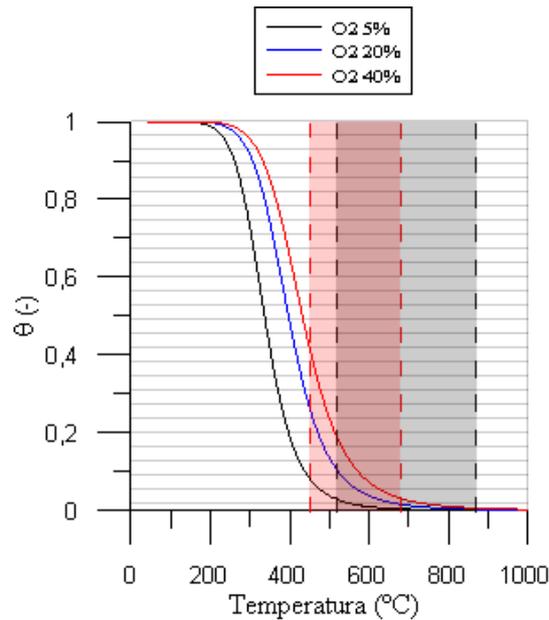


Figura 32. Valores de la isoterma de Langmuir respecto de la temperatura para una  $X_{O_2}$  baja, media y alta, indicando los intervalos de temperatura en los que tienen lugar las reacciones con un 5% y un 40% de  $O_2$ .

El último paso consiste en corregir los parámetros cinéticos obtenidos en el paso previo. Al asumir que el sistema está saturado para una fracción molar alta, la tasa de reacción para este caso es más lenta que en la realidad y por eso se debe aumentar el valor absoluto de la entalpía de adsorción ( $\Delta H_S$ ) hasta que la predicción de la velocidad para una  $X_{O_2}$  del 40% sea correcta. El incremento de dicho parámetro acelera la velocidad de reacción, sobretodo para las bajas fracciones molares. De este modo, se sobreestima la velocidad de reacción para las bajas fracciones molares y es necesario aumentar la energía de activación ( $E_a$ ) para reproducir la dinámica del ensayo de menor  $X_{O_2}$ .

Por último, para conseguir mejorar el ajuste se realizó un proceso iterativo con los valores del factor pre-exponencial ( $A$ ) y el factor pre-exponencial de adsorción ( $P_{fs}$ ). Mientras que el incremento de  $A$  afecta en mayor medida a los casos de mayor  $X_{O_2}$ , pero también influye en los de bajas fracciones molares, la disminución de  $P_{fs}$  afecta principalmente a los casos de menor  $X_{O_2}$ . Por eso, en este caso es necesario iterar entre el valor de  $A$  y  $P_{fs}$  hasta que se consigue la mejor reproducción de la velocidad de reacción para todas las fracciones molares de oxígeno, es decir, hasta que el modelo converge. Los parámetros cinéticos globales obtenidos tras la aplicación del paso 3 se muestran en la *Tabla 11*.

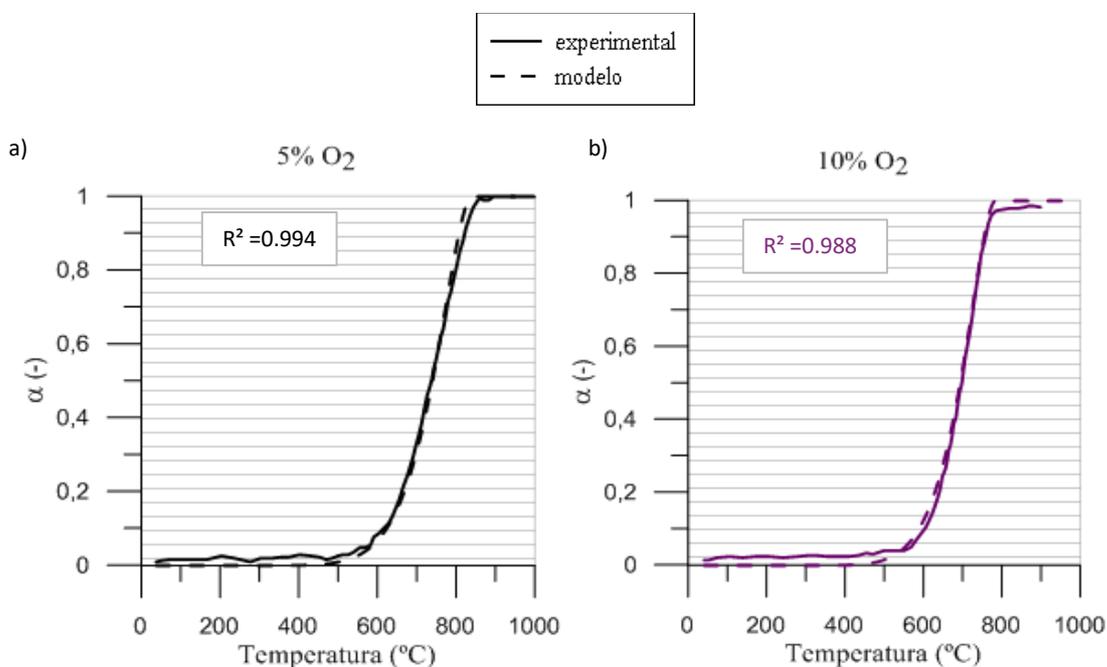
$A [s^{-1}]$	6.09E+08
$E_a [J/mol]$	1.75E+05
$P_{fs} [-]$	4.30E-06
$H_s [J/mol]$	-7.78E+04

Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos en el paso 3 para modificar el error por las condiciones tomadas anteriormente.

Con los datos obtenidos ya puede calcularse la  $K_s$  y la  $K_{ox}$  para cada temperatura y de ese modo predecir la velocidad de reacción a partir de la *Ecuación 24*. Los resultados para cada una de las fracciones molares, así como el cálculo de las temperaturas características de la oxidación del hollín se muestran en el siguiente apartado.

## 5.2 Resultados

En primer lugar, se ha representado la evolución de alfa respecto de la temperatura para los siete ensayos distintos en los que varía la  $X_{O_2}$ , comparando los resultados experimentales con los predichos por el modelo obtenido en el apartado anterior.



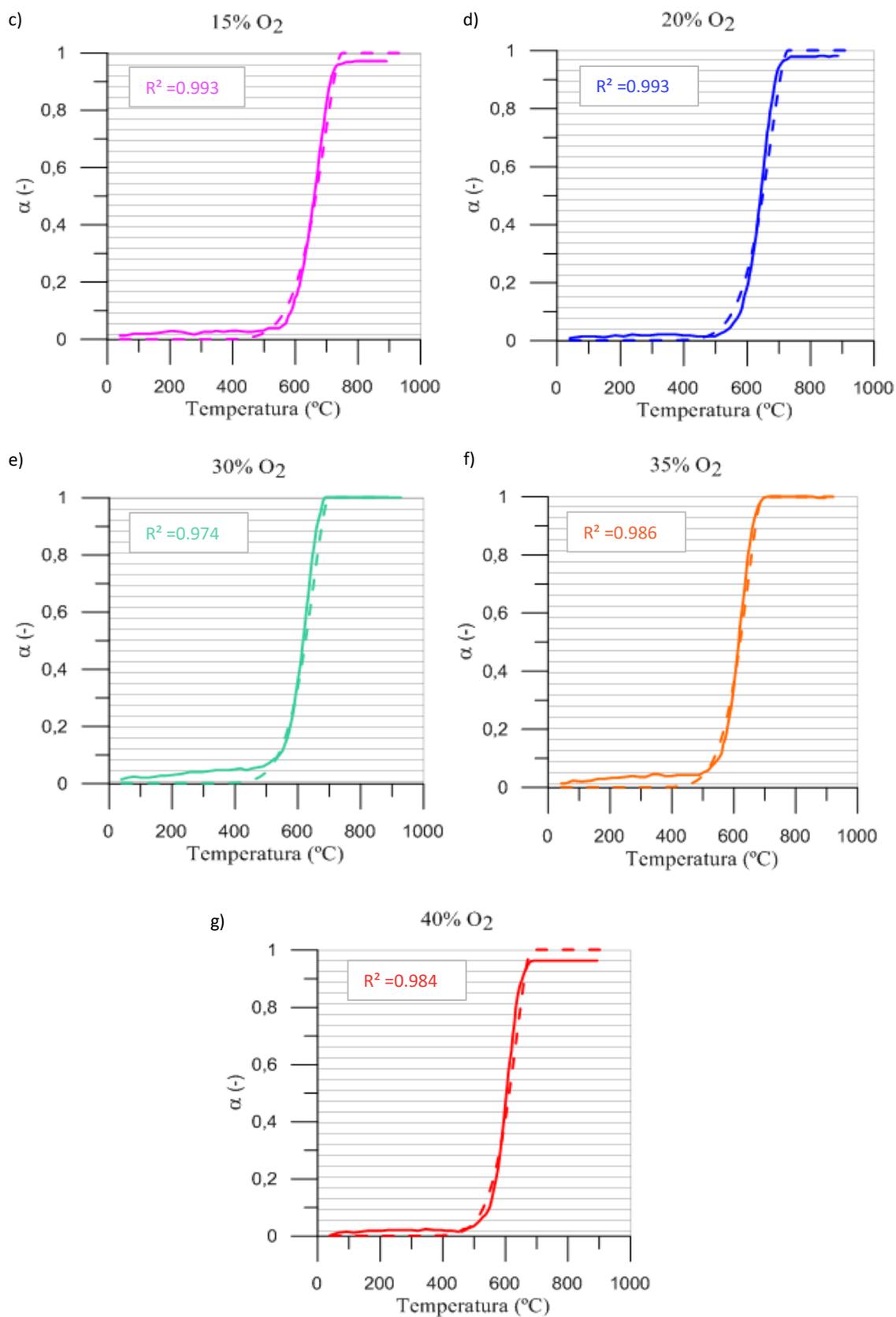


Figura 33. Alfa ( $\alpha$ ) respecto de la temperatura, experimentalmente y con el modelo de Langmuir, a partir de los parámetros cinéticos de la Tabla 11, para siete  $X_{O_2}$  distintas: a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 30%, f) 35% y g) 40%.

En la *Figura 33* se observa el buen funcionamiento del modelo obtenido con un orden de reacción variable respecto de la fracción molar de oxígeno, expresado mediante la isoterma de adsorción de Langmuir y con el modelo de contracción cilíndrica para expresar la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la masa de hollín a cada instante. En todos los casos el coeficiente de ajuste es mayor a 0.97, siendo la principal diferencia entre los datos experimentales y los predichos por el modelo la temperatura de inicio y del final de la oxidación.

Por otra parte, igual que en el Capítulo 3, se ha comparado la temperatura de inicio de la oxidación (SOT) y la temperatura de pérdida de masa máxima ( $MLRT_{m\acute{a}x}$ ). Aunque la SOT se corresponde con la temperatura a la que la fracción de conversión del hollín alcanza el 5%, en este caso, también se ha comparado la temperatura en la que la fracción de conversión es igual al 10% debido a que los datos tomados al comienzo del experimento tienen demasiado ruido. En la *Figura 34* se observa como en el caso de la SOT del 5% experimental, las temperaturas no disminuyen a medida que aumenta la fracción molar de oxígeno y sin embargo, al aumentar la  $X_{O_2}$  aumenta la reactividad del hollín y por tanto, se reduce la temperatura a la que se produce la oxidación. Esta tendencia si se muestra en el caso de la SOT del 10%, donde el ruido es menor. En cuanto a la predicción del modelo de dichas temperaturas, excepto para una fracción molar del 5% en los que la temperatura es mayor con el modelo que experimentalmente, en el resto de casos la SOT del 10% predicha es menor que la experimental entre 10 y 20 °C. Por el contrario, la  $MLRT_{m\acute{a}x}$  predicha por el modelo siempre es mayor que la experimental. Por esta razón, la pendiente de la *Figura 33* es ligeramente menor que la experimental, sobre todo a partir de una fracción molar del 15%.

A pesar de las diferencias entre las temperaturas características de la oxidación entre el modelo y los datos experimentales y, teniendo en cuenta que el error se encuentra en un rango de  $\pm 10$ -20°C, puede concluirse que los resultados obtenidos predicen de forma correcta la oxidación del hollín Printex U para diversas fracciones molares de oxígeno.

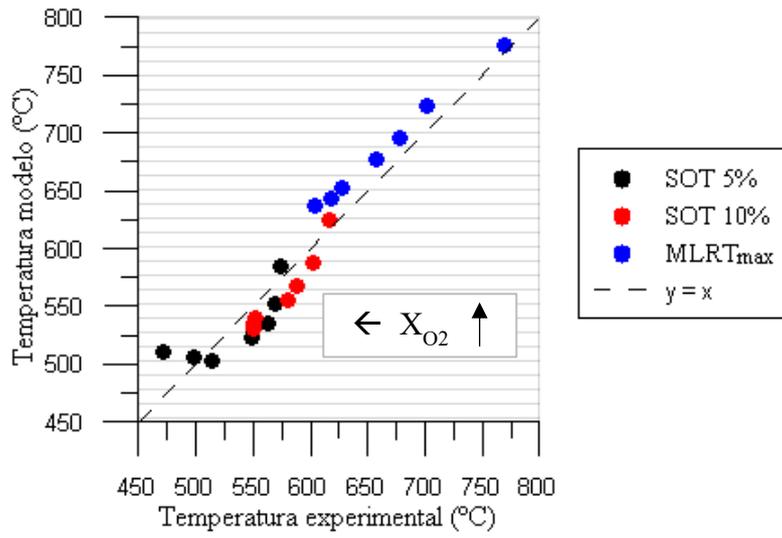


Figura 34. Temperaturas características de oxidación obtenidas con el modelo respecto a las experimentales para rampas de calentamiento del hollín Printex U

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En este capítulo se va a proceder a analizar los resultados obtenidos en el trabajo de fin de grado, así como si se han cumplido los objetivos propuestos.

En primer lugar, se ha conseguido adaptar con éxito un modelo cinético realizado a partir de ensayos isotermos para predecir la velocidad de reacción de ensayos con rampas de calentamiento. De esta forma, se ha comprobado la capacidad de dicho modelo para reproducir la reactividad del hollín al variar las condiciones de los ensayos TGA empleados para el ajuste. Por otra parte, al aplicar tanto la isoterma de Langmuir como la de Dubinin-Radushkevich se ha comprobado que se obtienen prácticamente los mismos resultados si los ensayos se realizan con una alta fracción molar de oxígeno. Por último, también se han comparado las temperaturas características de la oxidación del hollín obtenidas experimentalmente y con el modelo cinético, para ambas isotermas. En general, los errores cometidos en su estimación son mayores en la SOT, de unos  $\pm 10-20$  °C, que en la  $MLRT_{max}$  que difieren como máximo en  $\pm 10$ °C. Estas diferencias se estiman que pueden ser debidas al ruido existente al comienzo de la toma de los datos experimentales.

Por otra parte, el objetivo principal de este proyecto era el desarrollo de un modelo cinético para predecir la reactividad del hollín a partir de distintos ensayos TG en los que se variaba la fracción molar de oxígeno y en los que la tasa de calentamiento era constante. Para ello, se intentó realizar el ajuste con el método de Kissinger, el cual se emplea habitualmente para el cálculo de los parámetros cinéticos cuando los TGA son no isotermos. Sin embargo, este método tuvo que ser adaptado, pues se utiliza para experimentos con distintas rampas de calentamiento y en los ensayos empleados variaba la  $X_{O_2}$  en vez de dicho parámetro. Por otra parte, también se adaptó para tener en cuenta la dependencia de la velocidad de reacción con la fracción molar de oxígeno, siendo necesario asumir un orden de reacción constante e igual para todas las fracciones molares para poder realizar el ajuste. Los resultados obtenidos mediante el ajuste de distintos órdenes de reacción demuestran que este método no puede aplicarse para el estudio de la reactividad del hollín, pues no es capaz de predecir su velocidad de reacción para distintas fracciones molares de oxígeno. Cabe destacar que muchos autores consiguen un buen ajuste con el método de Kissinger debido a que lo realizan a partir de datos procedentes de ensayos con la misma fracción molar de oxígeno. De este modo, la variación de la

energía de activación y el factor pre-exponencial con el orden de reacción demostró la necesidad de aplicar en el modelo isotermas de adsorción para tener en cuenta que el orden de reacción es variable con la fracción molar de O<sub>2</sub> y con la temperatura.

Por último, se ha desarrollado una metodología capaz de extraer los parámetros cinéticos y de la isoterma de Langmuir. Para la inicialización de los parámetros cinéticos globales fue necesario asumir que los ensayos a bajas fracciones molares convergen a un sistema con un orden de reacción igual a la unidad y los ensayos a altas fracciones molares a un sistema con orden de reacción nulo. Sin embargo, se demostró con la gráfica de los valores de la isoterma de Langmuir respecto de la temperatura para distintas fracciones molares de oxígeno, como la hipótesis tomada no era correcta para el caso de una elevada fracción molar de oxígeno, pues el valor de la isoterma no tendía a uno en el rango de temperaturas en el que reacciona el hollín. De ahí la necesidad de incrementar los parámetros cinéticos globales para conseguir un buen ajuste del modelo cinético. Los resultados muestran como el modelo es capaz de predecir la velocidad de reacción del hollín para distintas fracciones molares de oxígeno. Además, los valores de los parámetros cinéticos obtenidos concuerdan con los expuestos en la literatura para el hollín Printex U. De esta forma, puede concluirse que la metodología fue aplicada con éxito. Asimismo, también se comparan en este caso las temperaturas características, destacando el cálculo de la SOT para un 10% de conversión del hollín en vez de un 5%, que permite mostrar mejor la tendencia de la temperatura de inicio de oxidación debido al ruido existente al comienzo del experimento. Del mismo modo que en la adaptación del modelo cinético a rampas de calentamiento, existen diferencias de entre 10-20°C entre las temperaturas experimentales y las predichas por el modelo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez-Fernández J, Vázquez RA, Oliva F. Characterization of the Diesel Soot Oxidation Process through an Optimized Thermogravimetric Method. *Energy and fuels*. .
2. Payri F, Desantes JM, editors. *Motores de combustión interna alternativos*: Editorial Reverté Editorial UPV; 2011.
3. Neha , Prasad R, Vir Singh S. A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020 Abril.
4. Lapuerta M, Rodríguez-Fernández J, Sánchez-Valdepeñas J. Soot reactivity analysis and implications on diesel filter regeneration. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020 Marzo; 78.
5. Sánchez-Valdepeñas J. *Caracterización de hollín e implicaciones en la reactividad en filtros de partículas diésel*. Tesis doctoral. Ciudad Real: Universidad de Castilla la Mancha, Departamento de Mecánica aplicada e ingeniería de proyectos; 2018.
6. Piqueras P, Sanchis EJ, Herreros JM, Tsolakis A. O<sub>2</sub> adsorption and oxidation completeness role on the reactivity of gasoline direct injection soot. *Universitat Politècnica de València, University of Birmingham, CMT-Motores Térmicos, Department of Mechanical Engineering*; 2020.
7. Jankowski A, Sandel A, Seczyk J, Sieminska-Jankowska B. Some problems of improvement of fuel efficiency and emissions in internal combustion engines. *Journal of KONES Internaal Combustion Engines*. 2002.
8. Rexeis M, Hausberger S. Trend of vehicle emission levels until 2020 - Prognosis based on current vehicle measurements and future emission legislation. *Atmospheric Environment*. 2008 Enero; 43.
9. Myung CL, Park S. Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: a review. *International Journal of Automotive Technology*. 2011 Julio; 13(1): p. 9-22.
10. Lapuerta M, Rodríguez-Fernández J, Ballesteros R. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter. *Institute of physics publishing*. 2007 Enero; 18: p. 650-658.
11. Addel-Rahman AA. On the emissions from internal-combustion engines: a review. *International journal of energy research*. 1998 Febrero; 22: p. 483-513.
12. Shim BJ, Park KS, Koo JM, Jin SH. Work and speed based engine operation condition analysis for new European driving cycle (NEDC). *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2013; 28(2): p. 755-761.
13. Myung CL, KO A, Park S. Review on characterization of nano-particle emissions and PM morphology from internal combustion engines: part 1. *International Journal of Automotive Technology*. 2014 Enero; 15(2): p. 203-218.
14. Berggreen C, Magnusson T. Reducing automotive emissions- The potentials of combustion engine technologies and the power of policy. *Energy Policy*. 2011 Enero; 41: p. 636-643.
15. Desantes J. Tema 15. Técnicas para reducir las emisiones. Normativa. UPV.
16. de la Morena J. Tema 7. Ignición, límites de inflamabilidad y apagado de llama. UPV.

17. Chincholkar SP, Suryawanshi JG. Gasoline Direct Injection: An Efficient Technology. Science Direct. 2015 Diciembre; 90: p. 666-672.
18. Srinath P, Amriya Tasneem HR, Shivaraju N, Spreepakash B. The study of egr effect on diesel engine performance and emission -a review. Srinivas School of Engineering; 2013.
19. Balasubramanian D, Sokkalingam Arumugam SR, Subramani L, Stephen Chellakumar IJL, Mani A. A numerical study on the effect of various combustion bowl parameters on the performance, combustion, an emission behavior on a single cylinder diesel engine. CrossMark. 2017 Noviembre; 25: p. 2273-2284.
20. Ganji PR, Singh RN, Raju VRK, Rao SS. Design of piston bowl geometry for better combustion in direct-injection compression ignition engine. Indian Academy of Sciences. 2017 Septiembre.
21. RedGiga. Motor Giga. [Online].; 2007 [cited 2020 Junio. Available from: <https://diccionario.motorgiga.com/diccionario/diesel-definicion-significado/gmx-niv15-con193849.htm>.
22. Bywater R. AJ6 Engineering. [Online].; 2019 [cited 2020 junio. Available from: <http://aj6engineering.co.uk/exhaust-emissions/>.
23. Kang W, Choi B, Jung S, Park S. PM and Nox reduction characteristics of LNT/DPF +SCR/DPF hybrid system. Energy. 2017 Noviembre; 143: p. 439-447.
24. Stratakis GA, Stamatelos AM. Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel. Combustion and Flame. 2002 Julio; 132: p. 157-169.
25. Pérez JA. Blogs mecánicos. [Online].; 2013 [cited 2020 junio. Available from: <http://www.blogmecanicos.com/2013/03/la-regeneracion-del-filtro-de.html>.
26. Stanmore BR, Brilhac JF, Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. Carbon. 2001 Abril; 39: p. 2247-2268.
27. Lepreux O. Model-based Temperature Control of a Diesel Oxidation Catalyst. Tesis Doctoral. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Mathematics; 2009 Octubre.
28. Granados Cristancho Y. Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmicas de mezclas asfálticas. Trabajo Fin de Grado. Universidad Distrital Francisco José De Caldas.
29. Neeft JPA, Hoornaert F, Makke M, Moulijn JA. The effects of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis. A case study towards the catalytic oxidation soot. Thermochemica acta. 1996 Marzo; 287: p. 261-278.
30. Sharma HN, Pahalagedara L, Joshi A, Suib SL, Mhadeshwar AB. Experimental study of carbon black and diesel engine soot oxidation kinetics using thermogravimetric analysis. Energy and fuels. 2012 Mayo; 26: p. 5613-5625.
31. Perkin Elmer. Thermogravimetric Analysis (TGA). A Beginner's Guide. ; 2010.
32. Coats AW, Redfern JP. Thermogravimetric Analysis. 1963; 88.
33. Menczel JD, Prime RB. Thermo analysis of polymers: Wiley; 2009.
34. Wang C, Xu H, Martin Herreros J, Lattimore T, Shuai S. Fuel effect on particulate matter composition and soot oxidation in a direct-injection spark ignition (DISI) engine. Energy and fuel. 2013 Noviembre; 28: p. 2003-2012.

35. Haine P, Laye PG, Warrington SB, Price DM, Heal GR, Wilson RJ. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry Haines PJ, editor.: Royal Society of Chemistry; 2002.
36. Jaramillo IC, Gaddan CK, Vander Wal RL, Lighty JS. Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity. *Combustion and Flame*. 2014 Diciembre; 162: p. 1848-1856.
37. Khawam A, Flanagan DR. Basis and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective. Wiley InterScience. 2005 Octubre.
38. Müller JO, Su DS, Jentoft RE, Jentoft FC, Schlögl R. Morphology-controlled reactivity of carbonaceous material towards oxidation. *Catalysis Today*. 2005 Marzo; 102-103: p. 259-265.
39. Wang X, Li S, Adeosun A, Li Y, Vujanovic M, Tan H. Effect of potassium-doping and oxygen concentration on soot oxidation in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere: A kinetics study by thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*. 2017 Enero; 149: p. 686-697.
40. Tighe CJ, Twigg MV, Hayhurst AN, Dennis JS. The kinetics of oxidation of diesel soots by NO<sub>2</sub>. *Combustion and Flame*. 2011 Abril; 159: p. 77-90.
41. Blanco D, Giraldo L, Moreno C. APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER. *Revista Colombiana de Química*. 2010; 39(2): p. 237-246.
42. Ayawei N, Ebelegi AN, Wannkasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. 2017 Septiembre.
43. Sánchez-Jiménez PE, Criado JM, Pérez-Maqueda LA. Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules. Universidad de Sevilla, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.
44. B.O. E. - Núm. 64. Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo. ; 16 de marzo de 1971.
45. B. O. E. - Núm. 97. Real Decreto 488/1997 sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas al trabajo con equipos que incluyen pantallas de visualización. ; 14 de Abril de 1997.
46. Macián V, Serrano JR, Piqueras P, Sanchis EJ. Internal pore diffusion and adsorption impact on the soot oxidation in wall-flow particulate filters. *Energy*. 2019 Mayo; 179: p. 407-421.

## APÉNDICE A. PLIEGO DE CONDICIONES

### A.1 Introducción

En este apartado se muestran los requisitos necesarios que se deben de cumplir en el lugar de trabajo recogidos en la Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo, en concreto se muestran los artículos que afectan a la realización de este proyecto.

Por otra parte se resumen las disposiciones mínimas de seguridad y de salud en cuanto a la utilización de equipos con pantallas de visualización por los trabajadores, establecidas en el Real Decreto 488/1997 del 14 de abril. El nivel de protección adecuado de la salud de los trabajadores en las condiciones de trabajo se expone en las disposiciones de la Ley 31/1995 del 8 de noviembre de Prevención de Riesgos Laborales. Para evitar riesgos para la salud se deberán de adoptar las medidas suficientes en cuanto a las pantallas de visualización respecta, cumpliendo con las obligaciones establecidas en el anexo del decreto nombrado anteriormente sobre los equipos, el entorno de trabajo y la interconexión ordenador/persona.

### A.2 Ordenanza General de Seguridad e Higiene en el Trabajo (44)

#### **Artículo 13: Seguridad estructural**

Todos los edificios, permanentes o provisionales, serán de construcción segura y firme para evitar riesgos de desplome y los derivados de los agentes atmosféricos. Para ello, los cimientos, pisos y demás elementos de los edificios ofrecerán resistencia suficiente para sostener y suspender con seguridad las cargas para los que han sido calculados.

Además, para preservar esta seguridad se indicará por medio de rótulos o inscripciones las cargas que los locales puedan soportar o suspender, quedando prohibido sobrecargar los pisos y plantas de los edificios.

#### **Artículo 14: Superficies y cubicación**

Los locales de trabajo reunirán las siguientes condiciones mínimas:

- Tres metros de altura desde el piso al techo.

- Dos metros cuadrados de superficie por cada trabajador.
- Diez metros cúbicos por cada trabajador.

No obstante, en los establecimientos comerciales, de servicios y locales destinados a oficinas y despachos la altura a que se refiere el apartado a) del número anterior podrá quedar reducida hasta 2,5 m, pero respetando la cubicación por trabajador que se establece en el apartado c), y siempre que se renueve el aire suficientemente.

Para el cálculo de la superficie y volumen no se tendrán en cuenta los espacios ocupados por máquinas, aparatos, instalaciones y materiales.

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

El pavimento constituirá un conjunto homogéneo, llano y liso sin soluciones de continuidad; será de material consistente, no resbaladizo o susceptible de serlo con el uso y de fácil limpieza. Además deberá estar al mismo nivel, y de no ser así, se salvarán las diferencias de altura por rampas de pendiente no superior al 10 %.

Los techos y las paredes deberán reunir las condiciones suficientes para resguardar a los trabajadores de las inclemencias del tiempo. Si han de soportar o suspender cargas deberán reunir las condiciones que se establecen en el artículo XIII.

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

Todos los lugares de trabajo o tránsito tendrán iluminación natural, artificial o mixta apropiada a las operaciones que se ejecuten. Empleando iluminación natural siempre que sea posible.

Se intensificará la iluminación de máquinas peligrosas, lugares de tránsito con riesgo de caídas, escaleras y salidas de urgencia.

### **Artículo 30: Ventilación, temperatura y humedad**

En los locales de trabajo y sus anexos se mantendrán, por medios naturales o artificiales, condiciones atmosféricas adecuadas, evitando el aire viciado, exceso de calor y frío, humedad o sequía y los olores desagradables.

En ningún caso el anhídrido carbónico ambiental podrá sobrepasar la proporción de 50/10.000, y el monóxido de carbono, la de 1/10.000.

En los locales de trabajo cerrados, el suministro de aire fresco y limpio por hora y trabajador será, al menos, de 30 a 50 metros cúbicos, salvo que se efectúe una renovación total del aire varias veces por hora, no inferior a seis veces para trabajos sedentarios ni diez veces para trabajos que exijan esfuerzo físico superior al normal.

La circulación de aire en locales cerrados se acondicionará de modo que los trabajadores no estén expuestos a corrientes molestas y que la velocidad del aire no exceda de 15 metros por minuto con temperatura normal, ni de 45 metros por minuto en ambientes muy calurosos.

En los centros de trabajo expuestos a altas y bajas temperaturas serán evitadas las variaciones bruscas por el medio más eficaz. Cuando la temperatura sea extremadamente distinta entre los lugares de trabajo, deberán existir locales de paso para que los operarios se adapten gradualmente a unas y otras.

Se fijan como límites normales de temperatura y humedad en locales y para los distintos trabajos, siempre que el procedimiento de fabricación lo permita, los siguientes:

- Para trabajos sedentarios: De 17 a 22 °C.
- Para trabajos ordinarios: De 15 a 18 °C.
- Para trabajos que exijan acusados esfuerzos musculares: De 12 a 15 °C.

La humedad relativa de la atmósfera oscilará del 40% al 60%, salvo en instalaciones en que haya peligro por generarse electricidad estática, quedando en este caso limitada al 50 %.

Todos los trabajadores estarán debidamente protegidos contra las irradiaciones directas y excesivas de calor. En los trabajos que hayan de realizarse en locales cerrados con extremado frío o calor se limitará la permanencia de los operarios estableciendo, en su caso, los turnos adecuados.

### **Artículo 31: Ruidos, vibraciones y trepidaciones**

Los ruidos y vibraciones se evitarán o reducirán en lo posible en su foco de origen, tratando de aminorar su propagación en los locales de trabajo.

De esta forma, el anclaje de máquinas y aparatos generadoras de ruidos, vibraciones y trepidaciones se ha de realizar con aplicación de las técnicas más eficaces, a fin de lograr su óptimo equilibrio estático y dinámico, tales como bancadas cuyo peso sea superior entre 1.5 y 2.5 veces el peso de la máquina que soportan, por aislamiento de la estructura general o por otros recursos técnicos.

Además del anclaje, las máquinas que produzcan ruidos o vibraciones molestas deben ser aisladas adecuadamente y en el recinto de aquellas, sólo debe trabajar el personal correspondiente para su mantenimiento durante el tiempo indispensable y con el equipamiento requerido para mantener los niveles de seguridad necesarios.

Se debe extremar el cuidado y mantenimiento de las máquinas u aparatos que produzcan vibraciones molestas o peligrosas a los trabajadores y muy especialmente los órganos móviles y los dispositivos de transmisión de movimiento de las vibraciones que generan estas máquinas.

El control de ruidos agresivos en centros de trabajo no se limita únicamente al aislamiento del foco que los produce, sino que también se han de adoptar las prevenciones técnicas que se requieran para evitar que los fenómenos de reflexión y resonancia alcancen niveles peligrosos para la salud de los trabajadores.

### **Artículo 32. Limpieza de locales**

Los locales de trabajo y dependencias anejas deberán mantenerse siempre en buen estado de aseo, para lo que se realizarán las limpiezas necesarias.

En los locales susceptibles de producir polvo, la limpieza se efectuará por medios húmedos cuando no sea peligrosa, o mediante aspiración en seco cuando el proceso productivo lo permita.

Todos los locales deberán someterse a una limpieza con la frecuencia necesaria y siempre que sea posible fuera de las horas de trabajo, con la antelación precisa para que puedan ser ventilados durante media hora al menos antes de la entrada al trabajo.

Cuando el trabajo sea continuo se extremarán las precauciones para evitar los efectos desagradables o nocivos del polvo y residuos y los entorpecimientos que la misma limpieza puede causar en el trabajo.

Las operaciones de limpieza se realizarán con mayor esmero en las inmediaciones de los lugares ocupados por máquinas, aparatos o dispositivos, cuya utilización ofrezca mayor peligro. El pavimento no estará encharcado y se conservará limpio de aceite, grasas u otras materias resbaladizas.

Los operarios o encargados de limpieza de los locales o elementos de la instalación que ofrezcan peligro para su salud al realizarla, irán provistos de equipo protector adecuado.

Los trabajadores encargados del manejo de aparatos, máquinas e instalaciones, deberán mantenerlos siempre en buen estado de limpieza.

Se evacuarán o eliminarán los residuos de primeras materias o de fabricación, bien directamente por medio de tuberías o acumulándolos en recipientes adecuados.

Igualmente se eliminarán las aguas residuales y las emanaciones molestas o peligrosas por procedimientos eficaces.

Como líquidos de limpieza o desengrasado, se emplearán, preferentemente, detergentes. En los casos que sea imprescindible limpiar o desengrasar con gasolina y otros derivados del petróleo, estará prohibido fumar.

### A.3 Real Decreto 488/1997 del 14 de abril (45)

#### A.2.1 Equipo

Los equipos deben de caracterizarse por pantallas de suficientes dimensiones, que permitan ajustar la luminosidad y cuya imagen no presente fenómenos de destellos, ni reflejos. Además, deberán de ser orientables e inclinables para adaptarse a cada usuario.

En cuanto al teclado, también debe de posibilitar una postura cómoda para el usuario, por lo que también deberá ser inclinable. Asimismo, deberá ser mate para evitar reflejos. Por último, el asiento de trabajo tiene que proporcionar una postura cómoda y permitir libertad de movimiento al usuario y la mesa debe de ser lo suficientemente amplia para permitir una colocación flexible del material.

#### A.2.2 Entorno

El entorno de trabajo debe de presentar un espacio suficiente y estar acondicionado para permitir el movimiento de trabajo. En cuanto a la iluminación, se deberá garantizar unos niveles adecuados de iluminación, así como una relación de luminancias entre la pantalla y el entorno.

Por otra parte, se debe de tener en cuenta el ruido y el calor producido por los equipos instalados para no molestar a los trabajadores. Por último, tanto las emisiones de radiación como la humedad deben de controlarse para mantener la seguridad y la salud de los trabajadores.

#### A.2.3 Interconexión ordenador/persona

A la hora de elegir o modificar programas el empresario debe de tener en cuenta que tiene que adaptarse a la tarea de los trabajadores, a su nivel de conocimiento y ser fácil de emplear. Además, los principios de ergonomía se aplicarán al tratamiento de la información por parte de la persona.

## APÉNDICE B. PRESUPUESTO

### B.1 Introducción

A continuación se va a detallar el presupuesto correspondiente al proyecto *Modelado cinético de la oxidación del hollín usando TGA*. En concreto, se determinan los costes de la mano de obra, los equipos informáticos y las licencias de programas empleadas para llevar a cabo el proyecto, cuya duración ha sido de 10 meses. Finalmente, se tendrá en cuenta el 21% de IVA (Impuesto sobre el Valor Añadido) en el presupuesto total. Cabe destacar que los gastos de los ensayos experimentales empleados en la realización del modelo cinético no se incluyen en el presupuesto, pues no forman parte de este proyecto.

### B.2 Mano de obra

La mano de obra necesaria para la realización del proyecto ha sido de un profesor contratado doctor, de un ingeniero doctor y una ingeniera técnica. Para tener en cuenta al personal analista en el presupuesto se han contabilizado las horas empleadas por cada uno de ellos en quehaceres como reuniones iniciales, reuniones para el seguimiento del trabajo, análisis de los datos y ajuste del modelo, resolución de dudas, redacción del proyecto y su corrección. Sin embargo, para contabilizar las horas de la ingeniera técnica, se ha considerado que la duración del trabajo de fin de grado, equivalente a 12 ETCS, es de 300 horas. Además, se ha asumido que la ingeniera técnica dispone de un sueldo de becario en el departamento. A continuación en la *Tabla 12* se estima el número de horas de cada uno de ellos, se muestra el sueldo por cada hora trabajada y el total.

	Horas (h)	Sueldo (€/h)	Subtotal (€)
Profesor doctor	25	50	1250
Ingeniero doctor	100	35	3500
Ingeniera técnica	300	5,33	1599
<b>Total</b>			<b>6349,00 €</b>

*Tabla 12. Coste del personal que ha participado en el proyecto.*

### B.3 Hardware

Para la realización del trabajo de fin de grado se ha empleado como ordenador particular un MacBook Air con un procesador Intel Core i5 de doble núcleo y 1.8 GHz y

8 GB de memoria integrada. Para tenerlo en cuenta en el presupuesto, debido a que el ordenador no fue empleado exclusivamente para el desarrollo de este proyecto, se tiene en cuenta la amortización del equipo durante un periodo de 10 meses. En la *Tabla 13* se muestra el precio del equipo informático, en el que se ha aplicado un coste de amortización lineal, según el artículo 12.1.a. de la Ley de Impuesto de Sociedades para elementos informáticos.

	Adquisición (€)	Coef. amortización (-)	Tiempo uso (meses)	Subtotal (€)
Portátil	1100	0,25	10	229,17
<b>Total</b>				<b>229,17 €</b>

*Tabla 13. Coste del equipo informático empleado en el proyecto.*

#### B.4 Software

Finalmente, se deben de incluir los costes asociados a los programas empleados. En este proyecto se utilizaron el Matlab R2018b, el Microsoft Office y el Grapher. En la *Tabla 14* se muestra el precio de las licencias del software y posteriormente en la *Tabla 15* se calcula su amortización según el periodo en el que han sido empleados.

	Subtotal (€)
Matlab	440
Microsoft Office	149
Grapher 10	459
<b>Total</b>	<b>1048,00 €</b>

*Tabla 14. Licencias de los programas empleados*

	Coste(€)	Coef. amortización (-)	Tiempo uso (meses)	Subtotal (€)
Licencias	1048	0,25	10	218,33
<b>Total</b>				<b>218,33 €</b>

*Tabla 15. Coste de amortización del software.*

## B.5 Presupuesto total

Por último se han sumado el coste de cada uno de los apartados anteriores y se ha aplicado el IVA. El coste total del proyecto es de ocho mil doscientos veintitrés con setenta y siete céntimos (*Tabla 16*).

<b>Mano de obra</b>	6349,00 €	<b>Subtotal</b>	6796,50 €
<b>Hardware</b>	229,17 €	<b>IVA 21%</b>	1029,21 €
<b>Software</b>	218,33 €	<b>Total</b>	<b>8223,77 €</b>
<b>Subtotal</b>	<b>6796,50 €</b>		

*Tabla 16. Presupuesto total del proyecto.*